

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0027581 (43) 공개일자 2014년03월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07F 1/02 (2006.01) C07F 3/02 (2006.01) C01D 15/08 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)		(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(21) 출원번호	10-2012-0074647	(72) 발명자
(22) 출원일자	2012년07월09일	허남희
심사청구일자	2012년07월09일	서울특별시 서초구 방배로32길 71 (방배동, 방배택슬) 302호
		이병노
		경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 46 (보라동, 현대모닝사이드1차아파트) 301동 1604호
		(74) 대리인
		특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 고체 흡수제 및 흡수 방법

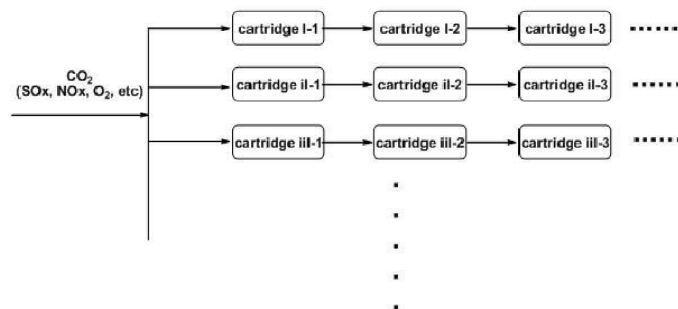
(57) 요약

본 발명은 이산화탄소와 알칼리금속 또는 알칼리토금속 수산화물 고체와의 반응을 통해 이산화탄소를 흡착하여 안정한 화합물을 형성함으로써 이산화탄소 포집을 통한 유용한 화합물로의 전환에 관한 것이다.

또한 이산화탄소 흡수 시 흡수제의 분해가 거의 없고 매우 효율적이고 안정적인 흡착제로써의 가능성을 제공하여 경제성이 우수하다.

대표도 - 도1

Conceptual Process Flow Diagram



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

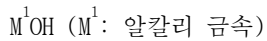
과제고유번호	2010K001050
부처명	교육과학기술부
연구사업명	신기술융합형성장동력사업
연구과제명	방사성의약품 표지 원천 요소 기술 개발
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교
연구기간	2011.07.10 ~ 2014.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2009-0018937
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	다공성 나노 자성체 재료 개발 연구
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

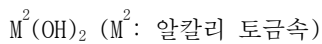
청구항 1

이산화탄소를 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표현되는 금속 수산화물 단독 또는 금속 수산화물 2가지 이상이 혼합된 고체와 반응시켜 형성시킨 화학식 3 내지 화학식 5 중 어느 하나로 표시되는 금속 탄산 화합물 또는 금속 중탄산 화합물.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 이산화탄소는 순수한 이산화탄소 기체 또는 이산화탄소를 포함하는 혼합기체 또는 고체 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 금속 수산화물에 흡착된 이산화탄소는 순수한 이산화탄소 기체 또는 이산화탄소 고체이고, 이산화탄소가 포함된 혼합 기체인 경우 포함된 이산화탄소의 함량은 1 - 99 부피%인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 이산화탄소는 용매 없는 조건에서 금속 수산화물에 흡착시키는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 이산화탄소는 윤활 용제 조건에서 금속 수산화물에 흡착시키는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 윤활 용제는 탄소수 1-15인 알코올, 탄소수 2- 16의 에테르, 탄소수 5- 15의 지방족 탄화수소, 탄소수 6- 15의 방향족 탄화수소 또는 이들의 2 이상의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

청구항 5에 있어서, 상기 윤활 용제 함량은 전체 용액 대비 10 - 90 중량%인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 금속 수산화물인 알칼리금속 및 알칼리토금속을 혼합하여 사용하는 경우에 알칼리 금속: 알칼리 토금속 비율이 0.1:9.9 - 9.9:0.1 인 것을 특징으로 하는 화합물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고체 금속 수산화물을 용매가 없는 고체 상태에서 이산화탄소 기체를 포집하여 더욱 유용한 화합물로 변환된 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열적으로 안정성이 우수하고 상업에서 이산화탄소 흡수력이 크고 필요에 따라 재생도 가능한 이산화탄소 흡수제로 사용 가능한 고체 금속 수산화물 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 급격한 기후 변화를 통해서 지구 온난화에 대한 심각성이 인식되기 시작하면서 온실 가스 배출을 줄이거나 포집해서 저장하기 위한 대책을 마련하기 위해 선진국은 물론이고 개발도상국에서도 고심하고 있다. 특히, 이산화탄소(CO₂)가 지구 온난화의 주요 원인중의 하나로 지목되면서 국제 협약 등을 통하여 이산화탄소 배출을 최소화하려고 노력하고 있다. 이러한 국제적인 움직임으로 동일한 화석 연료를 사용해서 높은 효율을 가지면서도 적은 이산화탄소를 배출할 수 있는 연료를 개발하려는 연구가 진행되고 있으며, 또 다른 한편으로는 화석 연료를 사용하는 공장이나 발전소와 같은 설비로부터 나오는 이산화탄소를 효율적으로 포집해 이산화탄소를 분리한 후에 저장하거나 다시 사용하려는 연구 개발이 지속적으로 수행되고 있다.

[0003] 이산화탄소를 포집하기 위한 포집 방법은 크게 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법, 고체 재료를 이용한 물리적 흡착법, 그리고 막을 이용한 분리법 등으로 나눌 수 있는데, 이러한 포집 방법들은 모두 상업적으로 개발되어 실제 공정에 용도에 맞추어서 사용되고 있다. 알칸올 아민(alkanol-amines)과 같은 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법은 이산화탄소의 농도가 적고 배출 용량이 큰 발전소나 산업 설비에서 나오는 배기가스에서 이산화탄소를 포집하는데 널리 사용되고 있다. 특히, 이산화탄소의 부피비가 20% 미만인 낮은 배출 가스 농도 조건에서도 화학적 흡수법은 높은 포집 효율을 보이기 때문에, 다른 포획 방법에 비해서 경제성이나 공정 적용 방법 측면에서 볼 때 아주 우수한 포집 방법으로 여겨지고 있다.

