



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월23일

(11) 등록번호 10-1485854

(24) 등록일자 2015년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/62 (2006.01) C01B 31/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7008666

(22) 출원일자(국제) 2008년09월19일

심사청구일자 2013년09월17일

(85) 번역문제출일자 2010년04월20일

(65) 공개번호 10-2010-0101069

(43) 공개일자 2010년09월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/077122

(87) 국제공개번호 WO 2009/039445

국제공개일자 2009년03월26일

(30) 우선권주장

60/973,948 2007년09월20일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070083770 A

WO2006034339 A1

전체 청구항 수 : 총 5 항

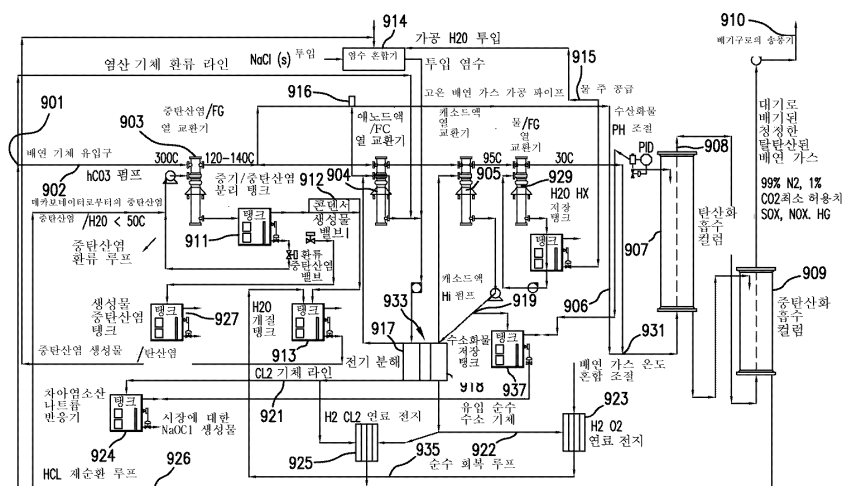
심사관 : 민병욱

(54) 발명의 명칭 탄산염 및 / 또는 중탄산염 광물의 공동 - 발생을 통한 폐가스 스트림으로부터의 이산화탄소의 제거방법

(57) 요약

본 발명은 가스 스트림으로부터 이산화탄소 및 기타 오염물을 제거하는 장치 및 방법에 관한 것이다. 당해 방법은 수성 혼합물 중의 수산화물을 수득하고, 상기 수산화물을 상기 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 및/또는 중탄산염을 생성함을 포함한다. 본 발명의 장치중 일부는 수산화물을 제공하기 위한 전기분해 챔버 및 수산화물을 이산화탄소를 포함하는 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 및/또는 중탄산염을 포함하는 혼합물을 형성하기 위한 혼합 장치를 포함한다.

대표도



(30) 우선권주장

61/032,802 2008년02월29일 미국(US)

61/033,298 2008년03월03일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 공정으로부터 발생된 배연 가스 응축물 중의 물로부터 중금속을 분리하는 방법으로서,

- (a) 클로라이드 염을 수득하는 단계,
- (b) 상기 염을 물, 증기(steam) 또는 이들 둘 다와 혼합하여 용액을 생성하는 단계,
- (c) 상기 용액을 전기분해하여 수산화물과 염소 가스를 생성하는 단계,
- (d) 상기 수산화물의 일부를 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물, 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물(mixture)을 혼화물(admixture) 형태로 생성하는 단계,
- (e) 상기 혼화물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 단계,
- (f) 상기 수산화물의 일부를 배연 가스 응축물에 가하여 이의 pH를 산성에서 염기성으로 변화시킴으로써, 중금속을 침전시키는 단계, 및
- (g) 상기 응축물을 여과 매질을 통해 통과시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 클로라이드 염이 염화나트륨인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 여과 매질이 활성 목탄을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 응축물이 여과 매질을 통하여 중력에 의해 공급되는(gravity-fed) 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 응축물이 여과 매질을 통하여 능동 펌핑되는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

