(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0034587
(43) 공개일자 2017년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)
B01D 53/96 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/22 (2013.01)
B01D 53/1425 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0133061
(22) 출원일자 2015년09월21일
심사청구일자 2015년09월21일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김훈식
서울특별시 동대문구 천장산로11길 17, 204동 1102호 (이문동, 이문삼성래미안아파트)
이지우
경기도 남양주시 늘을3로 8, 601동 1101호 (호평동, 주공Humansia)
이현지
서울특별시 동대문구 이문로12길 3-10, 103동 1002호 (이문동, 래미안이문2차아파트)
(74) 대리인
유수미

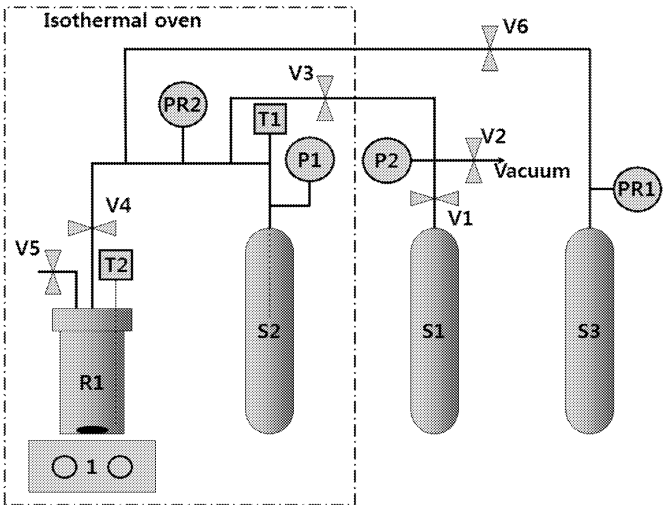
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡수제**

(57) 요 약

본 발명은 1차 아민과 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제를 제공한다. 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 재생성이 우수하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 53/1475 (2013.01)
B01D 53/96 (2013.01)
B01D 2252/2025 (2013.01)
B01D 2252/204 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014M1A8A1049262
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 Korea CCS 2020
연구과제명 아민화합물을 기반으로 한 저에너지 소비형 비수계 흡수제
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.06.01 ~ 2017.05.31

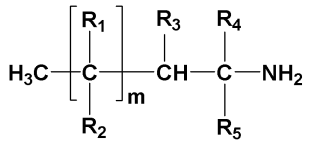
명 세 서

청구범위

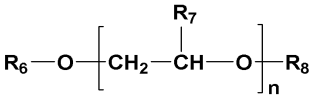
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 1차 아민과 하기 화학식 2로 표시되는 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식에서,

R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4의 알킬기이고,

R_3, R_4 및 R_5 중 적어도 하나는 C_1-C_4의 알킬기이며,

R_6 및 R_8은 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알킬기이고,

R_7는 수소 또는 메틸이며,

m은 1 내지 9의 정수이고,

n은 2 또는 3의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,

R_3, R_4 및 R_5 중 적어도 하나는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이며,

R_6 및 R_8은 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,

R_7는 수소 또는 메틸인 이산화탄소 흡수제.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 1차 아민이 1,1,3,3-테트라메틸부틸아민, 2-옥틸아민, 2-에틸헥실아민, 4-메틸-3-헵틸아민, 2-메틸-3-헵틸아민, 3-메틸-3-옥틸아민, 3-에틸-2-헵틸아민, 2-노닐아민, 3-노닐아민, 5-노닐아민, 3-메틸-3-노닐아민, 2-메틸-2-노닐아민, 3-운데실아민, 4-운데실아민, 2-도데실아민, 3-도데실아민, 및 2-에틸-1-도데실아민으로 구성된 군으로부터 선택되는 이산화탄소 흡수제.

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르가

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, 및 트리프로필렌 글리콜 디부틸에테르로 구성되는 군으로부터 선택되는 이산화탄소 흡수제.

청구항 5

제1항에 있어서, 1차 아민의 양은 흡수제 총량의 40 내지 70 중량%인 이산화탄소 흡수제.

청구항 6

제1항에 있어서, 디알킬렌 클리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 클리콜 디알킬에테르의 양은 흡수제 총량의 30 내지 60 중량%인 이산화탄소 흡수제.

청구항 7

제1항에 있어서, 흡수제 총량의 15 중량% 이내의 물을 추가로 포함하는 이산화탄소 흡수제.

