



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0070479

(43) 공개일자 2015년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 19/18 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0156366

(22) 출원일자 2013년12월16일

심사청구일자 2013년12월16일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박진원

서울 용산구 이촌로 347, 15동 907호 (서빙고동, 신동아아파트)

이민구

인천 서구 장고개로309번길 19, 402동 406호 (가좌동, 진주아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

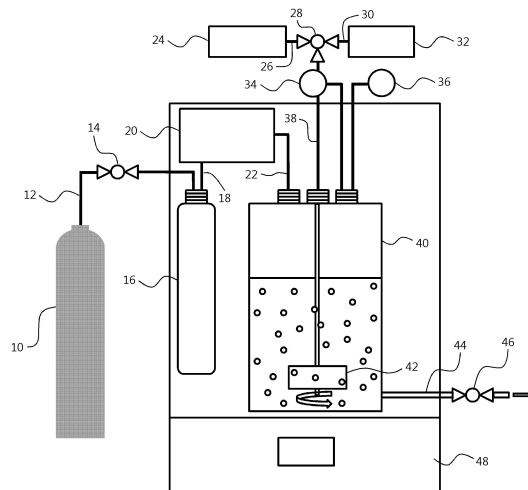
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 무기 탄산화 반응기

(57) 요약

본 발명은 무기 탄산화 반응이 가능하면서 기액 평형 시험도 수행할 수 있는 반응기에 관한 것으로, 상기 목적을 달성하기 위해, 반응기 본체; 반응기 본체에 기체를 공급하는 기체 공급원; 기체 공급원과 반응기 본체 사이에 설치되는 압력제어장치; 반응기 본체에 액체를 공급하는 적어도 하나의 액체 탱크; 및 반응기 본체에 설치되는 샘플링관을 포함하는 반응기를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박상원

서울 중랑구 용마산로 348, 105동 1006호 (면목동, 용마금호아파트)

조호용

서울특별시 서대문구 연희동

강동우

경기 고양시 덕양구 성신로 77, 1815동 1001호 (행신동, 햇빛마을18단지아파트)

조재현

경기 남양주시 진접읍 금강로 1530-13, 105동 403호 (정광산호아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031991

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 KCRC

연구사업명 Korea CCS 2020사업

연구과제명 이산화탄소 전환을 위한 무기탄산화 반응 및 공정해석(2/3)

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

반응기 본체;
반응기 본체에 기체를 공급하는 기체 공급원;
기체 공급원과 반응기 본체 사이에 설치되는 압력제어장치;
반응기 본체에 액체를 공급하는 적어도 하나의 액체 탱크; 및
반응기 본체에 설치되는 샘플링관을 포함하는 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서,
액체 탱크는 제1액체를 공급하는 제1액체 탱크, 및 제2액체를 공급하는 제2액체 탱크를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기.

청구항 3

제2항에 있어서,
제1액체 탱크, 제2액체 탱크 및 반응기 본체와 각각 연결되는 다방향 밸브를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 4

제1항에 있어서,
액체 탱크를 감싸는 밴드 타입 히터를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 5

제1항에 있어서,
기체 공급원과 압력제어장치 사이에 설치되는 가스 실린더를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 6

제1항에 있어서,
반응기 본체 내부에 설치되는 교반기를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 7

제1항에 있어서,

반응기 본체에 설치되는 온도측정장치를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 8

제1항에 있어서,

반응기 본체에 설치되는 압력측정장치를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 9

제1항에 있어서,

반응기 본체에 설치되는 온도조절장치를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 10

제1항에 있어서,

샘플링관에 설치되는 밸브를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 11

제1항에 있어서,

기체는 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 반응기.

청구항 12

제1항에 있어서,

무기 탄산화 반응 및 기액 평형 시험을 수행할 수 있는 것을 특징으로 하는 반응기.

청구항 13

제1항에 있어서,

액체는 금속 양이온을 포함하는 용액인 것을 특징으로 하는 반응기.

청구항 14

제1항의 반응기를 이용하는 기액 평형 시험방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

액체상을 반응기 내부로 주입하는 단계;

반응기 내부의 온도가 기액 평형을 수행하고자 하는 온도에 도달하면 반응기에 진공을 형성한 후, 그때의 내부 압력을 기록하는 단계;

기체를 반응기에 주입하되, 주입 전후의 반응기 온도 및 압력변화를 기록하는 단계; 및

온도와 압력이 일정하게 유지되어 기액 평형 상태에 도달하면, 그때의 온도와 압력을 측정하는 단계를 포함하는 기액 평형 시험방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

반응기 내부의 액체를 버리고 각 단계를 반복하되, 반응기 내부로 주입되는 기체 물 수를 더 크게 하여 시험하는 것을 특징으로 하는 기액 평형 시험방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

기체 주입 직전과 직후의 반응기의 압력 및 온도 데이터 및 기체상태방정식을 이용하여 반응기 내부로 주입된 기체의 물 수를 계산하고, 평형 상태에 도달한 후 반응기 내부의 온도와 압력 데이터를 이용하여 기체상의 물 수를 계산하고, 이들 데이터를 기반으로 하여 액체상으로 흡수된 기체의 물 수를 계산하고, 액체 물 당 흡수되는 기체의 물 수를 계산하는 것을 특징으로 하는 기액 평형 시험방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

