



## 금속 트리에톡시3프로필실란 복합체 및 이의 제조방법

대한민국특허 10-1528400

산사태의 유동성을 평가하는데 있어서 중요한 요소인 토양의 전단강도를 측정할 수 있는 전단시험장치에 관한 기술이다.

연구원(이승우 박사)은 산업부산물을 이용한 CO<sub>2</sub> 저감 및 자원실용화 기술개발을 위하여, 광물탄산화 반응을 위한 원료물질을 확보 및 전처리 기술을 확립하고 산업부산물 및 자연산 광물에 대한 CO<sub>2</sub> 고정화 특성연구를 진행하여 광물탄산화 반응기술을 확보하고 원료물질별 이산화탄소 고정화 및 광물탄산화 최적조건을 확보하였으며, 이에 이용되는 금속 Im 복합체 제조기술을 개발하였다.

연구원은 온실가스 고정화를 통해 온실가스의무감축량을 총당하고 약 5천억원에 해당하는 배출권을 확보하는데 활용하고자 연구를 수행하였다.

### [관련연구]

1. 산업부산물을 이용한 CO<sub>2</sub> 저감 및 자원실용화 기술개발
2. 거동 CO<sub>2</sub> 모니터링 기술

### 개발자

한국지질자원연구원 지질재해연구실 이승우 박사

### [개발단계]

시제품 제작완료

### [Keyword]

광물탄산화, 온실가스, 부산물

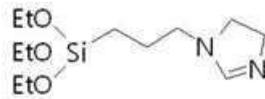
담당자 : 홍준영변리사 jyhong@kigam.re.kr / 042)868-3805

# I. 기술소개

## 1 기술개요

### ▣ 목적물질의 분리, 회수 재생이 용이한 금속-Im 복합체 제조기술

- 금속-Im 복합체는 금속\_트리에톡시\_3\_(2\_이미다졸린\_1\_일)프로필실란 복합체로서 아래의 화학식으로 구성됨



### ▣ 금속-Im 복합체를 포함하는 금속-Im-실리카 복합체 제조기술

## 2 기술특징

### ▣ 경쟁기술현황

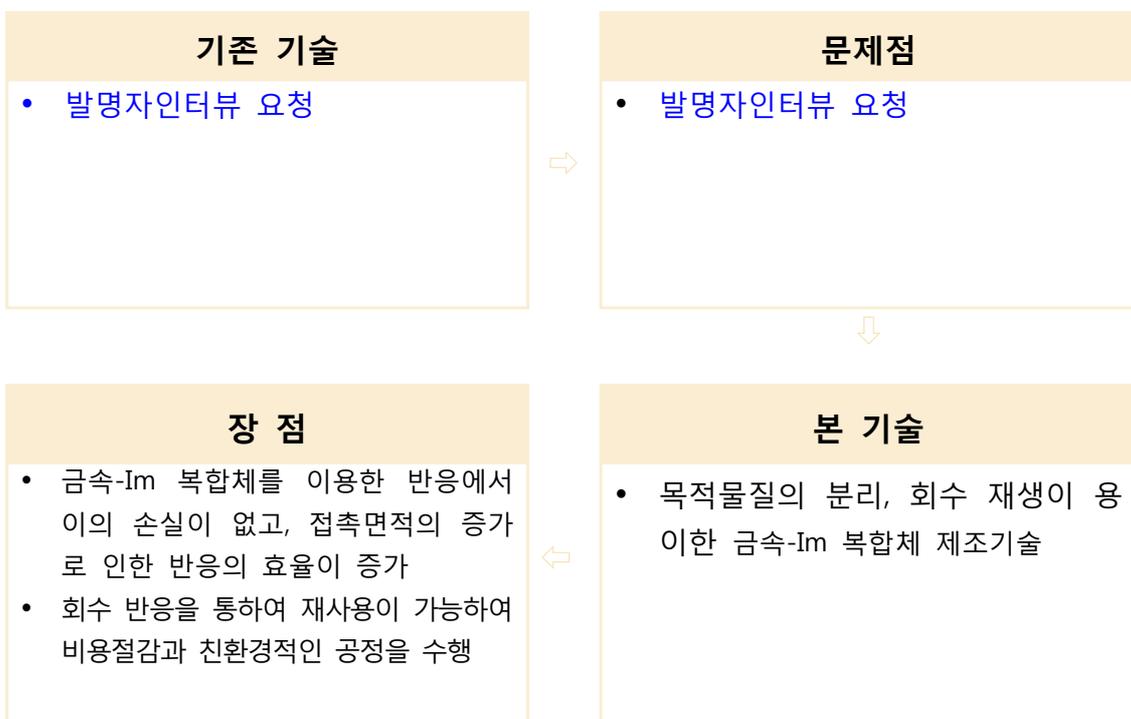
- 최근 전자재료분야, 환경기술분야에서는 두 가지 이상의 물질을 결합하여 제조한 복합체를 이용하여, 각 구성 물질이 가지는 특성을 동시에 활용하고자 하는 필요성이 대두되고 있음

