



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0094764
(43) 공개일자 2012년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0014226

(22) 출원일자 2011년02월17일

심사청구일자 2011년02월17일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)

(72) 발명자

박진원

서울특별시 양천구 목동서로 221, 405호 (목동, 목동 굿모닝탑)

송호준

서울특별시 서대문구 연희로18길 42-4, 402호 (연희동)

가르 앙골

서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 11 항

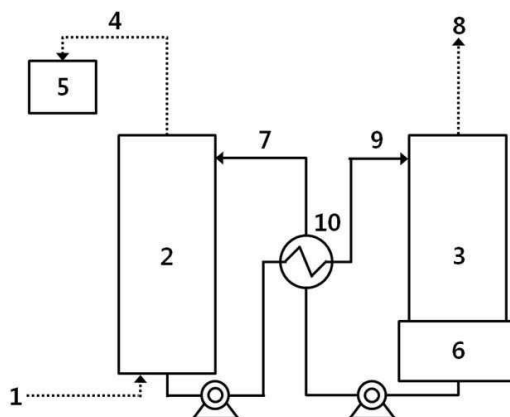
(54) 발명의 명칭 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물

(57) 요약

본 발명은 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물에 관한 것으로, 아미노산 염 수용액을 사용함으로써 낮은 표면장력으로 인해 막젖음 현상이 나타나는 기존 알카올아민계 흡수제의 문제점을 해결하였다.

따라서, 본 발명에 따른 흡수제 조성물은 기존 알카올아민계 흡수제 보다 높은 표면장력을 가짐으로써 막젖음 현상을 저감할 수 있고, 이산화탄소에 대한 흡수특성 역시 우수하므로 막 접촉기용으로 유용하다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

아미노산 염을 포함하며, 하기 일반식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물:

[일반식 1]

$$X \geq 67 \text{ mN/m}$$

상기 X는 25 ℃에서 아미노산염 수용액에 대한 표면장력을 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 일반식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물:

[일반식 2]

$$Y \geq 0.45$$

상기 Y는 흡수제의 유효 흡수능(이산화탄소 몰/아민 몰)을 나타낸다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 아미노산은 글리신, 타우린, 베타-알라닌, 감마-아미노부틸산, 알라닌, 알파-아미노부틸산, 세린 및 시스테인으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 아미노산은 알라닌, 알파-아미노부틸산, 세린 및 시스테인으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 입체장애 아미노산인 것을 특징으로 하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

추가로 반응촉진용 아민계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 반응촉진용 아민계 화합물은 3,3'-디아미노프로필아민, N-(2-아미노메틸)-1,3-프로판디아민, 피페라진, 2-아미노메틸피페라진, 피페리딘, 몰포린, 4-피페리딘 메탄올, 2,2'-(에틸렌디옥시)비스(에틸아민), 에탄올아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 4-아미노메틸피페리딘 및 2-아미노메틸피페리딘로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 반응촉진용 아민계 화합물은 아미노산 염 1 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 아미노산 염은 5 내지 70%(w/v) 농도 범위의 수용액으로 포함되는 것을 특징으로 하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물.

청구항 9

혼합기체로부터 이산화탄소를 흡수하는 흡수 모듈 및, 흡수 모듈로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거하는 탈거 모듈을 포함하고, 상기 흡수 모듈로 막 접촉기가 장착된 이산화탄소 분리 시스템에 있어서,

상기 흡수 모듈에 제 1 항 내지 제 8 항 중에서 선택된 어느 한 항의 흡수제 조성물을 혼합기체와 접촉시켜 이산화탄소를 흡수하도록 하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리 시스템.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 탈거 모듈은 막 접촉기가 장착된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리 시스템.

청구항 11

이산화탄소 흡수제 조성물을 이용한 산 가스 제거용 막 분리법에 있어서,

상기 이산화탄소 흡수제 조성물이 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 흡수제 조성물인 것을 특징으로 하는 산 가스 제거용 막 분리법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물 및 이를 이용한 이산화탄소 분리 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업사회의 발전에 따라 에너지 사용은 계속 증가해 왔으며 이에 따르는 환경문제가 꾸준히 제기되고 있고, 특히 에너지 이용과 밀접한 관계가 있는 지구 온난화 문제는 기후변화를 유발하며 생태계와 사회 경제적 분야에 상당한 영향을 미칠 것으로 예견되고 있다. 현재 전 세계적으로 온난화 문제의 주범인 온실가스의 방출을 줄이거나, 아니면 적어도 현재의 수준을 유지하기 위한 법적 규제 노력의 일환이 활발히 진행되고 있다. 이러한 원인이 되는 규제대상 온실가스 중 이산화탄소가 전체 온실가스 배출량의 80% 이상을 차지하고 있고, 산업구조상 화석연료를 주 에너지원으로 사용하고 있는 우리나라의 경우, 온실가스 중 이산화탄소가 87.7%를 차지한다. 따라서, 이산화탄소의 대량 발생원으로부터 이산화탄소를 효율적으로 분리, 회수할 수 있는 분리공정의 기술 개발이 필요하게 되었다.

