(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월25일
(11) 등록번호 10-1588244
(24) 등록일자 2016년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/14 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0139982
(22) 출원일자 2014년10월16일
심사청구일자 2014년10월16일
(56) 선행기술조사문헌
JP06098262 B2
JP2012143760 A
KR1020130000375 A

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김희환
서울특별시 동작구 여의대방로 22, 13동 1102호 (신대방동, 우성아파트)
김훈식
서울특별시 동대문구 천장산로 11길 17, 204동 1102호 (이문동, 이문삼성래미안아파트)
(74) 대리인
유수미

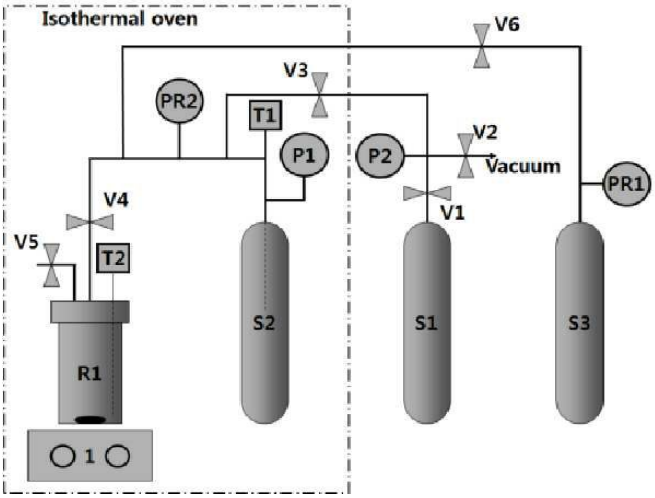
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 이근완

(54) 발명의 명칭 **함산소디아민을 포함하는 이산화탄소 흡수제**

(57) 요 약

본 발명은 함산소디아민, 시클로디아민 및 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 함산소디아민을 주 흡수제로, 시클로디아민을 속도증진제로, 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 미세불균화제 및 재생촉진제로 사용함으로써, 흡수제의 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 재생성을 동시에 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014M1A8A1049262
부처명 미래창조부
연구관리전문기관 연구재단
연구사업명 Korea CCS 2020
연구과제명 아민화합물을 기반으로 한 저에너지 소비형 비수계 흡수제
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.06.02 ~ 2015.05.31

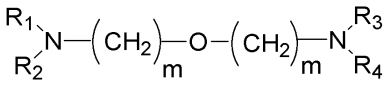
명 세 서

청구범위

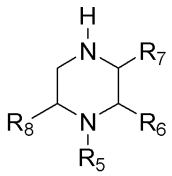
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 함산소디아민, 하기 화학식 2로 표시되는 시클로디아민 및 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제:

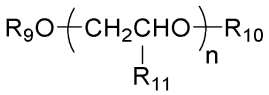
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식에서,

R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알킬기이고,

R_4는 수소 또는 C_1-C_4의 알킬기이며,

R_5는 수소, C_1-C_4의 알킬기 또는 C_1-C_4의 아미노알킬기이고,

R_6는 수소 또는 C_1-C_4의 알킬기이며,

R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4의 알킬기이고,

R_9 및 R_{10}은 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알킬기이며,

R_{11}은 수소 또는 메틸이고,

m은 2 또는 3의 정수이며,

n은 2 내지 4의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,

R_4는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이며,

R_5는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 아미노에틸이고,

R_6는 수소 또는 메틸이며,

R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

R_9 및 R_{10}은 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸인 이산화탄소 흡수제.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 함산소디아민은 2,2'-옥시비스(N,N-디메틸에틸아민) (BDMAE), 2,2'-옥시비스(N,N-디에틸에틸아민)(BDEEA), 2,2'-옥시비스(N,N-디프로필에틸아민)(BDPEA), 2,2'-옥시비스(N,N-디부틸에틸아민) (BDBEA), 2,2'-옥시비스(N,N-디메틸프로필아민) (BDMPA), 2,2'-옥시비스(N,N-디에틸프로필아민) (BDEPA), 2,2'-옥시비스(N,N-디프로필프로필아민) (BDPPA), 2,2'-옥시비스(N,N-디부틸프로필아민) (BDBPA), {2-[2-(디메틸아미노)에톡시]에틸}메틸아민 (DMEEMA), {2-[2-(디에틸아미노)에톡시]에틸}에틸아민 (DMEEEA), {2-[2-(디에틸아미노)에톡시]에틸}메틸아민 (DEEEMA), {2-[2-(디프로필아미노)에톡시]에틸}프로필아민 (DPEEPA), {2-[2-(디부틸아미노)에톡시]에틸}부틸아민 (DBEEBA), {3-[3-(디메틸아미노)프로폭시]프로필}메틸아민 (DMPPMA), {3-[3-(디에틸아미노)프로폭시]프로필}에틸아민 (DEPPEA), {3-[3-(디에틸아미노)프로폭시]프로필}메틸아민 (DEPPMA), {2-[2-(디프로필아미노)프로폭시]프로필}프로필아민 (DPPPPA) 및 {2-[2-(디부틸아미노)프로폭시]프로필}부틸아민 (DBPPBA)으로 구성된 군으로부터 선택되는 이산화탄소 흡수제.