명 세 서

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0001] 본원은 2007년 9월 20일자로 출원된 미국 가특허원 제60/973,948호, 2008년 2월 29일자로 출원된 미국 가특허원 제61/032,802호 및 2008년 3월 3일자로 출원된 미국 가특허원 제61/033,298호에 대한 우선권의 이권을 주장하며, 이들 모두의 전문은 참조로 인용된다.
- [0002] 발명의 배경
- [0003] 1. 발명의 분야
- [0004] 본 발명은 폐 스트림으로부터의 이산화탄소의 제거 및, 이러한 제거와 함께 기타 오염물의 제거 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 농축된 배연 가스 유사 스트림(flue-gas-like streams)으로부터의 이산화탄소 및 기타 오염물의 흡수 및 이후의 흡수된 어떠한 부수적인 오염물이라도 포획하고 중화시키는 탄산염 및/또는 중탄산염 물질의 공동-발생을 통하여 폐 스트림으로부터 이산화탄소 및 기타 오염물을 제거하는 방법에 관한 것이다.
- [0005] 2. 관련 기술
- [0006] 개인적 및 상업적 부문 둘 다에서의 국내적 및 국제적인 상당한 우려가 지난 40년에 걸쳐 산업 시설로부터 공기 중으로의 방출에 더욱더 관심이 집중되고 있다. 특히, "온실 효과"를 발생시키는, 대기중에서의 태양열 보유에 영향을 미치는 특성을 갖는 온실 기체에 대해 관심이 집중되고 있다. 온실 효과는 태양으로부터 유입된 열이 지구의 대기 및 수계에 포획되어 평균 대기 온도, 해양 온도 및 지구 행성의 기타 중간 및 평균 온도 측정치를 기후 변화점 이하로 상승시키는 경우 발생하며; 비율, 사람의 물질 연소가 이에 영향을 미치는 범위 및 효과의 범위, 방향 및 크기는 논쟁거리긴 하지만, 효과는 일반적으로 지구의 열 균형에서의 작동 효과로서 동의된다. 논쟁 정도에도 불구하고, 모든 이들은 점 방출원(point-emission source)으로부터 CO₂(및 기타 화학 물질)를 제거하는 비용이 충분히 적게 드는 경우, 이렇게 하는 데 이점이 존재한다는 것에 동의한다.
- [0007] 온실 기체는 주로 이산화탄소로 구성되고, 시의 발전 플랜트 및 부지 발전 플랜트의 대규모 산업 시설에 의하여 생성되지만, 이는 또한 어떠한 통상의 탄소 연소(예를 들면, 자동차, 우림 파괴, 단순 연소 등)에서라도 생성되어(이의 가장 밀집된 지점 방출은 지구 전체의 발전 플랜트에서 발생하기는 하지만), 이러한 고정 부지로부터의 감소 또는 제거는 제거 기술을 수행하는 흥미 유도점이 된다. 에너지 생성은 온실 기체 방출의 일차적 원인이기 때문에, 다양한 수단에 의하여 탄소 농도를 감소시키고, 효율을 개선시키고, 발전 플랜트 배연 가스로부터 탄소를 격리시키는(sequestering) 등의 방법들이 지난 30년에 걸쳐 집중적으로 조사 및 연구되어 왔다.
- [0008] 탄소 농도를 감소시키는 데는 핵발전, 수력발전, 광전지, 지열 및 기타 전력원과 같은 비탄소 에너지원을 대체 사용하여 탄소 연소를 통해서만 생성된 전력의 비율(%)을 감소시키는 공정을 수반한다. 이러한 발전 기술 각각은 전체 에너지 생성 면에서 지속적으로 개선된 반면, 전세계적 예상 전기 요구량은 이러한 방법으로부터의 에너지 생성보다 신속한 속도로 증가할 것으로 예상된다. 그러므로, 탄소 온실 기체 방출은 비탄소 에너지원의 증가에도 불구하고 증가할 것으로 예상된다.
- [0009] 효율 개선은 일반적으로 우선 생성된 CO₂의 양을 감소시킨 다음, 모든 잠재적 오염물을 가능한 한 완전히 산화시킴으로써 예비 연소, 탈탄소화, 산소-점화 연소 등을 통한 탄소의 연소를 개선시키는 기술에 중점을 둔다. 또한, 당해 기술은 개선된 효율에 대하여 방출량된 이산화탄소 배출당 발생된 에너지량을 증가시킨다. 이러한 영역의 장족의 발전으로 연소 효율이 개선되었지만, 이러한 노력 분야로부터 이끌어낼 개선의 여지가 조금 더 존재한다.
- [0010] 탄소(기체상 CO₂의 초기 형태의)의 격리 시도로부터 다수의 변형된 기술이 발생되었으며, 이는 일반적으로 지질, 지상 또는 해양 시스템으로서 분류될 수 있다. 이러한 기술들은 발생된 이산화탄소를 물리적 부위로 수송하고 이산화탄소를 지질, 토양 또는 해양 저장소로 주입하는 것에 주로 관련된다. 이러한 격리 기술 각각은 수송용 CO₂를 제조하고, 수송을 달성하고, "탄소 뱅크"로의 주입을 수행하는 데 많은 비용이 든다. 따라서, 당해 기술은 일반적으로 경제적으로 실행 가능하지 않고, 다수의 경우, 생성된 원래의 탄소보다 더 많은 에너지를 소모한다.
- [0011] 격리는 또한 스크리빙, 막, 저비용 O₂ 및 수산화물을 포함하는 몇 가지 산업적 공정을 포함할 수 있다. 그러나, 이들 기술 각각은 비경제적 수준까지 상승된 자본 공장 비용으로 인하여 손해를 입고, 전기 비용 면에

서의 CO₂ 포획 효과는 감당할 수준이 아니다.

[0012] 언급한 단점들은 철저하게 하려는 것이 아니라, 패 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하기 위한 이전에 공지된 기술의 유효성을 손상시키는 경향이 있는 다수의 기술들 사이에 존재하는 것이지만; 본원에서 언급한 기술은 당해 기술분야에서 나타난 방법들이 전체적으로 만족스럽지 않으며, 본원에 기재되고 청구된 기술에 대한 현저한 요구가 존재한다는 것을 증명하기에 충분하다.

[0013] 요약

[0014] 본 발명의 양태는, 수성 혼합물 중의 수산화물을 수득하고; 염소를 수득하고; 상기 수산화물을 상기 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물(mixture)을 혼합물(admixture) 형태로 생성하고; 상기 혼합물로부터 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여, 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소의 초기량 일부를 제거하고; 염소물과 배합하여 차아염소산을 형성하고; 상기 차아염소산을 붕괴시켜 염산과 산소를 형성하고; 상기 염산을 탄산칼슘과 배합하여 염화칼슘과 감소된 양의 이산화탄소를 형성함을 포함하여, 가스 스트림으로부터 이산화탄소의 초기량을 제거하는 방법에 관한 것이다. 기타 양태에서, 당해 방법은 수소를 수득하고; 상기 수소를 발전 플랜트에서 연소시킴을 추가로 포함한다. 몇몇 양태에서, 이산화탄소의 감소된 양은 이산화탄소의 초기량의 1/2이다. 또 다른 양태에서, 수산화물은 수산화나트륨이다.

[0015] 본 발명의 기타 양태는 수성 혼합물 중의 수산화물을 수득하고; 염산을 수득하고; 상기 수산화물을 상기 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼합물 형태로 생성하고; 상기 혼합물로부터 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여, 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소의 초기량의 일부를 제거함을 포함하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소의 초기량을 제거하는 방법에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 당해 방법은 수소를 수득하고; 상기 수소를 발전 플랜트에서 연소시킴을 추가로 포함한다. 또 다른 양태에서, 이산화탄소의 감소된 양은 이산화탄소의 초기량의 1/2이다. 또 다른 양태에서, 수산화물은 수산화나트륨이다.