[0004] 하지만 알칸올 아민을 흡수제로 사용하는 현재의 공정은 알칸올 아민이 CO₂와 강하게 화학적으로 결합할 수 있어 포집은 쉽게 하나 포집 후에 CO₂를 분리하기 위해서는 섭씨 100 도 이상의 높은 온도가 필요하다는 문제점을 안고 있다. 더욱 심각한 것은 이러한 고온 재생 공정 과정에서 MEA(mono ethanol amine)와 같은 알칸올 아민 흡수제의 분해가 일어나 흡수 성능이 급격하게 저하된다는 점이다. 따라서 전체 공정 과정 중에 흡수 능력을 늘 일정하게 유지하기 위해서는 분해되어 소모된 흡수제의 양만큼 흡수제를 지속적으로 공급해 주어야만 한다.

[0005] 액체 흡수제가 가진 이러한 단점을 극복 또는 보완하기 위하여 US7842126B1, US7964170B2, 및 US2011/0135551A1 등의 최근 특허는 K₂CO₃, Na₂CO₃, NaOH, Ca(OH)₂ 등의 금속 탄산염의 알칼리성 수용액을 이용해서 또는 금속 이온을 포함하고 있는 바닷물의 금속 이온을 이용한 이산화탄소 흡수 방법을 제시하고 있다. 이 방법들은 알칸올 아민에 비해 빠른 순환성을 보여주고 황산화물(SO_x)에 대한 반응성이 낮은 장점을 가지고 있다. 하지만 수용액 상에서 흡수 반응이 진행되기 때문에 이산화탄소를 흡수하는 속도가 매우 느린 단점을 가

지고 있다.

[0006] 한편 M_2CO_3 를, 그 중에서도 M이 K인 경우, 지지체에 넣어 수용액이 아닌 고체 상태에서 이산화탄소와 반응시키는 내용도 연구되어지고 있다. 이는 아래의 반응식 1과 2의 이산화탄소 흡수 및 탈착 반응을 이용하는 것이다. 식 1의 흡수 반응은 대략 $60 - 70^{\circ}C$ 근방에서 진행되며, 반응식 2의 탈착 반응은 대략 $140 - 180^{\circ}C$ 에서 완결된다.

[0007] (반응식 1)

[0008] 흡수반응: $M_2^1CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2M^1HCO_3$

[0009] (반응식 2)

[0010] 탈착반응: $2M^1HCO_3 \rightarrow M_2^1CO_3 + H_2O + CO_2$

[0011] (M^1 : alkali metal)

[0012] 이와 같은 건식 공법의 경우, K_2CO_3 를 단독으로 사용하기 보다는 알루미늄(Al_2O_3), 활성탄소 (activated carbon), 이산화티탄 (TiO_2), 이산화지르코늄 (ZrO_2), 산화마그네슘 (MgO), 이산화실리콘 (SiO_2) 등의 지지체를 사용하여 활용하는 방법들이 알려져 있다. 하지만 건식 공법임에도 불구하고 반응식 1에서 보인 것과 같이 이산화탄소 흡수하기 위해서는 물이 이산화탄소와 같은 몰 수 만큼 필요하며, 흡수와 탈착 공정을 지속적으로 진행하기 위해서는 고온($140 - 180^{\circ}C$)에서 지지체가 변하지 않아야 한다. 또한 지지체가 미량의 황산화물 (SO_x), 질산화물 (NO_x) 등과 쉽게 반응하지 않아야 장시간 흡수제로 사용이 가능하기 때문에 흡수와 재생 공정이 반복되는 실제 배기가스 공정에 적용하는 데는 액체 흡수제에 비해서 많은 제약이 따른다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 이에 본 발명자들은 상기 알칸올 아민 흡수제 그리고 금속 탄산염 또는 금속 수산화물들이 물을 용매로 사용함으로써 하여 생기는 추가적인 단점들을 해결하기 위해서 금속 수산화물들을 물을 사용하지 않는 고체 상태에서 배기가스에서 배출되는 이산화탄소와의 기체-고체 간 화학 반응을 통해 부가가치가 높은 화합물을 합성할 수 있는 방법을 제시하고자 하였다. 이 경우 이산화탄소 흡착 물질의 재생 과정이 필요 없으므로 추가적인 에너지가 들지 않고 공정 설계에 매우 유리하다는 것을 발견하게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

[0014] 이에 본 발명의 목적은 상온에서 기체인 이산화탄소와 고체인 금속 수산화물과의 기체-고체 간 직접 반응을 통해 이산화탄소가 결합된 안정한 화합물로 전환된 생성물을 제공하는 데에 있다.

[0015] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명 및 청구범위에 의해 보다 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은

[0017] 이산화탄소를 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표현되는 금속 수산화물 단독 또는 금속 수산화물 2가지 이상이 혼합된 고체와 반응시켜 형성시킨 화학식 3 내지 화학식 5 중 어느 하나로 표시되는 금속 탄산 화합물 또는 금속 중탄산 화합물을 제공한다.

[0018] [화학식 1]

[0019] M^1OH (M^1 : 알칼리 금속)

[0020] [화학식 2]

[0021] $M^2(OH)_2$ (M^2 : 알칼리 토금속)

[0022] [화학식 3]

[0023] M^1HCO_3

[0024] [화학식 4]

[0025] $M^1_2CO_3$

[0026] [화학식 5]

[0027] M^2CO_3

[0028] (반응식 3)

[0029] $M^1OH + CO_2 \rightarrow M^1HCO_3$ (또는 $M^1_2CO_3 + CO_2 + H_2O$)

[0030] (M^1 : 알칼리 금속, Li, Na, K, Cs)

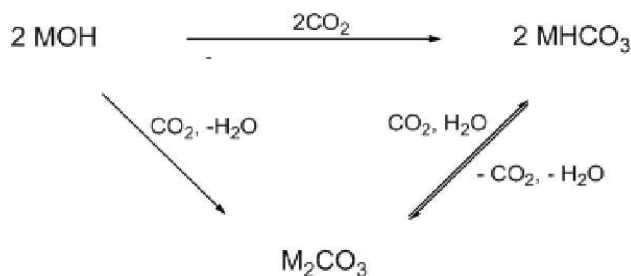
[0031] (반응식 4)

[0032] $M^2(OH)_2 + CO_2 \rightarrow M^2CO_3 + H_2O$

[0033] (M^2 : 알칼리 토금속)

[0034] 상기 반응에서 알칼리 금속에서 특히 나트륨과 칼륨은 아래의 모식도도 제시할 수 있다.