[0003] 지금까지 상용화 또는 연구 개발되고 있는 이산화탄소의 분리방법은 심냉법, 흡수법, 흡착법 및 막 분리법 등이 있다.

[0004] 상기의 방법 중 흡수탑을 이용한 흡수법은 이미 오래 전부터 기체 분리공정에 도입되어 선진국을 중심으로 상용화 단계에 돌입한 기술이고 최단 시일 내에 적용 가능한 분리공정으로 알려져 있다. 그러나, 이 흡수탑을 이용한 분리법은 액체의 범람현상이나 편류현상 등의 기술적 단점과 장치 크기의 비대화로 인하여 최근 효율적 기술의 도입이 요구되는 실정이다.

[0005] 또한, 새로운 유형의 기체 흡수기를 사용하는 막 분리법으로 기존의 충전형 흡수탑(packed column)을 다공성의 소수성 고분자 중공사막 접촉기로 대체한 공정으로 막 모듈 내에서 이산화탄소와 흡수제 사이를 독립적으로 제어함으로써 막 기공에서 안정적인 기-액 계면 형성을 유지할 수 있고, 중공사막의 유효 표면적을 상당히 넓힐 수 있어 높은 분리 효율을 기대할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 여러 분야에서 연구[A. Gabelmann

and S.-T. Hwang, J. Membrane Sci., vol.159 (1999) 61]가 이루어지고 있다. 그러나, 이와 같은 막을 통한 흡수법은 아무리 소수성이 뛰어난 막의 재질을 사용한다 할지라도 고분자의 물질로 이루어져 있고 기공의 구조 또한 다양하여 어떤 흡수제를 사용하느냐에 따라 막의 수명과 CO₂ 분리 효율 그리고 장기간의 안정된 조업에 상당한 영향을 미치므로 사용 가능한 흡수제가 한정되어 있는 단점이 있다.

[0006] 최근 주목받고 있는 화학흡수제로는 알칸올아민(alkanolamine)계와 포타슘카보네이트(potassium carbonate)계의 흡수제가 있지만, 포타슘카보네이트계 흡수제를 막에 사용할 경우 결정 석출로 인하여 막 표면의 기공들을 막아 막의 물리 적 손상과 이산화탄소 분리효율을 낮출 우려가 있다. 반면에 알칸올아민계 흡수제는 이산화탄소와 반응성이 가장 뛰어난 관계로 기존의 이산화탄소 회수용 흡수탑 공정에서 대표적인 화학적 흡수제로 사용되어 왔다. 상기 알칸올아민계는 결정 석출의 영향은 없으면서 모노알콜아민인 모노에탄올아민의 경우 이산화탄소와 반응속도가 빨라 높은 분리효율을 나타내는 장점이 있다. 그러나 모노에탄올아민은 10 중량부 이상의 농도에서 장시간 운전할 경우 PVDF 중공사막과 화학적 반응을 보인다. 또한, PP와 PVDF 두 중공사막 모두에서 단시간 내에 젖음성(wetting) 현상이 보여 처음의 효율을 유지하지 못하는 단점을 드러냈다.

[0007] 따라서, 막 젖음성 현상을 해결할 수 있는 새로운 흡수제 개발이 시급하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에, 본 발명자들은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 연구한 결과, 알칸올아민과 유사하거나 향상된 이산화탄소 흡수 특성을 가지면서 동시에 높은 표면장력을 가지고 있어 막의 기공을 적시는 막젖음 현상을 저감시킬 수 있는 아미노산염 흡수제를 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0009] 따라서, 본 발명은 막젖음 현상을 저감시키는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물 및 이를 이용한 이산화탄소 분리 시스템을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 아미노산 염을 포함하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물을 제공한다.

[0011] 본 발명은 또한, 혼합기체로부터 이산화탄소를 흡수하는 흡수 모듈 및, 흡수 모듈로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거하는 탈거 모듈을 포함하고, 상기 흡수 모듈로 막 접촉기가 장착된 이산화탄소 분리 시스템에 있어서, 상기 흡수 모듈에 아미노산 염을 포함하는 이산화탄소 흡수제 조성물을 혼합기체와 접촉시켜 이산화탄소를 흡수하도록 하는 이산화탄소 분리 시스템을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 흡수제 조성물은 종래 최적 흡수제인 모노에탄올아민(MEA)에 비해 높은 탈거 성능을 보이며, 입체장애로 인한 초기 흡수속도의 감소는 반응촉진용 아민계 화합물을 첨가하여 9% 이상 증대하여 해소하였고, 흡수-탈거량의 차이, 즉 실제 제거량(유효 흡수능)은 MEA와 비슷하거나 커서 에너지 효율적이다. 또한, 본 발명에 따른 흡수제 조성물은 표면장력이 물보다 현저히 높거나 약간 낮아 막 접촉기에서 기존 알칸올아민계 흡수제의 문제점인 막젖음 현상을 크게 개선할 수 있다.

