



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월07일

(11) 등록번호 10-2576170

(24) 등록일자 2023년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 5/24 (2006.01) B01D 53/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01F 5/24 (2013.01)
B01D 53/1475 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0119571

(22) 출원일자 2021년09월08일

심사청구일자 2021년09월08일

(65) 공개번호 10-2023-0036724

(43) 공개일자 2023년03월15일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020200118601 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박진원

서울특별시 용산구 이촌로84길 17, 중앙하이츠 A201

유윤성

경기도 남양주시 진접읍 금강로 1530-14, 진접하우스토리 103동 801호

강동우

경기도 고양시 덕양구 성신로 77, 1815동 1001호 (행신동, 햇빛마을 18단지아파트)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 6 항

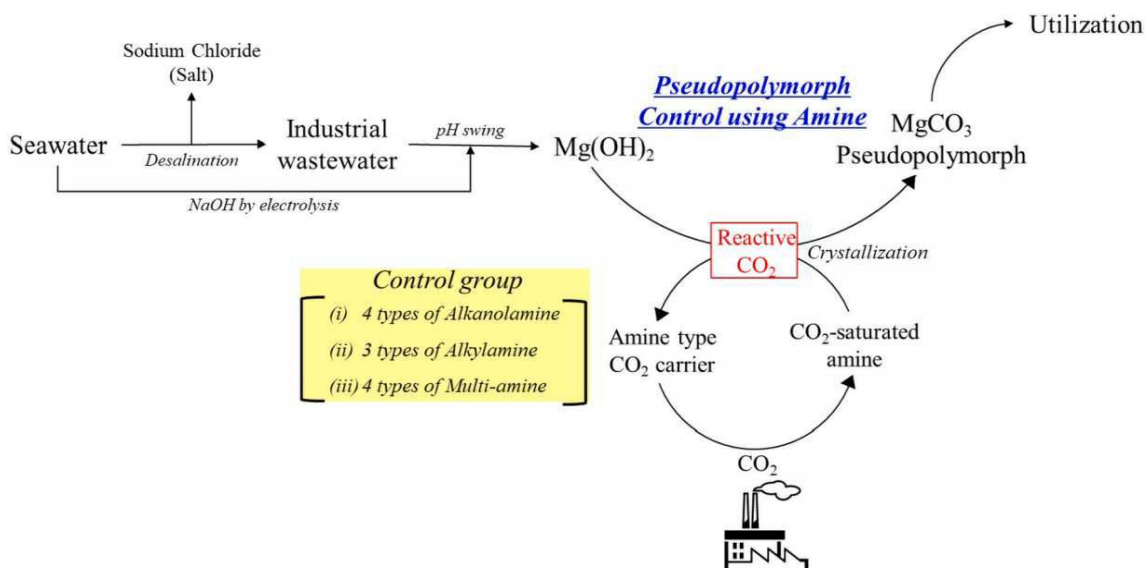
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 아민계 흡수제를 이용한 탄산마그네슘의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄산마그네슘을 제조하는 방법으로, 이산화탄소를 아민계 흡수제 용액과 접촉시켜 이산화탄소-포화 아민 용액을 형성하는 이산화탄소 포집 단계; 및 상기 이산화탄소-포화 아민 용액과 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 제조되는 탄산마그네슘의 성상은 상기 아민계 흡수제의 종류 및 이산화탄소-포화 아민 용액과 수산화마그네슘의 반응 시간에 따라 결정되는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 해수담수화 폐수 및 이산화탄소를 활용하여 탄산마그네슘을 제조하면서 동시에 탄산마그네슘의 성상을 제어할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/1493 (2013.01)

B01D 2252/204 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR101939883 B1

KR1020110061546 A

KR1020150088845 A

KR1020200113676 A

KR101447818 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2020111510

과제번호 2020111510

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국남동발전(주)

연구사업명 용역

연구과제명 [산통부 산하/남동발전(주)] 해수를 활용한 발전소 배출 CO2 포집·전환·재이용 기술(CCU) 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.08.26 ~ 2023.02.23

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

이산화탄소를 아민계 흡수제 용액과 접촉시켜 이산화탄소-포화 아민 용액을 형성하는 이산화탄소 포집 단계; 및 상기 이산화탄소-포화 아민 용액과 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 제조되는 탄산마그네슘의 성상은 상기 아민계 흡수제의 종류 및 이산화탄소-포화 아민 용액과 수산화마그네슘의 반응 시간에 따라 결정되며,

상기 아민계 흡수제는 알킬아민 및 다가 아민 중 하나로 조절되고,

상기 이산화탄소-포화 아민 용액과 수산화마그네슘의 반응 시간은 8 내지 13분; 및 25 내지 35분 중 하나로 조절되며,

상기 아민계 흡수제가 알킬아민 중 에틸아민 또는 디에틸아민인 경우, 반응 시간이 8 내지 13분이면 무정형 탄산마그네슘(AMC)이고 반응 시간이 25 내지 35분이면 아르티나이트 또는 네스퀘호나이트인 탄산마그네슘의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알킬아민은 에틸아민, 디에틸아민, 및 트리에틸아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이며,

상기 다가 아민은 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 및 테트라에틸렌펜타아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 탄산마그네슘의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 수산화마그네슘은 해수담수화 폐수로부터 pH 스윙법에 의해 분리된 것인 탄산마그네슘의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 아민계 흡수제가 다가 아민인 경우, 상기 탄산마그네슘은 무정형 탄산마그네슘(AMC)인 탄산마그네슘의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 아민계 흡수제가 알킬아민 중 트리에틸아민인 경우 상기 탄산마그네슘은 네스퀘호나이트

인 탄산마그네슘의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 따른 탄산마그네슘의 제조방법으로 탄산마그네슘의 성상을 제어하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아민계 흡수제를 이용한 탄산마그네슘의 제조방법 및 탄산마그네슘의 성상 제어 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이산화탄소 포집 및 활용(CCU)은 이산화탄소 포집 및 저장(CCS)과 같은 다른 CO₂ 완화 방법과 비교하여 그 다양성으로 인해 유망한 CO₂ 처리 기술로 제안되고 있다. CCU에서 이산화탄소는 습식 흡수 및 흡착과 같은 다양한 방법으로 포집되어 유기 및 무기 화합물로 변환되기 때문에 CCU는 유기 및 무기 CCU로 분류된다.

[0004] 유기 CCU에서, CO₂의 안정성은 고온 및 압력이 일반적으로 요구되기 때문에 메탄올 및 일산화탄소와 같은 유용한 유기 화합물로의 전환을 위해 높은 에너지 소비를 필요로 하며, 유기 CCU는 상용화를 위해 매우 효율적인 촉매가 필요하다.

[0005] 유기 CCU와 비교하여 무기 CCU는 다량의 CO₂를 처리할 수 있으며 금속 탄산염 형성에 촉매가 필요하지 않기 때문에 에너지가 거의 필요하지 않다.