[0035] [모식도] 알칼리 금속 수산화물과 CO_2 의 반응 상관관계



[0036]

[0037] $M = Li, Na, K, Cs$

[0038] 즉, 상기한 모식도에 나타난 바와 같이 물 등의 용제를 사용하지 않은 조건에서 중탄산칼륨(MHCO₃) 또는 탄산칼륨(M₂CO₃)을 반응 조건을 조절함으로써 선택적으로 만들 수 있으며, 만들어진 MHCO₃를 용매 없는 상태에서 열을 가해주면 M₂CO₃로 전환시킬 수 있으며, 또한 생성된 M₂CO₃를 이산화탄소와 물이 있는 조건에서 열을 가해주면 MHCO₃로 전환이 됨은 공지의 사실이다. 일반적으로, 중탄산칼륨은 자연에서 채굴되는 양이 매우 적으므로, 수산화칼륨과 이산화탄소와의 반응을 통해 탄산칼륨을 생성하고 생성된 탄산칼륨을 이산화탄소 및 물 존재 하에서

반응하여 중탄산칼륨을 생산한다 (반응식 1). 나트륨의 경우는 일반적으로 이와 반대의 반응을 이용한다.

- [0039] 본 발명은 상기 화학식 1 또는 2로 표기된 알칼리금속 수산화물 또는 알칼리토금속 수산화물을 고체 상태로 반응기에 넣고, 0.01 - 30 MPa의 압력 하에 0 - 200 ℃의 온도에서 배기가스에서 배출되는 이산화탄소, 순수한 이산화탄소 기체, 이산화탄소를 포함하는 혼합기체, 또는 고체 이산화탄소(드라이아이스)와 반응시켜 이산화탄소가 반응한 탄산칼륨 및 중탄산칼륨 또는 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨 등의 알칼리 금속이 포함된 탄산화합물 고체 또는 이들의 혼합물 또는 탄산칼슘, 탄산스트론튬, 탄산바륨 등의 알칼리 토금속을 포함하는 탄산 화합물에 관한 것이며, 경우에 따라서는 고체 수산화물을 거의 녹이지 않는 용매, 예를 들면, 탄소 수 1 - 15의 알코올, 탄소 수 2 - 16의 에테르, 탄소 수 5 - 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6 - 15의 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물을 윤활 용제로 사용해서 진행할 수 있다.
- [0040] 알코올의 경우, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-뷰탄올, 이소뷰탄올, sec-뷰탄올, tert-뷰탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올 등을 포함하나 이에 한정하는 것이 아니며, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨과 같은 폴리올도 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0041] 에테르를 윤활 용제로 사용하는 경우, 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 또한, 탄소 수 5 - 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6 - 15의 방향족 탄화수소를 윤활 용제로 사용하는 경우, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄소화합물 또는 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌 등의 방향족 탄소화합물 또는 산소, 질소 등의 헤테로 원자가 치환된 방향족 탄소화합물 등의 유기 용제를 포함하나 이에 한정하는 것은 아니다. 또한 상기한 윤활 용제들의 혼합물을 윤활 용제로 사용할 수도 있다.

발명의 효과

- [0043] 본 발명의 특징과 효과는 아래와 같다.
- [0044] (i) K_2CO_3 와 같은 물질을 이산화탄소 흡착제로 사용하는 기존의 방식에는 아래와 같은 단점 및 제약이 따른다. 먼저 수용액에 K_2CO_3 를 넣어서 흡수제로 사용하는 경우에는 이산화탄소의 물에 대한 용해도가 낮아 이산화탄소 흡착 속도가 너무 느린 단점이 있다. 이에 반해서 고체 흡수제로 K_2CO_3 를 사용하는 경우에는 K_2CO_3 를 단독으로 사용하기 보다는 상대적으로 고가인 고체 지지체를 사용하여야 건식 공법에 적용이 가능한데, 지지체의 반응성이나 내구성 등으로 인해 여러 제약 조건들이 수반된다.
- [0045] (ii) 본 발명에 따른 금속 수산화물 고체 흡수제는, 탄산칼륨 등을 수용액을 이용하여 이산화탄소를 흡수하는 방법 그리고 지지체를 이용한 건식 공법 등에서 야기되는 문제점을 극복할 수 있는 아래와 같은 장점을 가지고 있다: 1) 물을 용매로 사용하지 않으므로 이산화탄소의 용해도가 흡수에 영향을 미치지 않으며, 2) 알칼리 금속 수산화물 고체와 이산화탄소 기체 간의 반응성이 매우 커서 반응 속도가 매우 빠르며, 3) 혼합 기체 상의 이산화탄소 함량이 매우 적은 경우(저 농도 배기가스)의 경우에도 효율적으로 이산화탄소를 포집할 수 있으며, 4) 금속 수산화물 1몰 당 이산화탄소 1몰을 흡수하므로 몰 당 흡수율이 매우 높고, 5) 지지체를 사용할 필요가 없으므로 지지체의 가격 및 내구성 등에 따른 문제점 또는 제약 조건이 없고, 6) 금속 수산화물의 경우 공장의 배기가스, 특히 발전소 등에서 발생하는 배기가스에 필수적으로 포함되는 황산화물 (SO_x) 및 질소 산화물 (NO_x) 등과의 반응성이 낮아 이들의 농도에 영향을 받지 않는다는 것이다.
- [0046] (iii) 본 발명의 또 다른 효과는 금속 수산화물 고체를 이산화탄소 흡수제로 직접 사용하게 되면 흡수 시 많은 열이 발생한다. 중탄산칼륨 ($KHCO_3$) 및 중탄산나트륨 ($NaHCO_3$)의 표준 생성 엔탈피 값이 각각 -959 kJ/mol 및 -948 kJ/mol이므로 이들 금속의 수산화물과 이산화탄소와의 반응열이 각각 약 -141 및 -129 kJ/mol [표준생성 엔탈피: 수산화칼륨, -425 kJ/mol; 수산화나트륨, -426 kJ/mol] 정도로 크다. 부수적으로 생성되는 이렇게 많은 열을 재생 공정에서 활용할 수 있다. 이에 반해서 알칼리토금속의 경우는 이산화탄소 흡착 반응이 상온 조건에서 잘 일어나지 않을 정도로 발생 열이 적다. 하지만 알칼리 금속 수산화물과 알칼리토금속 수산화물을 혼합하여 함께 반응시키면 알칼리 금속의 수산화물이 이산화탄소와 반응하면서 발생하는 열(DH = 약 130 - 140 kJ/mol)이 커서 이 열을 이용해서 알칼리토금속의 수산화물이 이산화탄소를 쉽게 흡착할 수 있는 경우도

생긴다.