[0013] 따라서, 본 발명에 따른 흡수제는 막젖음 현상을 해소하고 흡수제 재생에 소모되는 열에너지도 감축할 수 있으므로 종래 습식 아민 흡수공정을 대체할 수 있을 것이다. 한편, 막 접촉기는 소형 모듈화도 가능하므로, 큰 부지를 필요로 하는 아민 흡수공정이 적용될 수 없었던 배가스 배출원에도 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 아미노산의 아민이 이산화탄소와 반응하여 생성된 중간체를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 분리시스템을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 흡수제의 유효흡수능을 측정하기 위한 장치를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0016] 본 발명은 아미노산 염을 포함하는 산 가스 제거를 위한 막 접촉기용 이산화탄소 흡수제 조성물에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명에 따른 흡수제 조성물은 막 접촉기에 적용하여야 하므로 막 젖음 현상을 저감시킬 수 있도록 하기 일 반식 1을 만족하는 것이 바람직하다:
- [0018] [일반식 1]
- [0019] $X \geq 67 \text{ mN/m}$
- [0020] 상기 X는 25 ℃에서 아미노산염 수용액에 대한 표면장력을 나타낸다.
- [0021] 상기 X가 70 mN/m 이상이 보다 바람직하고, 85mN/m 이하가 특히 바람직하다.
- [0022] 또한, 본 발명에 따른 흡수제는 하기 일반식 2를 만족하는 것이 바람직하다:
- [0023] [일반식 2]
- [0024] $Y \geq 0.45$
- [0025] 상기 Y는 흡수제의 유효 흡수능(이산화탄소 몰/아민 몰)을 나타낸다.
- [0026] 본 발명에 따른 흡수제 조성물은 유효 흡수능(이산화탄소 몰/아민 몰)이 0.45 이상으로, 동일한 조건에서 더 욱 많은 양의 이산화탄소 처리가 가능하다. 상기 유효 흡수능은 0.5 이상이 보다 바람직하고, 0.7 이하가 특 히 바람직하다.
- [0027] 상기 아미노산 염은 5 내지 70%(w/v) 농도 범위(바람직하게는 7 내지 40 %(w/v), 보다 바람직하게는 10 내지 25%(w/v))의 수용액으로 포함되며, 5%(w/v) 농도 미만일 경우에는 단위량의 이산화탄소 처리를 위해 공정상에 서 흡수제 용액의 과다한 순환이 필요한 문제가 있고, 70%(w/v) 농도를 초과하면 저온에서 흡수제가 석출되어 파울링(fouling)과 플러깅(plugging)을 야기하는 문제가 있다. 상기 염은 칼륨염, 나트륨염, 리튬염, 아미노 염 동일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0028] 상기 아미노산은 글리신, 타우린, 베타-알라닌, 감마-아미노부틸산, 알라닌, 알파-아미노부틸산, 세린 및 시 스테인으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이 바람직하며, 알라닌, 알파-아미노부틸산, 세린 및 시스테인 으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 입체 장애 아미노산 경우에는 높은 탈거능으로 인한 이산화탄소 탈 거 재생 공정에서 소모되는 에너지를 감소시킬 수 있으므로, 보다 바람직하다.
- [0029] 아민의 CO₂ 흡수 및 탈거 거동은 그들의 분자구조에 따라 간단하게 예상할 수 있으며, 이를 도 1에 나타내었 다. 도 1과 같이, 반응 중간체는 아민 분자의 CO₂로의 친핵성 공격으로 인해 형성된다. 입체장애 아민 또는 벌키한 그룹으로 치환된 아민과 CO₂의 반응으로 생성된 중간체 2는 치환기(R)와 결합된 CO₂의 두 개의 산소 원 자와 강한 입체적 반발력을 갖는다. 이러한 이유로, 중간체 2는 입체적으로 불안정하여 결합된 CO₂가 쉽게 탈 거되기 때문에 CO₂로 포화된 흡수제의 탈거를 위한 에너지를 줄일 수 있다. 아미노산의 경우, R은 카르복실기 및 다양한 치환기이다. 반면, MEA와 글리신염과 같은 비입체장애 1차 아민의 반응 중간체의 형태는 중간체 1 과 같다. 중간체 1은 구조적으로 안정하므로 중간체 1의 수소 원자의 척력은 중간체 2의 치환기(R) 보다 비교 적 낮다. 따라서, N-C결합의 절단을 위해 높은 열적 에너지가 필요하여 흡수제의 재생에너지가 높다. 종합하 면, 흡수제 분자의 입체 장애 효과는 CO₂ 탈거의 용이함 때문에 CO₂ 탈거능을 증가시키고, CO₂의 아민으로의 접근성을 낮추기 때문에 초기 흡수속도를 감소시킨다. 입체 장애 아민의 느린 초기 흡수속도는 반응촉진용 아 민계 화합물과 같은 속도촉진제를 첨가함으로써 개선시킬 수 있다.
- [0030] 따라서, 본 발명의 흡수제 조성물은 상기 아미노산염 외에 추가로 반응촉진용 아민계 화합물을 포함할 수 있 으며, 상기 반응촉진용 아민계 화합물로는 3,3'-디아미노프로필아민, N-(2-아미노메틸)-1,3-프로판디아민, 피페라진, 2-아미노메틸피페라진, 피페리딘, 몰포린, 4-피페리딘 메탄올,

2,2' -(에틸렌디옥시)비스(에틸아민), 에탄올아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 4-아미노메틸피페리딘 및 2-아미노메틸피페리딘로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.

