



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월20일
(11) 등록번호 10-1950579
(24) 등록일자 2019년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01J 20/22 (2013.01)
B01D 53/1475 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0059570
 (22) 출원일자 2017년05월12일
 심사청구일자 2017년05월12일
 (65) 공개번호 10-2018-0124655
 (43) 공개일자 2018년11월21일
 (56) 선행기술조사문헌
 International Journal of Heat and Mass
 Transfer, Vol. 108, pp. 680~690 (2016.12.31.)
 International Journal of Heat and Mass
 Transfer, Vol. 81, pp. 246~251 (2014. 11.01.)
 Energy Procedia, Vol. 61, pp. 504~508,
 (2014.)

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
 동5가)
 (72) 발명자
강용태
 서울특별시 서초구 서초대로65길 13-10, 104동
 905호 (서초동, 서초래미안아파트)
김성곤
 서울특별시 동작구 남부순환로255바길 4 (사당동)
 (뿔면에 계속)
 (74) 대리인
김종선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 15 항

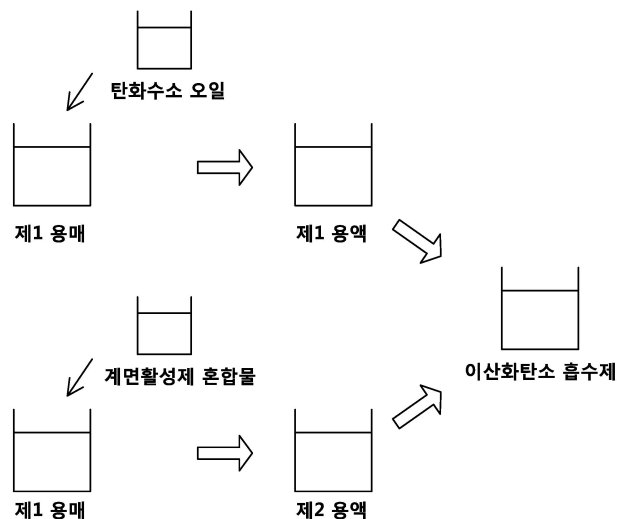
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡수제 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 IGCC 공정에서 이산화탄소를 제거하기 위한 이산화탄소 포집용 흡수제 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 탄화수소 오일이 액적 형태인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명인 이산화탄소 흡수제에 따르면 고체입자가 아닌 액적을 이용하기 때문에 응집 현상이 발생하지 않아서 재분산에 필요한 에너지 소모가 적으며 관 부식이 발생하지 않는다. 또한 흡수제 표면만이 아닌 내부의 흡수 현상까지 가능하게 하는 고효율 이산화탄소 흡수제를 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
 B01D 53/1493 (2013.01)
 B01J 20/3042 (2013.01)

정명환

서울특별시 용산구 서빙고로 69, 104동 2201호 (용산동5가, 파크타워아파트)

- (72) 발명자

이재원

서울특별시 동대문구 무학로49길 48 (용두동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

 과제고유번호 1711041223

 부처명 미래창조과학부

 연구관리전문기관 한국연구재단

 연구사업명 개인연구지원

 연구과제명 나노에멀전 흡수제를 이용한 CO2 흡수성능 촉진

 기 여 율 1/1

 주관기관 고려대학교

 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

 공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

용매;

상기 용매 중에 분산된 탄화수소 오일; 및

계면활성제 혼합물을 포함하며,

상기 탄화수소 오일은 액적 형태인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 용매는 메탄올, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸에테르폴리에틸렌글리콜, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 트리아세틴으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 탄화수소 오일은 분자 내의 모든 결합이 단일 결합인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 탄화수소 오일은 n-펜테인, n-헥세인, n-헵테인, n-옥테인, n-노네인, n-데케인, n-운데케인, n-도데케인, n-트라이데케인, n-테트라데케인, n-펜타데케인, n-헥사데케인, n-헵타데케인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 계면활성제 혼합물은 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 양성 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 계면활성제 혼합물은 하기 수학적 1을 만족시키는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제:

[수학적 1]

$$|HLB_x - HLB_y| \leq 1$$

상기 HLB_x 는 탄화수소 오일의 HLB이고,

상기 HLB_y 는 계면활성제 혼합물의 HLB이다.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 탄화수소 오일의 부피에 대하여 상기 계면활성제 혼합물의 부피가 0.125 배 이상, 0.25 배 미만인 것을

특징으로 하는 이산화탄소 흡수제.

청구항 8

제 1 용매에 탄화수소 오일을 넣어 제 1 용액을 형성하는 단계;
 제 2 용매에 계면활성제 혼합물을 넣어 제 2 용액을 형성하는 단계; 및
 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합하는 단계;를 포함하며,
 상기 탄화수소 오일은 액적 형태인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,
 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합한 후 상기 액적을 더 쪼개는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 제조 방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,
 상기 제 1 용매 및 제 2 용매는 각각 메탄올, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸에테르폴리에틸렌글리콜, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 트리아세틴으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 제조 방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,
 상기 탄화수소 오일은 분자 내의 모든 결합이 단일 결합인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 제조 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,
 상기 탄화수소 오일은 n-펜테인, n-헥세인, n-헵테인, n-옥테인, n-노네인, n-데케인, n-운데케인, n-도데케인, n-트라이데케인, n-테트라데케인, n-펜타데케인, n-헥사데케인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 제조 방법.