[0016] 본 발명의 기타 양태는 하나 이상의 캐소드와 하나 이상의 애노드를 포함하는 전기분해 챔버(여기서, 상기 전기분해 챔버는 사용 동안 수산화물, 수소 및 염소를 생성하도록 조정된다); 상기 전기분해 챔버 및 사용 동안 및 가스 스트림을 함유하도록 조정된 도관에 작동가능하게 연결된 제1 세트의 혼합 장치(여기서, 상기 혼합 장치는 사용 동안 상기 전기분해 챔버로부터의 수산화물을 상기 가스 스트림과 혼합하여 상기 가스 스트림 중의 탄소, 황 및/또는 질소 화합물들이 상기 수산화물과 반응할 수 있는 혼합물을 생성하도록 조정된다); 상기 전기분해 챔버에 작동가능하게 연결되고, 사용 동안 상기 염소를 물과 혼합하여 염산을 생성하도록 조정되는 제2 세트의 혼합 장치; 상기 차아염소산을 붕괴시켜 염산과 산소를 생성하도록 조정된 가공 장치; 상기 염산과 탄산칼슘을 배합하여 사용 동안 염화칼슘과 이산화탄소를 생성하도록 조정된 제3 세트의 혼합 장치; 및 상기 혼합 장치에 작동가능하게 연결되고 상기 혼합물을 개별적인 기체 상과 액체 상으로 분리하도록 조정된 분리 챔버를 포함하는 장치에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 기타 양태는 하나 이상의 캐소드와 하나 이상의 애노드를 포함하는 전기분해 챔버(여기서, 상기 전기분해 챔버는 사용 동안 수산화물, 수소 및 산소를 생성하도록 조정된다); 상기 전기분해 챔버 및 사용 동안 가스 스트림을 함유하도록 조정된 도관에 작동가능하게 연결된 제1 세트의 혼합 장치(여기서, 상기 혼합 장치는 사용 동안 상기 전기분해 챔버로부터의 수산화물을 상기 가스 스트림과 혼합하여 상기 가스 스트림 중의 탄소, 황 및/또는 질소 화합물이 수산화물과 반응할 수 있는 혼합물을 생성하도록 조정된다); 상기 전지의 애노드 측에 작동가능하게 연결되고 상기 혼합물을 개별적인 기체 상과 액체 상으로 분리하도록 조정된 챔버; 및 상기 전지의 캐소드 측에 작동가능하게 연결되고 상기 혼합물을 개별적인 기체 상과 액체 상으로 분리하도록 조정된 챔버를 포함하는 장치에 관한 것이다.

[0018] 본 발명의 기타 양태는 하나 이상의 캐소드와 하나 이상의 애노드를 포함하는 전기분해 챔버(여기서, 상기 전기분해 챔버는 사용 동안 산소를 소모시켜 수산화물을 생성하면서 수소를 억제하도록 조정된다); 상기 전기분해 챔버 및 사용 동안 가스 스트림을 함유하도록 조정된 도관에 작동가능하게 연결된 제1 세트의 혼합 장치(여기서, 상기 혼합 장치는 사용 동안 상기 전기분해 챔버로부터의 수산화물을 상기 가스 스트림과 혼합하여 상기 가스 스트림 중의 탄소, 황 및/또는 질소 화합물들이 상기 수산화물과 반응할 수 있는 혼합물을 생성하도록 조정된다); 상기 전지의 애노드 측에 작동가능하게 연결되고 상기 혼합물을 개별적인 기체 상과 액체 상으로

로 분리하도록 조정된 챔버; 및 상기 전지의 캐소드 측에 작동가능하게 연결되고 상기 혼화물을 개별적인 기체 상과 액체 상으로 분리하도록 조정된 챔버를 포함하는 장치에 관한 것이다.

[0019]

본 발명의 기타 양태는 클로라이드 염을 수득하고; 상기 염을 물, 증기(steam) 또는 이들 둘 다와 혼합하여 용액을 생성하고; 상기 용액을 전기분해하여 수산화물과 염소 가스를 생성하고; 상기 수산화물의 일부를 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼화물 형태로 생성하고; 상기 혼화물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하고; 상기 수산화물의 일부를 배연 가스 응축물에 가하여 이의 pH를 산성에서 염기성으로 변화시킴으로써, 중금속을 침전시키고; 상기 응축물을 여과 매질로 통과시킴을 포함하여, 발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 공정으로부터 발생된 배연 가스 응축물 중의 물로부터 중금속을 분리하는 방법에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 여과 매질은 활성 목탄을 포함한다. 기타 양태에서, 응축물은 여과 매질을 통하여 중력에 의해 공급된다(gravity-fed). 기타 양태에서, 응축물은 여과 매질을 통하여 능동 펌핑된다.

[0020]

본 발명의 기타 양태는 클로라이드 염을 수득하고; 상기 염을 황산과 혼합하고 가열하여 용액을 수득하고; 상기 혼화물로부터 생성된 염산을 증발시키고; 상기 황산염 용액을 전기분해하여 수산화물과 산소 기체를 생성하고; 상기 수산화물의 일부를 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼화물 형태로 생성하고; 상기 혼화물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하고; 상기 수산화물의 일부를 배연 가스 응축물에 가하여 이의 pH를 산성에서 염기성으로 변화시켜, 중금속을 침전시키고; 상기 응축물을 여과 매질로 통과시킴을 포함하여, 발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 공정으로부터의 배연 가스 응축물 중의 물로부터 중금속을 분리하는 방법에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 상기 여과 매질은 활성 목탄을 포함한다. 기타 양태에서, 응축물은 여과 매질을 통하여 중력에 의해 공급된다. 기타 양태에서, 응축물은 여과 매질을 통하여 능동 펌핑된다. 기타 양태에서, 산소는 전기분해 전지에서 소모되어 수소 생성을 억제한다.