- [0031] 상기 반응촉진용 아민계 화합물은 아미노산 염 1 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부(바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량부)를 포함할 수 있다. 상기 아민계 화합물이 0.01 중량부 미만으로 사용되면 흡수속도 촉진 효과가 미미한 문제가 있고, 1 중량부를 초과하면 흡수제 용액의 표면장력이 필요 이상으로 감소하여 막 접촉기에서 막젖음 현상을 유발하는 문제가 있다.
- [0032] 본 발명에서, 막 접촉기는 중공사형이 바람직하며, 중공사막으로 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF), 폴리프로필렌(PP) 등일 수 있다.
- [0033] 본 발명은 또한,
- [0034] 혼합기체로부터 이산화탄소를 흡수하는 흡수 모듈 및, 흡수 모듈로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거하는 탈거 모듈을 포함하고, 상기 흡수 모듈로 막 접촉기가 장착된 이산화탄소 분리 시스템에 있어서,
- [0035] 상기 흡수 모듈에 상기 아미노산염을 포함하는 흡수제 조성물을 혼합기체와 접촉시켜 이산화탄소를 흡수하도록 하는 이산화탄소 분리 시스템에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명에서 상기 이산화탄소 흡수제 조성물을 중공사막 접촉기의 흡수 모듈과 탈거 모듈로 구성된 도 2의 도면과 연관시켜 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0037] 도 2에 도시한 바와 같이, 각 중공사막 접촉기 모듈을 이용한 이산화탄소 분리 회수 실험은 흡수-탈착 연속순환식 공정으로 수행한다.
- [0038] 본 발명에서는 질소와 이산화탄소의 혼합기체를 사용하며, 상기의 이산화탄소가 1 ? 30 부피% 함유된 것을 사용한다. 상기 이산화탄소 함유량이 1 부피% 미만이면 평균적으로 이산화탄소 발생원으로부터 배출되는 이산화탄소의 함량보다 매우 작아 흡수제의 흡수성능을 평가하기 어려운 문제점이 있고, 30 부피% 초과 함 유지에는 흡수제가 함유할 수 있는 이산화탄소 양이 많아져 상기 혼합공정의 탈거 모듈의 탈착 공정에서 이산화탄소의 원활한 분리가 이루어지지 않아 낮은 흡수율의 결과를 초래한다. 상기의 혼합기체(1)를 1 내지 10 L/min로 분리막 접촉기를 장착한 흡수 모듈(2)의 중공사 외측(shell side)으로 공급하고, 이산화탄소 흡수제(7)는 25 ? 45 °C, 1 내지 100 mL/min의 범위에서 기체의 유량을 변화시키면서 중공사 내측(tube side)으로 공급한다. 상기 흡수 모듈에서 흡수제와 공급 기체가 접촉하여 CO₂만 선택적으로 흡수되고 나머지 기체는 흡수모듈의 상부(4)로 배출된다. 상기 막 접촉기를 장착한 흡수 모듈(2)에서 기상(tube side)과 액상(shell side)의 압력을 니들밸브(needle valve)에 의해 2 ? 4 psig 범위에서 조절하여 안정된 기-액 계면 형성을 유지하면서 흡수 실험을 수행한다.
- [0039] 상기 CO₂를 흡수한 흡수제는 펌프를 이용하여 열 교환기(10)를 거쳐 가열된 상태로 탈거 모듈(3)으로 유입(9)되어 CO₂를 탈거한다. 이때, 탈거된 CO₂는 탈거 모듈의 상부로 배출(8)되고, 이 과정에서 흡수제는 재생되게 되는데, 탈거 모듈 하단에는 일부 탈거되지 않은 분리 대상 가스를 추가로 탈거하기 위하여 재비기(reboiler)(6)가 설치되어 흡수제를 재생한다. 가열된 재생 흡수제는 냉각된 후 다시 흡수 모듈로 주입되어 CO₂를 연속적으로 흡수, 분리하게 된다. 상기 열교환기는 흡수 모듈과 탈거 모듈 간에 이송되는 두 용액의 흐름을 예열하기 위한 것으로, 흡수 모듈과 탈거 모듈 사이에 위치한다.
- [0040] 상기 흡수 모듈 입구에서 30 ? 50 °C, 탈거 모듈 입구에서 75 ? 85 °C로 각각 유지하는 것이 바람직하며, 탈거 모듈 하부에는 90 ? 120 °C의 재비기를 설치할 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 탈거 모듈에도 막 접촉기를 적용할 수 있으며, 적용할 경우 60 ~ 100 °C의 습식아민 흡수 공정의 탈거탑(120 °C)보다 비교적 낮은 온도에서 진공을 걸어 에너지 효율적으로 이산화탄소를 탈거해낼 수 있다.
- [0042] 본 발명은 또한, 이산화탄소 흡수제 조성물을 이용한 산 가스 제거용 막 분리법에 있어서, 상기 이산화탄소 흡수제 조성물이 아미노산염을 포함하는 흡수제인 산 가스 제거용 막 분리방법을 포함한다.
- [0043] 이하 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0044] [아미노산 염 흡수제 제조]

[0045] 실시예 1: 글리신염 수용액 제조

[0046] 탈이온수(100 ml)에 GLY(글리신, 30.028 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 ℃를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45 중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 11.3%(w/v)의 흡수제 수용액을 제조하였다.