청구항 13

제 8항에 있어서,
 상기 계면활성제 혼합물은 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 양성 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 제조 방법.

청구항 14

제 8항에 있어서,
 상기 계면활성제 혼합물은 하기 수학적 1을 만족시키는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 제조 방법:

[수학적 1]

$$|HLB_x - HLB_y| \leq 1$$

상기 HLB_x 는 탄화수소 오일의 HLB이고,
 상기 HLB_y 는 계면활성제 혼합물의 HLB이다.

청구항 15

제 8항에 있어서,

상기 탄화수소 오일의 부피에 대하여 상기 계면활성제 혼합물의 부피가 0.125 배 이상 0.25 배 미만인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 IGCC 공정에서 이산화탄소를 제거하기 위한 이산화탄소 포집용 흡수제 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 탄화수소 오일이 액적 형태인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 가스화복합발전(IGCC)은 화석연료를 고온, 고압에서 가스화 시켜 합성가스를 생산하고 이를 연료로 하여 전기를 생산하는 복합발전시스템으로서, 기존 보일러를 이용한 화력발전보다 에너지 효율이 높으면서도 공해 배출은 적은 청정 발전 기술로 각광받고 있다. 그러나 화석연료의 사용에 따라 배출되는 온실 가스는 지구 온난화 현상을 야기시키기 때문에 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 대기 중으로부터 격리시키는 이산화탄소 포집 및 저장 기술(CCS, Carbon Dioxide Capture and Storage)의 중요성이 강조되어 오고 있다. 특히 IGCC는 이산화탄소 포집 설비와 연계 시 기존 화력발전예 비해 저비용으로 이산화탄소를 제거할 수 있어 발전 단가를 감소시킬 수 있다.

[0004] IGCC 공정에서 이산화탄소를 제거하기 위한 포집 공정은 화학흡수법, 물리흡수법, 흡착법, 막분리법, 심냉법 등으로 나눌 수 있는데, 각각 반응, 용해, 흡착, 증류를 이용한 공정이다. 화학흡수법(한국 등록특허 제10-1311783호, 발명의 명칭: 아민계 흡수제 및 이의 제조 방법)은 흡수제 재생에 큰 에너지가 필요하고 흡수제에 의해 설비가 부식된다는 단점, 흡착법은 전처리 과정이 필요하다는 단점, 막분리법은 분리막이 고가이며, 대용량화가 어렵다는 단점, 심냉법은 에너지 소모가 크다는 단점이 있다.

[0005] IGCC와 같은 대용량 공정에서는 장치가 비교적 간단하고 견식이기 때문에 주변 환경에 미치는 영향이 적은 물리흡수법이 가장 적합하다. 물리흡수법을 이용한 공정으로는 게노솔브(Genosorb), 셀렉솔(Selexol), 렉티솔(Rectisol), 퓨리솔(Purisol) 공정 등이 알려져 있다.

[0006] 렉티솔 공정은 메탄올을 흡수제로 사용하며, 원하는 흡수율을 얻기 위해 저온(-40℃)을 유지해야 하므로 큰 냉동에너지가 필요하다. 흡수제의 흡수 성능을 증가시켜 상온에서도 공정이 작동 가능한다면 에너지 및 비용 절감 효과를 기대할 수 있다. 이를 위해 기존에는 나노유체를 사용하여 흡수율을 증대시키려는 연구가 진행되었다. 나노유체에 사용된 Al₂O₃, SiO₂, Fe₃O₄ 등의 고체 입자는 서로 뭉쳐지는 현상인 응집 현상이 일어나며, 침전된 입자는 관 내의 부식을 일으키는 문제점이 있다. 또한, 고체입자는 입자의 표면에서만 흡수가 일어나기 때문에 효율적이지 못하다. 이에 따라 에너지 소모가 적고 응집 현상을 일으키지 않는 고효율 흡수제의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1311783호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 에너지 소모가 적고 응집 현상을 일으키지 않는 고효율 이산화탄소 흡수제 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 이산화탄소 흡수제는 용매, 상기 용매 중에 분산된 탄화수소 오일 및 계면활성제 혼합물을 포함하며, 탄화수소 오일이 액적 형태이다.
- [0012] 상기 용매는 메탄올(Methanol), N-메틸-2-피롤리돈(NMP, N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸에테르폴리에틸렌글리콜(DMPEG, Dimethyl Ether Polyethylene Glycol), 디메틸카보네이트(DMC, Dimethyl Carbonate), 디에틸카보네이트(DEC, Diethyl Carbonate), 트리아세틴(TAT, Triacetin)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0013] 상기 탄화수소 오일은 분자 내의 모든 결합이 단일 결합일 수 있으며, n-펜테인, n-헥세인, n-헵테인, n-옥테인, n-노네인, n-데케인, n-운데케인, n-도데케인, n-트라이데케인, n-테트라데케인, n-펜타데케인, n-헥사데케인, n-헵타데케인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0014] 상기 계면활성제 혼합물은 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 양성 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 탄화수소 오일의 HLB와의 차이가 1 이하가 되도록 즉, 혼합물은 하기 수학적 1을 만족시킬 수 있다.