청구항 8

(i) 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및

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

청구항 9

제8항에 있어서, 단계 (i)에서 흡수 온도는 20 ℃ 내지 60 ℃ 범위인 분리방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 단계 (i)에서 흡수 압력은 상압 내지 20 기압 범위인 분리방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 단계 (ii)에서 탈거 온도가 80 ℃ 내지 140 ℃ 범위인 분리방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 단계 (ii)에서 탈거 압력이 상압 내지 2기압 범위인 분리방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 1차 아민 및 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 재생성이 우수한 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소, 철강 및 시멘트 생산 공정에서 얻어지는 가스 혼합물, 화석연료를 사용하는 발전소에서 발생되는 연소 배가스 및 천연가스 등 이산화탄소가 포함된 가스 혼합물로부터 이산화탄소(CO_2)를 제거하는 데 있어 가장 효과적인 방법으로는 이산화탄소 농도가 높은 경우에는 유기용매를 사용하는 물리 흡수법, 이산화탄소 농도가 낮은 경우에는 아민계 수용액을 이용하는 화학 흡수법을 들 수 있다. 이중에서 이산화탄소 농도가 높은 기체 혼합물에 적합한 물리 흡수법의 경우에는 이미 수소 제조 및 천연가스 정제 등 다양한 상용화 공정에서 그 경제성 및 효능성이 입증되고 있다. 반면, 이산화탄소 농도가 낮은 연소가스 등으로부터 이산화탄소를 제거하는 경우에는

화학흡수제가 물리흡수제 보다 훨씬 효과적이지만, 높은 흡수제 재생 에너지 문제로 인해 화학흡수제의 상용화는 여전히 미진한 상태에 있다.

[0003] 화학흡수제로는 모노에탄올아민(monoethanolamine: MEA), 디에탄올아민(diethanolamine: DEA), 피퍼라진(piperazine) 등의 아민수용액이 가장 많이 연구되고 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 아민계 흡수제를 이용한 이산화탄소 포집 공정은 몇 가지 심각한 문제점을 지니고 있는데, 특히 이산화탄소와의 반응으로부터 생성된 카바메이트의 높은 열적화학적 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.

[0004] 이러한 아민계 수용액 흡수제의 단점을 보완하기 위해 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 형성하는 특징이 있기 때문에 MEA에 비해 재생에너지가 30% 낮은 장점을 가지고 있으나, 이산화탄소 흡수속도는 MEA의 50%에도 미치지 못하는 단점을 지니고 있다.

[0005] AMP의 흡수속도를 증가시키는 방안으로, 미쓰비시 중공업과 간사이 화력발전은 공동으로 AMP에 2급 고리아민인 피퍼라진을 첨가한 새로운 흡수제를 개발하였다(일본등록특허 제 3197173호). 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.

[0006] 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 WO 2004-089512 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.

[0007] 물을 용매로 하는 아민계 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 포집하는 경우, 소비되는 에너지의 약 70% 이상이 흡수제 재생에 사용되고 있으며, 이중 50% 이상은 물을 기화시키는데 필요한 에너지, 즉 물의 잠열에 기인한 에너지로 알려져 있다. 이는 흡수제 용매를 잠열 및 비열이 큰 물 대신 비점이 흡수제 재생온도보다 높고 비열이 작은 유기 용매로 대체하는 경우 포집공정에 소비되는 에너지가 현저히 저감될 수도 있음을 의미한다. 이런 개념에 입각하여 국제공개특허 WO2012-034921 A1 및 WO2012-093853 A1에서는 입체장애가 있는 AMP 또는 t-부틸아미노에탄올 (t-butylaminoethanol, TBAE)에 용해시킨 용액을 이산화탄소 흡수제로 사용할 수 있음을 기재하고 있다. 그러나 상기 특허에 개시된 흡수제들은 이산화탄소 흡수속도가 MEA에 비해 현저히 느리고 또 메탄올 등 저비점 알콜에서만 효능을 나타내기 때문에 흡수 및 재생과정에서 알코올의 손실이 크다는 큰 단점을 지니고 있다. 또한, 상기 흡수제는 고비점 알코올인 에틸렌글리콜(EG) 용매하에서도 메탄올과 같은 성능을 나타내긴 하나 이산화탄소 흡수 후 용액의 점도가 지나치게 상승하여 흡수제 순환이 제약을 받는 단점이 있다.