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 시클로디아민은 피퍼라진 (PZ), 1-메틸피퍼라진 (1-MPZ), 1-에틸피퍼라진 (1-EPZ), 1-프로필피퍼라진 (1-PPZ), 1-이소프로필피퍼라진 (1-IPPZ), 1-부틸피퍼라진 (1-BPZ), 2-메틸피퍼라진 (2-MPZ), 1,2-디메틸피퍼라진 (1,2-DMPZ), 1,5,-디메틸피퍼라진 (1,5-DMPZ), 1,6-디메틸피퍼라진 (1,6-DMPZ) 및 N-(2-아미노에틸)피퍼라진 (AEPZ)으로 구성된 군으로부터 선택되는 이산화탄소 흡수제.

청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 3으로 표시되는 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르는 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디프로필에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 디프로필렌 글리콜 에틸메틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디프로필에테르, 디프로필렌 글리콜 디부틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디프로필에테르, 트리에틸렌 글리콜 디부틸에테르, 트리프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 트리프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 트리프로필렌 글리콜 디프로필에테르, 트리프로필렌 글리콜 디부틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 에틸메틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디프로필에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디부틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 에틸메틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디프로필에테르 및 테트라프로필렌 글리콜 디부틸에테르로 구성된 군으로부터 선택되는 이산화탄소 흡수제.

청구항 6

제1항에 있어서, 함산소디아민의 양은 흡수제 총량의 10 내지 70 중량%인 이산화탄소 흡수제.

청구항 7

제1항에 있어서, 시클로디아민의 양은 흡수제 총량의 1 내지 30 중량%인 이산화탄소 흡수제.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르의 양은 흡수제 총량의 5 내지 40 중량%인 이산화탄소 흡수제.

청구항 9

제1항에 있어서, 이산화탄소 흡수제는 물에 용해시켜 사용되는 이산화탄소 흡수제.

청구항 10

제9항에 있어서, 물의 양은 흡수제 총량의 10 내지 70 중량%인 이산화탄소 흡수제.

청구항 11

(i) 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및

(ii) 상기 이산화탄소 흡수제로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거시키는 단계를 포함하는 기체 혼합물로부터 이산화탄소의 분리방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 단계 (i)에서 흡수 온도는 10 ℃ 내지 60 ℃ 범위인 분리방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 단계 (i)에서 흡수 압력은 상압 내지 30 기압 범위인 분리방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 단계 (ii)에서 탈거 온도는 70 ℃ 내지 140 ℃ 범위인 분리방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 단계 (ii)에서 탈거 압력은 상압 내지 2기압 범위인 분리방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 함산소디아민, 시클로디아민 및 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 재생성이 우수한 아민계 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 화학공장, 발전소, 대형 보일러의 배기가스 및 천연가스로부터 이산화탄소(CO_2)를 분리하는 방법에는 흡수법, 흡착법, 분리막법, 심냉법 등이 사용되고 있는데, 특히 배출되는 이산화탄소의 농도가 낮은 경우에는 흡수법이나 흡착법이 많이 사용된다.

[0003] 이러한 흡수법이나 흡착법은 흡수제나 흡착제에 잘 흡수 또는 흡착되는 일부 기체만 선택적으로 분리할 수 있어 많이 이용되고 있으나, 분리과정 중에 흡수제 및 흡착제가 화학적으로 변형되어 주기적 교체가 필요한 단점이 있다. 따라서 고체 흡착제를 사용하는 경우에는 흡착제의 화학적 변형이 적어 흡착제 교체 주기가 긴 경우에 한해 적용하는 것이 유리하며, 이에 반해 흡수법은 액체상 흡수제를 사용하므로 흡수제 교체가 용이하고 흡착제에 비해 흡수용량이 큰 장점이 있어 대량의 배기가스 정화나 기체분리에 널리 활용되고 있으나 흡수제가 화학적 또는 열적으로 변형되는 단점이 있다.