수학적 1

- [0015] $|HLB_x - HLB_y| \leq 1$
- [0016] 상기 HLB_x 는 탄화수소 오일의 HLB이고,
- [0017] 상기 HLB_y 는 계면활성제 혼합물의 HLB이다.
- [0018] 상기 탄화수소 오일의 부피에 대하여 상기 계면활성제 혼합물의 부피는 0.125 배 이상, 0.25 배 미만일 수 있다.
- [0020] 또한 본 발명은 탄화수소 오일이 액적 형태인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 상기 제조 방법은 제 1 용매에 탄화수소 오일을 넣어 제 1 용액을 형성하는 단계, 제 2 용매에 계면활성제 혼합물을 넣어 제 2 용액을 형성하는 단계, 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합하는 단계를 포함한다. 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합한 후 상기 액적을 더 조개는 단계를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 제 1 용매 및 제 2 용매는 각각 메탄올(Methanol), N-메틸-2-피롤리돈(NMP, N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸에테르폴리에틸렌글리콜(DMPEG, Dimethyl Ether Polyethylene Glycol), 디메틸카보네이트(DMC, Dimethyl Carbonate), 디에틸카보네이트(DEC, Diethyl Carbonate), 트리아세틴(TAT, Triacetin)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0023] 상기 탄화수소 오일은 분자 내의 모든 결합은 단일 결합일 수 있으며, n-펜테인, n-헥세인, n-헵테인, n-옥테인, n-노네인, n-데케인, n-운데케인, n-도데케인, n-트라이데케인, n-테트라데케인, n-펜타데케인, n-헥사데케인, n-헵타데케인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0024] 상기 계면활성제 혼합물은 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 양성 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 탄화수소 오일의 HLB와의 차이가 1 이하가 되도록 즉, 혼합물은 하기 수학적 1을 만족시킬 수 있다.
- [0025] [수학적 1]
- [0026] $|HLB_x - HLB_y| \leq 1$
- [0027] 상기 HLB_x 는 탄화수소 오일의 HLB이고,
- [0028] 상기 HLB_y 는 계면활성제 혼합물의 HLB이다.
- [0029] 상기 탄화수소 오일의 부피에 대하여 상기 계면활성제 혼합물의 부피는 0.125 배 이상, 0.25 배 미만일 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명인 이산화탄소 흡수제에 따르면 고체입자가 아닌 액적을 이용하기 때문에 응집 현상이 발생하지 않아서 흡수제 재분산에 필요한 에너지 소모가 적으며 관 부식이 발생하지 않는다. 또한 흡수제 표면만이 아닌 내부의 흡수 현상까지 가능하게 하는 고효율 이산화탄소 흡수제를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 청구항 8항에 따른 이산화탄소 흡수제 제조 방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
 도 2는 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 내지 5에 따른 이산화탄소 흡수제 제조 방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
 도 3은 실시예 1, 비교예 1 내지 5에 따른 이산화탄소 흡수제의 산란광측정 실험 과정을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
 도 4는 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 내지 5에 따른 이산화탄소 흡수제의 산란광측정 실험의 결과를 나타낸 이미지이다.
 도 5는 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 내지 5에 따른 이산화탄소 흡수제의 탁도 측정 결과를 나타낸 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 본 발명에 대해서 본 발명에 따른 실시예 및 도면을 참조하여 더욱 상세한다.

[0035] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 이산화탄소 흡수제는 용매, 상기 용매 중에 분산된 탄화수소 오일 및 계면활성제 혼합물을 포함하며, 탄화수소 오일이 액적 형태이다.

[0036] 상기 용매는 메탄올(Methanol), N-메틸-2-피롤리돈(NMP, N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸에테르폴리에틸렌글리콜(DMPEG, Dimethyl Ether Polyethylene Glycol), 디메틸카보네이트(DMC, Dimethyl Carbonate), 디에틸카보네이트(DEC, Diethyl Carbonate), 트리아세틴(TAT, Triacetin)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 용매들은 모두 이산화탄소 분리 순도가 90% 이상이므로 흡수제에 적합하다.