반응기 내부에서 액상 샘플을 채취하고 분석기기를 이용하여 액상으로 존재하는 물질의 성분비를 분석하는 것을 특징으로 하는 기액 평형 시험방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 반응기에 관한 것으로, 특히 무기 탄산화 반응기에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 반응기를 이용한 기액 평형 시험방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

자연계의 경우 이산화탄소는 무기계 탄산염의 형태로 고정화 및 저장되고 대기 중에 방출되는 순환계를 형성하고 있다. 이러한 자연계를 모방하여 대량의 이산화탄소를 포집 및 전환할 수 있는 기술은 선진국에서는 연구되고 있지만, 해수기반 무기탄산전환기술의 개발은 기초연구조차 수행된 바가 없다. 우리나라와 같이 이산화탄소 다배출 국가이고 저장 공간이 부족한 나라에서는 국가기반기술개발의 차원에서 관련한 혁신적 기술을 개발하는 것이 필요하다.

[0003]

혁신적인 기술개발을 통한 수소경제의 도래 전까지는 CO₂ 감축을 위한 현실적인 대안은 CCS(Carbon capture & storage) 밖에 없다. 그러나 지속적인 기술개발에도 불구하고, CCS를 통한 CO₂의 처리비용은 여전히 높아(80 USD/ton CO₂ 이상), 오히려 CO₂를 배출하고 탄소세를 물리는 방법이 더 경제성이 높은 형국이다. 펜실베이니아 주립대학교의 분석에 따르면, 경제성 있는 CCS 비용이 30 USD/ton CO₂로 예상되므로, 종래기술의 개선을 통한 방법이 아닌 한계 돌파형의 혁신적 CCS의 기술개발이 필요하다.

[0004]

염수(Brine water)를 활용한 이산화탄소 전환기술 개발을 위해서는, 각 표적 물질별 탄산화 반응속도 및 평형에 따른 회수율 증대가 매우 중요하다. 이를 위해서는 무기탄산화 반응 및 공정 해석이 필수적이며, 이를 바탕으로