[0021]

본 발명의 기타 양태는 클로라이드 염을 수득하고; 상기 염을 물, 증기 또는 이들 둘 다와 혼합하여 용액을 생성하고; 상기 용액을 전기분해하여 수산화물과 염소 가스를 생성하고; 상기 수산화물을 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼화물 형태로 생성하고; 상기 혼화물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여, 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하고; 상기 염소 가스를 물과 빛으로 반응시켜 무리아틱산(muriatic acid)과 산소를 생성하고; 상기 발전 플랜트의 공기 유입구로 산소를 반환함을 포함하여, 발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 공정으로부터의 염소 가스를 재순환시키는 방법에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 상기 무리아틱산은 이를 상기 혼화물로부터 분리된 I족 중탄산염 생성물과 반응시켜 I족 클로라이드 염, 물 및 이산화탄소 기체를 생성하여 중화시킨다. 기타 양태에서, 상기 무리아틱산은 이를 상기 혼화물로부터 분리된 II족 탄산염 생성물과 반응시켜 II족 클로라이드 염 및 이산화탄소 기체를 생성함으로써 중화시킨다. 기타 양태에서, 상기 무리아틱산은 이를 상기 혼화물로부터 분리된 I족 탄산염 생성물과 반응시켜 I족 클로라이드 염 및 I족 중탄산염 염을 생성함으로써 중화시킨다. 기타 양태에서, 반응은 단순 혼합으로 달성된다. 기타 양태에서, 반응은 막을 거쳐 달성되고, 이렇게 형성된 산-염기 배터리로부터의 직류 전력(DC-power)이 인출(extracted)된다.

[0022]

본 발명의 기타 양태는 클로라이드 염을 수득하고; 상기 염을 황산과 혼합하여 용액을 생성하고; 상기 혼화물로부터 생성된 염산을 증발시키고; 상기 황산염 용액을 전기분해시켜 수산화물과 산소 기체를 생성하고; 상기 수산화물을 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼화물 형태로 생성하고; 상기 혼화물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거함을 포함하는, 발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소가 제거되는 공정으로부터의 염산을 생성하는 방법에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 염산은 이를 상기 혼화물로부터 분리된 I족 중탄산염 생성물과 반응시켜 I족 클로라이드 염, 물 및 이산화탄소 기체를 생성함으로써 중화시킨다. 기타 양태에서, 염산은 이를 상기 혼화물로부터 분리된 II족 탄산염 생성물과 반응시켜 II족 클로라이드 염과 이산화탄소 기체를 생성함으로써 중화시킨다. 기타 양태에서, 염산은 이를 상기 혼화물로부터 분리된 I족 탄산염 생성물과 반응시켜 I족 클로라이드 염 및 I족 중탄산염을 생성함으로써 중화시킨다. 기타 양태에서, 반응은 단순 혼합으로 달성된다. 기타 양태에서, 반응은 막을 가로질러 달성되며, 이렇게 형성된 산-염기 배터리로부터의 직류 전력이 인출(extracted)된다. 기타 양태에서, 산소는 전기분해 전지에서 소모되어 수소의 생성을 억제한다.

- [0023] 본 발명의 기타 양태는 클로라이드 염을 수득하고; 상기 염을 물, 증기 또는 이들 둘 다와 혼합하여 용액을 생성하고; 상기 용액을 전기분해시켜 수산화물과 염소 가스를 생성하고; 상기 수산화물을 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼합물 형태로 생성하고; 상기 혼합물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거함을 포함하여, 발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 방법에 관한 것으로서, 상기 혼합은 수산화물과 이산화탄소로부터 탄산염이 형성되는 카보네이터 컬럼(carbonator column) 및 탄산염으로부터 중탄산염이 형성되는 바이카보네이터 컬럼을 포함하는 한 쌍의 버블-컬럼에서 발생된다. 몇몇 양태에서, 바이카보네이터 컬럼은 습윤시키고, 팩킹시키지만, 본질적으로 0의 액체 수준을 함유하고, 액체 카보네이터 컬럼과 쌍을 이룬다. 기타 양태에서, 바이카보네이터 컬럼과 카보네이터 컬럼은 둘 다 습윤시키고, 팩킹시키지만, 본질적으로 0의 액체 수준을 함유한다.
- [0024] 본 발명의 기타 양태는 클로라이드 염을 수득하고; 상기 염을 황산과 혼합하여 용액을 생성하고; 상기 혼합물로부터 생성된 염산을 증발시키고; 상기 황산염을 전기분해시켜 수산화물과 산소 기체를 생성하고; 상기 수산화물을 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼합물 형태로 생성하고; 상기 혼합물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거함을 포함하여, 발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 방법에 관한 것으로서, 여기서, 상기 혼합은 수산화물과 이산화탄소로부터 탄산염이 형성되는 카보네이터 컬럼 및 상기 탄산염으로부터 중탄산염이 형성되는 바이카보네이터 컬럼을 포함하는 한 쌍의 버블-컬럼에서 발생된다. 몇몇 양태에서, 바이카보네이터 컬럼은 습윤시키고 팩킹시키지만, 본질적으로 0의 액체 수준을 함유하고, 액체 카보네이터 컬럼과 쌍을 이룬다. 기타 양태에서, 바이카보네이터 컬럼과 카보네이터 컬럼을 둘 다 습윤시키고 팩킹시키지만, 본질적으로 0의 액체 수준을 함유한다.
- [0025] 본 발명의 기타 양태는 클로라이드 염을 수득하고; 상기 염을 황산과 혼합하여 용액을 생성하고; 상기 혼합물로부터 수득한 황산염을 침전시켜 염산을 남기고; 상기 침전물을 수용액에 가하고; 상기 용액을 전기분해하여 수산화물과 염소 가스를 생성하고; 상기 수산화물을 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼합물 형태로 생성하고; 상기 혼합물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거함을 포함하여, 발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 방법에 관한 것으로서, 여기서, 상기 혼합은 컬럼의 상부 구역에서 상기 수산화물이 탄산염으로 전환되고, 이어서 컬럼의 하부 구역에서 중탄산염으로 전환되는 단일 버블-컬럼에서 발생한다.
- [0026] 본 발명의 기타 양태는 클로라이드 염을 수득하고; 상기 염을 물, 증기 또는 이들 둘 다와 혼합하여 용액을 생성하고; 상기 용액을 전기분해하여 수산화물과 수소 가스를 생성하고; 상기 수산화물을 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼합물 형태로 생성하고; 상기 혼합물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거함을 포함하여, 발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 방법에 관한 것으로서, 여기서, 상기 발전 플랜트로부터의 폐열은 전기분해가 발생하는 온도를 전기분해에 필요한 에너지가 전기분해에 의해 생성된 상기 수소 가스로부터 반환될 수 있는 이론적 최대 에너지와 동일한 온도로 상승시키는 데 사용된다)
- [0027] 본 발명의 기타 양태는 클로라이드 염을 수득하고; 상기 염을 황산과 혼합하여 용액을 생성하고; 상기 혼합물로부터 생성된 염산을 증발시키고; 상기 황산염 용액을 전기분해하여 수산화물과 수소 가스를 생성하고; 상기 수산화물을 배연 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물, 중탄산염 생성물 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼합물 형태로 생성하고; 상기 혼합물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거함을 포함하여, 발전 플랜트에서 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 방법에 관한 것으로서, 여기서, 상기 발전 플랜트로부터의 폐열은 전기분해가 발생하는 온도를 전기분해에 필요한 에너지가 전기분해에 의해 생성된 상기 수소 가스로부터 반환될 수 있는 이론적 최대 에너지와 동일한 온도로 상승시키는 데 사용된다.
- [0028] 용어 "포함하다(comprise)"(및 "포함하다" 및 "포함하는"과 같은 포함하다의 임의의 형태), "갖다(have)"(및 "갖다" 및 "갖는"과 같은 갖다의 어느 다른 형태), "함유하다(contain)"(및 "함유하다" 및 "함유하는"과 같은 함유하다의 어느 다른 형태) 및 "포함하다(include)"(및 "포함하다" 및 "포함하는"과 같은 포함하다의 어느 다른 형태)는 개방적인 연결 동사이다. 그 결과, 하나 이상의 단계 또는 요소를 "포함하거나", "갖거나", "함유하거나", "포함하는" 방법 또는 장치는 하나 이상의 단계 또는 요소를 갖지만, 하나 이상의 단계 또는 요소만을 갖