[0047] 실시예 2: 타우린염 수용액 제조

[0048] 탈이온수(100 ml)에 TAU(타우린, 50.060 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 ℃를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45 중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 16.3%(w/v)의 흡수제 수용액을 제조하였다.

[0049] 실시예 3: 베타-알라닌 수용액의 제조

[0050] 탈이온수(100 ml)에 BALA(베타-알라닌, 35.636 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 ℃를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 12.7%(w/v)의 흡수제 수용액을 제조하였다.

[0051] 실시예 4: 감마-아미노부틸산염 수용액 제조

[0052] 탈이온수(100 ml)에 GABA(감마-아미노부틸산, 41.248 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 ℃를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 14.1%(w/v)의 흡수제 수용액을 제조하였다.

[0053] 실시예 5: 알라닌염 수용액 제조

[0054] 탈이온수(100 ml)에 ALA(알라닌, 35.636 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 ℃를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45 중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 12.7%(w/v)의 흡수제 수용액을 제조하였다.

[0055] 실시예 6: 알파-아미노부틸산염 수용액 제조

[0056] 탈이온수(100 ml)에 AABA(알파-아미노부틸산, 41.248 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 ℃를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 14.1%(w/v)의 흡수제 수용액을 제조하였다.

[0057] 실시예 7: 세린염 수용액 제조

[0058] 탈이온수(100 ml)에 SER(세린, 42.036 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 ℃를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 14.3%(w/v)의 흡수

제 수용액을 제조하였다.

실시예 8: 시스테인염 수용액 제조

탈이온수(100 ml)에 CYS(시스테인, 48.464 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 °C를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 15.9%(w/v)의 흡수제 수용액을 제조하였다.

실시예 9: 혼합 흡수제 1 제조

탈이온수(100 ml)에 ALA(알라닌, 35.636 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 °C를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후, 피페라진(3.446 g: Alfa-Aesar)을 혼합하고 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 본 발명에 따른 13.6%(w/v)의 혼합 흡수제 수용액을 제조하였다(아미노산염: 피페라진 = 1 : 0.07 중량비).

실시예 10: 혼합 흡수제 2 제조

탈이온수(100 ml)에 AABA(알파-아미노부틸산, 41.248 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 °C를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후, 피페라진(3.446 g: Alfa-Aesar)을 혼합하고 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 본 발명에 따른 15.0%(w/v)의 혼합 흡수제 수용액을 제조하였다(아미노산염: 피페라진 = 1 : 0.06 중량비).

실시예 11: 혼합 흡수제 3 제조

탈이온수(100 ml)에 SER(세린, 42.036 g: Alfa-Aesar)을 40 ~ 50 °C를 유지하는 항온조에서 녹여가면서, 45중량%의 KOH(49.867g)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 만들어진 상응하는 아미노산 염은 상온에서 12시간 이상 교반시켜 충분히 반응시킨 후, 피페라진(PZ, 3.446 g: Alfa-Aesar)을 혼합하고 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 본 발명에 따른 15.2%(w/v)의 혼합 흡수제 수용액을 제조하였다(아미노산염: 피페라진 = 1 : 0.06 중량비).

비교예 1: 종래 흡수제 제조

MEA(모노에탄올아민, 24.436 g: Alfa-Aesar)에 상온에서 탈이온수를 추가하여 용액의 부피가 400 ml가 되게 하여 본 발명에 따른 15.3%(w/v)의 흡수제 수용액을 제조하였다.

실험예 1: 유효 흡수능 측정

본 실험에서는 각 아미노산염의 성능 비교를 위해 세 가지의 주요한 평가기준을 제시하였다. 이는 초기 흡수 속도와 탈거속도, 그리고 유효 흡수능이다. 이 평가방법은 많은 연구자들에 의해 새로운 CO₂ 흡수제를 효과적이고 빠르게 선정할 수 있는 방법으로 평가되고 있다 [Ma'mun, S., Svendsen, H.F., Hoff, K.A., Juliussen, O., 2007. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture. Energy Conversion and Management 48(1), 251-258; Singh, P., Brilman, D.W.F.(W.), Groeneveld, M.J., 2010. Evaluation of CO₂ solubility in potential aqueous amine-based solvents at low CO₂ partial pressure. International Journal of Greenhouse Gas Control, 5:11, 61-68]. 빠른 흡수속도는 실제 공정에서 흡수설비의 경량화를 가능케 하며, 빠른 탈거 속도는 CO₂로 포화된 흡수제의 재생에 소모되는 에너지를 낮춘다. 또한, 큰 유효 흡수능은 L/G 비