[0037] 상기 탄화수소 오일은 분자 내의 모든 결합이 단일 결합일 수 있다. 그 중에서도 녹는 점이 0°C 이하이며 끓는 점이 25°C 이상이어서 상온에서 액체의 성질을 보이는 n-펜테인, n-헥세인, n-헵테인, n-옥테인, n-노네인, n-데케인, n-운데케인, n-도데케인, n-트라이데케인, n-테트라데케인, n-펜타데케인, n-헥사데케인, n-헵타데케인 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0038] 상기 계면활성제 혼합물은 상기 탄화수소 오일 액적을 에워싸 분산성을 증가시키기 위하여 첨가하는 것이다. 계면활성제는 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 양성 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기와 같은 구분은 친수성기의 종류에 따라 나눈 것인데, 음이온 계면활성제는 장쇄의 원자단(소수성 부분)이 음이온으로 되는 계면활성제를 말하며 비누, 포스페이트 에스터, 설페이트, 설포네이트 등이 있다. 양이온 계면활성제는 장쇄가 양이온이 되는 계면활성제를 말하며 제4급 암모늄염, 아민염, 피리딘염 등이 있다. 비이온 계면활성제는 전하를 띠는 기를 갖지 않는 계면활성제를 말하며 폴리 에틸렌글리콜, 다가 알코올, 지방산 에틸렌옥사이드 등이 있다. 양성 계면활성제는 분자 내에 양이온과 음이온을 동시에 가지고 있는 계면활성제를 말하며 pH의 지배를 받으며 아미노산 형, 베타인 형 등이 있다.

[0039] 상기 계면활성제 혼합물은 또한 상기 탄화수소 오일의 HLB와의 차이가 1 이하가 되도록 즉, 혼합물은 하기 수학적 식 1을 만족시킬 수 있다.

[0040] [수학적 식 1]

[0041] $|HLB_x - HLB_y| \leq 1$

[0042] 상기 HLB_x는 탄화수소 오일의 HLB이고,

[0043] 상기 HLB_y는 계면활성제 혼합물의 HLB이다.

[0045] HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance, 친수성 친유성 균형)란 계면활성제의 친수성과 친유성의 정도를 수치로 나타낸 것이다. HLB는 친유성이 가장 큰 것부터 1로 시작하는데, 널리 쓰이고 있는 계면활성제는 HLB가 대개 1

에서 20 사이에 있다. 구체적으로 계면활성제 혼합물의 HLB 값은 하기 수학식 2에 의하여 얻을 수 있다.

수학식 2

$$HLB_{\text{계면활성제혼합물}} = \frac{(W_A \times HLB_A) + (W_B \times HLB_B)}{(W_A + W_B)}$$

[0046]

[0047]

[0048]

[0049]

[0050]

[0052]

[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

상기 W_A 및 W_B 는 각각 혼합되는 계면활성제의 중량 분율이다.

HLB 값이 낮은 순서대로 계면활성제를 나타내면 Oleic acid(올레익산), Sorbitan trioleate(소르비탄 트리올레이트), Sorbitan monooleate(소르비탄 모노올레이트), (소르비탄 모노스테아르에이트)Sorbitan Monostearate, Sorbitan Monolaurate(소르비탄 모노라우레이트), Polyoxyethylene(5) sorbitan monooleate(폴리옥시에틸린 소르비탄 모노올레이트), Triethanolamine oleate(트리에탄올아민 올레이트), Polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate(폴리옥시에틸린 소르비탄 모노스테아르에이트), Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate(폴리옥시에틸린 소르비탄 모노올레이트), Polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate(폴리옥시에틸린 소르비탄 모노라우레이트), Sodium oleate(소듐 올레이트), Potassium oleate(포타슘 올레이트)를 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

상기 탄화수소 오일의 부피에 대하여 상기 계면활성제 혼합물의 부피는 0.125 배 이상, 0.25 배 미만일 수 있다.

또한 본 발명의 이산화탄소 흡수제 제조 방법은 제 1 용매에 탄화수소 오일을 넣어 제 1 용액을 형성하는 단계, 제 2 용매에 계면활성제 혼합물을 넣어 제 2 용액을 형성하는 단계 및 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합하는 단계를 포함한다. 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합한 후 상기 액적을 더 쪼개는 단계를 포함할 수 있다. 상기 액적을 더 쪼개는 단계의 예시로서 초음파 처리를 들 수 있는데, 초음파 처리 시간 또는 주파수를 달리하여 액적의 크기를 조절할 수도 있다.

상기 제 1 용매 및 제 2 용매는 메탄올(Methanol), N-메틸-2-피롤리돈(NMP, N-Methyl-2-Pyrrolidone), 디메틸 에테르폴리에틸렌글리콜(DMPEG, Dimethyl Ether Polyethylene Glycol), 디메틸카보네이트(DMC, Dimethyl Carbonate), 디에틸카보네이트(DEC, Diethyl Carbonate), 트리아세틴(TAT, Triacetin)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 용매들은 모두 이산화탄소 분리 순도가 90% 이상이므로 흡수제에 적합하다.