[0008] 또한, 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 비수계 흡수제로 이용하려는 시도가 이루어지고 있다. 그러나 이들 이온성 액체를 합성하기 위해서는 통상 2단계 이상의 복잡한 제조과정을 거쳐야 할 뿐만 아니라 제조원가가 지나치게 높을 뿐만 아니라 흡수 용액의 점도가 크고 낮은 압력에서의 이산화탄소 흡수능 및 흡수속도가 지나치게 낮아 대기압으로 배출되는 연소 후 배가스로부터 이산화탄소를 포집하기에는 적절하지 못하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (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

(특허문헌 0006) 국제공개특허 WO2012-034921 A1

(특허문헌 0007) 국제공개특허 WO2012-093853 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들은 수계 흡수제가 갖는 근원적인 문제점인 물의 잠열 문제를 해결하기 위하여 물을 포함하지 않는 다양한 형태의 비수계 흡수제를 연구한 결과, 대부분의 1차 및 2차 아민은 알코올을 제외한 유기 용매상에서 이산화탄소와 반응하여 침전을 형성하나, 아미노기 주위에 입체장애가 있고 친유성이 큰 1차 아민은 에테르기를 2개 이상 포함한 고비점 에테르 용매상에서 이산화탄소와 반응하여도 침전을 형성하지 않을 뿐만 아니라, 생성된 이온성 카바메이트 화합물은 100 ℃ 이하의 온도에서도 빠르게 분해하여 원래의 아민으로 재생된다는 사실을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

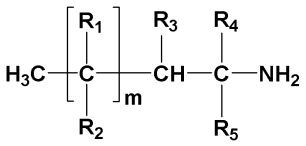
[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 재생성이 우수한 이산화탄소 흡수제를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 이산화탄소 흡수제를 사용하여 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

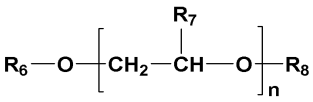
과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 1차 아민과 하기 화학식 2로 표시되는 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다.

[0014] [화학식 1]

[0015] 

[0016] [화학식 2]

[0017] 

[0018] 상기 화학식에서,

[0019] R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4의 알킬기, 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,

[0020] R_3, R_4 및 R_5 중 적어도 하나는 C_1-C_4의 알킬기, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이며,

[0021] R_6 및 R_8은 각각 독립적으로 C_1-C_4의 알킬기이고, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,

[0022] R_7는 수소 또는 메틸이며,

[0023] m은 1 내지 9의 정수이고,

[0024] n은 2 또는 3의 정수이다.

[0025] 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.

[0026] 상기 화학식 1로 표시되는 1차 아민은 예를 들어, 1,1,3,3-테트라메틸부틸아민, 2-옥틸아민, 2-에틸헥실아민, 4-메틸-3-헵틸아민, 2-메틸-3-헵틸아민, 3-메틸-3-옥틸아민, 3-에틸-2-헵틸아민, 2-노닐아민, 3-노닐아민, 5-노닐아민, 3-메틸-3-노닐아민, 2-메틸-2-노닐아민, 3-운데실아민, 4-운데실아민, 2-도데실아민, 3-도데실아민, 2-에틸-1-도데실아민 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 상기 화학식 2로 표시되는 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 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 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 상기 1차 아민의 양은 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 흡수제의 점도를 고려할 때 흡수제 총량의 30 내지 70 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%이다. 1차 아민의 양이 30 중량% 미만이면 이산화탄소 흡수속도 및 흡수능이 떨어지고, 70 중량%를 초과하면 흡수능 및 흡수속도의 증가는 미미한 반면 흡수액의 점도가 높아지기 때문에 흡수제 수송이 어려워져 에너지 소비가 늘어나는 문제가 있다.

[0029] 상기 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르의 양은 흡수제 총량의 30 내지 70 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%이다. 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르의 사용량이 30 중량% 미만이면 높은 아민 농도로 인해 흡수제의 점도 문제가 발생하고, 70 중량%를 초과하면 아민 농도가 낮아지기 때문에 이산화탄소 흡수량 및 흡수속도가 낮아지는 문제가 있다.

[0030] 본 발명에 따른 상기 1차 아민과 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제는 물이 없는 조건하에서도 우수한 이산화탄소 흡수 및 탈거능을 보여주나, 1차 아민 농도가 50% 이상인 경우에는 흡수제의 점도를 고려하여 소량의 물을 첨가한 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 사용할 수 있다.