[0004] 이산화탄소 흡수제로는 공업적으로 모노에탄올아민(monoethanolamine: MEA), 디에탄올아민(diethanolamine: DEA), 피퍼라진(piperazine) 등의 아민을 함유한 수용액이 가장 널리 이용되고 있는데, 이는 이들 아민계 흡수제가 이산화탄소와 반응하여 안정한 카바메이트 화합물을 용이하게 형성하고, 또 이들 화합물은 열에 의해 이산화탄소와 아민으로 다시 분해될 수 있기 때문이다. 그러나 이들 아민 흡수제를 이용한 이산화탄소 포집 공정은 몇 가지 심각한 문제점을 지니고 있는데, 특히 이산화탄소와의 반응으로부터 생성된 카바메이트의 높은 열적·화학적 안정성으로 인해 분해 온도가 120 ℃ 이상으로 높아 과도한 재생에너지가 소비되는 문제(MEA의 경우 재생에너지는 이산화탄소 톤당 4.0~4.2 GJ이 필요)와 더불어 높은 재생온도에 따른 아민의 과도한 휘발 손실(MEA의 경우 톤당 4 Kg) 문제, 또 이에 따른 흡수제 보충 문제점 등이 단점으로 지적되고 있다.

[0005] 이러한 아민류 수용액 흡수제의 단점을 보완하기 위해 셀렉솔(Selexol), 아이에프펙솔(IFPexol), 엔에프엠(NFM) 등의 유기용매를 사용하여 이산화탄소를 물리적으로 흡수시키는 방법들이 보고되고 있다. 유기용매 흡수제의 가장 중요한 이점은, 이산화탄소 흡수가 아민류 수용액에서와 같은 화학적 결합이 아니라 흡수 용매와 이산화탄소간의 물리적 상호작용에 의해서만 이루어지기 때문에 이산화탄소 회수 및 용매 재생에 훨씬 낮은 에너

지를 필요로 한다는 것이다. 실제로 아민 흡수제를 사용하는 경우 이산화탄소 회수 및 흡수제 재생은 에너지 집약적인 고온 탈거 과정을 필요로 하나, 물리적인 흡수인 경우에는 온도를 높이지 않고도 단순히 압력 변화를 통하여 용매에 용해되어 있는 이산화탄소를 회수할 수 있다. 그러나 물리적 흡수 과정 역시 다음과 같은 단점을 지니고 있다.

[0006] 첫째, 낮은 이산화탄소 흡수능: 유기용매는 일반적으로 상압에서는 아민류 수용액에 비해 훨씬 낮은 이산화탄소 흡수능을 나타내므로, 흡수제의 순환율이 높고 따라서 보다 큰 장비가 필요하다. 따라서 유기용매 흡수제는 이산화탄소 압력이 높은 천연가스 정제에 더 적합하다.

[0007] 둘째, 높은 순환율: 유기용매에 의한 물리적 흡수 공정은 아민류 용액의 경우에 비해 통상 두 배의 흡수제 순환율을 필요로 하기 때문에 보다 많은 자본과 장치비가 소요된다.

[0008] 따라서 아민 흡수제 및 유기용매 흡수제의 단점들을 극복할 수 있는 열적, 화학적 안정성이 높고 증기압이 낮은 새로운 흡수제의 개발이 요구되어 왔다.

[0009] 최근 기존 흡수제의 단점을 극복하기 위한 방안으로 미국등록특허 제6,849,774호, 미국등록특허 제6,623,659호 및 미국공개특허 제2008/0146849호에서 제시한 바와 같이, 휘발성이 없고 열적 안정성이 높으면서 100 ℃ 이하의 낮은 온도에서 액체상을 유지하는 이온성 액체(ionic liquid)를 흡수제로 이용하려는 시도가 이루어지고 있다. 그러나 이들 이온성 액체를 합성하기 위해서는 통상 2단계 이상의 복잡한 제조과정을 거쳐야 할 뿐만 아니라 제조원가가 지나치게 높아 공업적으로 활용하기에 문제가 많다. 또한 유기용매 및 이온성 액체와 같은 상기 물리 흡수제들은 낮은 압력에서의 이산화탄소 흡수능이 작아 대기압으로 배출되는 연소 후 배가스로부터 이산화탄소를 포집하기에는 적절하지 못하다.

[0010] 따라서 연소 후 배가스로부터 이산화탄소를 포집하기 위해서는 반드시 화학 흡수제가 사용되어야 하나, 앞에서 지적한 바와 같이 MEA와 같은 알칸올아민계 화학 흡수제는 여러 가지 단점, 특히 과도한 재생에너지가 소비되는 문제점을 가지고 있다. 최근 화학 흡수제의 재생에너지를 낮추는 방안으로 알칸올아민의 아민기 주변에 입체장애가 있는 알칸올아민을 흡수제로 사용하는 시도가 이루어지고 있으며, 그 대표적인 예가 1차 아민인 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP)이다. AMP는 이산화탄소와 반응 시 카바메이트에 비해 재생이 용이한 바이카보네이트 화합물([AMPH][HCO_3])을 형성하기 때문에 MEA에 비해 재생에너지가 30% 낮은 장점을 가지고 있으나 이산화탄소 흡수속도는 MEA의 50%에도 미치지 못하는 단점을 지니고 있다.