상기 탄화수소 오일은 분자 내의 모든 결합이 단일 결합일 수 있다. 그 중에서도 녹는 점이 0°C 이하이며 끓는 점이 25°C 이상이어서 상온에서 액체의 성질을 보이는 n-펜테인, n-헥세인, n-헵테인, n-옥테인, n-노네인, n-데케인, n-운데케인, n-도데케인, n-트라이데케인, n-테트라데케인, n-펜타데케인, n-헥사데케인, n-헵타데케인 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

상기 계면활성제 혼합물은 상기 탄화수소 오일을 액적 에워싸 분산성을 증가시키기 위하여 첨가하는 것이다. 계면활성제는 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 양성 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기와 같은 구분은 친수성기의 종류에 따라 나눈 것인데, 음이온 계면활성제는 장쇄의 원자단(소수성 부분)이 음이온으로 되는 계면활성제를 말하며 비누, 포스페이트 에스터, 설페이트, 설포네이트 등이 있다. 양이온 계면활성제는 장쇄가 양이온이 되는 계면활성제를 말하며 제4급 암모늄 염, 아민염, 피리딘염 등이 있다. 비이온 계면활성제는 전하를 띠는 기를 갖지 않는 계면활성제를 말하며 폴리 에틸렌글리콜, 다가 알코올, 지방산 에틸렌옥사이드 등이 있다. 양성 계면활성제는 분자 내에 양이온과 음이온을 동시에 가지고 있는 계면활성제를 말하며 pH의 지배를 받으며 아미노산 형, 베타인 형 등이 있다.

상기 계면활성제 혼합물은 또한 상기 탄화수소 오일의 HLB와의 차이가 1 이하가 되도록 즉, 혼합물은 하기 수학식 1을 만족시킬 수 있다.

[수학식 1]

$$|HLB_x - HLB_y| \leq 1$$

- [0058] 상기 HLB_x는 탄화수소 오일의 HLB이고,
- [0059] 상기 HLB_y는 계면활성제 혼합물의 HLB이다.
- [0061] HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance, 친수성 친유성 균형)란 계면활성제의 친수성과 친유성의 정도를 수치로 나타낸 것이다. HLB는 친유성이 가장 큰 것부터 1로 시작하는데, 널리 쓰이고 있는 계면활성제는 HLB가 대개 1에서 20 사이에 있다. 구체적으로 계면활성제 혼합물의 HLB 값은 하기 수학적 2에 의하여 얻을 수 있다.

[0062] [수학적 2]

[0063]
$$HLB_{\text{계면활성제혼합물}} = \frac{(W_A \times HLB_A) + (W_B \times HLB_B)}{(W_A + W_B)}$$

[0064] 상기 W_A 및 W_B는 각각 혼합되는 계면활성제의 중량 분율이다.

[0065] HLB 값이 낮은 순서대로 계면활성제를 나타내면 Oleic acid(올레익산), Sorbitan trioleate(소르비탄 트리올레에이트), Sorbitan monooleate(소르비탄 모노올레에이트), (소르비탄 모노스테아르에이트)Sorbitan Monostearate, Sorbitan Monolaurate(소르비탄 모노라우레에이트), Polyoxyethylene(5) sorbitan monooleate(폴리옥시에틸린 소르비탄 모노올레에이트), Triethanolamine oleate(트리에탄올아민 올레에이트), Polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate(폴리옥시에틸린 소르비탄 모노스테아르에이트), Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate(폴리옥시에틸린 소르비탄 모노올레에이트), Polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate(폴리옥시에틸린 소르비탄 모노라우레에이트), Sodium oleate(소듐 올레에이트), Potassium oleate(포타슘 올레에이트)를 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0066] 상기 탄화수소 오일의 부피에 대하여 상기 계면활성제 혼합물의 부피는 0.125 배 이상, 0.25 배 미만일 수 있다.

[0068] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0070] {실시예}

[0071] 모든 이산화탄소 흡수제에 대한 조업은 20℃ 이하의 온도와 4 bar의 이산화탄소 압력 내에서 이루어졌다. 탄화수소 오일로서 n-도데케인을 사용하였다. n-도데케인의 HLB인 10.5에 맞추기 위하여 HLB가 4.7인 소르비탄 모노스테아르에이트(Sorbitan monostearate, Span[®] 60), HLB가 15.6인 폴리옥시에틸린 소르비탄 모노스테아르에이트(Polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate, Tween[®] 60)의 두 계면활성제를 선정하였다. 상기 수학적 2의 계산법을 이용하여 Span[®] 60과 Tween[®] 60을 중량비 4:6으로 혼합하였다. 용매로서는 메탄올을 사용하였다.

[0072] 1. 실시예 1

[0073] 순수 메탄올에 n-도데케인을 넣은 제 1 용액을 30분 간 초음파 처리 및 교반하여 액적을 형성하는 단계, 순수 메탄올에 중량비 4:6의 Span[®] 60과 Tween[®] 60을 넣은 제 2 용액을 30분 간 교반하여 용해시키는 단계, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 섞은 후 2시간 동안 초음파 처리 및 교반하여 계면활성제로 코팅된 n-도데케인 액적을 형성하는 단계를 거쳐 이산화탄소 흡수제를 제조하였다. 이 때 n-도데케인과 혼합 계면활성제(Span[®] 60과 Tween[®] 60)의 부피 비율은 1: 0.25로 설정하였다.