[0031] 상기 흡수제 중 물의 양은 흡수제 총량의 15 중량% 이내에서 사용하는 것이 바람직하다. 물의 양이 연소 배가스에 포함된 물 최대 함량인 15 중량%를 초과하는 경우에는 물의 잠열 감소에 의한 재생에너지 저감이라는 비수계 흡수제의 장점이 크게 줄어드는 문제가 있다.

[0032]

[0033] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 1차 아민을 주 흡수제로, 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 용매로 사용함으로써 흡수제의 이산화탄소 흡수능, 흡수속도 및 재생성을 동시에 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0034] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제의 구성성분 중 상기 화학식 1의 구조를 갖는 1차 아민은 MEA와 같은 1차 아민에 비해 아미노기 주위에 어느 정도의 입체장애를 갖고 있긴 하나, 수용액 상에서는 이산화탄소와 반응 시 여타 1차 아민과 같이 열적 안정성이 큰 이온성 카바메이트(carbamate) 화합물을 형성하기 때문에 재생이 어려운 문제가 있다. 그러나 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르가 존재하는 경우에는 이온성 화합물의 양이온 및 음이온이 디알킬에테르의 산소원자들과 상호작용을 하게 되고, 결과적으로 카바메이트 화합물의 양이온-음이온간 상호작용이 약화되어 흡수제의 재생이 용이해지게 된다. 또한 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜은 이산화탄소 흡수 속도를 향상시키는 역할도 하는데, 이는 아미노기의 수소원자가 디알킬에테르의 산소원자와 상호작용을 하게 되어, 결과적으로 아미노기의 친핵도가 증가되기 때문이다.

[0035] 따라서 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제를 사용하는 경우에는 물의 잠열에 따른 에너지 소비를 고려할 필요가 없기 때문에 기존 수계 흡수제에 비해 전체 재생에너지를 크게 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 이산화탄소 흡수속도도 기존 비수계 흡수제인 이온성 액체 및 아민-알코올 혼합용액에 비해 훨씬 높은 장점을 지니고 있다. 또한 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 수계 흡수공정에서 흔히 관찰되는 부식 및 흡수제 손실 문제 등도 크게 줄일 수 있는 효과를 갖고 있다.

[0036] 다른 한편으로, 본 발명은 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제를 사용하여 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 분리방법은

[0037] (i) 상기 화학식 1로 표시되는 1차 아민과 상기 화학식 2로 표시되는 디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르를 포함하는 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 흡수시키는 단계; 및

[0038] (ii) 상기 이산화탄소 흡수제에 흡수된 이산화탄소를 탈거시키는 단계를 포함한다.

[0039] 상기 기체 혼합물로는 화학공장, 발전소, 제철소, 시멘트공장 및 대형 보일러에서 배출되는 배기가스와 천연가스 등이 사용될 수 있다.

[0040] 상기 단계 (i)에서 이산화탄소를 흡수시킬 때 바람직한 흡수 온도는 20 ℃ 내지 60 ℃ 범위, 보다 바람직하기로는 30 ℃ 내지 50 ℃ 범위이고, 바람직한 흡수 압력은 상압 내지 20 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 20 ℃ 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 20 기압을 초과하면 흡수량은 크게 증가하나 압력을 높이기 위한 추가설비, 즉 컴프레서가 필요하게 되어 경제성에 문제가 있다.

[0041] 상기 단계 (ii)에서 흡수된 이산화탄소를 탈거시킬 때 바람직한 온도는 80 ℃ 내지 140 ℃ 범위, 보다 바람직하기로는 90 ℃ 내지 120 ℃ 범위이고, 탈거 압력은 상압 내지 2기압 범위가 바람직하다. 상기 탈거 온도가 80 ℃ 미만일 경우에는 이산화탄소 탈거량이 크게 줄어들고, 140 ℃를 초과하면 흡수제가 증발되어 손실되는 양이 많아지게 된다. 또한 탈거는 2기압 이상의 고압에서는 진행하기가 어려운데, 이는 이러한 고압을 유지하기 위해서는 이산화탄소 분압이 높아야 하므로 높은 온도가 필요하게 되어 경제성에 문제가 있기 때문이다.

[0042] 본 발명의 명세서에서 사용되는 용어 중 “상압”은 “대기압”으로서 1 기압을 의미한다.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡수능이 크고 흡수속도가 빠를 뿐만 아니라, 물이 없거나 물의 농도가 아주 낮기 때문에 종래의 수계 흡수제에 비해 소요되는 전체 에너지 소비를 크게 줄일 수 있고, 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

[0044] 도 1은 이산화탄소 흡수 및 탈거 실험 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 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.