[0011] AMP의 흡수속도를 증가시키는 방안으로, 미쓰비시 중공업과 간사이 화력발전은 공동으로 AMP에 2급 고리아민인 피퍼라진을 첨가한 새로운 흡수제를 개발하여 특허를 등록하였다(일본등록특허 제3197173호). 그러나 상기 특허에 개시된 흡수제는 이산화탄소 흡수 과정 중 침전이 생기는 문제가 있으며, 또 피퍼라진과 이산화탄소가 반응하여 바이카보네이트 화합물외에도 열적으로 더 안정한 카바메이트도 형성하기 때문에 재생이 어려운 문제가 있다.

[0012] 또한 MEA와 같은 1급 알칸올아민 흡수제 대신에 탄산나트륨 또는 탄산칼륨 등의 알칼리 탄산염을 이산화탄소 흡수제로 사용하여 재생에너지를 낮추는 방법도 알려져 있으나 이산화탄소 흡수속도가 느린 단점이 있다. 이산화탄소 흡수속도를 증가시키는 방안의 하나로 국제공개특허 WO2004-089512 A1에서는 탄산칼륨에 피퍼라진 또는 그 유도체를 첨가하는 경우 이산화탄소 흡수속도가 크게 증가하는 것으로 보고되고 있으나 탄산염을 사용하는데 따른 침전형성 문제가 여전히 해결해야 할 과제로 남아 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제6,849,774호

(특허문헌 0002) 미국등록특허 제6,623,659호

(특허문헌 0003) 미국공개특허 제2008/0146849호

(특허문헌 0004) 일본등록특허 제3197173호

(특허문헌 0005) 국제공개특허 WO2004-089512 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명자들은 이산화탄소 흡수속도가 빠른 1급 및 2급 아민은 이산화탄소와 반응 시 주로 이온성 카바메이트 화합물을 형성하며, 이들 화합물은 물과 같이 극성이 큰 용매 상에서는 더욱 더 안정화되어 100 ℃ 이상의 온도에서도 쉽게 분해되지 않는다는 사실에 입각하여, 카바메이트의 분해를 촉진하기 위한 방안으로 아민 수용액에 다양한 유기용매를 이용하여 용액의 극성을 낮추는 실험을 진행한 결과, 아민 수용액에 물에 대한 용해도가 작은 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르가 존재하는 경우 수용액의 극성이 낮아지고 수용액에 미세 불균화 현상이 일어나 카바메이트의 안정성이 현저히 저하되고 결과적으로 아민의 재생이 촉진된다는 사실을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

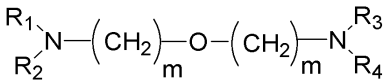
[0015] 따라서, 본 발명의 목적은 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 재생성이 우수한 이산화탄소 흡수제를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 이산화탄소 흡수제를 사용하여 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

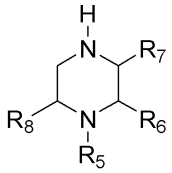
과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 함산소디아민, 하기 화학식 2로 표시되는 시클로디아민 및 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다.

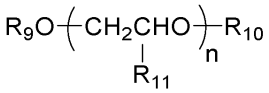
[0018] [화학식 1]

[0019] 

[0020] [화학식 2]

[0021] 

[0022] [화학식 3]

[0023] 

[0024] 상기 화학식에서,

[0025] R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알킬기, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,

[0026] R_4는 수소 또는 C_1-C_4의 알킬기, 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이며,

[0027] R_5는 수소, C_1-C_4의 알킬기 또는 C_1-C_4의 아미노알킬기, 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 아미노에틸이고,

[0028] R_6는 수소 또는 C_1-C_4의 알킬기, 바람직하게는 수소 또는 메틸이며,

[0029] R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4의 알킬기, 바람직하게는 수소 또는 메틸이고,

[0030] R_9 및 R_{10}은 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알킬기, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이며,

[0031] R_{11}은 수소 또는 메틸이고,

[0032] m은 2 또는 3의 정수이며,

[0033] n은 2 내지 4의 정수이다.