[0074] 2. 비교예 1

[0075] 계면활성제를 넣지 않은 채로 순수 메탄올에 n-도데케인을 넣은 제 1 용액을 30분 간 초음파 처리 및 교반하여 액적을 형성하는 단계만 포함하여 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.

[0076] 3. 비교예 2

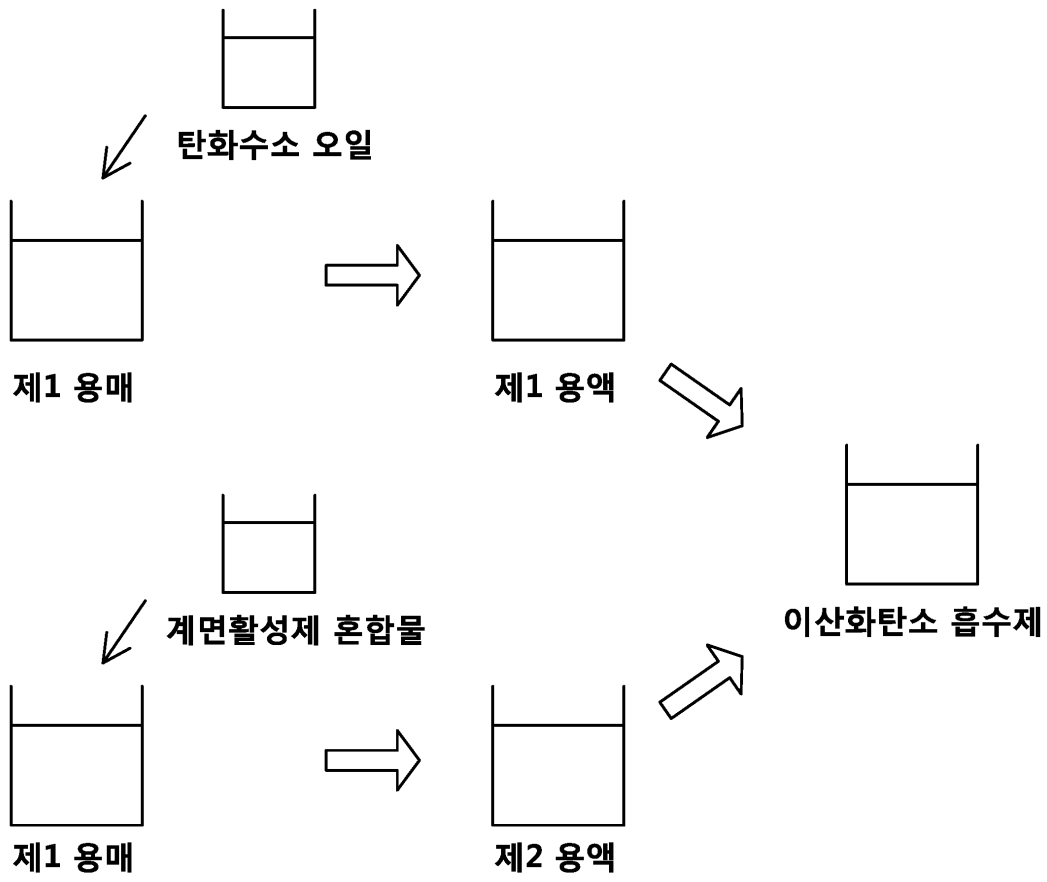
[0077] n-도데케인과 혼합 계면활성제의 부피 비율이 1:0.125인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.