[0006] 이러한 무기 CCU 연구에서 무기 CCU의 주요 생성물로서 탄산마그네슘은 의약, 연마제, 접착제 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

[0007] 제조된 생성물은 고순도 및 균일한 결정 구조면서, 적절한 성상으로 제어가 가능해야 할 필요가 있다. 즉, 다형체 종류 및 결정 구조에 따라 용해도, 전자적, 화학적, 물리적 성질이 다를 수 있기 때문이다. 또한, 금속 탄산염 중 탄산마그네슘을 무수 형태로 얻는 것은 탄산칼슘에 비해 어려운데, 이는 마그네슘 이온이 친수성 및 수화성을 가지기 때문에 물 분자와 쉽게 결합하고, 칼슘이온의 이온 반경이 마그네슘 이온 보다 탄산염 이온과 더 가까워 탄산칼슘이 탄산마그네슘보다 안정하기 때문이다. 이에, 탄산마그네슘의 다형체 및 유사다형체의 제어가 다소 어려워, 많은 연구자들이 연구하고 있다.

[0008] 한편, 바닷물 속의 염분을 제거하여 물로 만드는 과정인 해수담수화 공정이 개발되었으며, 이 때 불가피하게 폐수가 발생하게 된다. 따라서, 본 발명자들은 상기 폐수를 활용하면서, 탄산마그네슘의 성상을 제어하는 방법을 발명하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 이산화탄소를 포집하는 과정에서 제조된 탄산마그네슘의 성상을 용이하게 제어하는 방법을 제공하기 위한 것이다. 또한, 산업 폐수와 이산화탄소를 활용하여 환경 친화적이면서, 최소한의 비용 및 단순한 공정으로 산업적인 용도에 따라 원하는 성상의 탄산 마그네슘을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 이산화탄소를 저감하기 위하여 CCU 기술을 이용하여 해수담수화 폐수로 아민의 종류 및 반응시간에 따라 탄산마그네슘의 성상을 제어하는 기술을 연구하여 본 발명을 완성하였다.

[0013] 상기 마그네슘 이온은 해수담수화 폐수로부터 pH 스윙법을 사용하여 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$) 형태로 분리될 수 있다.

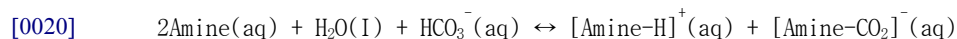
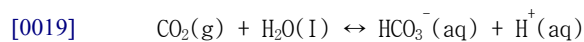
[0014] 여기서 이산화탄소 전달에 아민(amine) 흡수제가 활용되고, 상기 분리된 수산화마그네슘과 아민계 흡수제 내 이산화탄소의 반응을 통하여 성상, 결정구조 등을 제어하여 탄산마그네슘을 제조할 수 있고, 이의 성상에 따라 제지, 도료/코팅, 접착제, 의약, 연마제, 화장품 등의 분야에서 적절하게 사용할 수 있다.

[0015] 이에, 본 발명은 탄산마그네슘의 제조방법에 관한 것으로,

[0016] 이산화탄소를 아민계 흡수제 용액과 접촉시켜 이산화탄소-포화 아민 용액을 형성하는 이산화탄소 포집 단계; 및 상기 이산화탄소-포화 아민 용액과 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 반응시켜 탄산마그네슘을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 제조되는 탄산마그네슘의 성상은 상기 아민계 흡수제의 종류 및 이산화탄소-포화 아민 용액과 수산화마그네슘의 반응 시간에 따라 결정되는 것을 특징으로 한다.

[0017] 아민(amine)을 이용한 이산화탄소의 흡수는 이산화탄소 포집 기술에서 널리 사용되는 방법이다. 아민용액 내에 이산화탄소가 흡수되는 일반적인 메커니즘은 하기와 같다.

[0018] [화학식 1]



[0021] 본 발명에서 사용된 수산화마그네슘은 해수 담수화 폐수(탈염 해수담수화 폐수 또는 산업 폐수)로부터 pH 스윙법에 의하여 분리된 것이다.

[0022] 구체적으로, pH 스윙법은 상기 폐수에 적정 농도의 수산화나트륨을 처리하고 pH 를 조절하여 수산화마그네슘을 얻는 것일 수 있다. 구체적으로, 약 15 내지 72℃의 온도에서 수산화나트륨을 첨가하고 1회의 사이클의 pH 변화를 수행하여 본 발명에 따른 수산화마그네슘을 수득하는 것을 포함할 수 있다.

[0023] 상기 수산화마그네슘의 분리를 위하여 사용되는 수산화나트륨의 농도는 해수담수화 폐수 500mL를 기준으로 예컨대, 1 내지 7M, 바람직하게는 2 내지 6M, 더욱 바람직하게는 3 내지 5M로 처리될 수 있으며, 예컨대 수산화나트륨 용액이 첨가된 용액의 pH 가 7 내지 11일 때 수산화마그네슘이 침전될 수 있다.

[0024] 상기 화학식 1의 메커니즘을 통해 이산화탄소가 포집되어 이산화탄소-포화 아민 용액이 형성되면, 이산화탄소-포화 아민 용액에 수산화마그네슘을 첨가하여 탄산마그네슘을 침전시키는 이산화탄소 고정 단계를 거쳐 탄산마그네슘을 획득할 수 있다. 여기서 제조된 탄산마그네슘의 성상은 아민계 흡수제 및 반응시간에 따라 달라질 수 있고, 탄산마그네슘의 성상의 변형 과정은 하기와 같이 진행될 수 있다:

[0025] [화학식 2]

[0026] 무정형 탄산마그네슘(AMC)→아르티나이트($MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$)→네스케호나이트($MgCO_3 \cdot 3H_2O$)→하이드로마그네사이트($4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$)→마그네사이트($MgCO_3$)