- 발명자 인터뷰 요청

### ▣ 경쟁기술대비 특징 및 장점

- 금속-Im 복합체의 실리카 복합체로 고정화함에 따라, 금속-Im 복합체를 이용한 반응에서 이의 손실이 없고, 접촉면적의 증가로 인한 반응의 효율이 증가할 수 있으며, 회수 반응을 통하여 재사용이 가능하므로 비용절감과 친환경적인 공정을 수행.
- 다공성 실리카는 기능성 고분자와의 강한 결합으로 인해 수용액 중에서 안정성이 탁월하고, 실질적으로 고분자가 접근할 수 있는 넓은 비표면적을 가진 다공성 물질로, 기능성 고분자의 담지량 향상됨.

- 다공성 실리카는 표면의 친수성기에 상기 금속-Im 복합체가 결합하여 금속-Im 복합체와 다공성 실리카의 연결이 가능하여 촉매의 회수 및 사용에 유리한 환경 제공.
- 금속-Im-실리카 복합체에 실리카 표면상의 -OH 기에 결합된 계면활성제를 더 포함시켜 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란과 결합하지 않은 실리카 표면의 -OH가 계면활성제의 일종인 헥사데칸올과 반응함으로써 다공성실리카 표면의 친유적 특성 배가.



### 3 기술구성

#### ▣ 기술의 상세 내용

[금속-Im 복합체]

- 금속-Im 복합체는 금속 및 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 포함하며 Zn, Co, Ni 및 Fe로 금속을 포함하며, 입자 크기가 1~100 nm임.

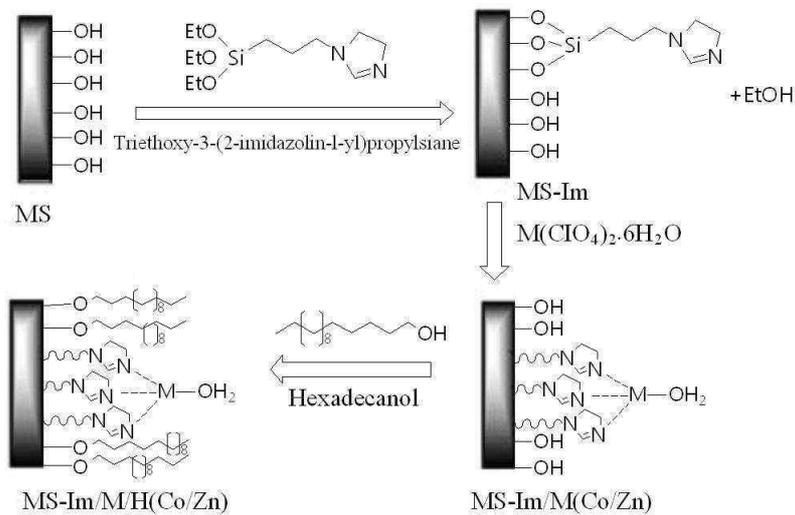
- 금속-Im 복합체 제조공정

- ① 용매에 금속 전구체를 첨가하여 용해시키는 단계

용매: 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 및 이들간의 혼합물

- ② 용해된 금속 전구체 수용액에 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 첨가하여 금속-Im 복합체를 제조하는 단계