[0078] 4. 비교예 3

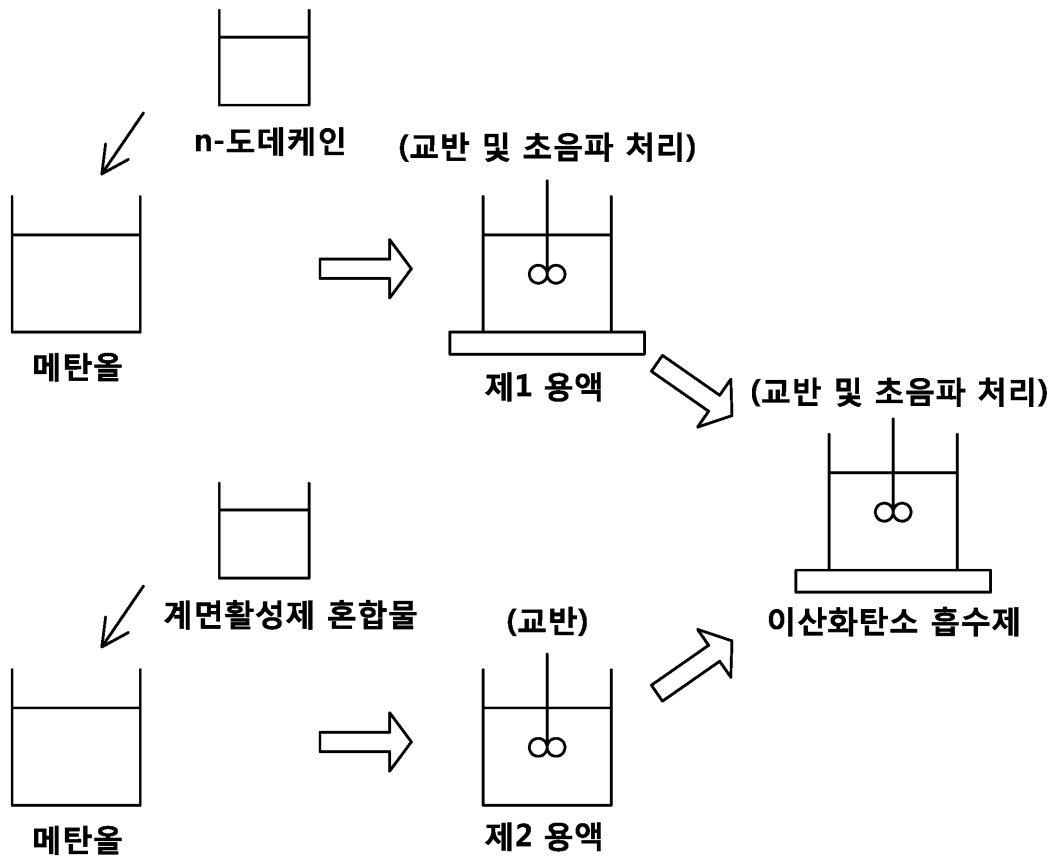
- [0079] n-도데케인과 혼합 계면활성제의 부피 비율이 1:0.5인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0080] 5. 비교예 4
- [0081] 설정한 n-도데케인과 혼합 계면활성제의 부피 비율이 1:1인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0082] 6. 비교예 5
- [0083] n-도데케인과 혼합 계면활성제의 부피 비율이 1:2인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0085] {평가}
- [0086] 분산 안정성은 산란광측정법과 탁도시험법으로 평가한다.
- [0087] 산란광측정법은 시약에 투사된 레이저가 시약의 산란, 반사로 인하여 경로가 가시화되는 틴들 효과를 이용한 것이다. 분산되어 있는 정도에 따라서 가시화 정도가 달라지는데 빛이 흐릿하면 시약에 침전이 발생했다는 것을 의미하고, 빛이 퍼지는 현상이 관찰되면 시약이 응집을 형성하였다는 의미이다. 따라서, 빛이 선명하고 직선에 가까우면 분산 안정성이 좋은 것으로 평가한다.
- [0088] 산란광측정 장치는 도 3과 같다. 제조된 이산화탄소 흡수제를 30ml 바이얼 병에 넣고 레이저로부터 5cm 떨어진 곳에 배치한다. 이 때 5cm는 바이얼 병에 레이저를 투사했을 때 가장 선명도가 높은 위치로 결정된 것이다. 다양한 위치에 따른 분산 안정성을 평가하기 위해 Bottom, Lower middle, Upper middle, Up 총 4곳에서 레이저를 투사한다. 제조 직후부터 시간에 따라 촬영하여 빛의 선명도를 비교, 평가한다.
- [0089] 탁도 측정은 시약을 통과하는 빛이 산란되는 정도를 수치적으로 측정된 것이고, 단위는 NTU(Nephelometric Turbidity Units)를 사용한다. 이 때에, 제조 직후부터 시간에 따라 NTU값을 측정하여 NTU가 시간이 지남에 따라 변하는 정도를 평가한다. 일정 시간 후 측정된 NTU값이 초기 NTU에 비하여 빨리 감소하면 분산 안정성이 낮은 것으로 평가한다. NTU 값의 경우 총 5회 측정하여 평균값을 데이터로 선택하였고 에러를 추가하였다.
- [0090] NTU와 빛의 선명도를 비교하면 유사한 경향을 보인다.
- [0091] 분산 안정성 평가
- [0092] 실험예 1, 비교예 1 내지 5의 산란광측정, 탁도시험 데이터는 도 4, 도 5와 같다. 도 5에서, NTU의 값이 클수록 도 4의 레이저 경로가 더욱 선명한 것을 확인 할 수 있고 계면활성제를 많이 첨가할수록 NTU의 최댓값이 커지는 경향을 보였다.
- [0093] 비교예 1 및 비교예 2의 경우 NTU가 꾸준히 감소하여 분산 안정성이 이른 시간에 붕괴된다.
- [0094] 비교예 3의 경우 90분 이후에 빠르게 NTU가 감소하여 불안정하다.
- [0095] 비교예 4는 도 4의 산란광측정 데이터에서, 360분 때에 레이저 경로에서 가운데 부분과 가장자리 부분의 레이저 빛의 색깔이 상이하어 분산 안정성이 붕괴되었음을 알 수 있다.
- [0096] 비교예 5의 경우 다른 경우에 비해 시간이 지남에 따른 NTU 감소 폭이 커 분산 안정성이 낮은 것을 볼 수 있다.
- [0097] 이로 보았을 때, 상 분리로 추측할 수 있어 분산안정성이 잘 이루어지지 않은 것으로 평가했다. 따라서 실시예 1에 의하여 제조된 이산화탄소 흡수제의 분산 안정성이 가장 좋은 것으로 판단됐다.
- [0099] 본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되었지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 청구범위에는 본 발명의 요지에 속하는 한 이러한 수정이나 변형을 포함할 것이다.