- [0027] 상기 아민계 흡수제는 알칸올아민, 알킬아민 및 다가 아민 중 1종 이상일 수 있다.
- [0028] 본 발명에서, 알칸올아민은 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP), 디에탄올아민(DEA), 및 N-메틸디에탄올아민(MDEA)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 알킬아민은 에틸아민, 디에틸아민, 및 트리에틸아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 다가 아민은 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 및 테트라에틸렌펜타아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0029] 본 발명에서, 반응시간에 따라 탄산마그네슘의 성상이 달라질 수 있다. 상기 반응시간은 이산화탄소-포화 아민 용액과 수산화마그네슘의 반응 시간으로, 5 내지 50분에서 조절될 수 있다.
- [0030] 구체적으로, 반응시간은 5 내지 15분 또는 8 내지 13분일 수 있고, 또는 20분 내지 50분, 또는 25 내지 35분일 수 있다. 보다 구체적으로 반응시간은 10분 또는 30분일 수 있고, 상기 반응시간에 따라 아민계 흡수제의 종류가 동일하더라도 탄산마그네슘의 성상이 달라질 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시 양태에서, 상기 아민계 흡수제가 다가 아민인 경우, 상기 탄산마그네슘은 무정형 탄산마그네슘(AMC)일 수 있다. AMC 를 제조시, 아민계 흡수제 중 테트라에틸렌펜타아민이 순도 측면에서 가장 바람직할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시 양태에서, 상기 아민계 흡수제가 트리에틸아민인 경우 상기 탄산마그네슘은 네스케호나이트일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시 양태에서, 상기 아민계 흡수제가 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 또는 N-메틸디에탄올아민인 경우, 탄산마그네슘이 AMC 또는 아르티나이트일 수 있다. 여기서, 반응시간이 5 내지 15분, 보다 구체적으로 8 내지 13분인 경우, 탄산마그네슘이 AMC이고, 반응시간이 20분 내지 50분, 보다 구체적으로 25 내지 35분인 경우, 탄산마그네슘이 아르티나이트일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시 양태에서, 상기 아민계 흡수제가 에틸아민 또는 디에틸아민인 경우, AMC, 아르티나이트 또는 네스케호나이트일 수 있다.
- [0035] 여기서, 반응시간이 5 내지 15분, 보다 구체적으로 8 내지 13분인 경우, 탄산마그네슘이 AMC이고, 반응시간이 20분 내지 50분, 보다 구체적으로 25 내지 35분인 경우, 탄산마그네슘이 아르티나이트 또는 네스케호나이트일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시 양태에서, 상기 아민계 흡수제가 디에탄올아민인 경우, 탄산마그네슘은 아르티나이트일 수 있다.
- [0037] 이산화탄소 포집 단계에서 아민계 흡수제의 농도는 1.5 내지 3.5M, 바람직하게는 1.8 내지 3.2M, 더욱 바람직하게는 2 내지 3M일 수 있다.
- [0038] 탄산마그네슘을 제조하는 단계에서 이산화탄소-포화 아민 용액과 수산화마그네슘의 반응 온도는 20 내지 40℃ 일 수 있고, 구체적으로 25 내지 35℃ 일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 이산화탄소 포집 단계 및 탄산마그네슘 제조 단계 모두 100 내지 500rpm, 구체적으로 200 내지 400rpm 에서 교반되면서 진행할 수 있다.
- [0040] 수산화마그네슘 용액 내 수산화마그네슘의 몰수는 0.1 내지 1mol, 구체적으로 0.2 내지 0.6mol 일 수 있다.
- [0041] 본 발명은 또한, 상기 탄산마그네슘의 제조방법으로 탄산마그네슘의 성상을 제어하는 방법을 제공한다. 상기 탄산마그네슘의 성상은 상술한 바와 같이, 반응시간 및 아민계 흡수제의 종류에 따라 제어될 수 있다.

발명의 효과

- [0045] 본 발명의 방법은 이산화탄소를 포집함과 동시에 탄산마그네슘을 제공할 수 있고, 이러한 탄산마그네슘의 유사 다형을 상이하게 제어할 수 있다. 또한, CCU 공정의 상용화에 기여할 수 있으며, 본 발명은 해수 담수화 폐수와 같은 불량 염수를 후처리함과 동시에 다량의 이산화탄소를 저감시킬 수 있어 친환경적이다.

도면의 간단한 설명

- [0047] 도 1은 본 발명의 전체 공정의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수 실험 장치의 개략도이다.

도 3은 반응시간 10분일 때 알칸올아민((a): 3-아미노-1-프로판올, (b) AMP, (c) DEA 및 (d) MDEA) 을 이용한 샘플의 XRD 그래프를 나타낸다.

도 4는 반응시간 10분일 때 AMP 및 MDEA를 이용한 샘플의 FT-IR 그래프를 나타낸다.

도 5는 반응시간 30분일 때 알칸올아민((a): 3-아미노-1-프로판올, (b) AMP, (c) DEA 및 (d) MDEA) 을 이용한 샘플의 XRD 그래프를 나타낸다.

도 6 은 반응시간 10분일 때 알칸올아민((a): 3-아미노-1-프로판올, (b) AMP, (c) DEA 및 (d) MDEA) 을 이용한 샘플의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 7 은 반응시간 30분일 때 알칸올아민((a): 3-아미노-1-프로판올, (b) AMP, (c) DEA 및 (d) MDEA) 을 이용한 샘플의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 8은 반응시간 10분일 때 알킬아민((a): 에틸아민, (b) 디에틸아민, (c) 트리에틸아민) 을 이용한 샘플의 XRD 그래프를 나타낸다.

도 9는 반응시간 30분일 때 알킬아민((a): 에틸아민, (b) 디에틸아민, (c) 트리에틸아민) 을 이용한 샘플의 XRD 그래프를 나타낸다.

도 10은 반응시간 10분일 때 에틸아민과 디에틸아민의 FT-IR 그래프를 나타낸 것이다.

도 11은 반응시간 10분일 때 알킬아민((a): 에틸아민, (b) 디에틸아민, (c) 트리에틸아민) 을 이용한 샘플의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 12는 반응시간 30분일 때 알킬아민((a): 에틸아민, (b) 디에틸아민, (c) 트리에틸아민) 을 이용한 샘플의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 13은 반응시간 10분일 때 다가 아민((a): 에틸렌디아민, (b) 디에틸렌트리아민, (c) 트리에틸렌테트라아민 및 (d) 테트라에틸렌펜타아민) 을 이용한 샘플의 XRD 그래프를 나타낸다.

도 14는 반응시간 30분일 때 다가 아민((a): 에틸렌디아민, (b) 디에틸렌트리아민, (c) 트리에틸렌테트라아민 및 (d) 테트라에틸렌펜타아민) 을 이용한 샘플의 XRD 그래프를 나타낸다.

도 15는 반응시간 10분일 때 다가 아민을 이용한 샘플의 FT-IR 그래프를 나타낸다.

도 16은 반응시간 30분일 때 다가 아민을 이용한 샘플의 FT-IR 그래프를 나타낸다.

도 17은 반응시간 10분일 때 다가 아민((a): 에틸렌디아민, (b) 디에틸렌트리아민, (c) 트리에틸렌테트라아민 및 (d) 테트라에틸렌펜타아민) 을 이용한 샘플의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 18은 반응시간 30분일 때 다가 아민((a): 에틸렌디아민, (b) 디에틸렌트리아민, (c) 트리에틸렌테트라아민 및 (d) 테트라에틸렌펜타아민) 을 이용한 샘플의 SEM 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예 및 실험예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0049] [실시예]

[0050] 재료 및 방법

[0051] -재료

[0052] 모든 시약 및 재료는 Sigma-Aldrich 사에서 구매하였다. 수산화나트륨 (purity \geq 97.0 wt%, CAS No. 1310-73-2), 3-아미노-1-프로판올 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 156-87-6), 디에탄올아민(DEA, purity \geq 98.5 wt%, CAS No. 111-42-2), N-메틸디에탄올아민(MDEA, purity \geq 99 wt%, CAS No. 105-59-9), 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 (AMP, purity \geq 99 wt%, CAS No. 124-68-5), 에틸아민 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 75-04-7), 디에틸아민 (purity \geq 99.5 wt%, CAS No. 109-89-7), 트리에틸아민 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 121-44-8), 에틸렌디아민 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 107-15-3), 디에틸렌트리아민 (purity \geq 99 wt%, CAS No. 111-40-0), 트리에틸렌

테트라아민 (purity \geq 97 wt%, CAS No. 112-24-3), 테트라에틸렌펜타아민(purity \geq 99 wt%, CAS No. 112-57-2) 이 구매 및 활용되었다. 흡수 용액을 제조시, 순도를 고려하였다. 하기 표 1에 본 발명에서 활용된 아민의 화학구조식을 나타내었다.