독자적 공정모사 프로그램 모듈 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 목적은 무기 탄산화 반응이 가능하면서 기액 평형 시험도 수행할 수 있는 반응기를 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 반응기를 이용한 기액 평형 시험방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해, 반응기 본체; 반응기 본체에 기체를 공급하는 기체 공급원; 기체 공급원과 반응기 본체 사이에 설치되는 압력제어장치; 반응기 본체에 액체를 공급하는 적어도 하나의 액체 탱크; 및 반응기 본체에 설치되는 샘플링관을 포함하는 반응기를 제공한다.
- [0008] 본 발명에서 액체 탱크는 제1액체를 공급하는 제1액체 탱크, 및 제2액체를 공급하는 제2액체 탱크를 포함할 수 있다.
- [0009] 본 발명에 따른 반응기는 제1액체 탱크, 제2액체 탱크 및 반응기 본체와 각각 연결되는 다방향 밸브; 액체 탱크를 감싸는 밴드 타입 히터; 기체 공급원과 압력제어장치 사이에 설치되는 가스 실린더; 반응기 본체 내부에 설치되는 교반기; 반응기 본체에 설치되는 온도측정장치; 반응기 본체에 설치되는 압력측정장치; 반응기 본체에 설치되는 온도조절장치; 샘플링관에 설치되는 밸브 중에서 적어도 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [0010] 본 발명에서 기체는 이산화탄소일 수 있고, 본 발명에 따른 반응기는 무기 탄산화 반응 및 기액 평형 시험을 수행할 수 있으며, 본 발명에서 액체는 금속 양이온을 포함하는 용액일 수 있다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상술한 반응기를 이용하는 기액 평형 시험방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명에 따른 기액 평형 시험방법은 액체상을 반응기 내부로 주입하는 단계; 반응기 내부의 온도가 기액 평형을 수행하고자 하는 온도에 도달하면 반응기에 진공을 형성한 후, 그때의 내부 압력을 기록하는 단계; 기체를 반응기에 주입하되, 주입 전후의 반응기 온도 및 압력변화를 기록하는 단계; 및 온도와 압력이 일정하게 유지되어 기액 평형 상태에 도달하면, 그때의 온도와 압력을 측정하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따른 기액 평형 시험방법에서, 반응기 내부의 액체를 버리고 각 단계를 반복하되, 반응기 내부로 주입되는 기체 물 수를 더 크게 하여 시험할 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 기액 평형 시험방법에서, 기체 주입 직전과 직후의 반응기의 압력 및 온도 데이터 및 기체상태 방정식을 이용하여 반응기 내부로 주입된 기체의 물 수를 계산하고, 평형 상태에 도달한 후 반응기 내부의 온도와 압력 데이터를 이용하여 기체상의 물 수를 계산하고, 이들 데이터를 기반으로 하여 액체상으로 흡수된 기체의 물 수를 계산하고, 액체 물 당 흡수되는 기체의 물 수를 계산할 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 기액 평형 시험방법에서, 반응기 내부에서 액상 샘플을 채취하고 분석기기를 이용하여 액상으로 존재하는 물질의 성분비를 분석할 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따른 반응기는 무기 탄산화 반응이 가능하면서 기액 평형 시험도 수행할 수 있다. 즉, 하나의 장비 가격으로 두 가지 기능을 소화할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 반응기는 반응기 본체와 가스 실린더 사이에 압력제어장치를 구비하여 일정 압력을 유지할 수 있고, 서로 다른 두 용액의 탱크를 따로 구비하여 두 용액간의 화학반응을 정량화할 수 있으며, 샘플링관을 구비하여 일정 시간마다 샘플링이 가능해 화학반응에 대한 반응속도 등을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 반응기의 구성도이다.
- 도 2 내지 도 5는 시간에 따라 샘플링한 샘플에 대해 ICP를 통하여 이온농도를 확인한 시간과 온도에 따른 그래프이다.
- 도 6 내지 도 9는 반응 후 침전된 탄산칼슘을 XRD로 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0020] 도 1은 본 발명에 따른 반응기의 구성도로서, 기체 공급원(10), 배관(12, 18, 22, 26, 30, 38, 44), 밸브(14, 28, 46), 가스 실린더(16), 압력제어장치(20), 액체 탱크(24, 32), 온도측정장치(34), 압력측정장치(36), 반응기 본체(40), 교반기(42), 온도조절장치(48) 등으로 구성될 수 있다.
- [0021] 기체 공급원(10)은 반응 원료 중 하나인 기체를 저장하고 반응기 본체(40)에 기체를 공급하는 것으로, 예를 들어 가스 봄베(bombe)일 수 있다. 기체는 예를 들어 이산화탄소일 수 있다.
- [0022] 가스 실린더(16)는 배관(12)을 통해 기체 공급원(10)과 연결되고, 과압이 걸리는 것을 방지하는 역할을 한다. 배관(12)는 밸브(14)가 설치될 수 있다.
- [0023] 압력제어장치(pressure controller)(20)는 배관(18)을 통해 가스 실린더(16)와 연결되고, 샘플링 시 소실되는 기체를 일정하게 유지하여 일정 압력을 유지하는 역할을 한다. 탄산화 반응 시에는 압력이 일정하게 유지되는 것이 중요하므로, 압력제어장치(20)가 필요하다. 압력제어장치(20)는 배관(22)을 통해 반응기 본체(40)와 연결될 수 있다. 압력제어장치(20)는 기체 주입 시에 오프 상태로 하여 기체를 주입하고, 기체 주입 후에는 온 상태로 설정할 수 있다.
- [0024] 액체 탱크(24, 32)는 반응 원료 중 하나인 액체를 저장하고 반응기 본체(40)에 액체를 공급하는 것으로, 바람직하게는 액체 탱크(24, 32)는 제1액체를 공급하는 제1액체 탱크(24), 및 제2액체를 공급하는 제2액체 탱크(32)를 포함할 수 있다.
- [0025] 제1액체 및 제2액체는 서로 다른 액체로서, 바람직하게는 수용액일 수 있다. 제1액체는 예를 들어 NaOH, NaCl 및/또는 NaHCO_3 용액일 수 있다. 제2액체는 금속 양이온을 포함하는 용액일 수 있다. 금속 양이온은 Ca, Mg, F 등의 양이온일 수 있으며, 제2액체는 예를 들어 CaCl_2 , MgCl_2 및/또는 FeCl_2 용액일 수 있다.
- [0026] 제1액체 탱크(24) 및 제2액체 탱크(32)에는 이들을 감싸는 히터(미도시)가 설치될 수 있다. 이 히터는 예를 들어 밴드 타입 히터로서, 내부에는 열선과 같은 발열수단을 포함하고, 외부에는 섬유, 플라스틱, 고무 등의 재질로 피복된 것일 수 있다.
- [0027] 다방향 밸브(28)는 배관(26, 30)을 통해 각각 제1액체 탱크(24) 및 제2액체 탱크(32)와 연결되고, 배관(38)을 통해 반응기 본체(40)와도 연결될 수 있다. 즉, 다방향 밸브(28)로는 3방향 밸브가 사용될 수 있다. 다방향 밸브(28)를 통해 제1액체 및 제2액체를 반응기 본체(40)에 동시에 주입하거나, 분리하여 순차 주입할 수 있다.
- [0028] 온도측정장치(34)는 반응기 본체(40)에 설치되고, 반응기 내부 온도를 측정하는 역할을 한다. 온도측정장치(34)는 예를 들어 온도계, 열전대, 온도센서일 수 있다.
- [0029] 압력측정장치(36)는 반응기 본체(40)에 설치되고, 반응기 내부 압력을 측정하는 역할을 한다. 압력측정장치(36)는 예를 들어 압력계, 압력게이지, 압력센서일 수 있다.
- [0030] 반응기 본체(40)는 반응이 일어나는 용기로서, 예를 들어 밀폐형(closed type) 또는 개방형(open type)일 수 있고, 또한 회분식(batch type) 또는 연속식(continuous type) 반응기일 수 있다. 반응기 본체(40)의 용량은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 100 mL 내지 100 L일 수 있다. 최고 압력 및 최고 온도 또한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 각각 30 bar 및 150℃일 수 있다.
- [0031] 교반기(42)는 반응기 본체(40) 내부에 설치되고, 반응 원료들을 혼합하는 역할을 한다. 교반기(42)는 예를 들어, 모터로 구동되는 기계식 교반기, 자력을 이용한 자석 교반기일 수 있다. 교반속도는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 10 내지 10,000 rpm일 수 있다.