- ③ 상기 금속-Im 복합체를 냉각 및 건조하는 단계



[금속-Im 실리카 복합체]

- 다공성 실리카는 평균 기공 크기가 1~100 nm, 금속-Im-실리카 복합체의 입자 크기가 10 nm~100  $\mu\text{m}$

- 금속-Im 실리카 복합체 제조공정

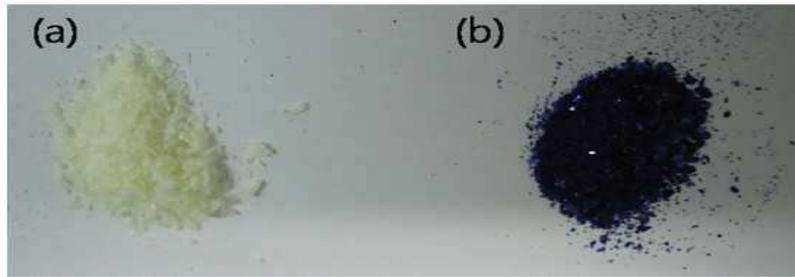
- ① 용매에 다공성 실리카를 첨가하여 용해시키는 단계

- ② 용해된 다공성 실리카 수용액에 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 첨가하여 Im-실리카 복합체를 형성하는 단계

- ③ 금속 전구체 수용액에 상기 Im-실리카 복합체를 첨가하여 금속-Im-실리카 복합체를 제조하는 단계

[금속-Im 실리카 복합체+계면활성제]

- 금속-Im-실리카 복합체에 계면활성제를 첨가하여 혼합
- 계면활성제: 헥사데칸올, 1-데칸올, 1-펜타데칸올, 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 글리콜), 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-다이올에톡실레이트