는 것으로 제한되지는 않는다. 또한, 하나 이상의 특징을 "포함하거나", "갖거나", "함유하거나", "포함하는" 장치 또는 방법의 요소는 하나 이상의 특징을 갖지만, 하나 이상의 특징을 갖는 것으로 제한되지는 않는다. 용어 "사용함"은 동일한 방법으로 해석되어야 한다. 따라서, 예로써, 특정 정보를 "사용함"을 포함하는 방법에서의 단계는 적어도 인용된 정보가 사용되지만, 다른 인용되지 않은 정보 역시 사용될 수 있는 가능성을 배제하지 않음을 의미한다. 추가로, 특정한 방법으로 배열된 구조는 적어도 그러한 방법으로 배열되어야 하지만, 또한 명시되지 않은 방법 또는 방법들로 배열될 수도 있다.

[0029] 용어 "a" 및 "an"은 본원에서 달리 명백하게 요구되지 않는 한, 하나 이상으로서 정의된다. 용어 "또 다른"은 제2 또는 그 이상으로서 정의된다. 용어 "실질적으로" 및 "약"은 제시된 값 또는 상태에 적어도 인접한(그리고 포함하는)(바람직하게는 10% 이내, 보다 바람직하게는 1% 이내, 가장 바람직하게는 0.1% 이내인) 것으로 정의된다.

[0030] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "탄산염" 또는 "탄산염 생성물"은 일반적으로 탄산염 그룹, CO_3 을 함유하는 광물(mineral) 성분으로서 정의된다. 따라서, 용어는 탄산염/중탄산염 혼합물과 탄산염 이온만을 함유하는 화학종을 둘 다 포함한다. 용어 "중탄산염" 및 "중탄산염 생성물"은 일반적으로 중탄산염 그룹, HCO_3 을 함유하는 광물 성분으로서 정의된다. 따라서, 용어는 탄산염/중탄산염 혼합물과 중탄산염 이온만을 함유하는 화학종을 둘 다 포함한다.

[0031] 본 발명의 몇 가지 양태를 사용하는 중탄산염 및 탄산염의 형성에서, 용어 "이온 비"는 생성물 중의 나트륨 이온을 생성물에 존재하는 탄소수로 나눈 비를 말한다. 따라서, 순수한 중탄산염(NaHCO_3)으로 형성된 생성물 스트림은 1.0의 "이온 비"(Na/C)를 갖는다고 할 수 있는 반면, 순수한 탄산염(Na_2CO_3)로 형성된 생성물 스트림은 2.0의 "이온 비"(Na/C)를 갖는다고 할 수 있다. 확대하면, 무한수의 탄산염과 중탄산염의 연속 혼합물이 1.0 내지 2.0 사이에서 변화하는 이온 비를 갖는다고 할 수 있다.

[0032] 본 발명의 몇 가지 바람직한 양태에서, 염산은 클로르-알칼리 전기분해 전지의 염화나트륨 염수 공급물에 가하여 다음의 반응이 발생되도록 한다:

[0033]
$$\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + a\text{HCl} + \text{에너지} \rightarrow \text{NaOH} + (1/2+a/2)\text{H}_2 + (1/2+a/2)\text{Cl}_2$$

[0034] 당해 반응식에서, "a"는 "양성자화 인자(protonation factor)"로서 정의되고, 이는 양성자(H^+ 이온) 대 나트륨 이온(Na^+ 이온)의 비를 나타낸다.

[0035] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "격리"는 일반적으로 부분적 또는 전체적 효과가 점 방출원으로부터 CO_2 를 제거하고 몇 가지 형태의 CO_2 를 저장하여 대기로의 이의 반환을 방지하는 기술 또는 실시를 말한다. 이러한 용어의 용도는 기재된 양태의 어떠한 형태라도 "격리" 기술로 고려되는 것으로부터 제외시키지 않는다.