- [0032] 샘플링관(44)은 반응기 본체(40)에 설치되고, 이를 통해 샘플링이 가능하여 반응속도 등을 측정할 수 있다. 샘플링관(44)에는 밸브(46)가 설치될 수 있다.
- [0033] 온도조절장치(48)는 반응기 본체(40)에 설치되고, 반응기 온도를 조절하는 역할을 한다. 온도조절장치(48)는 통상적으로 전기를 동력을 하고, 조절스위치 및 온도 표시부를 구비할 수 있다. 온도조절장치(48)는 예를 들어 컨벡션 배스(convection bath)일 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 반응기는 서로 다른 두 용액이 접촉되도록 구성되어 두 용액간의 화학반응을 정량화할 수 있고, 두 용액의 화학반응 시 온도 변화를 줄이기 위해 반응기 전 용액 탱크에서 탱크를 감싸는 밴드 타입의 히터를 설치하여 초기 반응부터 온도를 일정하게 해줄 수 있으며, 샘플링 관을 설치함으로써 반응 침전물을 샘플링하여 반응속도를 측정할 수 있고, 가스 분배와 반응기 사이에 가스실린더를 설치함으로써 과압이 걸리는 것을 방지할 수 있으며, 가스 실린더와 반응기 사이에 압력제어장치를 달아서 샘플링 시에 소실되는 가스를 일정하게 유지할 수 있고, 반응기 내에 교반기를 설치하여 화학반응이 일정하게 일어날 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 반응기는 무기 탄산화 반응 및 기액 평형 시험을 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 반응기는 주로 무기 탄산화 반응에 사용되나, 부가적으로 기액 평형 시험에 사용될 수 있다(무기탄산화 반응: 주, VLE: 부).
- [0036] 본 발명에 따른 반응기는 기존의 상평형 장치(VLE 장치)에서 착안하여 업그레이드된 형태로서, 흡수제 연구에 중요시되는 부분 중 하나인 용해도(흡수능)를 추가로 측정 가능하다.
- [0037] 본 발명에 따른 반응기는 기존 VLE 장치와 비교하여, 반응기와 가스 실린더 사이에 압력제어장치를 설치하여 일정 압력을 유지할 수 있고, 또한 서로 다른 두 용액의 탱크를 따로 구비하여 두 용액간의 화학반응을 정량화할 수 있으며, 샘플링관을 달아 일정 시간마다 샘플링이 가능해 화학반응에 대한 반응속도 등을 알 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명은 상술한 반응기를 이용하는 기액 평형 시험방법을 제공한다.
- [0039] 반응기 내부에 액체상을 주입한 후 기체(ex. 이산화탄소 가스)를 주입하면 기체상의 일부는 액체상으로 녹아 들어가고, 액체상의 일부는 증기화되어 기체상으로 존재하게 된다. 시간이 지나면서 이 두 상은 서서히 평형에 도달하며, 그때 온도와 압력은 일정하게 유지된다. 이 상태를 기액 평형(VLE: Vapor Liquid Equilibrium)이라고 한다. 온도측정장치와 압력측정장치가 있다면 평형상태에서의 온도와 압력을 정량적으로 측정할 수 있으며, 기체상태방정식을 이용하여 반응기 내부로 주입된 기체상의 몰 수를 알 수 있게 되어 기액 평형 실험을 수행할 수 있다.
- [0040] 기액 평형 실험방법은 다음과 같다.
- [0041] 1. 일정량의 액체상을 반응기 내부로 주입한다.
- [0042] 2. 실린더에 적당한 압력의 가스(ex. 이산화탄소)를 채워 넣는다.
- [0043] 3. 반응기 내부의 온도가 VLE를 수행하고자 하는 온도에 도달하면, 반응기에 진공펌프를 연결하여 최대한으로 진공을 걸어주고, 그때의 내부압력을 기록한다.
- [0044] 4. 반응기 내부의 액상이 기화되어 기체상이 되기 전 빠른 시간 내에 실린더에 채워진 가스를 반응기로 주입한다. 이때 주입 전후 반응기의 온도 및 압력변화를 기록한다.
- [0045] 5. 가스 주입 후 반응기 내부의 압력은 기체상의 가스가 액체상으로 흡수되면서 계속 달라지게 되며(감소), 시간이 흐르면 온도와 압력은 일정하게 유지된다(기액 평형에 다시 도달한다).
- [0046] 6. 기체상태방정식(Pitzer correlations for the second Virial coefficient)을 사용하여 반응기 내부로 주입된 가스의 몰 수를 계산할 수 있으며, 기체상으로 존재하는 기체(ex. 이산화탄소) 분압 또한 계산할 수 있다.
- [0047] 7. 실험이 끝나면 반응기 내부의 액체를 버리고 상기 1 내지 6번의 실험을 반복하되, 4번에서 반응기 내부로 주입되는 기체 몰 수를 더 크게 하여 실험한다. 계속 실험을 하면 일정한 온도에서 압력변화 데이터를 이용하여 용해도(solubility)를 계산할 수 있게 된다.