표 1

분류	작용기	화학명	화학 구조
알칸올아민	-NH ₂	3-아미노-1-프로판올	
	-NHR	2-아미노-2-메틸-1-프로판올 (AMP)	
	-NR ₂	디에탄올 아민 (DEA)	
	-OH	N-메틸디에탄올아민 (MDEA)	
알킬아민	-CH ₃	에틸아민	
		디에틸아민	
		트리에틸아민	
다가 아민	-n(NH ₂) -n(NHR) -n(NR ₂)	에틸렌디아민	
		디에틸렌트리아민	
		트리에틸렌테트라아민	
		테트라에틸렌펜타아민	

-방법

해수담수화 폐수로부터 Mg^{2+} 를 분리하기 위하여 pH 스윙법을 활용하였다. pH 스윙법 내 pH 증가를 도모하기 위하여 4 M 수산화나트륨 수용액을 활용하였으며, 이를 통해 해수담수화 폐수 내 Mg^{2+} 를 수산화마그네슘의 형태로 분리하였다.

석탄 공장으로부터 배가스 내 이산화탄소의 일반적인 농도는 10 내지 20 vol% 의 범위이고, 본 실험에서는 질량 유량 컨트롤러(MFC; SH151019-328 및 SH1511170358, KOFLO) 및 질량 유량 관리기(MFM)를 사용하여 이산화탄소 농도를 15vol%로 설정하였다. 배가스의 균일한 농도를 반응기에 공급하기 위해, MFC와 반응기 사이에 가스 혼합기를 설치하였으며, 반응기 내 반응 온도는 물 욕조 (water bath) 및 이중 자켓 반응기를 사용하여 일정하게 유지하고 조절할 수 있었다. 반응기 내부를 자성 교반기 및 스테링바에 의해 300 rpm으로 균일하게 교반하였다. 증발 및 발열 반응으로 반응기 내 아민의 농도가 변화되는 것을 방지하기 위하여, 반응기 캡 상부는 응축기와 냉각기로 구성되어 온도를 -15℃로 유지하였으며, 아민 흡수제는 400mL 수용액의 2.5M 농도로 제조되었다. N₂ 가스를 반응기 내에 주입하여 배가스의 불순물을 제거하였으며, 아민계 흡수제는 가스 분석기의 배출 가스에서 15.00vol% CO₂ 가 될 때 이산화탄소로 포화되었으며, 이산화탄소 포집 공정을 종료하였다.

이 후, 이러한 이산화탄소 포화 아민 용액을 수산화마그네슘과 반응시켜 탄산마그네슘을 형성하는 공정을 진행하였다. 수산화마그네슘의 몰수는 수산화마그네슘의 수성 슬러리 400mL 내에서 0.4mol 이며, 이산화탄소 포화

아민 용액과 수산화마그네슘 수용액을 혼합하고 반응 시간 10분 또는 30분으로 300rpm으로 상온에서 교반 및 반응시켰다. 즉, 본 발명에서 아민 흡수제의 종류 및 반응시간이 탄산마그네슘의 성상에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다.

[0058] 이 후, 반응 생성물을 포함하는 용액을 여과지 및 진공 펌프를 이용하여 여과하였고, 건조 오븐을 이용하여 80도에서 24시간동안 건조시켰다. 탄산마그네슘의 성상을 분석하기 위하여 XRD, SEM, FT-IR 분석을 진행하였으며, 주성분의 순도를 확인하기 위해 TG/DTG 분석을 진행하였다.

[0059] 실험예 1. 아민의 종류에 따른 이산화탄소 로딩값 (loading) 비교

[0060] 하기 표 2는 각 아민의 CO₂ 로딩값을 의미한다. AMP 사용할 때 불안정한 카바메이트가 형성되기 때문에 입체 장애가 상대적으로 적은 3-아미노-1-프로판올에 비해 더 큰 입체 장애는 높은 CO₂ 로딩 값을 초래하는 것을 확인할 수 있다. 같은 방식으로 MDEA 는 DEA 보다 높은 CO₂로딩값을 나타내었다.

[0061] 알킬 아민을 고려할 때, 에틸아민에서 트리에틸아민으로의 CO₂ 로딩값 증가는 에틸 수 증가에 의한 것이다. 대조적으로 트리에틸아민의 입체 장애는 알칸올아민 중 하나에서 트리에탄올아민(TEA)에 대한 결과와 유사하게 높은 CO₂ 로딩값을 나타내었다.

[0062] 다가 아민은 2개 이상의 아민기가 존재하기 때문에, 다른 아민에 비해 더 높은 CO₂ 로딩 값을 나타낼 수 있다.

표 2

	흡수제	이산화탄소 로딩 값(mol CO ₂ /mol 아민)
알칸올아민	3-아미노-1-프로판올	0.6649
	2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP)	0.7599
	디에탄올아민(DEA)	0.4534
	N-메틸디에탄올아민(MDEA)	0.4876
알킬아민	에틸아민	0.6763
	디에틸아민	1.0294
	트리에틸아민	1.1201
다가아민	에틸렌디아민	1.0293
	디에틸렌트리아민	1.5374
	트리에틸렌테트라아민	2.3259
	테트라에틸렌펜타아민	2.8418

[0064] 실험예 2. 아민계 흡수제의 종류 및 반응시간에 따른 탄산마그네슘 성상 확인

[0065] 아민계 흡수제의 종류 및 아민계 흡수제와 수산화마그네슘의 반응 시간에 따른 탄산마그네슘 성상을 XRD, FT-IR 및 SEM 분석으로 확인하였다. FT-IR 분석은 XRD 분석에서 탄산마그네슘의 결정화형태를 나타낼 수 없는 샘플에 대해서만 수행하였다.

[0066] 실험예 2-1. 알칸올아민에 따른 탄산마그네슘 성상 확인

[0067] 반응시간이 10분에 도달하였을 때, 3-아미노-1-프로판올(도 3 (a))을 사용한 탄산마그네슘은 네스퀘호나이트 형태인 반면, DEA는 아르티나이트 형태를, AMP 와 MDEA(도 3 (b) 및 (d))는 수산화마그네슘만 검출되었다.

[0068] 이에, AMP 와 MDEA 에 대해 FT-IR 분석을 실시하였으며, 이를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, AMC 피크 및 수산화마그네슘의 OH-기, 수화된 AMC 내 물 분자가 확인되었는 바, AMP 및 MDEA 로 생성된 탄산마그네슘의 성상은 AMC 인 것을 확인할 수 있다.

[0069] 한편, 반응시간이 30분에 도달하였을 때, 3-아미노-1-프로판올(도 5 (a))을 사용한 생성물은 네스퀘호나이트 형태인 반면, DEA, AMP 와 MDEA(도 5 (b) 내지 (d))는 모두 아르티나이트 형태를 나타내는 것을 확인하였다.