- [0047] (iv) 이상과 같은 장점을 지닌 고체 상태 (또는 슬러리 상태) 에서 금속 수산화물을 이용한 이산화탄소 흡수하는 방법은 기존에는 공개되지 않은 기술로서, 획기적인 기술이며, 사용한 금속 수산화물의 가격보다 생성된 중탄산 또는 탄산 금속 화합물 가격이 더 높을 경우, 이산화탄소 제거 효과와 더불어 화합물의 고부가 가치화도 달성할 수 있는 장점이 있다. 또한 용매가 없는 상태(또는 소량의 윤활용제 존재 상태)에서 흡수제가 고체이고 반응 생성물도 고체 상태로 있어 소형의 용기로도 높은 효율을 기대할 수 있으며 분리가 간편하고 분리 회수 공정이 간편해서 경제성이 있는 설비 운전 공정을 추가로 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은 본 발명의 반응 개요도이다.
- 도 2는 KHCO_3 의 XRD 이다.
- 도 3은 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 XRD 이다.
- 도 4는 NaHCO_3 와 Na_2CO_3 혼합물의 XRD 이다.
- 도 5는 Li_2CO_3 의 XRD 이다.
- 도 6는 BaCO_3 의 XRD 이다.
- 도 7은 K_2CO_3 의 XRD 이다.
- 도 8은 KOH-Ca(OH)_2 와 이산화탄소와의 반응생성물의 XRD 이다.
- 도 9는 KOH-Mg(OH)_2 와 이산화탄소와의 반응생성물의 XRD 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 본 발명은 금속 수산화물 고체를 배기가스에서 배출되는 이산화탄소 기체와 기체-고체 간 직접 반응을 통해 부가가치가 높은 화합물로 전환하는 이산화탄소 흡수제 기술을 제공하는데 있다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은
- [0051] 이산화탄소를 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표현되는 금속 수산화물 단독 또는 금속 수산화물 2가지 이상이 혼합된 고체와 반응시켜 형성시킨 화학식 3 내지 화학식 5 중 어느 하나로 표시되는 금속 탄산 화합물 또는 금속 중탄산 화합물을 제공한다.
- [0052] [화학식 1]
- [0053] M^1OH (M^1 : 알칼리 금속)
- [0054] [화학식 2]
- [0055] $\text{M}^2(\text{OH})_2$ (M^2 : 알칼리 토금속)
- [0056] [화학식 3]
- [0057] M_1HCO_3
- [0058] [화학식 4]
- [0059] M^1_2CO_3
- [0060] [화학식 5]

- [0061] M^2CO_3
- [0062] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소는 순수한 이산화탄소 기체 또는 이산화탄소를 포함하는 혼합기체 또는 고체 이산화탄소를 이용한다. 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 상기 금속 수산화물에 흡착된 이산화탄소는 순수한 이산화탄소 기체 또는 이산화탄소 고체이고, 이산화탄소가 포함된 혼합 기체인 경우 포함된 이산화탄소의 함량은 1 - 99 부피%이다.
- [0063] 본 발명은 상기 화학식 1 또는 2로 표현되는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘 등의 알칼리 금속 수산화물 및 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨 등의 알칼리토금속 수산화물을 고체상태(순수한 고체 또는 소량 용매 존재하의 슬러리 상태)로 사용하여 배기가스에서 배출되는 이산화탄소, 순수한 이산화탄소 기체, 이산화탄소를 포함하는 혼합기체, 또는 고체 이산화탄소(드라이아이스)로부터 이산화탄소를 흡착시켜 안정한 고체 화합물로 전환하여 유용하게 사용할 수 있는 방법을 제공 한다 (반응식 3과 4). 여기서 금속 수산화물은 상기한 금속 외에 주기율표상 다른 족에 속하는 금속 수산화물도 가능하며, 범위를 한정하는 것은 아니다. 또한 혼합 기체의 경우 이산화탄소 함량이 1- 99 vol % 까지 모두 가능하며, 바람직하게는 5 - 50 vol % 의 이산화탄소 함량을 사용하지만, 이 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0064] (반응식 3)
- [0065] $M^1OH + CO_2 \rightarrow M^1HCO_3$ (또는 $M_2CO_3 + H_2O$)
- [0066] (M^1 : 알칼리 금속(alkali metal))
- [0067] (반응식 4)
- [0068] $M^2(OH)_2 + CO_2 \rightarrow M^2CO_3 + H_2O$
- [0069] (M^2 : 알칼리 토금속(alkaline earth metal))
- [0070] 상기 반응식 3에서 생성된 화합물은 경우에 따라 반응을 더 진행하여 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산리튬 등의 화합물로 변환할 수도 있으며 (반응식 5), 이때 금속의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0071] (반응식 5)
- [0072] $M^1HCO_3 \rightarrow M^1_2CO_3 + H_2O$
- [0073] 본 발명의 반응 과정에 있어서,
- [0074] 상기 화학식 1 또는 2로 표기된 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 토금속 수산화물을 고체 상태로 반응기에 넣고, 0.01 - 30 MPa의 압력 하에 0 - 200℃의 온도에서 배기가스에서 배출되는 이산화탄소, 순수한 이산화탄소 기체, 이산화탄소를 포함하는 혼합기체, 또는 고체 이산화탄소(드라이아이스)와 반응시켜 이산화탄소가 반응한 탄산칼륨 (potassium carbonate) 및 중탄산칼륨 (potassium bicarbonate) 또는 탄산나트륨 (sodium carbonate) 또는 중탄산나트륨 (sodium bicarbonate) 또는 탄산리튬 (lithium carbonate) 또는 중탄산리튬 (lithium bicarbonate) 등의 알칼리 금속이 포함된 탄산화합물 고체 또는 이들의 혼합물 또는 탄산칼슘, 탄산스트론튬, 탄산바륨 등의 알칼리 토금속을 포함하는 탄산 화합물을 생성시키는 방법에 관한 것이며, 위에 언급한 금속들로 한정하는 것은 아니다. 또한 경우에 따라서는 고체 수산화물을 거의 녹이지 않는 용매, 예를 들면, 탄소 수 1 - 15의 알코올, 탄소 수 2 - 16의 에테르, 탄소 수 5 - 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6 - 15의 방향족 탄화수소를 윤활 용제로 소량 사용해서 진행할 수 있다.