[0036] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "생태학적 효율"은 용어 "열역학적 효율"과 동의어로 사용되고, 소비된 에너지당 본 발명의 특정 양태에 의하여 격리된 CO_2 의 양으로서 정의된다(식 " $\partial \text{CO}_2 / \partial E$ "로 나타냄). CO_2 격리는 전체 플랜트 CO_2 의 백분율로 환산하여 명명되고; 에너지 소비는 전체 플랜트 전력 소비에 관하여 유사하게 명명된다.

[0037] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "저전압 전기분해" 및 "LVE"는 약 5V 미만의 전압에서의 전기분해를 나타내는데 사용된다.

[0038] 익히 공지된 공정 기술, 성분 및 장치의 불필요하게 상세한 설명은 본 발명의 방법 및 장치를 불필요하게 모호하게 하지 않도록 생략된다. 추가된 것을 포함한, 본 발명 방법 및 장치의 설명은 예시적이고 비제한적이다. 특허청구범위 영역 내에 속하지만 본원에 명백하게 열거하지 않은 특정 대체, 개질, 추가 및/또는 재배열은 본원을 기반으로 하여 당업자에게 명백해질 수 있다.

[0039] 기타 특징 및 관련 이점은 첨부한 도면과 관련하여 다음의 특정 양태의 상세한 설명을 참조로 하여 명백해질 것이다.

[0040] 도면의 간단한 설명

- [0041] 다음의 도면들은 예를 들어 설명하려는 것이지 제한하려는 것은 아니다. 도면은 본 명세서의 일부를 형성하고, 본 발명의 특정 측면을 추가로 나타내기 위하여 포함시킨다. 본 발명은 본원에 제시된 예시적인 양태의 설명과 함께 하나 이상의 이들 도면을 참조로 하여 보다 잘 이해될 수 있다:
- [0042] 도 1은 본 발명의 특정 양태를 나타내는 공정 흐름도이다.
- [0043] 도 2a는 본 발명의 탈탄산(decarbonation) 부분의 하나의 양태의 주요 특징을 관찰하기 위한 장치를 나타낸다.
- [0044] 도 2b는 실험적 흡수/전환 결과를 나타낸다.
- [0045] 도 2c는 실험적 흡수/전환 결과를 나타낸다.
- [0046] 도 2d는 90% CO₂ 제거에 필요한 기체/액체 접촉 거리(m, 유체 깊이)를 나타내는 차트이다.
- [0047] 도 2e는 시험 반응기에서 생성물 이온 비 대 CO₂ 흡수율(%)을 나타내는 차트이다.
- [0048] 도 3은 나타낸 시간 동안 반응이 진행됨에 따라 반응 챔버 내의 유체에 의하여 근사되는 열 거동을 나타내는 차트이다.
- [0049] 도 4는 5' 컬럼의 범람 연구를 나타내는 차트이다.
- [0050] 도 5는 다양한 애노드액 pH 및 온도 조건에 대한 통상적인 전압/전류 특징적 작동 라인을 나타내는 차트이다.
- [0051] 도 6은 본 발명의 양태에 따르는, 수소가 회수되지 않은 반응기를 포함하는 시스템의 블록 다이어그램이다.
- [0052] 도 7은 본 발명의 양태에 따르는, 수소가 연료-전지 직류 반환을 통하여 회수되는 반응기를 포함하는 시스템의 블록 다이어그램이다.
- [0053] 도 8은 버블-컬럼에서의 CO₂ 흡수율 대 유체 깊이 대 낮은 계면 속도에서의 기체 계면 속도를 나타내는 차트이다.
- [0054] 도 9a는 본 발명의 양태에 따르는, 이론적 최대 CO₂ 흡수율 및 실험적 결과를 나타내는 차트이다.
- [0055] 도 9b는 본 발명의 특정 양태를 포함시킨 플랜트용 배연 가스 모델에 대한 가정 및 계산을 나타낸다.
- [0056] 도 9c는 본 발명의 특정 양태를 포함시킨 플랜트에 대한 중간 가정 요건 및 데카보네이터(decarbonator) 공정을 나타낸다.
- [0057] 도 9d는 본 발명의 특정 양태를 포함시킨 플랜트에 대한 요건 및 전기분해 부분 하중을 나타낸다.
- [0058] 도 9e는 본 발명의 특정 양태를 포함시킨 플랜트에 대한 폐열 계산을 나타낸다.
- [0059] 도 9f는 본 발명의 특정 양태를 포함시킨 플랜트에 대한 에너지 균형 및 생태학적 효율 계산을 나타낸다.
- [0060] 도 10은 본 발명의 양태를 포함시킨 다양한 모델이 된 발전 플랜트의 생태학적 효율을 나타낸다.
- [0061] 도 11은 정규화 LVE 디자인의 m² 영역에 대하여 절감된 전력 비율(%)을 나타내는 차트이다.

[0062] 예시적인 양태의 설명

[0063] 본 발명은 폐 스트림으로부터 이산화탄소가 제거되고 탄산염 및/또는 중탄산염 생성물로 전환되는 격리 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법 및 장치의 양태는 다음의 일반적인 구성 성분 하나 이상을 포함한다: (1) 기체상 CO₂를 수성 가성 혼합물로 흡수시킨 다음, 수산화물과 반응시켜 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 형성하는 수성 탈탄산(decarbonation) 공정; (2) 상기 액상 혼합물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하는 분리 공정; (3) 탈탄산 공정 중의 흡수성 유체로서 사용되는 수산화나트륨을 제조하기 위한 염수 또는 황산염 전기분해 공정; 및 (4) 염소 가스, 탄산나트륨 및 중탄산나트륨 및 수소 가스를 포함하는, 탈탄소(decarbonization) 및 전기분해 공정으로부터의 부산물 생성 및 사용. 이들 일반적인 구성 성분들 각각을 아래에 추가로 상세히 설명한다.

[0064] 본 발명의 다양한 양태는 폐 스트림으로부터 이산화탄소를 흡수하기 위한 현재의 기술을 넘어선 이점을 제공한다. 본 발명에 의하여 실현가능한 몇 가지 잠재적 이점은 다음과 같다.