[0070] 실험예 2-2. 알킬아민에 따른 탄산마그네슘 성상 확인

[0071] 도 8 (a) 및 (b)에 따르면 에틸아민과 디에틸아민을 CO₂ 운반체로 사용한 경우 반응시간 10분에서 탄산마그네슘의 결정형이 검출되지 않았다. 이에 따라 FT-IR 분석을 수행하였고(도 10), 생성물은 결정질 형태가 아닌 무정

형 탄산마그네슘 형태(AMC)인 것을 확인할 수 있었다.

[0072] 도 9에 따르면, 반응시간 30분일 때, 에틸아민과 디에틸아민을 사용한 경우 생성물은 아르티나이트와 네스퀘호나이트를 포함하고, 트리에틸아민을 사용한 경우, 생성물의 주성분은 네스퀘호나이트인 것을 확인할 수 있었다.

[0073] 또한, 도 11 및 12로부터 알킬아민에 의한 탄산마그네슘 성상이 XRD 결과와 일치함을 SEM 이미지로 확인할 수 있었다.

[0074] **실험예 2-3. 다가아민에 따른 탄산마그네슘 성상 확인**

[0075] 도 13 및 14의 XRD 분석에 나타난 바와 같이, 모든 생성물에서 "결정형 탄산마그네슘"이 검출되지 않았다. 이에, 무정형 탄산마그네슘의 존재 여부를 알아보기 위해 모든 샘플에 대해 FT-IR 분석을 수행하였으며, 형성된 탄산마그네슘이 모두 AMC로 존재함을 확인하였다(도 15 및 16).

[0076] 도 17 및 18에서도 무정형 덩어리와 $Mg(OH)_2$ 의 결정 형태만이 검출되었는 바, 상기 XRD 및 FT-IR 그래프와 일치되는 것이다.

[0077] 다가아민은 2개 이상의 아민기를 포함하고 분자간 수소결합에 의하여 거대분자와 유사하게 거동하게 되며, 기존 연구에서 폴리에틸렌글리콜과 같은 고분자는 AMC 형성을 위한 결정화 억제제로 사용될 수 있기 때문에, 다가 아민도 이와 같이 AMC 형성되는 것으로 예상된다.

[0079] **실험예 3. 탄산마그네슘의 결정도 및 평균 입자 크기**

[0080] 상기 실험예 2에서 제조한 탄산마그네슘에 대해 하기 수학적 1의 면적 추정법을 이용하여 결정도를 확인하였으며, 하기 수학적 2의 Scherer 방정식을 이용하여 평균 입자 크기를 확인하였다.

[0081] [수학적 1]

[0082]
$$\text{결정화도} = \frac{\text{결정의 피크 면적}}{\text{모든 성분의 피크 면적}} \times 100 (\%)$$

[0083] [수학적 2]

[0084]
$$D_p = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

[0085] 상기 수학적 2에서 K는 0.68 ~ 20.08 범위의 Scherer 상수, λ 는 X선 파장이고, B는 XRD 피크의 절반 최대값에서 전체 폭을 의미하고, θ 는 경사각을 의미한다. 알칸올아민, 알킬아민, 다가아민을 이용한 각 생성물의 성상, 결정도, 평균입도를 계산하여 표 3과 4에 나타내었다.

[0086] AMC와 $Mg(OH)_2$ 를 주성분으로 하는 생성물에서 피크의 강도가 상대적으로 $Mg(OH)_2$ 의 피크가 AMC보다 훨씬 크기 때문에 AMC의 값은 유효하지 않아 N.A.로 표시하였다.

[0087] 먼저, 실험예 2-1에 따른 알칸올아민의 경우, 반응시간 10분 및 30분에서 3-아미노-1-프로판올을 사용한 생성물은 네스퀘호나이트를 포함하고 이의 결정도는 약 87%였다. 또한, 반응시간이 작을수록 평균입자 크기가 더 큰 것을 확인할 수 있다.

[0088] 반응시간 10분과 30분에서 DEA 을 사용한 생성물은 아티나이트를 포함하고 이의 결정도는 약 97%였다. 또한, 반응시간에 따른 생성물의 평균 입자도 차이는 거의 없었다. 또한, 반응시간 30분에서 AMP와 MDEA를 사용한 생성물의 경우 결정도와 평균입자크기는 각각 97.19% 및 12.82 nm와 94.17% 및 23.9 nm였다.

[0089] 실험예 2-2에 따른 에틸아민과 디에틸아민을 CO2 운반체로 사용했을 때 생성물의 결정도는 97%에 가까웠고 아티나이트와 네스퀘호나이트가 모두 존재하였다. 아티나이트의 일반적인 입경은 네스퀘호나이트보다 작기 때문에 아티나이트의 비율이 높을 것으로 예상된다. 또한, 반응시간 10분과 30분에서 트리에틸아민을 사용한 생성물은 네스퀘호나이트로 결정도와 평균입자크기는 각각 88.61% 및 53.80nm 와 82.93% 및 35.94nm 였다.

표 3

[0090]

흡수제	반응시간	주 탄산마그네슘	결정화도(%)	평균 입자 크기(nm)
3-아미노-1-프로판올	10	네스퀘호나이트	87.76	43.84
	30	네스퀘호나이트	87.14	33.23
2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP)	10	AMC	N. A.	N. A.
	30	아르티나이트	97.19	12.82
디에탄올아민	10	아르티나이트	97.08	15.23
	30	아르티나이트	97.92	15.04
N-메틸디에탄올아민	10	AMC	N. A.	N. A.
	30	아르티나이트	94.17	23.9
에틸아민	10	AMC	N. A.	N. A.
	30	아르티나이트, 네스퀘호나이트	97.10	15.60
디에틸아민	10	AMC	N. A.	N. A.
	30	아르티나이트, 네스퀘호나이트	96.89	17.02
트리에틸아민	10	네스퀘호나이트	88.61	53.80
	30	네스퀘호나이트	82.93	35.94

[0091]

실험예 4. 탄산마그네슘의 순도 확인

[0092]

탄산마그네슘의 각 성상(AMC, 아르티나이트, 네스퀘호나이트, 브루사이트)의 열분해 온도를 이용하여 생성물의 순도를 확인하였다.

[0093]

이의 결과를 하기 표 4에 나타내었으며, 대부분의 경우, 반응시간 30분에서 생성물의 순도가 10분에서보다 높았다. 3-아미노-1-프로판올과 DEA에 의한 생성물의 순도가 각각 95.84%와 99.89%로 높은 값을 나타내었으며, AMP 및 MDEA 를 사용한 생성물도 높은 순도를 나타내었다.

[0094]

알킬아민의 경우, 트리에틸아민을 사용한 생성물은 91.31%의 순도를 나타내었으나, 에틸아민과 디에틸아민은 순도가 상대적으로 낮은 값을 나타내었다.

[0095]

다가 아민의 경우, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민을 사용한 생성물은 순도가 낮았으나, 테트라에틸렌펜타아민은 순도 99.7% 이상의 AMC가 형성되어 우수한 결과를 보였다. 또한, 아미노기가 짝수개인 에틸렌디아민과 트리에틸렌테트라아민이 아미노기가 홀수개인 디에틸렌트리아민 및 테트라에틸렌펜타아민보다 낮은 순도를 나타내었다. 이는 분자내 수소결합이 분자간 수소결합보다 강한데, 아미노기가 짝수개인 경우보다 홀수개인 경우가 분자간 수소결합의 경우의 수가 많기 때문에, COO⁻를 더 쉽게 방출하기 때문으로 예상하고 있다. 이에 따라, 탄산마그네슘 성상으로 AMC 가 요구되는 경우, 테트라에틸렌펜타아민이 가장 바람직한 CO₂ 운반체가 될 수 있다.