- [0075] 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리트리톨, 자일리톨, 만니톨과 같은 폴리올도 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0076] 에테르를 윤활 용제로 사용하는 경우, 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 또한, 탄소 수 5 - 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6 - 15의 방향족 탄화수소를 윤활 용제로 사용하는 경우, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소 또는 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌 등의 방향족 탄화수소 또는 산소, 질소 등의 헤테로 원자가 치환된 방향족 탄화수소 등의 유기 용제를 포함하나 이에 한정하는 것은 아니다. 또한 상기한 윤활 용제들의 혼합물을 윤활 용제로 사용할 수도 있다.
- [0078] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 상기 금속 수산화물인 알칼리금속 및 알칼리토금속을 혼합하여 사용하는 경우에 알칼리 금속: 알칼리 토금속 비율이 0.1:9.9 - 9.9:0.1 이며, 보다 바람직하게는 1:9 - 9 :1의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0079] 도 1에서 각각의 카트리지 I (카트리지 I-1, 카트리지 I-2, 카트리지 I-3 ...), II (카트리지 II-1, 카트리지 II-2, 카트리지 II-3 ...), 및 카트리지 III (카트리지 III-1, 카트리지 III-2, 카트리지 III-3 ...) 등에는 각각 금속 수산화물을 채울 수 있으며, 이때 각각에 같은 종류의 금속 수산화물을 채울 수도 있고, 필요에 의해 서로 다른 종류의 금속 수산화물을 채울 수도 있다. 한쪽의 카트리지에 있는 금속 수산화물이 모두 금속 탄산염 또는 금속 중탄산염으로 변환되면, 다른 쪽 카트리지로 이산화탄소를 공급하면서, 카트리지 내용물을 교환할 수 있으므로 이산화탄소 흡착 반응이 중단되지 않고 진행될 수 있어서 매우 뛰어난 효율을 보여줄 수 있다.
- [0080] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기한 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여야만 할 것이다.
- [0081] **실시예 1 :**
- [0082] 수산화칼륨 56.0 g (1 M) 을 300 mL Parr 반응기에 넣고 80 °C 에서 고체 이산화탄소 48.8 g (1.1 M) g을 넣고 밀폐하였다. 30분 경과 후 밀폐한 용기를 풀고 내부의 고체 (99.5 g) 를 XRD로 분석하였다. 분석 결과 이 물질은 중탄산칼륨 (KHCO₃) 이었으며, 이 물질의 XRD 를 도 2에 나타내었다.
- [0083] **실시예 2 :**
- [0084] 수산화칼륨 0.56 g (0.01 M) 을 300 mL Parr 반응기에 넣고 이산화탄소와 산소 혼합기체 (2:8) 로 10기압의 압력을 가하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하며, 결과도 동일하였다.
- [0085] **실시예 3 :**
- [0086] 수분을 약 10 wt % 사용하였으며 나머지는 실시예 1와 동일하며, 결과도 동일하였다.
- [0087] **실시예 4 :**
- [0088] 수산화칼륨 56.0 g (1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 상온에서 기체 이산화탄소를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 1과 동일하다. 얻어진 고체는 93.1 g 이었다. 이 물질은 수화 탄산칼륨 (K₂CO₃·xH₂O) 이었으며, 이의 XRD 를 도 3에 나타내었다.
- [0089] **실시예 5 :**

- [0090] 이산화탄소와 산소 혼합기체 (2:8)를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 4와 동일하다. 결과도 동일하였다.
- [0091] 실시예 6 :
- [0092] 수분이 약 5 wt % 포함된 이산화탄소를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 4와 동일하다. 결과도 동일하였다.
- [0093] 실시예 7 :
- [0094] 수산화나트륨 40.0 g (1 M)을 사용하였으며 나머지는 실시예 1과 동일하다. 분석 결과 이 물질은 수산화나트륨, 중탄산나트륨 과 탄산나트륨의 혼합물 (NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3) 이었다. 이 물질의 XRD를 도4에 나타내었다.
- [0095] 실시예 8 :
- [0096] 수산화나트륨 0.40 g (0.01 M) 을 300 mL Parr 반응기에 넣고 이산화탄소와 산소 혼합기체 (2:8) 로 10기압의 압력을 가하였으며, 나머지는 실시예 7과 동일하며, 결과도 동일하였다.
- [0097] 실시예 9 :
- [0098] 수분을 약 10 wt % 사용하였으며 나머지는 실시예 8과 동일하며, 결과도 동일하였다.
- [0099] 실시예 10 :
- [0100] 수산화나트륨 40.0 g (1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 이산화탄소를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 7과 동일하다. 이 화합물은 수화 탄산나트륨 ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$) 이었다.
- [0101] 실시예 11 :
- [0102] 수산화나트륨 4.0 g (0.1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 이산화탄소와 산소 혼합기체 (2:8)를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 10과 동일하다. 결과도 동일하였다.
- [0103] 실시예 12 :
- [0104] 수산화나트륨 5.60 g (0.1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 수분이 약 5 wt % 포함된 이산화탄소와 를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 10과 동일하다. 결과도 동일하였다.
- [0105] 실시예 13 :
- [0106] 수산화리튬 24.0 g (1 M)을 사용하였으며 나머지는 실시예 1과 동일하다. 분석 결과 이 물질은 탄산리튬 (Li_2CO_3) 이었다. 이 화합물의 XRD를 도 5에 나타내었다.
- [0107] 실시예 14 :
- [0108] 수산화리튬 0.40 g (0.01 M) 을 300 mL Parr 반응기에 넣고 이산화탄소와 산소 혼합기체 (2:8) 로 10기압의 압력을 가하였으며, 나머지는 실시예 13과 동일하며, 결과도 동일하였다.
- [0109] 실시예 15 :

[0110] 수분을 약 10 wt % 사용하였으며 나머지는 실시예 14와 동일하며, 결과도 동일하였다.