- [0065] 탄소를 물리적으로 원거리 부위로 이동시키는 공정과는 달리, 합성에 의하여 염화나트륨 및 이산화탄소로부터 탄산나트륨 및/또는 중탄산나트륨을 산업적인 규모로 공동-발생시키면 전력 발생 지점에서 불필요한 이산화탄소 기체가 화학 물질로 직접 전환되어, 격리 부위에 대한 수송 비용이 잠재적으로 절감된다.
- [0066] 배연 가스 스트림의 탈탄산시 개장(retrofitting)이 불가능한 다른 노력들과는 달리, 본 발명의 양태는 기존의 발전 플랜트로 개장될 수 있어, 탈탄산 공정을 수행하는 데 필요한 자본 비용을 크게 낮춘다. 추가로, 탈탄산 공정은 규모 변경이 가능하고, 증가적 반응기 유닛의 추가에 의한 시험 규모 대 중간 규모 대 전체 규모 실행에 의하여 실행할 수 있다.
- [0067] 당해 기술분야의 기타 공정과는 달리, 특정 양태의 탈탄산 공정은 이산화탄소를 생태학적으로 유용한 화학 물질로 격리시키고, 동시에 염소 가스, 탄산나트륨 및 수소 가스와 같은 유용한 부산물을 생성한다. 탈탄산 공정의 부산물이 생태학적으로 유용하기 때문에, 이러한 값은 격리 비용을 차감시키고, 적합하게 디자인된 시스템에서, 격리 공정이 그 자체로 이익이 되도록 잠재적으로 만든다.
- [0068] 방출된 배연 가스의 공격적인 스크러빙의 동시적 공정으로 인하여, 기타 불필요한 산성 오염물, 예를 들면, SO_x , NO_x , HgO_x 등은 공정에서 공격적으로 스크러빙된다. 추가로, 스크러빙 공정은 탄산나트륨(예: 석탄으로부터의 회분 등) 중의 기타 가스 스트림 성분 및/또는 오염물의 포획 및/또는 제거를 유도하여 상기 가스 스트림으로부터 이를 제거할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 특정 양태는 수성 혼합물 중의 수산화물을 수득하고; 상기 수산화물을 상기 가스 스트림과 혼합하여 탄산염 생성물(탄산염 그룹, CO_3 을 함유하는 생성물로서 정의됨), 중탄산염 생성물(중탄산염 그룹, HCO_3 을 함유하는 생성물로서 정의됨) 또는 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 혼합물 형태로 생성하고; 상기 혼합물로부터 상기 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거함을 포함하는, 가스 스트림으로부터의 이산화탄소 제거방법을 포함한다. 수산화물은 이들로 제한되지는 않지만, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화마그네슘 및 수산화알루미늄을 포함하는 수산화물의 어떠한 형태라도 될 수 있다. 당업자라면 어떠한 수의 수산화물 또는 수산화물의 혼합물을 사용하더라도 유사한 화학 반응 및 탈탄산을 달성할 수 있음을 이해할 것이다. 몇 가지 바람직한 양태에서, 수산화물은 수산화나트륨이다.
- [0070] 특정 양태에서, 당해 방법은 실질적으로 탄산염 생성물만을 또는 실질적으로 중탄산염 생성물만을 제조하는 방법을 공정 조절함을 추가로 포함한다. 기타 양태에서, 당해 방법은 탄산염 생성물과 중탄산염 생성물의 혼합물을 제조하는 방법을 공정 조절함을 추가로 포함하며, 당해 혼합물은 탄산염 약 X%와 중탄산염 약 Y%로 구성될 수 있고 X-Y 조합은 다음 중의 어느 하나이다: 1-99, 2-98, 3-97, 4-96, 5-95, 6-94, 7-93, 8-92, 9-91, 10-90, 15-85, 20-80, 25-75, 30-70, 35-65, 40-60, 45-55, 50-50, 55-45, 60-40, 65-35, 70-30, 75-25, 80-20, 85-15, 90-10, 91-9, 92-8, 93-7, 94-6, 95-5, 96-4, 97-3, 98-2 또는 99-1.
- [0071] 특정 양태에서, 혼합은 두 가지 개별적인 챔버에서 발생하는데, 한 챔버는 탄산염 생성물을 생성하는 데 사용되고, 다른 챔버는 중탄산염 생성물을 생성하는 데 사용된다. 기타 양태에서, 혼합은 하나의 버블 컬럼(bubble-column) 또는 일련의 버블 컬럼에서 발생한다. 기타 양태에서, 상기 혼합물로부터의 탄산염 및/또는 중탄산염의 분리는 가열된 침전 분리 공정을 수반한다. 몇몇 양태에서, 분리 공정을 위한 열은 유입된 배연 가스와의 열 교환으로부터 유도된다. 분리된 탄산염은 수성 슬러리의 형태이거나 분리 시점에서 다양한 농도를 갖는 수산화물, 탄산염 및 물 용액으로서 존재할 수 있으며, 이러한 경우, 이는 어떠한 수의 방법으로라도 건조시킬 수 있다. 몇몇 양태에서, 탄산염은 건조시킬 필요가 없다. 예를 들면, 탄산나트륨의 슬러리는 경수의 처리에 사용될 수 있다. 물론, 당업자는 본 발명의 방법을 통하여 생성된 탄산염을 넣는 매우 다양한 용도를 알고 있는데, 예를 들면, 중탄산나트륨과 탄산나트륨의 슬러리 혼합물은 다양한 형태의 세제 제조에, 플럭스로서의 유리 제조에, 뿐만 아니라 위에서 언급한 수처리 용도로서 사용하기 위하여 탱크차로 슬러리화시킬 수 있다.
- [0072] 특정 양태에서, 당해 방법은 탄산염 생성물을 원거리 격리 부위로 수송하고; 상기 탄산염 생성물을 중화 반응에서 산과 배합하여 순수한 이산화탄소를 생성하고; 상기 이산화탄소를 탄소 बैं크로 주입함을 추가로 포함한다. 기타 양태에서, 가스 스트림의 기타 구성 성분은 SO_x , NO_x 및 수은 함유 물질을 포함하는 탄산염 형성 공정에서 중화시키고/시키거나 제거하고/하거나 포획한다.
- [0073] 몇몇 양태에서, 상기 수산화물을 수득하는 공정은, 염을 수득하고; 상기 염을 물, 증기 또는 이들 둘 다와 혼합하여 용액을 생성하고; 상기 용액을 전기분해하여 수산화물을 생성함을 포함한다. 기타 양태에서, 상기 수산화