표 4

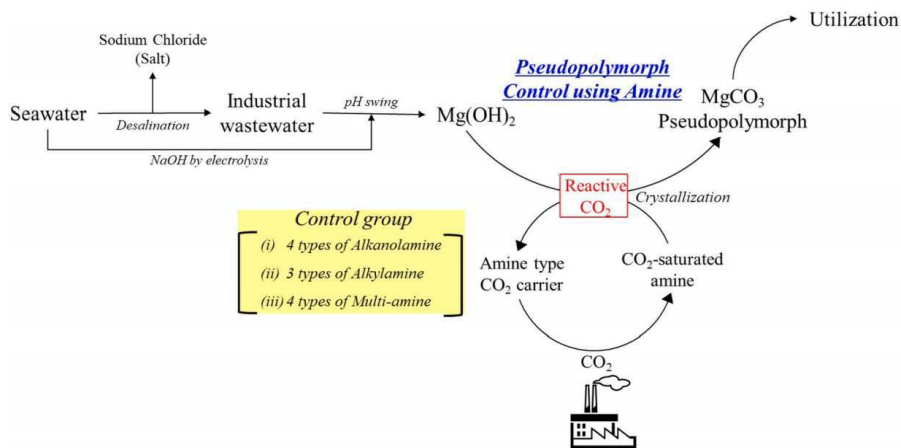
[0096]

	흡수제	반응시간	주 탄산마그네슘	순도
알칸올아민	3-아미노-1-프로판올	10	네스퀘호나이트	66.20
		30	네스퀘호나이트	95.84
	2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP)	10	AMC	37.09
		30	아르티나이트	80.85
	디에탄올아민	10	아르티나이트	79.36
		30	아르티나이트	99.89
	N-메틸디에탄올아민	10	AMC	51.87
		30	아르티나이트	84.28

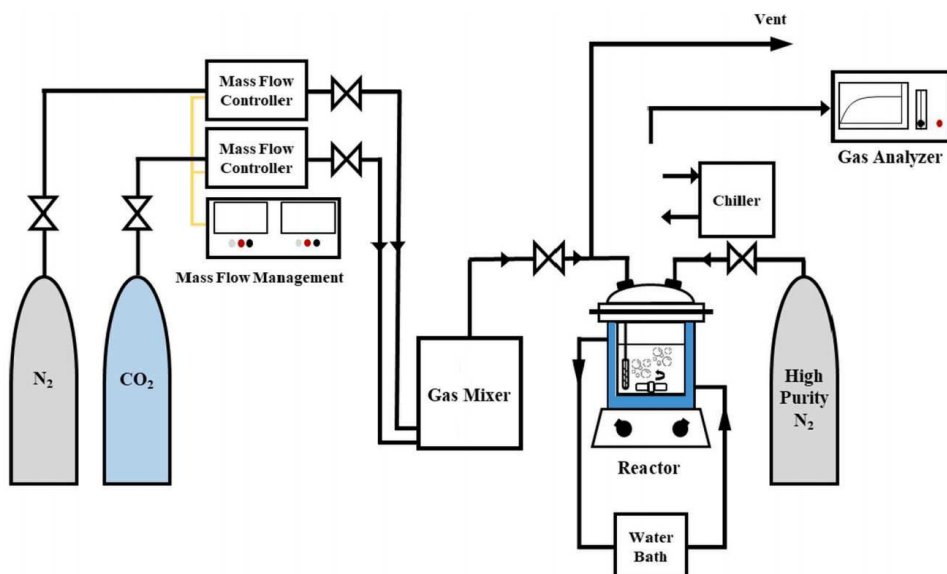
알킬아민	에틸아민	10	AMC	50.39
		30	아르티나이트	1.6
			네스퀘호나이트	63.46
	디에틸아민	10	AMC	43.32
		30	아르티나이트	19.76
			네스퀘호나이트	42.74
	트리에틸아민	10	네스퀘호나이트	42.56
		30	네스퀘호나이트	91.31