도면

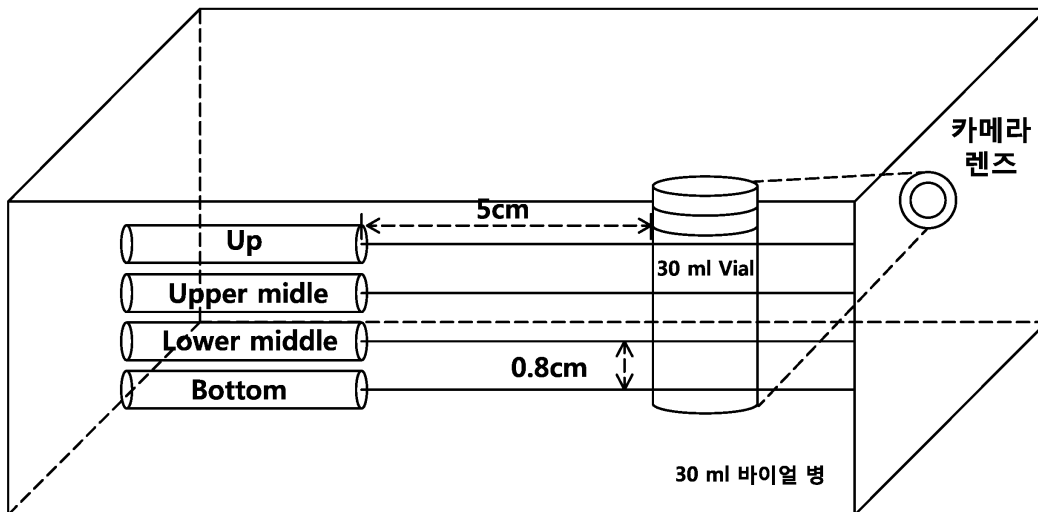
도면1



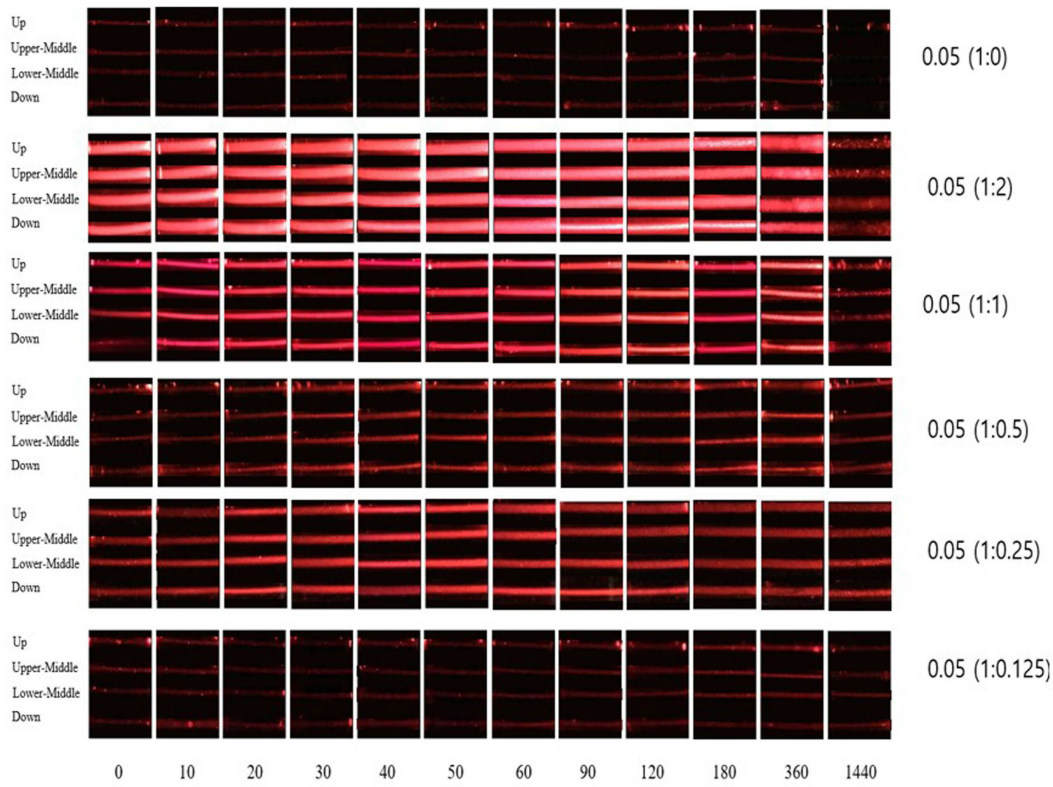
도면2



도면3



도면4



도면5