를 낮춰 결국 공정운영 비용을 절감하는 효과를 가져온다. 정량적인 비교를 위해, CO₂ 부하량(α)을 흡수제의 단위 몰 당 흡수된 CO₂의 몰로 정의하였고, 이 값은 공급된 혼합기체와 배출된 가스의 CO₂ 농도차를 이용하여 계산하였고, 그 실험결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0072] 아미노산염의 CO₂ 흡수 및 탈거속도와 유효 흡수능을 측정하기 위해 Aronu, U.E., Svendsen, H.F., Hoff, K.A., 2010. Investigation of amine amino acid salts for carbon dioxide absorption. International Journal of Greenhouse Gas Control 4(5), 771-775에서 사용한 장치를 사용하였고, 그 장치를 도 3에 나타내었다.

[0073] 실험을 위해 흡수제에 주입되는 CO₂는 N₂로 희석하여 사용하였다(N₂ : CO₂= 85 :15 부피%). 각 가스의 유량은 유량 조절기(mass flow controller, TSC-120, MKP)를 사용하여 제어하였고, 지정한 CO₂의 부피 분율은 각 가스가 반응기 전단에 설치된 포화기를 거치면서 조성되었다. 지정한 CO₂ 분율(15 kPa)은 종래 석탄화력발전소에서 배출되는 배가스를 모사하였다. 실제 CO₂의 유량은 Bronkhurst High-Tech El-Flow mass flow meter를 통하여 지속적으로 관찰하였다. 실험을 개시하기 전에, 혼합된 가스를 IR CO₂ 분석기(Gas Master, Woori System)로 유입하여 보정 및 확인하였다. 본 실험에 사용한 IR CO₂ 분석기는 0 ~ 25 %의 분석범위와 0.01% 분석능을 갖고 있다. 다음으로, 모사된 혼합기체를 수용액 상의 흡수제에 기포 형태로 주입하여 CO₂ 흡수실험을 시작하였다. 이때, 혼합기체 유량은 2833 ml/min, CO₂의 유량은 500 ml/min, 흡수제 용량은 400 ml였다. 반응기는 파이렉스 유리로 제작하였고, 직경과 높이는 각각 7.5 cm, 16 cm이다.

[0074] 주입 가스는 1/4 인치 스테인레스관을 통하여 흡수제 안에서 기포로 발생되었다. 흡수 실험 시 온도는 40 ℃로 설정하였고, 항온 수조를 사용하여 ± 0.1 ℃로 유지하였다. 수증기 손실로 인한 흡수제 농도 변화를 방지하기 위하여 반응기 상단에 응축기를 설치하였고, 응축기에는 별도의 항온 수조를 이용하여 냉각수(4 ℃)가 순환되게 하였다. 2 시간 동안의 CO₂ 흡수 후, 모든 흡수제에 대한 배출구의 CO₂ 농도는 주입하는 혼합기체의 농도와 같은 값에 도달하였으며, 이는 흡수제가 CO₂로 완전히 포화되었음을 의미한다. 이후, 혼합기체의 공급을 중단하고, 반응기 기상에 잔존하는 CO₂의 제거를 위해 3 분 동안 고순도의 비활성 가스(99.999 % N₂, Gas Valley)를 반응기 시스템 전체에 퍼지하였다. 그 이후, 흡수제로부터 흡수된 CO₂를 열적으로 탈거하기 위해 반응기를 고온의 항온 수조(80 ℃)로 이동시켰다. 전체 순환 공정(240분) 동안 IR CO₂ 분석기를 이용하여 30 초 간격으로 배출구 CO₂ 농도를 지속적으로 기록하였다.

[0075] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, CO₂ 흡수실험에서 GLY염과 MEA의 초기 CO₂ 흡수속도와 rich CO₂ 부하량은 각각 $3.93 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $3.84 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 과 0.738, 0.736 이었으며, CO₂ 흡수성능은 GLY염이 MEA와 유사하거나 혹은 경미하게 좋게 나타났다. 이와는 대조적으로, CO₂ 탈거에서는 GLY염과 MEA의 초기 탈거속도와 유효 흡수능은 각각 $1.84 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $2.00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 과 0.465, 0.483 이었으며, CO₂ 탈거성능은 GLY 염이 MEA보다 확실하게 낮게 나타났다. TAU염의 초기 CO₂ 흡수속도는 GLY염 보다 느리지만, TAU염의 초기 CO₂ 탈거속도는 GLY염 보다 뛰어나고 유효 흡수능은 MEA와 동일한 0.483이었다. 이는 GLY염의 카르복실기(-CO₂H)에 비해 TAU의 술폰기(-SO₃H)이 더 벌크하기 때문이라 사유되며, TAU염은 GLY염 보다 초기 흡수속도가 느리고 초기 탈거속도가 더 빠르기 때문에 더 큰 유효 흡수능을 보인다. 일부 선형 아미노산염의 결과를 비교해 보면, 사슬의 길이(또는 아미노기와 카르복실기와의 거리)와 그 성능과의 관계를 유추해볼 수 있다. GLY, BALA, 그리고 GABA와 같은 선형 아미노산염들은 하나의 아미노기와 하나의 카르복실기를 갖는 유사한 분자구조를 지니고 있다. 이들은 각각 두 작용기 사이에 1, 2, 그리고 3 개의 탄소를 갖고 있다. 이들 아미노산 사이에 일반적인 규칙을 발견할 수 있는데, 아미노기와 카르복실기 사이의 거리가 가까우면, CO₂가 부착된 아미노기와 카르복실기 사이에 입체적 반발력이 강하게 작용하여 초기 흡수속도는 느려지는 반면 (BALA < GABA), 초기 탈거속도는 빨라진다 (GLY > BALA > GABA). 본 연구에서, 입체 반발력을 증가시키고 CO₂와 아미노 그룹의 접근성을 낮추는 술폰기를 갖고 있는 TAU를 제외하고, 아미노기를 한 개 가진 모든 비입체장에 선형 아미노산염은 rich CO₂ 부하량이 0.7~0.75에 이르렀다.