도면

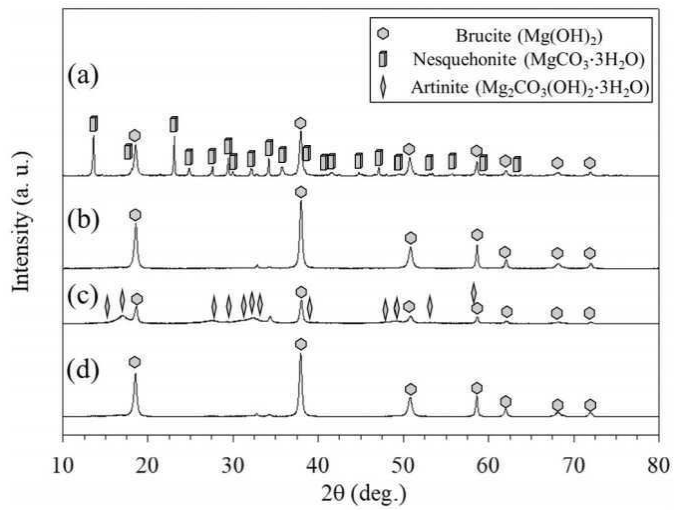
도면1



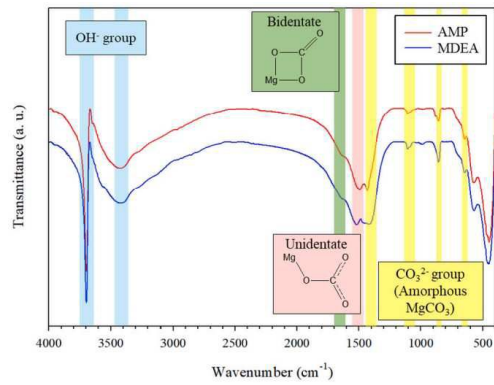
도면2



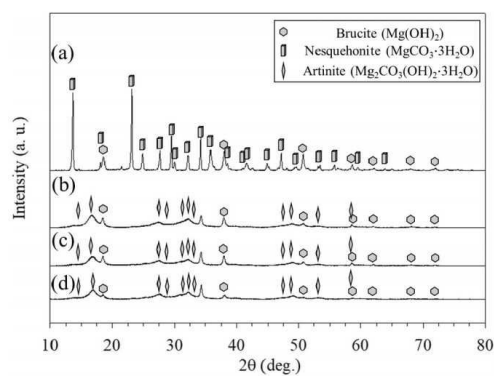
도면3



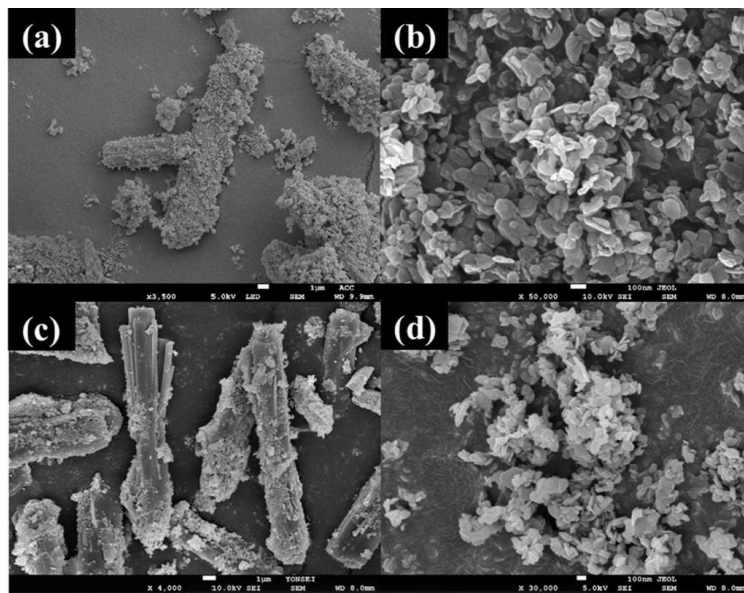
도면4



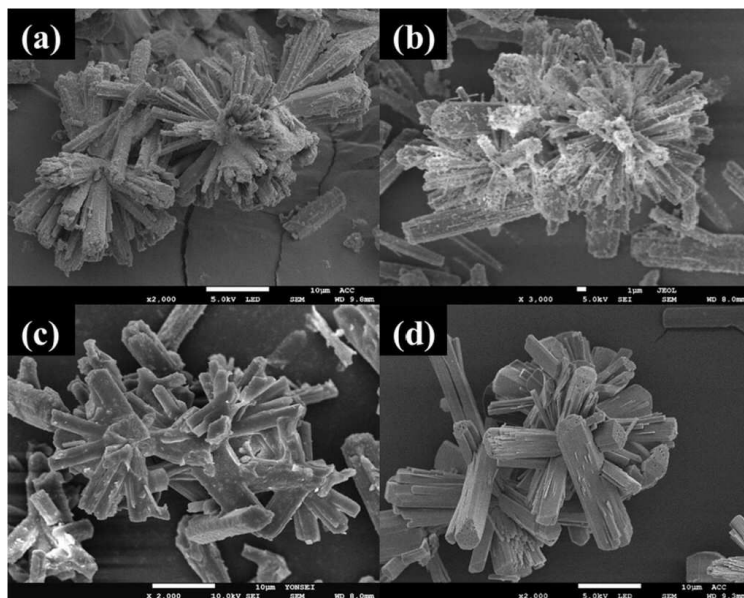
도면5



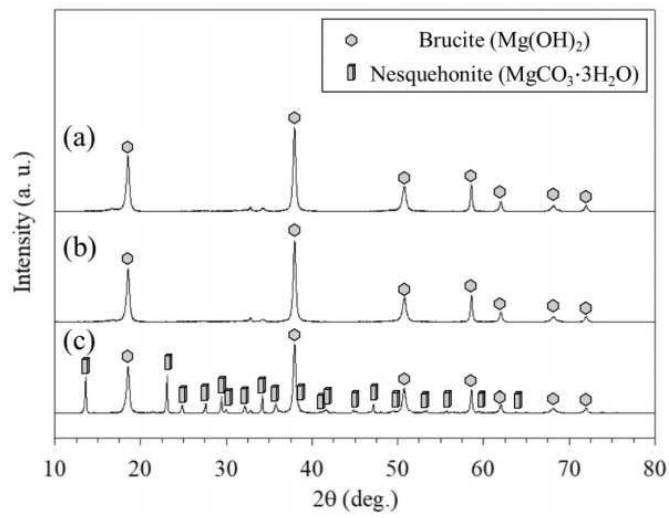
도면6



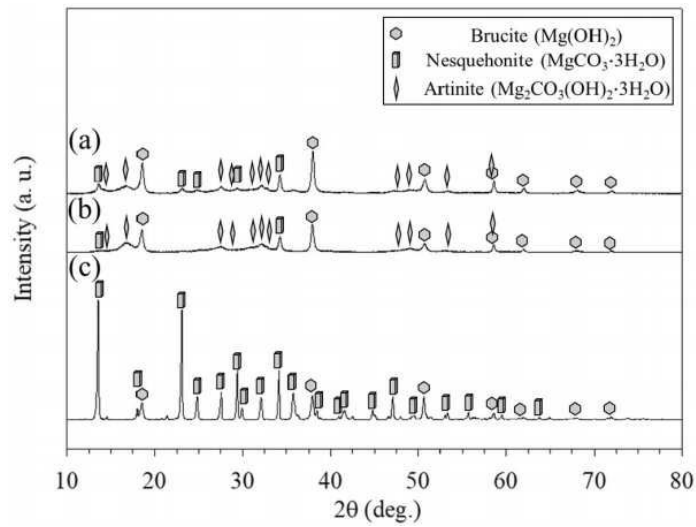
도면7



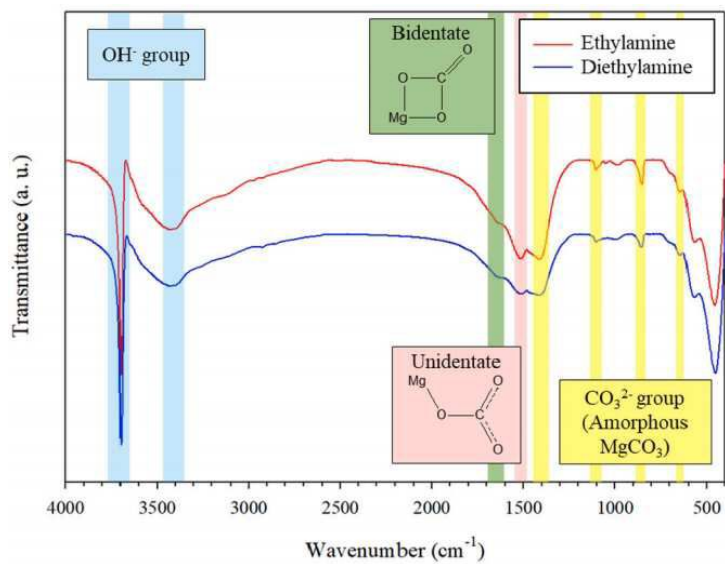