[0034] 본 명세서에서, C_1-C_4의 알킬기는 탄소수 1 내지 4개로 구성된 직쇄형 또는 분지형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 본 명세서에서 사용되는 C_1-C_4의 아미노알킬기는 아미노기로 치환된 탄소수 1 내지 4의 직쇄형 또는 분지형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 아미노메틸, 아미노에틸, 아미노프로필 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 상기 화학식 1로 표시되는 함산소디아민은 예를 들어, 2,2'-옥시비스(N,N-디메틸에틸아민) (BDMAE), 2,2'-옥시비스(N,N-디에틸에틸아민)(BDEEA), 2,2'-옥시비스(N,N-디프로필에틸아민)(BDPEA), 2,2'-옥시비스(N,N-디부틸에틸아민) (BDBEA), 2,2'-옥시비스(N,N-디메틸프로필아민) (BDMPA), 2,2'-옥시비스(N,N-디에틸프로필아민) (BDEPA), 2,2'-옥시비스(N,N-디프로필프로필아민) (BDPPA), 2,2'-옥시비스(N,N-디부틸프로필아민) (BDBPA), {2-[2-(디메틸아미노)에톡시]에틸}메틸아민 (DMEEMA), {2-[2-(디에틸아미노)에톡시]에틸}에틸아민 (DMEEEA), {2-[2-(디에틸아미노)에톡시]에틸}메틸아민 (DEEEMA), {2-[2-(디프로필아미노)에톡시]에틸}프로필아민 (DPEEPA), {2-[2-(디부틸아미노)에톡시]에틸}부틸아민 (DBEEBA), {3-[3-(디메틸아미노)프로폭시]프로필}메틸아민 (DMPPMA), {3-[3-(디에틸아미노)프로폭시]프로필}에틸아민 (DEPPEA), {3-[3-(디에틸아미노)프로폭시]프로필}메틸아민 (DEPPMA), {2-[2-(디프로필아미노)프로폭시]프로필}프로필아민 (DPPPPA), {2-[2-(디부틸아미노)프로폭시]프로필}부틸아민 (DBPPBA) 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 상기 화학식 2로 표시되는 시클로디아민은 예를 들어, 피퍼라진 (PZ), 1-메틸피퍼라진 (1-MPZ), 1-에틸피퍼라진 (1-EPZ), 1-프로필피퍼라진 (1-PPZ), 1-이소프로필피퍼라진 (1-IPPZ), 1-부틸피퍼라진 (1-BPZ), 2-메틸피퍼라진 (2-MPZ), 1,2-디메틸피퍼라진 (1,2-DMPZ), 1,5,-디메틸피퍼라진 (1,5-DMPZ), 1,6-디메틸피퍼라진 (1,6-DMPZ), N-(2-아미노에틸)피퍼라진 (AEPZ) 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 상기 화학식 3으로 표시되는 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르는 예를 들어, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디프로필에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 디프로필렌 글리콜 에틸메틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디프로필에테르, 디프로필렌 글리콜 디부틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디프로필에테르, 트리에틸렌 글리콜 디부틸에테르, 트리프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 트리프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 트리프로필렌 글리콜 디프로필에테르, 트리프로필렌 글리콜 디부틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 에틸메틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디프로필에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디부틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디에틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 에틸메틸에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디프로필에테르, 테트라프로필렌 글리콜 디부틸에테르 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 함산소디아민의 양은 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 흡수제의 점도를 고려할 때 흡수제 총량의 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%이다. 함산소디아민의 양이 10 중량% 미만이면 이산화탄소 흡수속도 및 흡수능이 떨어지고, 70 중량%를 초과하면 흡수액의 점도가 높아져 이산화탄소 흡수속도 저하 및 흡수제 수송이 어려워지는 문제가 있다.

[0040] 상기 시클로디아민의 양은 흡수제 총량의 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%이다. 시클로디아민의 양이 1 중량% 미만이면 이산화탄소 흡수속도 증가 효과가 미미하고, 30 중량%를 초과하면 이산화탄소 흡수속도의 증가는 미미한 반면 재생 시 에너지가 많이 소모되는 문제가 있다.

[0041] 상기 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르의 양은 흡수제 총량의 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%이다. 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르의 사용량은 물에 대한 용해도에 따라 다소 차이가 있으나 일반적으로 흡수제 총량의 5 중량% 미만이면 불균화 현상이 미약하여 흡수제 재생 효과가 떨어지고, 40 중량%를 초과하면 이산화탄소 흡수제 재생효과는 상승하나 흡수제의 점도가 커지고 아민 농도가 낮아지기 때문에 이산화탄소 흡수량 및 흡수속도가 낮아지는 문제가 있다.

[0042] 본 발명에 따른 상기 함산소디아민, 시클로디아민 및 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제는 용매가 없는 상태에서도 이산화탄소를 흡수할 수 있으나 흡수제의 점도를 고려할 때 수용액 상태로, 즉 상기 이산화탄소 흡수제를 물에 용해시켜 사용하는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 흡수제 중 물의 양은 흡수제 총량의 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%이다. 물의 양이 10 중량% 미만이면 흡수용액의 점도가 높아져 이산화탄소 흡수속도와 흡수제의 재생능이 현저히 낮아지고, 70 중량%를 초과하면 흡수제의 점도는 낮아지나 이산화탄소 흡수능이 낮아지는 문제가 있다.