[0076] 비입체장애 아미노산인 GLY를 기준 아미노산으로 선정하여 입체장애 아미노산염을 실험하였다. ALA, AABA는 각각 GLY의 α -메틸화, α -에틸화된 형태이다. 예상외로, 더 큰 분자인 α -에틸화된 염(AABA)이 α -메틸화된 염(ALA) 보다 초기 흡수속도는 빠르고, 초기 탈거속도는 느렸다. 비록 AABA염이 ALA염 보다 초기 탈거속도가 더 낮지만 rich CO₂ 부하량이 더 높으므로 유효 흡수능은 ALA염과 같다. AABA와 비슷한 분자구조를 가진 SER과 CYS는 각각 하나의 하이드록실기(-OH)와 설퍼드릴기(-SH)를 갖고 있다. AABA, SER과 CYS의 실험결과에서, 치환기가 커질수록 그에 따라 입체 반발력이 강해지고, 초기 흡수속도가 느려지며(AABA > SER, CYS), 초기 탈거속도가 빨라지는(AABA < SER < CYS) 양상을 보인다. SER염의 유효 흡수능은 탈거속도가 같은 TAU에 비해 더 컸는데, SER염의 rich CO₂ 부하량이 TAU염 보다 더 크기 때문이다. 비록 AABA와 SER은 유사한 분자구조와 분자량을 갖고 있지만, 두 염 사이에는 초기 CO₂ 흡수 및 탈거속도에서 큰 차이가 존재한다.

[0077] 특히, ALA, AABA와 SER과 같은 입체장애 아미노산염은 적당히 빠른 흡수속도뿐만 아니라 빠른 탈거속도 때문에 높은 유효 흡수능을 보였다. 상기 입체장애 아미노산들은 속도 촉진제인 PZ를 소량 첨가함으로써 흡수속도가 향상되어 전체적인 흡수능의 개선이 가능하다.

[0078] 입체장애 아미노산염에 소량의 PZ 첨가로 인해 초기 흡수속도는 AABA를 제외하고 평균적으로 약 9% 증가하였고, 초기 탈거속도는 평균 약 17% 증가하였으며, 유효 흡수능은 평균 약 13% 증가하였다. AABA는 초기 흡수속도가 향상되지 않았으나, 유효 흡수능은 현저히 향상되었다. PZ이 첨가된 입체장애 아미노산염의 유효 흡수능은 MEA 보다 25% 이상 높으므로, 이들 촉진된 염은 MEA보다 더 낮은 흡수제 재생에너지를 필요로 할 것이다. 뿐만 아니라 아미노산 염에 대한 소량의 PZ 첨가는 흡수속도뿐만 아니라 탈거속도와 유효 흡수능 모두를 증진하는 것으로 나타났다.

[0079] 실험예 2: 표면장력 측정

[0080] 흡수제 용액으로 인해 막의 공극이 젖게 되면, CO₂는 부분적으로 공극 근처의 흡수제 용액에 농축되고 산 가스의 물질 전달이 제한된다. 막의 공극젖음 현상은 다음의 Laplace-Young식[수학식 1]으로 해석할 수 있다.

[0081] [수학식 1]

$$\Delta P = -\frac{4\sigma_L \cos \theta}{d_{\max}}$$

[0082] 여기서, ΔP 는 미소공성 막의 과과압력, σ_L 는 흡수제 용액의 표면장력, θ 는 용액과 막의 접촉각, d_{\max} 는 공극의 최대 직경이다. θ 와 d_{\max} 는 고분자막의 특성에 의존한다.

[0084] 따라서, 흡수제 용액의 표면 장력이 클수록 낮은 공극젖음을 나타낸다.

[0085] 상온(25 ℃)에서 상용의 거품압력측정 방식의 장력계(BP2, Kruss)를 이용하여 선별한 2.5M 아미노산염 수용액의 표면장력을 측정하였다. 정확한 평형 표면장력 값을 얻기 위하여 측정시간을 50,000 ms 이상 유지하였다. 측정 온도는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 내외로 유지되었다[표 1 참조].