[0046] **이산화탄소 흡수 실험 장치 및 공정**

[0047] 도 1의 장치를 사용하여 이산화탄소 흡수 성능 실험을 수행하였다. 도 1의 장치는 온도계(T2)가 부착되어 있는 60 mL의 고압용 초자 반응기 (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)과 압력계(P2)를 설치하였다.

[0048] 도 1의 흡수반응기(R1)에 일정량의 흡수제와 자석막대를 함께 넣고, 반응기 전체 무게를 측정한 후 항온 오븐으로 옮겨 반응기 내부의 온도를 40 ℃로 유지하였다. 그런 다음, 흡수반응기(R1)에 연결된 밸브(V4)를 잠근 후, 저장용 실린더(S2)에 50 기압의 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 1분 단위로 S2의 압력과 온도를 기록하고 30 분 후 흡수반응기(R1)의 무게 변화를 측정하였다.

[0049] 또한 탈거 실험의 경우에는 밸브(V4)를 잠그고 흡수반응기(R1)의 온도를 80 ~ 140 ℃로 올린 후, 밸브(V4), 밸브(V5) 및 밸브(V6)를 열고 20 mL/분의 질소를 흡수반응기(R1)에 공급하면서 30 분간 이산화탄소를 탈거시켰다. 그런 다음, 온도를 상온으로 낮추고 탈거 전후의 무게 변화를 측정하였다.

[0050] **실시예 1-9:**

[0051] 하기 표 1에 기재된 1차 아민/디알킬렌 글리콜 디알킬에테르 또는 트리알킬렌 글리콜 디알킬에테르의 중량비가 55/45인 비수계 흡수제 30 g을 상술한 도 1의 흡수반응기(R1)에 충진하고, 반응기의 온도를 40 ℃로 고정한 후에 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 분 단위로 30 분 까지 저장용 실린더(S2)의 압력 변화를 기록하고 그 결과로부터 이산화탄소 흡수량을 계산하였다. 또한 실험의 정확성을 기하기 위하여 흡수 전 후의 반응기 무게를 측정하여 이산화탄소 흡수량을 구하였다.

[0052] 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 30 분 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 이산화탄소 흡수능(g CO_2/Kg 흡수제), 탈거 후 이산화탄소 재흡수 시 이산화탄소 재흡수능(g CO_2/Kg 흡수제) 및 재생율(탈거후 재흡수능/초기흡수능)으로서 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0053]

실시예	흡수제 성분		CO_2 흡수능 (g CO_2/Kg 흡수제)	CO_2 재흡수능 (g CO_2/Kg 흡수제)	재생율(%)
	1차 아민	디알킬에테르			

1	2-옥틸아민	디에틸렌 글리콜 디에틸에테르	110	107	97
2	4-메틸-3-헵틸아민	디프로필렌 글리콜 디메틸에테르	107	100	93
3	1,1,3,3-테트라메틸부틸아민	디에틸렌 글리콜 디부틸에테르	103	95	98
4	2-에틸헥실아민	디에틸렌 글리콜 디에틸에테르	112	110	98
5	3-메틸-3-옥틸아민	트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르	109	106	97
6	2-노닐아민	트리프로필렌 글리콜 디프로필에테르	104	96	92
7	3-노닐아민	디에틸렌 글리콜 에틸메틸에테르	107	102	95
8	3-운데실아민	디에틸렌 글리콜 디프로필에테르	102	97	95
9	2-에틸-1-도데실아민	트리프로필렌 글리콜 디에틸에테르	105	104	98

[0054] **실시예 10-13:**

[0055] 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

[0056]

실시예	흡수온도 (℃)	CO_2 흡수능 ($g\ CO_2/Kg$ 흡수제)	CO_2 재흡수능 ($g\ CO_2/Kg$ 흡수제)	재생율(%)
10	20	117	112	96
11	30	114	109	96
12	50	105	105	100
13	60	96	96	100

[0057] **실시예 14-17:**

[0058] 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

[0059]

실시예	흡수압력 (기압)	CO_2 흡수능 ($g\ CO_2/Kg$ 흡수제)	CO_2 재흡수능 ($g\ CO_2/Kg$ 흡수제)	재생율(%)
14	2	115	113	98
15	5	121	119	98
16	10	130	129	99
17	20	133	132	99