도면8



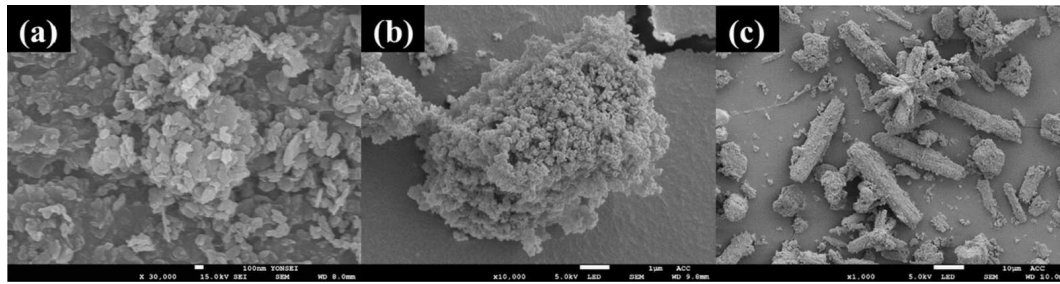
도면9



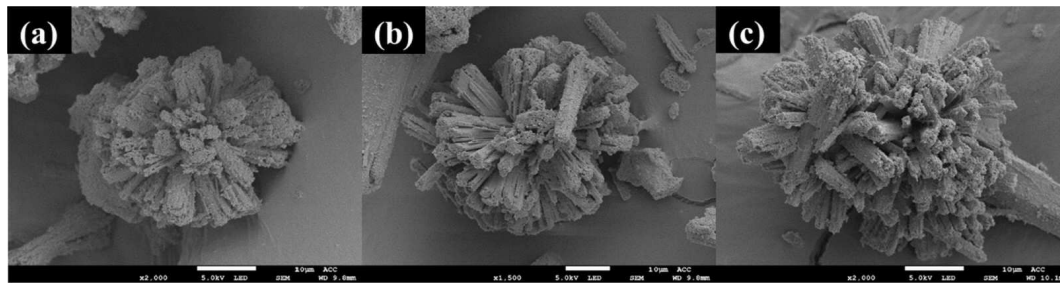
도면10



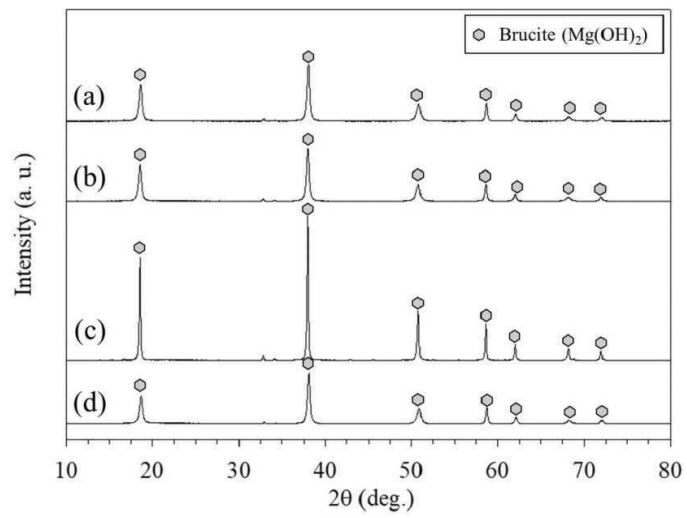
도면11



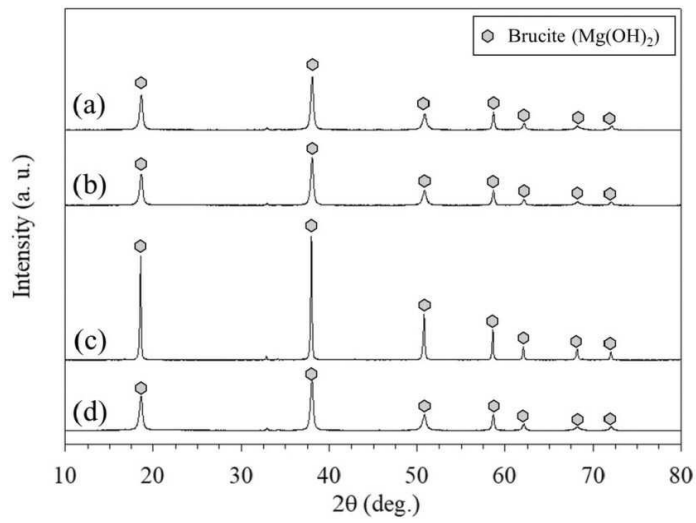
도면12



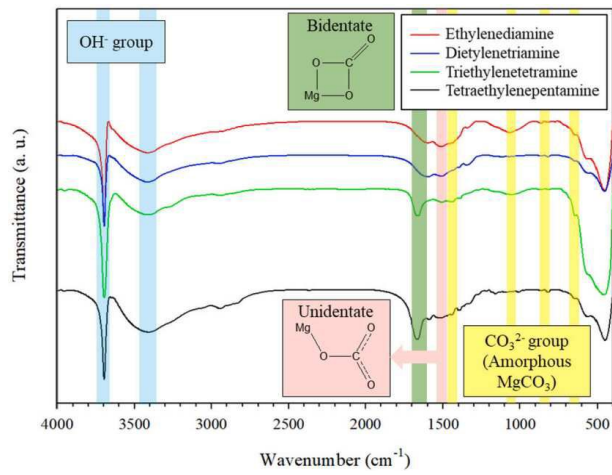
도면13



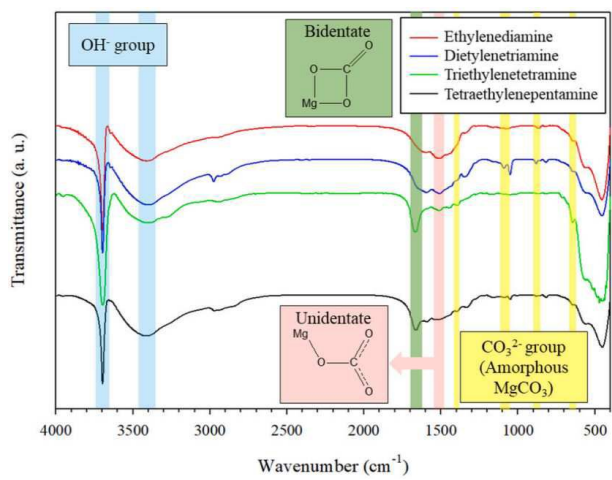
도면14



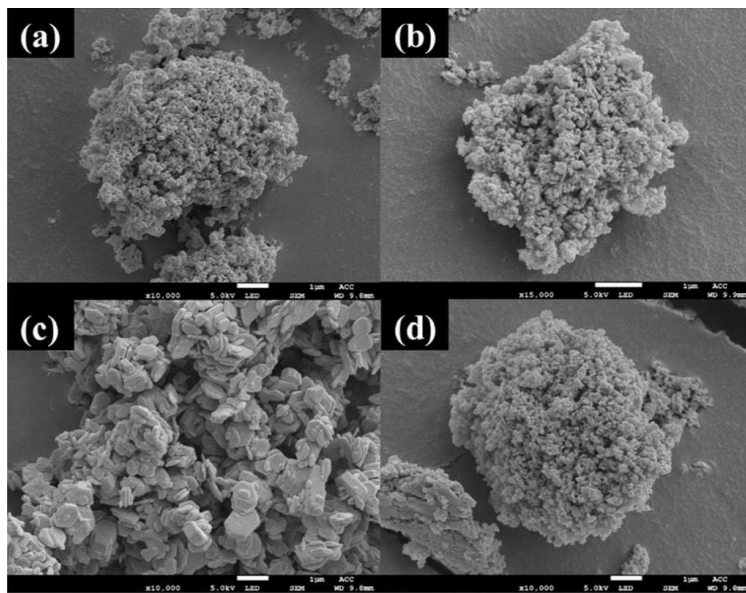
도면15



도면16



도면17



도면18