[0044]

[0045] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 함산소디아민을 주 흡수제로, 시클로디아민을 속도증진제로, 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 미세불균화제 및 재생촉진제로 사용함으로써, 흡수제의 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 재생성을 동시에 향상시킬 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제의 구성성분 중 주 흡수제인 함산소디아민은 이산화탄소 흡수능 및 재생성은 우수한 반면 흡수속도가 느린 단점이 있고, 속도증진제인 시클로디아민은 흡수속도가 빠른 반면, 이산화탄소와 반응 시 열적 안정성이 큰 이온성 카바메이트(carbamate) 화합물을 주로 생성하기 때문에 재생이 어려운 단점을 가지고 있다. 그러나, 이산화탄소 흡수제 성분 중에 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르가 존재하는 경우에는 이산화탄소 흡수 시 함산소디아민, 시클로디아민, 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르 및 물간의 상호 작용으로 흡수용액에 미세 불균화 현상이 일어나게 되고, 따라서 카바메이트와 물간의 강한 수소 결합이 약해지는 현상이 일어나게 되며, 결과적으로 카바메이트의 안정성이 저하되어 흡수제의 재생이 용이해지게 된다.

[0047] 따라서 본 발명에 따른 흡수제를 사용하면 기존 흡수제에 비해 낮은 온도에서도 흡수제 재생이 가능해질 뿐만 아니라 흡수제 단위 부피당 이산화탄소 흡수능도 현저히 높게 유지할 수 있어 전체적인 흡수 공정의 에너지가 크게 절감될 수 있으며, 또한 높은 재생온도에서 파생되는 부식 및 흡수제 손실 문제 등도 크게 줄일 수 있는 효과가 있다.

[0048] 다른 한편으로, 본 발명은 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제를 사용하여 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 분리방법은

[0049] (i) 상기 화학식 1로 표시되는 함산소디아민, 상기 화학식 2로 표시되는 시클로디아민 및 상기 화학식 3으로 표시되는 폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및

[0050] (ii) 상기 이산화탄소 흡수제로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거시키는 단계를 포함한다.

[0051] 상기 기체 혼합물로는 화학공장, 발전소, 제철소, 시멘트공장 및 대형 보일러에서 배출되는 배기가스, 천연가스 등이 사용될 수 있다.

[0052] 상기 단계 (i)에서 이산화탄소를 흡수시킬 때 바람직한 흡수 온도는 10 ℃ 내지 60 ℃ 범위, 보다 바람직하기로는 30 ℃ 내지 50 ℃ 범위이고, 바람직한 흡수 압력은 상압 내지 30 기압 범위, 보다 바람직하기로는 상압 내지 10 기압 범위이다. 상기 흡수 온도가 60 ℃를 초과하면 이산화탄소 탈거가 동시에 진행되기 때문에 이산화탄소 흡수량이 줄어들게 되고, 흡수 온도를 10 ℃ 미만으로 할 경우 온도를 낮추기 위한 추가의 냉동설비를 필요로 하게 되어 경제성에 문제가 있다. 또한 배가스의 압력이 상압이기 때문에 흡수는 상압에서 이루어지는 편이 가장 경제적이고, 흡수 압력이 30 기압을 초과하면 흡수량은 크게 증가하나 압력을 높이기 위한 추가설비, 즉 컴

프레서가 필요하게 되어 경제성에 문제가 있다.

[0053] 상기 단계 (ii)에서 흡수된 이산화탄소를 탈거시킬 때 바람직한 온도는 70 ℃ 내지 140 ℃ 범위, 보다 바람직하기로는 80 ℃ 내지 120 ℃ 범위이고, 탈거 압력은 상압 내지 2기압 범위가 바람직하다. 상기 탈거 온도가 70 ℃ 미만일 경우에는 이산화탄소 탈거량이 크게 줄어들고, 140 ℃를 초과하면 흡수제가 증발되어 손실되는 양이 많게 될 뿐만 아니라 모노에탄올아민(MEA)을 흡수제로 사용하는 경우와 같게 되어 본 발명에 따른 미세 불균화 흡수제의 장점이 사라지게 된다. 또한 탈거는 2기압 이상의 고압에서는 진행하기가 어려운데, 이는 이러한 고압을 유지하기 위해서 물의 증기압을 크게 해야 하므로 높은 온도가 필요하게 되어 경제성에 문제가 있기 때문이다.

[0054] 본 발명의 명세서에서 사용되는 용어 중 “상압”은 “대기압”으로서 1 기압을 의미한다.