$$\alpha = \frac{\text{moles of gas absorbed}}{\text{moles of liquid that absorbs gas}} \quad (\text{solubility}) \quad (1)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \hat{B} \frac{P_r}{T_r} = 1 + \frac{BP_c}{RT_c} \frac{P_r}{T_r} \quad (2)$$

$$\hat{B} = B^0 + \omega B^1 \quad (3)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (4)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (5)$$

[0048]

[0049]

상기 수학식에서, α 는 용해도, Z 는 압축인자, P 는 기체압력, V 는 기체부피, R 은 기체상수, T 는 반응기온도, B 는 virial coefficient, P_r 은 reduced temperature, T_r 은 reduced temperature, P_c 는 critical pressure, T_c 는 critical temperature, \hat{B} 은 reduced second virial coefficient, B^0 , B^1 은 coefficient in generalized second virial coefficient correlations, ω 는 acentric factor이다.

[0050]

가스 주입 직전과 직후의 반응기의 압력 및 온도 데이터를 이용하고 상기 수학식 (2) 내지 (5)의 식을 이용하여 반응기 내부로 주입된 기체의 몰 수를 계산할 수 있으며, 새로운 평형에 도달한 후 반응기 내부의 온도와 압력 데이터를 이용하여 기체상의 몰 수를 알 수 있다. 이들 데이터를 기반으로 하여 액체상으로 흡수된 기체의 몰 수를 계산할 수 있고, 상기 수학식 (1)의 식을 이용하여 액체 몰 당 흡수되는 기체(ex. 이산화탄소)의 몰 수를 계산할 수 있으며, 이 값은 액체의 기체 흡수능력을 측정하는 데에 중요한 지표로 사용될 수 있다.

[0051]

8. 액상으로 존재하는 물질의 성분비를 알고자 할 때에는, 반응기 내부에서 소량의 액상 샘플을 채취한 후, 가스 크로마토그래피(GC) 등의 분석기기를 이용하여 그 구성비를 알 수 있다.

[0052]

본 발명에 따른 반응기는 예를 들어 밀폐형-회분식(Closed-batch) 타입의 탄산화 반응기일 수 있고, 서로 다른 두 용액을 각각 희망온도로 설정이 가능하며, 주 반응기(main reactor)에 주입 시 반응이 일어나고, 같은 온도를 유지할 수 있다. 침전 반응을 온도와 압력에 따라 실험이 가능하며, 최고 압력을 예를 들어 30 bar로 설계할 수 있다. 반응 중간에 샘플링이 가능하며, 시료를 염산 처리하여 ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석을 통해 반응속도 및 최종산물의 수율 계산이 가능하다. 또한 추가적으로 별도의 실험인 VLE 측정까지 가능하다. PCC(Precipitation Calcium Carbonate)에서 반응 속도 및 수율 계산이 가능하며, CCS 공정에서 흡수제 선택에 중요시되는 부분 중 하나인 VLE 실험을 통하여 용해도(Solubility) 또한 측정이 가능하다.

[0053]

본 발명에 따른 반응기는 하나의 장비 가격으로 두 가지(탄산화, VLE)를 소화할 수 있다는 점에서 경제성이 있다. 중간에 압력제어장치가 있어 반응기 내에 일정 압력 유지가 가능하고, 서로 다른 두 용액을 주 반응기에 주입하여 반응하면서 일정 시간마다 샘플링이 가능하다.

[0054]

본 발명에서는 예를 들어 NaHCO_3 및 CaCl_2 의 반응을 통하여 최종 산물인 CaCO_3 을 생성하고 반응속도 및 침전량을 확인할 수 있다. 중간에 샘플링한 시료를 염산으로 전처리를 하고, ICP-OES(Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer) 분석을 통해 Ca^{2+} 이온을 이용하여 반응속도 및 수율 예측이 가능하다. 또한, 반응기 내의 침전물을 필터링하고 XRD(X ray diffraction) 분석하여 탄산칼슘 조성의 확인이 가능하다. 이와 유사한 실험, 즉 다른 두 용액을 반응시켜 반응속도를 확인하거나, 침전 수율을 측정하고 싶은 실험에서 적합할 수 있다.