[0111] 실시예 16 :

[0112] 수산화리튬 24.0 g (1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 이산화탄소를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 13와 동일하다. 결과도 동일하였다.

[0113] 실시예 17 :

[0114] 수산화리튬 2.40 g (0.1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 이산화탄소와 산소 혼합기체 (2:8)를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 16과 동일하다. 결과도 동일하였다.

[0115] 실시예 18 :

[0116] 수산화리튬 24.0 g (0.1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 수분이 약 5 wt % 포함된 이산화탄소를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 16과 동일하다. 결과도 동일하였다.

[0117] 실시예 19 :

[0118] 수산화바륨 154.4 g (1 M)을 사용하였으며 나머지는 실시예 1과 동일하다. 분석 결과 이 물질은 탄산바륨 (BaCO_3) 이었다. 얻어진 화합물의 XRD를 도 6에 나타내었다.

[0119] 실시예 20 :

[0120] 수산화바륨 0.40 g (0.01 M) 을 300 mL Parr 반응기에 넣고 이산화탄소와 산소 혼합기체 (2:8) 로 10기압의 압력을 가하였으며, 나머지는 실시예 19와 동일하며, 결과도 동일하였다.

[0121] 실시예 21 :

[0122] 수분을 약 10 wt % 사용하였으며 나머지는 실시예 20과 동일하며, 결과도 동일하였다.

[0123] 실시예 22 :

[0124] 수산화바륨 24.0 g (1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 이산화탄소를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 19와 동일하다. 결과도 동일하였다.

[0125] 실시예 23 :

[0126] 수산화바륨 2.40 g (0.1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 이산화탄소와 산소 혼합기체 (2:8)를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 22와 동일하다. 결과도 동일하였다.

[0127] 실시예 24 :

[0128] 수산화바륨 24.0 g (0.1 M) 을 500 mL flask 반응기에 넣고 수분이 약 5 wt % 포함된 이산화탄소를 흘려 주었으며 나머지는 실시예 22와 동일하다. 결과도 동일하였다.

[0129] 실시예 25 :

[0130] 윤활 용제로써 에탄올 50 mL를 사용하였고, 나머지는 실시예 2와 같이 수행하여 고체를 얻었으며, 별도의 세정을 하지 않았다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0131] 실시예 26 :

[0132] 윤활 용제로써 에테르 50 mL를 사용하였고, 나머지는 실시예 25와 같이 수행하여 고체를 얻었으며, 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0133] 실시예 27:

[0134] 윤활 용제로써 메탄올 25 mL/에테르 25 mL를 사용하였고, 나머지는 실시예 25와 같이 수행하여 고체를 얻었으며, 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0135] 실시예 28:

[0136] 윤활 용제로써 벤젠 50 mL를 사용하였고, 나머지는 실시예 25와 같이 수행하여 고체를 얻었으며, 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0137] 실시예 29:

[0138] 윤활 용제로써 벤젠 25 mL/에테르 25 mL를 사용하였고, 나머지는 실시예 25와 같이 수행하여 고체를 얻었으며, 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0139] 실시예 30:

[0140] 실시예 1에서 얻어진 중탄산칼륨 (KHCO_3) 10 g을 150°C 로 가열하였다. 얻어진 화합물 XRD 분석 결과는 탄산칼륨 (K_2CO_3) 이었으며, 이의 XRD 결과를 도 7에 나타내었다.

[0141] 실시예 31:

[0142] 실시예 30에서 얻어진 탄산칼륨 (K_2CO_3) 7.0 g을 물 1.5 g 및 고체 이산화탄소 5g 존재 하에서 300 mL의 닫힌 용기에서 150°C 로 가열하였다. 얻어진 화합물 XRD 분석 결과는 중탄산칼륨 (KHCO_3) 이었으며, 이의 XRD 결과는 도 2와 동일하였다.

[0143] 실시예 32 :

[0144] 수산화칼륨 5.60 g (0.1 M) 과 수산화칼슘 7.4 g을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 분석 결과 이 물질은 중탄산칼륨, 탄산칼슘 및 수산화칼슘의 혼합물이었으며 이었으며, 이 물질의 XRD 를 도 8에 나타내었다.

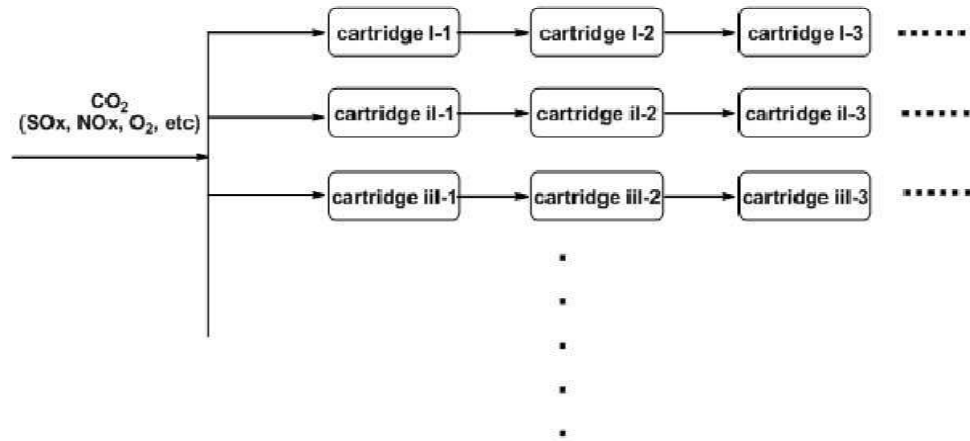
[0145] 실시예 33 :

[0146] 수산화칼륨 5.60 g (0.1 M) 과 수산화마그네슘 5.9 g (0.1 M) 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 분석 결과 이 물질은 중탄산칼륨 및 수산화마그네슘의 혼합물이었으며 이었으며, 이 물질의 XRD 를 도 9에 나타내었다.