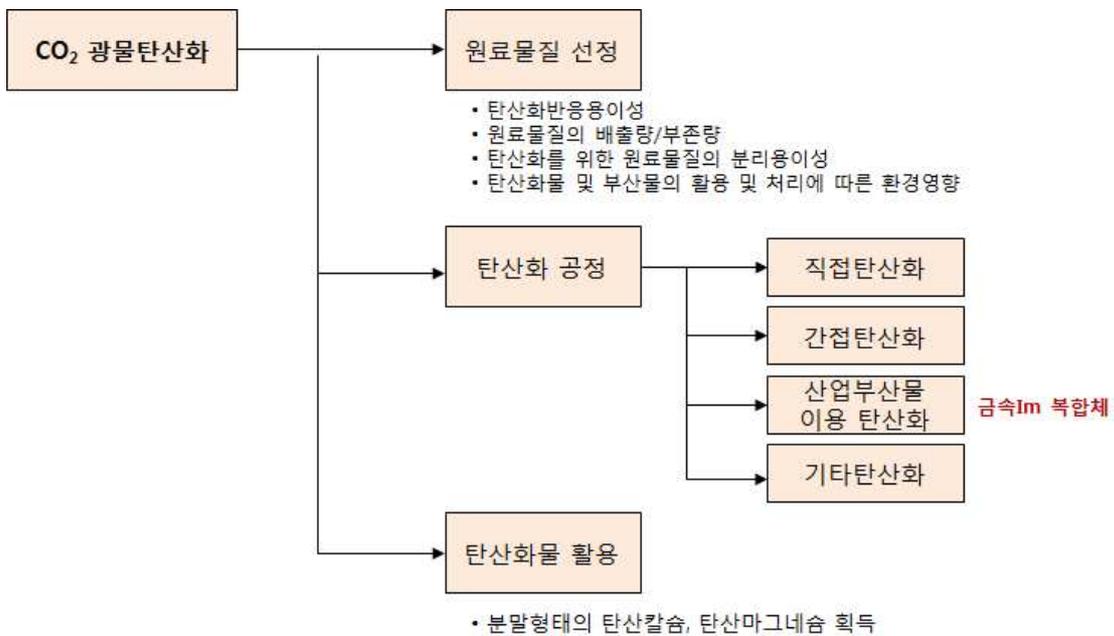
Zn-Im-실리카 복합체(a) 및 Co-Im-실리카 복합체(b) 분말

#### 4 기대효과

- 금속 Im 복합체 이용 반응시 수율 증대
- 회수반응을 통한 재사용이 가능함에 따라 비용절감 및 친환경적 사용 가능

## II. 관련연구 현황

### 1 산업부산물을이용한저감및자원실용화기술개발(2010)



### 2 추후 R&D 계획

- ▣ 산업부산물 이용 CO<sub>2</sub> 광물탄산화 상용화 기술개발
- ▣ 석면무해화 기술개발 및 부산물의 고부가가치화 기술개발[제로부산물]
- ▣ 고순도 황안 및 탄산칼슘 합성기술 개발로 석회석 대체 및 수출

## Ⅲ. 동향분석

### 1 연구개발동향

#### ▣ 광물탄산화 개발 동향

- 1990년 Seifritz가 광물을 이용한 CO<sub>2</sub> 처리 개념을 최초로 언급한 후, 미국, 핀란드, 일본 등을 중심으로 연구 개발이 활발히 진행
- 미국
  - 1990년대 말부터 Mineral Carbonation StudyProgram으로 ARC, LANL, ASU(Arizona State University), SAIC(Science Applications International Corporation), NETL 등에서 광물탄산화 연구
  - 지리적 여건상 사문석, 감람석 등의 천연광물을 대상으로 한 광물 탄산화 연구 중심
- 유럽
  - 핀란드, 네덜란드 등을 중심으로 2000년대 들어서서 본격적으로 광물 탄산화 관련 연구를 진행
  - 핀란드에서의 CO<sub>2</sub> 광물 탄산화 기술은 헬싱키 공과 대학교, 아보 아카데미 대학교, VTT(Technical Research Centre of Finland) 등에서 주로 수행되고 있으며, 원료 물질로는 제철 슬래그 및 니켈(Ni) 또는구리(Cu) 광에서 채광되는 부산 사문암을 대상
  - 사문암의 탄산화를 통해 2~3Gt 의 CO<sub>2</sub>를 처리할 수 있을것으로 파악되며, 슬래그 탄산화의 경우 합성 탄산 칼슘 생산의 경우에는 경쟁력을 갖추고 있음
  - 네덜란드는 2000년대 ECN(Energy Research Centre of the Netherlands)에서는 산업 폐기물을 이용한 광물 탄산화 연구를 수행하고, 지금은 제철슬래그의 환경 물성 개선(contaminant leaching 등) 쪽으로 연구가 진행

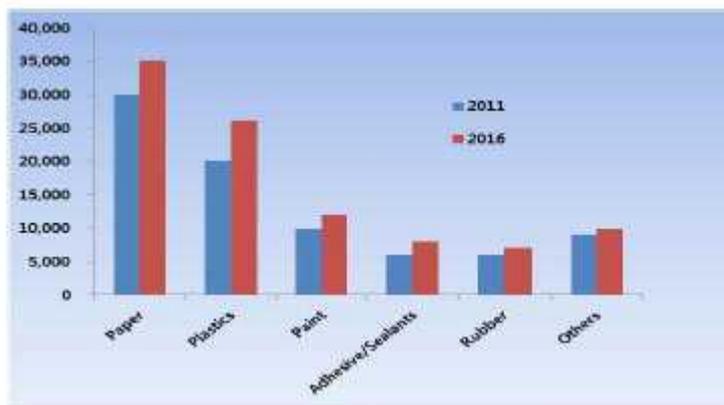
- 일본

- 광물 탄산화 기술은 CO<sub>2</sub> 저감기술로서의 유효성이 높기 때문에 발열반응으로 인한 에너지 투입이 필요치 않고 알칼리 토금속을 이용한 CO<sub>2</sub> 고정화와 풍화 프로세스의 인위적 촉진을 통한 규산염 등의 탄산염화가 언급.
- 2000년대 중반 RITE(Research Institute of Innovative Technology for the Earth)에서는 염화 암모늄(ammonium chloride, NH<sub>4</sub>Cl) 등을 이용하여 폐콘크리트나 제철 슬래그의 광물 탄산화 연구를 진행
- 도쿄대학교에서는 폐콘크리트 등 산업계에서 활용할 수 있는 광물 탄산화 기술을 개발 중