[0055]

[실시예]

[0056]

이산화탄소 저감을 위한 탄소 포집 이용 및 저장(CCSUS)에 적용 가능한 PCC에 관하여 기초 실험을 수행하였다. 온도와 압력에 따른 반응속도, 침전수율과 최종산물인 탄산칼슘의 조성을 개방 시스템 및 밀폐 시스템인 배치 반응기에서 NaHCO_3 와 CaCl_2 를 1:1로 하여 CaCO_3 침전에 대하여 평가하였다. 온도는 25℃, 40℃, 60℃로 하였다. 압력은 1 bar, 5 bar로 하였다. 교반속도는 100 rpm로 하였다. 농도는 1:1인 $\text{NaHCO}_3(0.5 \text{ M})$: $\text{CaCl}_2(0.5 \text{ M})$ 로 하

였다. 분석기기는 ICP-OES, XRD를 사용하였다. 실험주기는 10 sec, 20 sec, 30 sec, 40 sec, 50 sec, 60 sec, 90 sec, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min로 하였다.

실험 결과를 도 2 내지 도 9 및 표 1에 나타내었다. 도 2 내지 도 5의 그래프는 시간에 따라 샘플링한 샘플에 대해 ICP를 통하여 이온농도를 확인한 시간과 온도에 따른 그래프로서, 반응속도를 알아보고자 한 그래프이다. 또한, 도 6 내지 도 9는 반응 후 침전된 탄산칼슘을 XRD로 분석한 그래프로서, 탄산칼슘의 형태를 알아보고자 한 XRD 그래프이다.

표 1

	25℃	40℃	60℃
Open-system	54.30	54.61	61.82
1 bar	54.44	51.87	63.52
5 bar	82.07	70.77	51.32
12 hour	54.30	-	-

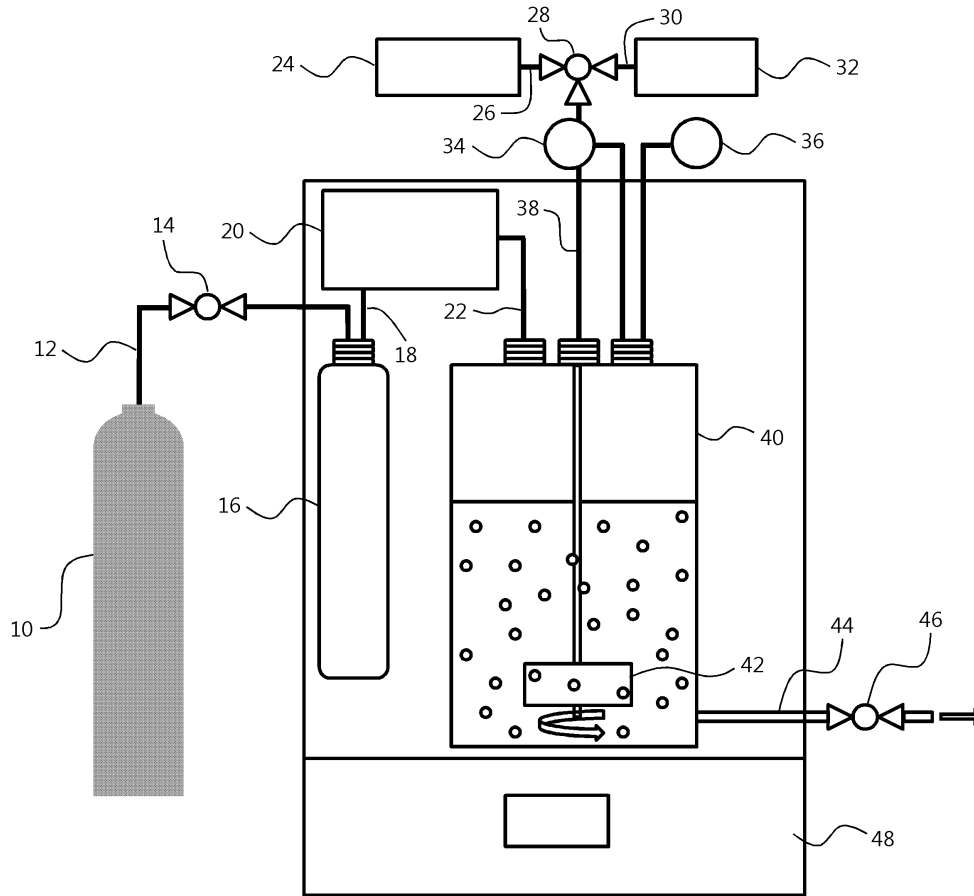
실험 결과, 탄산칼슘 침전 속도와 수율은 온도와 압력에 영향을 받았다. 외부 영향과 반응시간에 상관 없이 XRD 분석결과 칼사이트(Calcite)가 생성되었다. 1 bar에서 개방 시스템 밀폐 시스템에서 반응속도에서는 차이가 있었으나, 최종산물의 수율은 동일하였다. 5 bar에서 실험결과 상압 조건과 반대의 현상을 보였으며, 이러한 현상은 압력이 가해진 조건에서 이산화탄소의 온도에 따른 용해도 차이로 사료되었다.