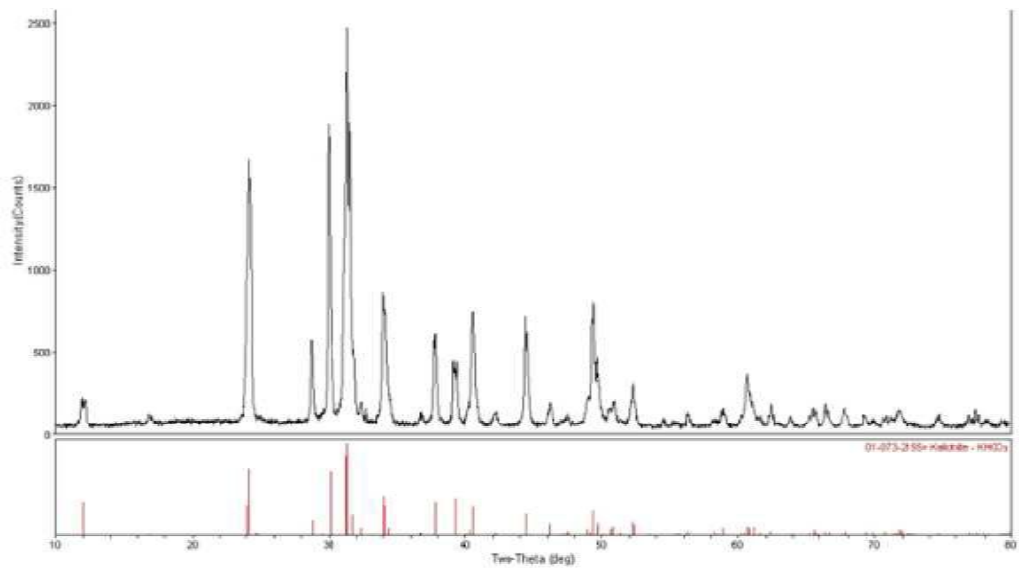
도면

도면1

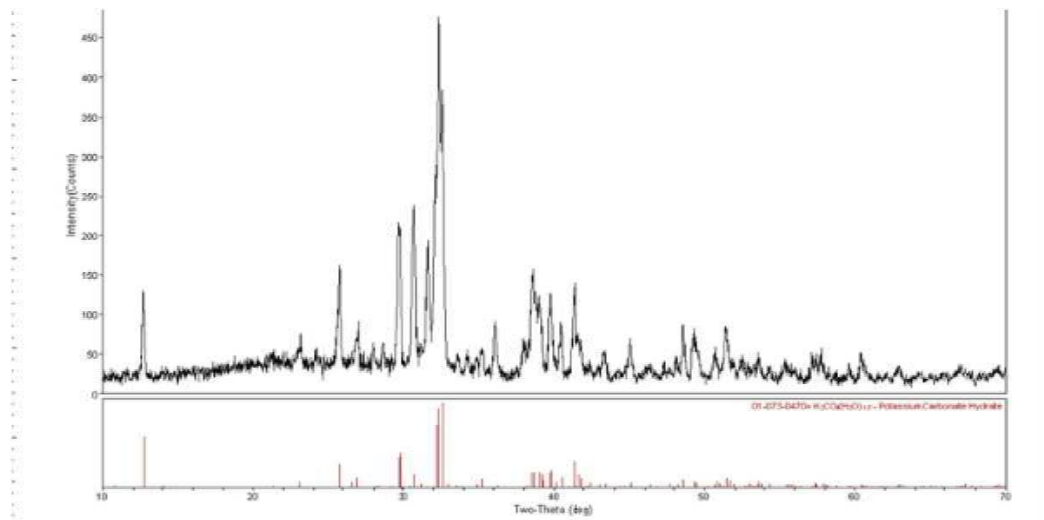
Conceptual Process Flow Diagram



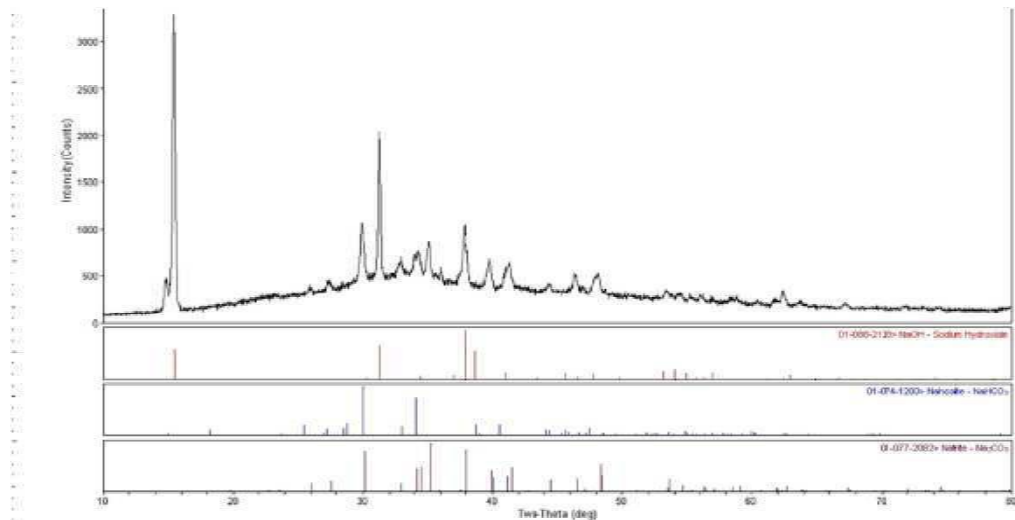
도면2