## 2 산업동향

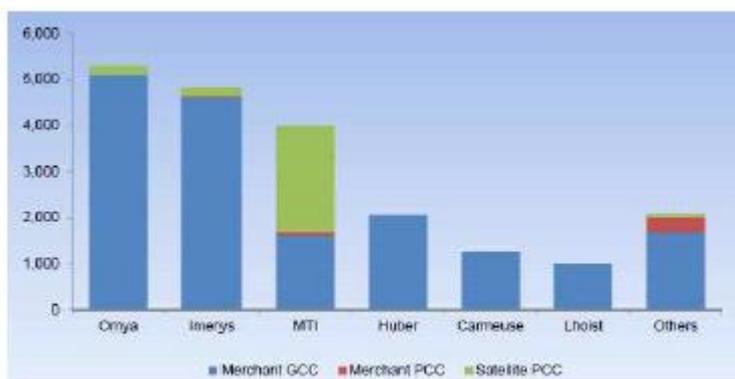
### ▣ 광물탄산화 공정의 최종 생성물인 탄산염과 실리카 응용시장

- 고품질 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate, PCC)와 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate, GCC)으로 나뉘며, PCC는 고순도(>99%) 탄산칼슘 분말이며 제약산업(정제 및 캡슐의 희석제, 생산제, Ca 공급원 등), 식품산업(식품 첨가물) 등에 사용되고, GCC는 제지, 플라스틱, 고무, 접착제, 방수제(sealant), 유리, 동물사료, 건설재료 등에 충전제(filler)로 사용
- 2011년-2016년 탄산칼슘의 용도별 시장 전망을 나타낸 것으로 탄산칼슘(GCC 및 PCC)의 수요가 증가함에 따라 생산량도 계속 증가
- 시장을 용도별로 보면 2011년의 경우 제지용이 37%로 제일 크며, 그 다음이 플라스틱 25%, 도료 12%, 접착제/실런트 7%, 고무 7% 순이며, 기타 11%. 향후엔 플라스틱, 도료 시장이 급속하게 성장할 것으로 예측되고 있음
- 전체 탄산칼슘의 세계 시장규모는 2011년에 약 8,100만 톤(GCC 84.2%, PCC 15.8%)이었으며, 2016년엔 약 9,800만 톤에 이를 전망이다. 이 기간 동안 연평균 성장률(CAGR)은 약 3.9%로 예측된다. 톤당 가격은 GCC가 100~200 달러, PCC가 375~550 달러 수준이다. 지역별 수요는 중국에서의 수요 급증으로 아시아 지역이 42%로 가장 높으며, 그 다음이 유럽 28%, 북미 21%, 기타 9% 순임



< 2011년-2016년 탄산칼슘의 용도별 시장 전망 >

- 세계적으로 보면 탄산칼슘 제조 기업들의 경쟁은 치열해지고 있으며, 최근 새롭게 공장을 건설하거나 인수하는 일이 많아지고 있음.
- 세계적 주요 기업은 2012년 생산량 순으로 Omya가 약 530만 톤으로 가장 크며, 그 다음이 Imerys, Mineral Technologies Inc(MTI), Hubber, Cameuse, Lhoist 순이다. 이중 Omya와 Imerys는 주로 GCC를 생산하고 있으며, 소량의 PCC도 함께 생산하고 있음
- Mineral Technologies Inc(MTI)는 PCC를 훨씬 많이(약 65.2%) 생산하고 있다. Hubber, Cameuse, Lhoist는 GCC만을 생산하고 있음



- IEA Greenhouse Gas R&D Programme은 현재 광물 탄산화 공정의 비용을 60-100 달러/톤CO2로 추산

\*질문 : 대우건설기술연구원의 DECO2 공정에도 적용가능한가?