발명의 효과

[0055] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡수능이 크고 흡수속도가 빠를 뿐만 아니라, 종래의 흡수제에 비해 낮은 온도에서도 흡수제 재생 효율이 크기 때문에 소요되는 전체 에너지 소비를 크게 줄일 수 있고, 낮은 재생온도로 인해 회수된 이산화탄소가 수분 및 흡수제 증기로 오염되는 것을 방지할 수 있다. 또한 흡수와 탈거 반복 시에도 초기 흡수능을 거의 유지할 수 있어 우수한 이산화탄소 분리 매체로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 이산화탄소 흡수 및 탈거 실험 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0058] **이산화탄소 흡수 실험 장치 및 공정**

[0059] 도 1의 장치를 사용하여 이산화탄소 흡수 성능 실험을 수행하였다. 도 1의 장치는 온도계(T2)가 부착되어 있는 60 mL의 스테인레스 스틸 흡수반응기(R1), 고압(0 ~ 70 기압)용 압력 변환기(pressure transducer; P1), 온도계(T1)가 부착된 75 mL의 이산화탄소 저장용 실린더(S2) 및 교반기(1)로 이루어졌으며, 일정 온도에서 이산화탄소 흡수능을 측정하기 위하여 항온조 내에 설치되어 있다. 또한, 항온조 외부에는 이산화탄소 공급용기(S1)와 압력계(P2)를 설치하였다.

[0060] 도 1의 흡수반응기(R1)에 일정량의 흡수제와 자석막대를 함께 넣고, 반응기 전체 무게를 측정하였다. 그런 다음, 60 ℃에서 1시간 동안 교반하면서 진공 건조시킨 후 온도를 다시 40 ℃로 낮추어 반응기 및 항온조의 온도를 일정하게 유지하였다. 흡수반응기(R1)에 연결된 밸브(V4)를 잠근 후, 저장용 실린더(S2)에 일정 압력(10 ~ 50 기압)의 이산화탄소를 넣어 평형 압력과 온도를 기록한 다음, 흡수반응기(R1)의 교반을 멈추고 밸브(V4) 및 압력조절기를 이용하여 흡수반응기(R1)의 압력을 일정하게 유지한 후, 저장용 실린더(S2)의 평형상태에서의 압력과 온도를 기록하고 교반을 시작하여 1 시간 후에 최종 압력과 온도(평형 값)를 기록하고 흡수반응기(R1)의 무게 변화를 측정하였다.

[0061] 또한 탈거 실험의 경우에는 밸브(V4)를 잠그고 흡수반응기(R1)의 온도를 70 ~ 140 ℃로 올린 후, 밸브(V4), 밸브(V5) 및 밸브(V6)를 열고 20 mL/분의 질소를 흡수반응기(R1)에 공급하면서 이산화탄소를 탈거시켰다. 그런 다음, 온도를 상온으로 낮추고 탈거 전후의 무게 변화를 측정하였다.

[0062] **실시예 1-9:**

[0063] 하기 표 1에 기재된 함산소디아민/시클로디아민/폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르/물의 중량비가 30/5/15/50인

수용액 흡수제 30 g을 상술한 도 1의 흡수반응기(R1)에 충진하고, 항온조의 온도를 40 ℃로 유지하면서 이산화탄소 흡수실험을 수행하였다. 흡수반응기(R1)의 교반을 멈추고 밸브(V4) 및 압력조절기를 이용하여 흡수반응기(R1)의 압력을 1 기압으로 유지한 상태에서 저장용 실린더(S2)의 평형상태에서의 압력을 기록한 후, 다시 교반을 시작하여 1 시간 후에 최종 압력을 기록하고 그 차이로부터 아민 몰 당 이산화탄소 흡수량을 계산하였다.

[0064] 탈거 및 이산화탄소 재흡수 실험의 경우에는 밸브(V4)를 잠그고 흡수반응기(R1)의 온도를 100 ℃로 올린 후, 밸브(V4), 밸브(V5) 및 밸브(V6)를 열고 20 mL/분의 질소를 흡수반응기(R1)에 공급하면서 1 시간 동안 이산화탄소를 탈거시킨 후 40 ℃에서 이산화탄소를 재흡수시키는 실험을 진행하였다. 또한 측정의 정확성을 기하기 위하여 흡수 및 탈거실험 전후에 흡수 반응기(R1)의 무게 변화를 측정하고 그 결과를 재생 흡수능(Cyclic capacity, 탈거 후 이산화탄소 재흡수 시 아민 몰당 CO_2 흡수 몰수)으로서 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0065]