[0086] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, GLY, TAU, ALA, BALA, GABA, 그리고 SER의 염은 물(25 ℃에서 72.0 mN/m) 보다 더 큰 표면장력을 갖는다. 특히, SER 염 수용액의 표면장력은 가장 큰 값을 보였다. 이는 SER 분자의 하이드록실기가 물 분자가 인접한 SER 분자에 강한 인력을 가하기 때문인 것으로 사유된다.

표 1

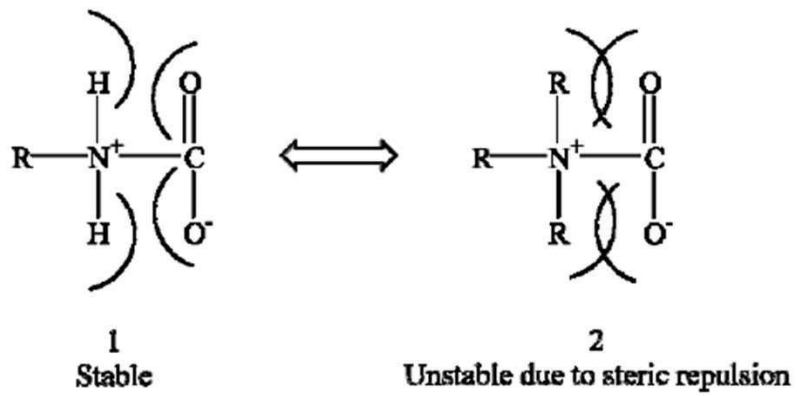
흡수제		초기 흡수속도 (mol CO ₂ /(mol amine · min))	초기 탈거속도 (mol CO ₂ /(mol amine · min))	Rich CO ₂ 부하량 (mol CO ₂ /mol amine)	Lean CO ₂ 부하량 (mol CO ₂ /mol amine)	유효 흡수능 (mol CO ₂ /mol amine)	표면장력 (mN/m)
비교예 1	MEA	3.84 E-02	2.00 E-02	0.736	0.253	0.483	64.1
실시예 1	GLY	3.93 E-02	1.84 E-02	0.738	0.273	0.465	76.7
실시예 2	TAU	3.17 E-02	2.26 E-02	0.573	0.090	0.483	77.0
실시예 3	BALA	3.65 E-02	1.80 E-02	0.721	0.252	0.469	76.5
실시예 4	GABA	3.87 E-02	1.54 E-02	0.749	0.309	0.440	74.2
실시예 5	ALA	3.16 E-02	1.98 E-02	0.670	0.135	0.535	74.8
실시예 6	AABA	3.76 E-02	1.87 E-02	0.728	0.188	0.540	70.9
실시예 7	SER	3.16 E-02	2.26 E-02	0.619	0.061	0.558	79.2
실시예 8	CYS	3.18 E-02	2.46 E-02	0.485	0.000	0.485	78.5
실시예 9	ALA+PZ	3.44 E-02	2.33 E-02	0.734	0.128	0.606	72.2
실시예 10	AABA+PZ	3.70 E-02	2.23 E-02	0.797	0.188	0.609	68.5
실시예 11	SER+PZ	3.47 E-02	2.58 E-02	0.723	0.092	0.631	76.7

부호의 설명

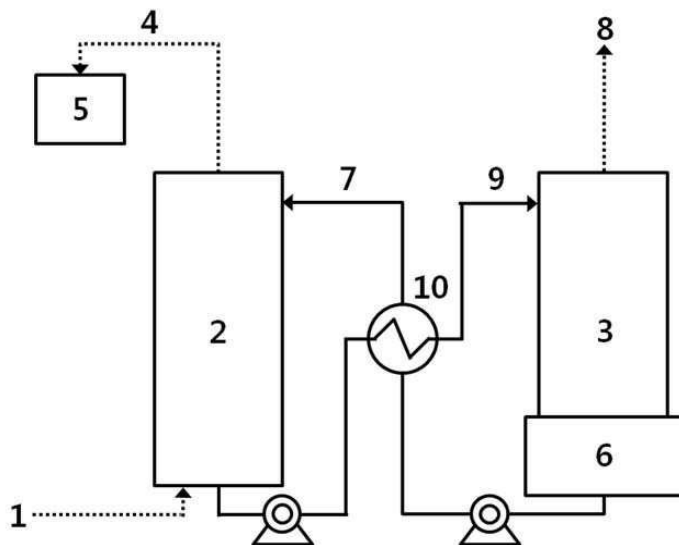
- 1 : 혼합기체, 2 : 흡수 모듈,
 3 : 탈거 모듈, 4 : 나머지 기체,
 5 : TCD-GC 분석기, 6 : 재비기,
 7 : 흡수제, 8 : 탈착된 이산화탄소,
 9 : CO₂를 흡수한 흡수제, 10: 열교환기

도면

도면1



도면2



도면3