## IV. 연구인프라

### 1 연구실 소개

#### ▣ 연구실 : CO<sub>2</sub>처분연구실

#### ▣ 비전

- CO<sub>2</sub>지중저장/광물탄산화 핵심기술 확보 및 대용량 CO처분을 통한 지구환경 보전

#### ▣ 목표

- 이산화탄소 저장부지 특성화
- 이산화탄소 주입정 설계기술
- 이산화탄소의 지중거동 모니터링 및 안전성 검증
- 이산화탄소 지중거동 예측기술
- 산업부산물 이용 CO<sub>2</sub> 저감 및 자원실용화 기술

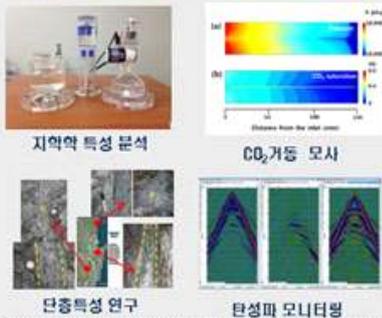
### 2 연구현황

#### ▣ CO<sub>2</sub>거동 모니터링 기술개발

##### 연구 목표

- CO<sub>2</sub> 지중저장 실증을 위한 지하 CO<sub>2</sub> 거동 모니터링 요소기술 개발 및 고도화
- CO<sub>2</sub> 관측정 설계 및 모니터링 시스템 구축
- CO<sub>2</sub> 저장/모니터링 실증을 통한 CO<sub>2</sub>저장 인증 및 안정성 평가 기술개발

##### CO<sub>2</sub> 거동 모니터링 요소기술 개발



##### 관측정 기반 CO<sub>2</sub> 모니터링



##### 기대효과

- 대규모 CO<sub>2</sub>지중저장 실증에 반드시 필요한 핵심 요소기술 확보
- 국제사회에서의 CO<sub>2</sub>저장 확인 및 인증에 활용
- 원폭탄 CO<sub>2</sub> 모니터링을 통해 CO<sub>2</sub>저장에 대한 대중인식 제고

##### 인력/예산

- 참여연구원 : 8 M/yr
- 15억원 (2013년)

## 광물탄산화에 의한 CO<sub>2</sub>저장기술 개발

### 연구 목표

- 산업부산물 이용 CO<sub>2</sub> 광물탄산화 상용화(100만톤/년) 기술 개발
- 석면무매화 기술개발 및 부산물의 고부가가치화 기술개발 (저로 부산물)
- In situ Pilot Plant 구축 (만원/년)

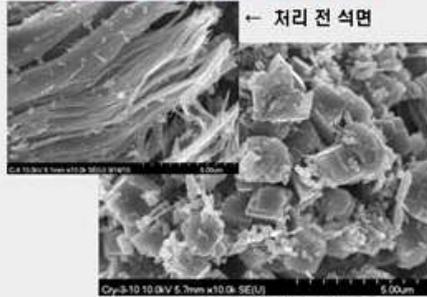
### 석고탄산화 처리기술 개발

On Site 처리 / 안정적 처리 / 자원화



석고 광물탄산화 플랜트

### 석면무매화 기술 개발



광물탄산화 처리 후 MgCO<sub>3</sub>

### 기대효과

- 이산화탄소 100만톤/년 감축 (500억/년)을 위한 기술개발
- 고순도 황산 및 CaCO<sub>3</sub> 합성기술을 개발하여 석회석을 대체 및 수출
- 석면 무매화에 의한 환경보도 및 부가가치 100억/년 이상

### 인력/예산

- 참여연구원 : 8 M/yr
- 20억원 (2013년)

## 3 주요 보유장비 등

- CO<sub>2</sub>지중저장실험실 - 코어유동통합스캔시스템
- 지구화학실험실 - 고압(200 bar, 300°C)반응 용기와 압력펌프, 실시간 탄소동위원소 분석 시스템
- 광물탄산화 실험실- 벤치 규모의 탄산화 플랜트를 구축, 오토클레이브와 탄산화 반응물의 특성 평가를 위한 TG-DTA, FT-IR, 탄소분석기 등의 분석 장비