실시예	흡수제 성분			CO_2 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)	재생 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)
	함산소디아민	시클로 디아민	폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르		
1	BDMAE	PZ	디에틸렌 글리콜 디에틸에테르	1.23	1.18
2	BDEEA	1-MPZ	디에틸렌 글리콜 디메틸에테르	1.32	1.21
3	BDBEA	1-BPZ	디프로필렌 글리콜 디메틸에테르	1.28	1.22
4	BDMPA	2-MPZ	트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르	1.27	1.15
5	BDPPA	1,2-DMPZ	디에틸렌 글리콜 디부틸에테르	1.21	1.16
6	DPEEPA	1,5-DMPZ	트리프로필렌 글리콜 디프로필에테르	1.17	1.11
7	BDMAE	AEPZ	디에틸렌 글리콜 에틸메틸에테르	1.26	1.05
8	BDEEA	PZ	테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르	1.35	1.12
9	DEEEMA	2-MPZ	테트라프로필렌 글리콜 디에틸에테르	1.36	1.19

[0066] **실시예 10-13:**

[0067] 실시예 1과 동일한 조성의 흡수제를 사용하고, 이산화탄소 압력을 1 기압으로 고정한 상태에서 흡수온도를 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수 실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0068]

실시예	흡수온도 (℃)	CO_2 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)	재생 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)
10	10	1.35	1.24
11	30	1.31	1.22
12	50	1.11	1.00
13	60	0.88	0.81

[0069] **실시예 14-17:**

[0070] 실시예 1과 동일한 조성의 흡수제를 사용하고, 온도를 40 ℃로 고정한 상태에서 흡수압력을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수 실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0071]

실시예	흡수압력 (기압)	CO_2 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)	재생 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)
14	2	1.31	1.25
15	5	1.45	1.31
16	10	1.56	1.49
17	30	1.78	1.65

[0072] **실시예 18-21:**

[0073] 실시예 1의 흡수제 조성 중 함산소디아민/시클로디아민/폴리알킬렌 글리콜 디알킬에테르의 중량%를 60/10/30, 온도를 40 ℃, 압력을 1 기압으로 고정한 상태에서, 물의 양을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수 실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 물의 함량이 줄어들수록 아민 몰당 이산화탄소 흡수량이 작아지는 현상은 흡수용액의 점도가 커져 물질 전달이 제약을 받는데 기인하는 것으로 생각된다.

표 4

[0074]

실시예	물함량(중량%)	CO_2 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)	재생 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)
18	10	1.03	0.94
19	30	1.19	1.08
20	60	1.28	1.21
21	70	1.33	1.27

[0075] **실시예 22-30:**

[0076] 실시예 1에서 사용한 흡수제의 물의 함량을 50중량%, 흡수온도를 40 ℃, 흡수압력을 1 기압으로 고정한 상태에서 주흡수제인 함산소디아민(A), 속도증진제인 시클로디아민(B) 및 미세 불균화제인 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르(C)의 조성(중량%)을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0077]

실시예	흡수제 조성(wt%)			CO_2 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)	재생 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)
	A	B	C		
22	40	5	5	1.41	1.36
23	30	10	10	1.31	1.16
24	30	3	17	1.28	1.25
25	30	15	5	1.24	1.01
26	25	1	24	1,38	1.29
27	25	5	20	1.15	1.09
28	25	10	15	1.13	1.01
29	10	30	10	1.10	0.98
30	14	1	35	1.45	1.42

[0078] **실시예 31-39:**

[0079] 실시예 1에서 흡수제의 조성, 흡수온도(40 ℃)을 고정한 상태에서 탈거온도 및 압력 변화에 따른 재생 흡수능(Cyclic capacity)의 변화를 측정하여 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0080]

실시예	탈거온도 (℃)	탈거압력 (atm)	CO_2 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)	재생 흡수능 (몰 CO_2/몰 아민)
31	70	1	1.23	0.88
32	80	1	1.23	0.97
33	90	1	1.23	1.11
34	100	2	1.23	1.20
35	110	1	1.23	1.22
36	110	2	1.23	1.23
37	120	1	1.23	1.23
38	130	1	1.23	1.23
39	140	1	1.23	1.23

[0081] **비교예 1:**

[0082] 모노에탄올아민이 50중량% 포함되어 있는 수용액을 흡수제로 사용하여 1 기압, 40 ℃에서 이산화탄소를 흡수시키고 상압, 100 ℃에서 탈거시키는 실험을 실시예 1과 유사하게 진행하였다. 그 결과, 이산화탄소 흡수능은 모노에탄올아민 1 몰당 0.55 몰이었으나, 100 ℃ 탈거 후 이산화탄소를 재흡수시키는 경우 재생 흡수능(Cyclic capacity)은, 모노에탄올아민 1 몰당 이산화탄소가 0.19 몰만큼만 흡수되어 모노에탄올아민 수용액의 흡수능이 약 65.5% 감소함을 확인하였다.

부호의 설명

[0083]

R1 : 흡수반응기 S1 : CO_2 공급용기

S2 : CO_2 저장용 실린더 P1 : 고압용 압력 변환기

PR1, PR2 : 압력조절기 T1, T2 : 온도계

V1 ~ V6 : 밸브 1 : 교반기

도면

도면1