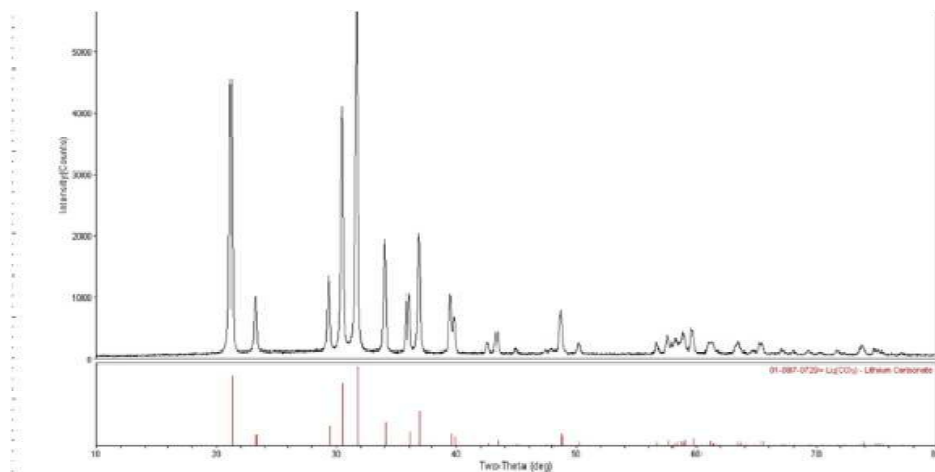
도면3



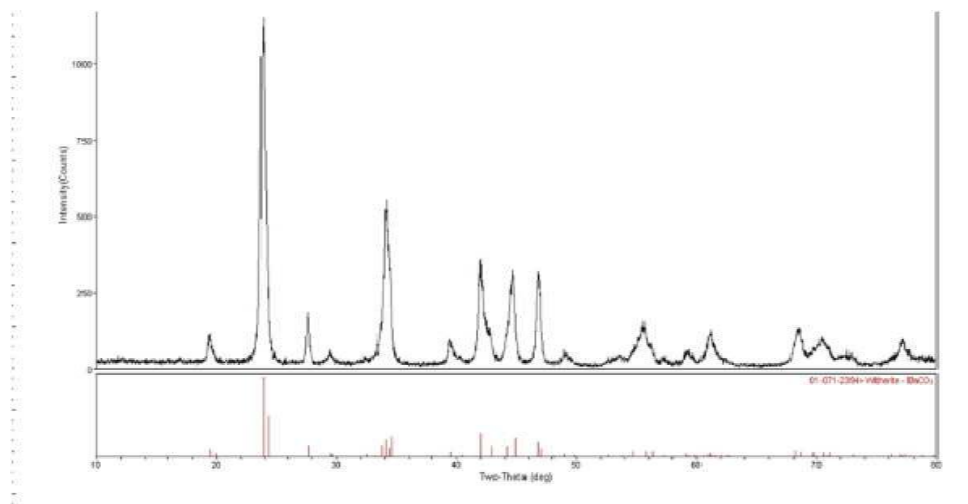
도면4



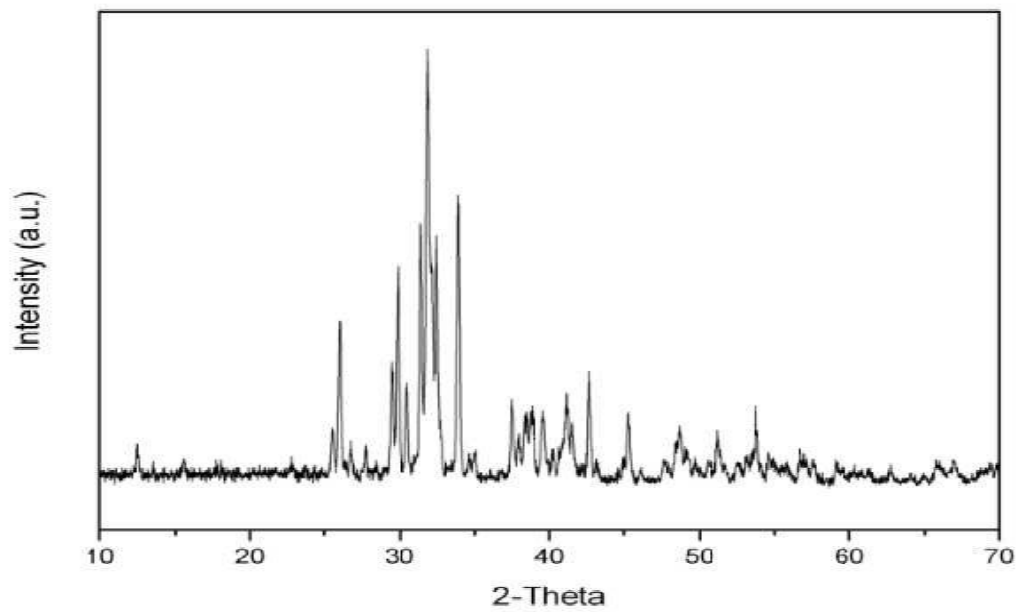
도면5



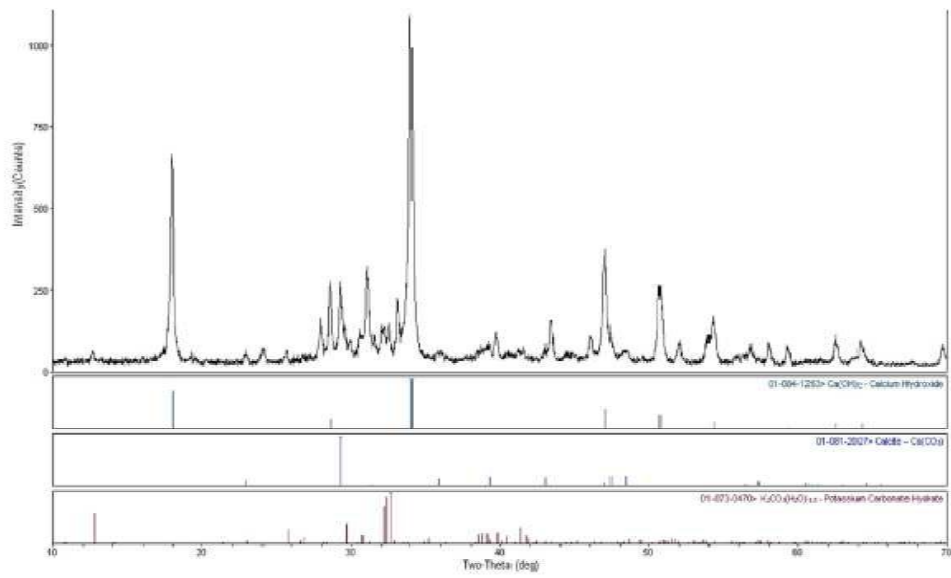
도면6



도면7



도면8



도면9