[0060] **실시예 18-24:**

[0061] 실시예 1에서 온도를 40 ℃, 압력을 1 기압으로 고정한 상태에서 1차아민/디에틸렌글리콜 디에틸에테르의 중량%를 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수 실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0062]

실시예	1차아민/디에테르 조성(중량%)	CO_2 흡수능 (g CO_2/Kg 흡수제)	CO_2 재흡수능 (g CO_2/Kg 흡수제)	재생율(%)
18	20/80	41	41	100
19	30/70	62	62	100
20	40/60	84	83	99
21	50/50	102	100	98
22	60/40	121	115	95
23	65/35	126	120	95
24	70/30	131	124	95

[0063] **실시예 25-27:**

[0064] 실시예 23에서 2-옥틸아민의 중량을 65%로 고정하고, 글리콜 디에틸에테르가 존재하는 조건하에서 물과 글리콜 디에틸에테르의 중량비를 변화시키면서 이산화탄소 흡수 실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0065]

실시예	물/에테르 조성(중량%)	CO_2 흡수능 (g CO_2/Kg 흡수제)	CO_2 재흡수능 (g CO_2/Kg 흡수제)	재생율(%)
25	5/30	128	128	100
26	10/25	130	129	100
27	15/20	132	132	100

[0066] **실시예 28-36:**

[0067] 실시예 1에서 흡수제의 조성, 흡수온도(40 ℃)를 고정한 상태에서 탈거온도 및 압력 변화에 따른 재생율의 변화를 측정하여 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0068]

실시예	탈거온도 (℃)	탈거압력 (atm)	CO_2 흡수능 (g CO_2/Kg 흡수제)	CO_2 재흡수능 (g CO_2/Kg 흡수제)	재생율(%)
28	80	1	110	75	68
29	90	1	110	97	88
30	100	2	110	108	98
31	110	2	110	110	100
32	120	1	110	110	100
33	130	2	110	110	100
34	140	1	110	110	100
35	110	1	110	110	100
36	120	2	110	110	100

[0069] **비교예 1:**

[0070] 모노에탄올아민이 30중량% 포함되어 있는 수용액을 흡수제로 사용하여 1 기압, 40 ℃에서 이산화탄소를 흡수시키고 상압, 100 ℃에서 탈거시키는 실험을 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 그 결과, 이산화탄소 흡수능은 흡수제 1 Kg 당 125 g이었으나, 100 ℃ 탈거 후 이산화탄소를 재흡수시키는 경우 이산화탄소 흡수능은 43 g으로 재생율이 34.4%에 불과함을 확인하였다.

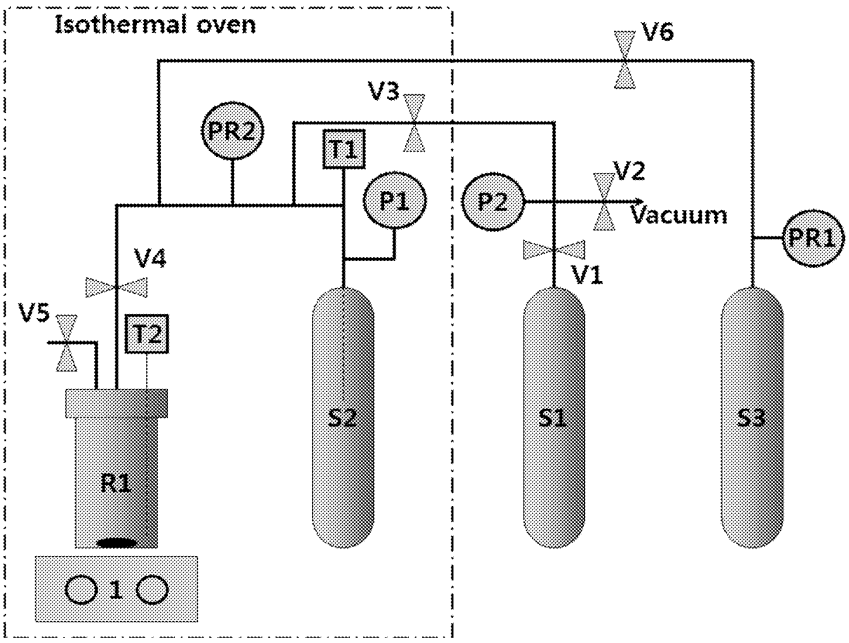
부호의 설명

[0071] 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