부호의 설명

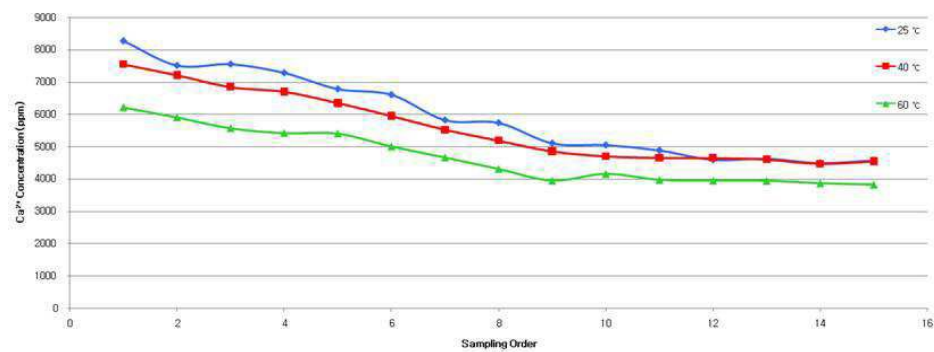
- 10: 기체 공급원
- 12, 18, 22, 26, 30, 38, 44: 배관
- 14, 28, 46: 밸브
- 16: 가스 실린더
- 20: 압력제어장치
- 24, 32: 액체 탱크
- 34: 온도측정장치
- 36: 압력측정장치
- 40: 반응기 본체
- 42: 교반기
- 48: 온도조절장치

도면

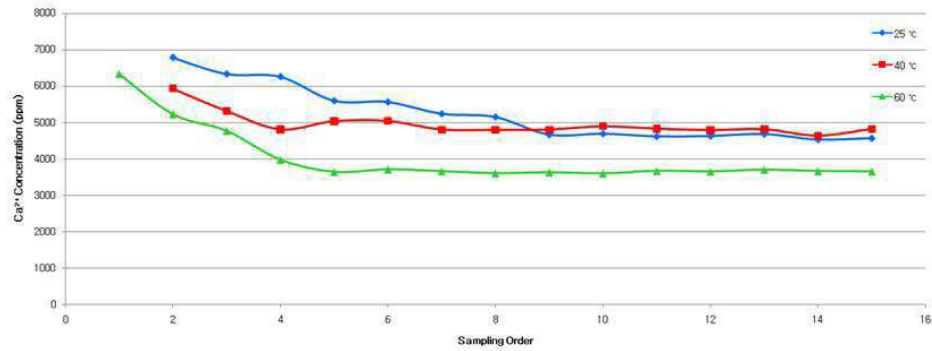
도면1



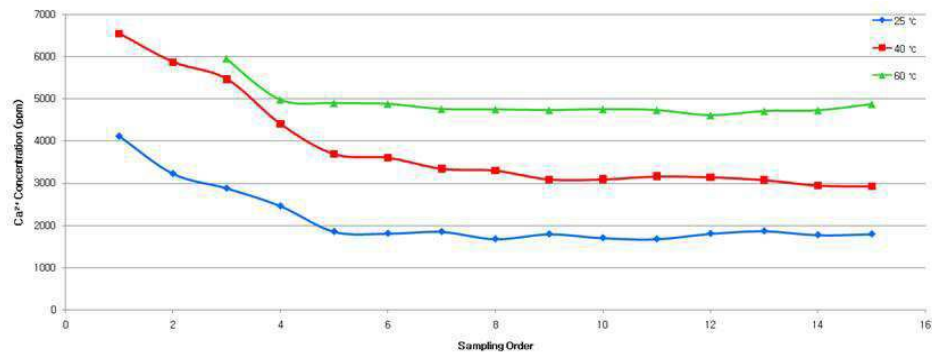
도면2



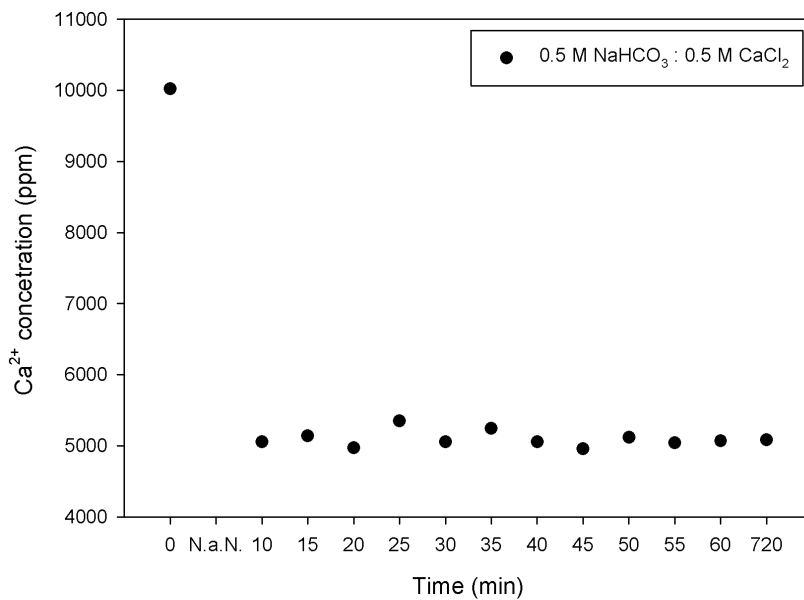
도면3



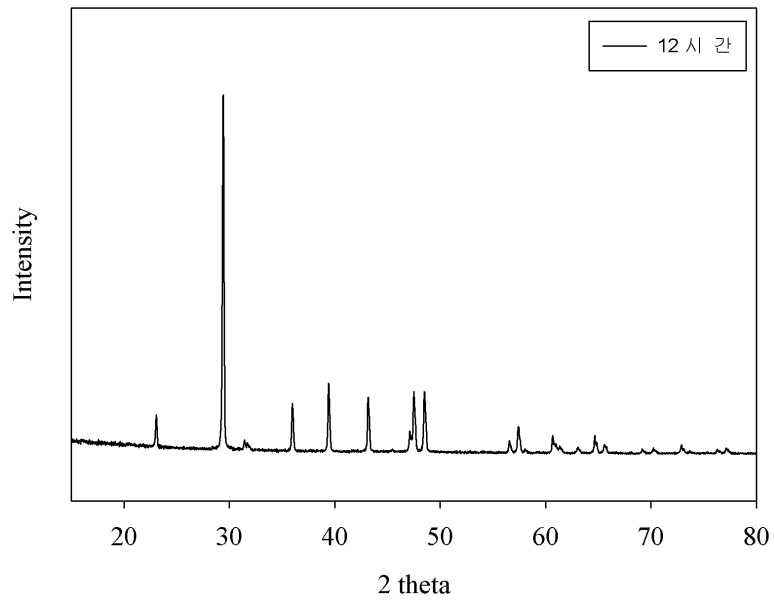
도면4



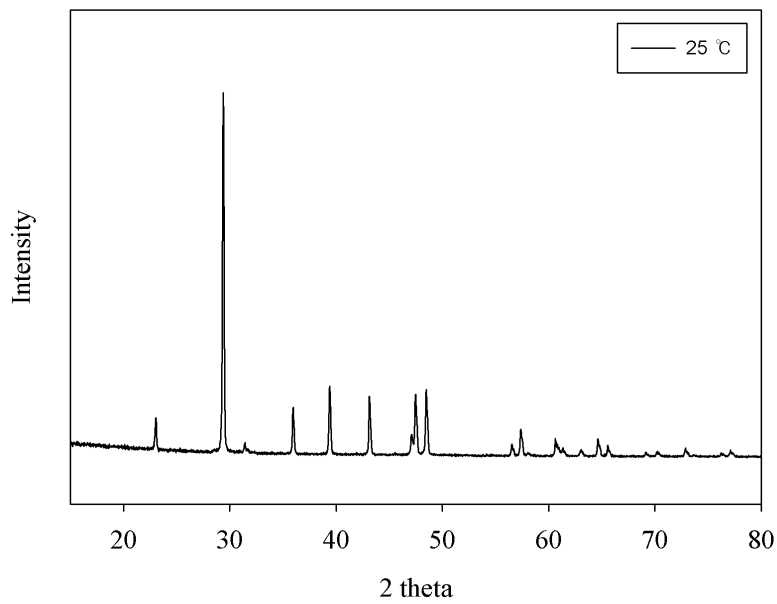
도면5



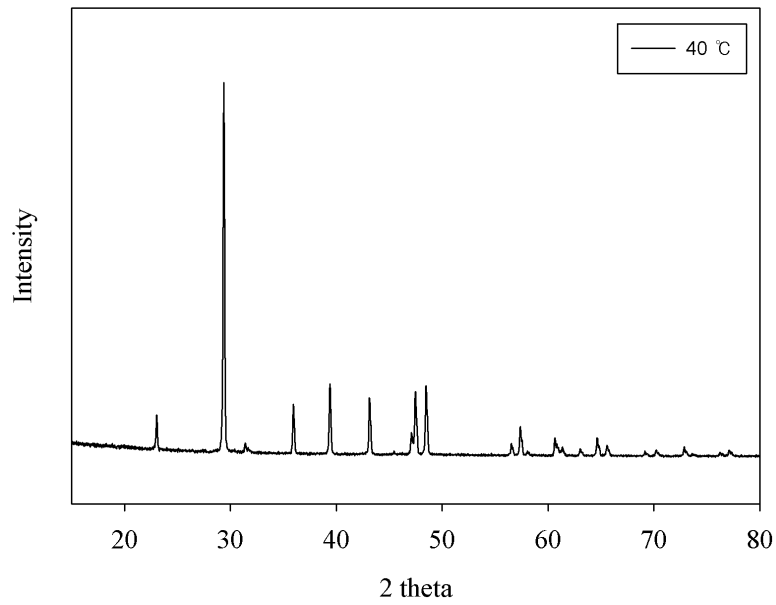
도면6



도면7



도면8



도면9