물을 수득하는 공정은 염을 수득하고; 상기 염을 황산과 혼합하고 가열하여 황산염 용액을 생성하고; 추가의 열로 상기 염산을 증발시켜 I족 황산염을 남긴 다음; 황산염 용액을 전기분해시켜 수산화물을 생성함을 포함한다. 특정 양태에서, 용액은 약 5V 이상의 전압을 사용하여 전기분해시키는 반면, 기타 양태에서 용액은 약 5V 미만의 전압을 사용하여 전기분해시킨다. 몇몇 양태에서, 용액은 약 1.5V, 약 2.0V, 약 2.5V, 약 3.0V, 약 3.5V, 약 4.0V 또는 약 4.5V를 포함하는 1 내지 5V의 전압을 사용하여, 또는 이들 점 중의 어느 점 사이에서 유도할 수 있는 어느 범위에서라도 전기분해시킨다.

[0074] 특정 양태에서는, 전기분해하기 전에 산을 용액에 가한다. 산은 용액에 이것으로 제한하려는 것은 아니지만 염산을 포함하는, 양성자화를 제공할 수 있는 어떠한 형태의 산이라도 될 수 있다. 당업자는 어떠한 수의 산 또는 산의 혼합물이라도 사용하여 유사한 화학 및 전기분해를 수득할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 몇 가지 바람직한 양태에서, 산은 염산이다. 기타 양태에서, 용액에 첨가하는 산의 양은 반응물을 생성하는 최저 에너지 및 생성물로부터 회수하는 최고 에너지를 달성하는 최적 양성자화 비의 측정을 기반으로 한다.

[0075] 기타 양태에서, 전기분해 단계는 캐소드액 측 및 애노드액 측을 갖는 전기화학 전지에서 발생하고, 탄산염 및/또는 중탄산염 생성물은 전기화학 전지의 캐소드액 측에서 재순환된다. 기타 양태에서, 당해 방법에 필요한 에너지는 배연 가스 스트림으로부터 회수된 폐열로 보충한다.

[0076] 본 발명의 기타 양태는 수성 혼합물 중의 수산화나트륨을 수득하고; 상기 수산화나트륨을 가스 스트림과 혼합하여 탄산나트륨, 중탄산나트륨 또는 탄산나트륨과 중탄산나트륨의 혼합물을 생성하고; 상기 혼합물로부터 상기 탄산나트륨 및/또는 중탄산나트륨을 분리하여 상기 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거함을 포함하여, 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 방법을 포함한다.

[0077] 몇몇 양태에서, 당해 방법은, 실질적으로 탄산나트륨만을 또는 실질적으로 중탄산나트륨만을 생성하는 공정 조절 방법을 추가로 포함한다. 기타 양태에서, 당해 방법은 탄산나트륨과 중탄산나트륨의 혼합물을 제조하는 방법을 공정 조절함을 추가로 포함하며, 당해 혼합물은 탄산나트륨 약 X%와 중탄산나트륨 약 Y%로 구성될 수 있고 X-Y 조합은 다음 중의 어느 하나이다: 1-99, 2-98, 3-97, 4-96, 5-95, 6-94, 7-93, 8-92, 9-91, 10-90, 15-85, 20-80, 25-75, 30-70, 35-65, 40-60, 45-55, 50-50, 55-45, 60-40, 65-35, 70-30, 75-25, 80-20, 85-15, 90-10, 91-9, 92-8, 93-7, 94-6, 95-5, 96-4, 97-3, 98-2 또는 99-1.

[0078] 특정 양태에서, 혼합은 두 가지 개별적인 챔버에서 발생하는데, 한 챔버는 탄산나트륨을 생성하는 데 사용되고, 다른 챔버는 중탄산나트륨을 생성하는 데 사용된다. 기타 양태에서, 혼합은 하나의 버블 컬럼 또는 일련의 버블 컬럼에서 발생한다. 기타 양태에서, 상기 혼합물로부터 탄산나트륨 및/또는 중탄산나트륨의 분리는 열 침전 분리 공정을 수반한다. 몇몇 양태에서, 분리 공정을 위한 열은 유입 배연 가스와의 열 교환으로부터 유도된다.

[0079] 특정 양태에서, 당해 방법은 탄산나트륨은 원거리 격리 부위로 수송하고; 상기 탄산염 생성물을 중화 반응에서 산과 배합하여 순수한 이산화탄소를 발생시키고; 상기 이산화탄소를 탄소 बैं크로 주입함을 추가로 포함한다.

[0080] 몇몇 양태에서, 수산화나트륨을 수득하는 공정은 염화나트륨을 수득하고; 상기 염화나트륨을 물, 증기 또는 이들 둘 다와 혼합하여 염수를 생성하고; 상기 염수를 전기분해하여 수산화나트륨 및 염소 가스를 생성함을 포함한다. 기타 양태에서, 수산화물을 수득하는 공정은 염을 수득하고; 상기 염을 황산과 혼합하고 가열하여 황산염 용액 및 기체로서의 염화수소를 생성하여 II족 황산염 용액을 남기고; 상기 황산염 용액을 전기분해시켜 수산화물을 생성함을 포함한다. 특정 양태에서, 염수는 약 5V 이상의 전압을 사용하여 전기분해시키는 반면, 기타 양태에서는 약 5V 미만의 전압을 사용하여 전기분해시킨다. 몇몇 양태에서, 용액은 약 1.5V, 약 2.0V, 약 2.5V, 약 3.0V, 약 3.5V, 약 4.0V 또는 약 4.5V를 포함하는 1 내지 5V의 전압을 사용하여, 또는 이들 점 중의 어느 점 사이에서 유도할 수 있는 어느 범위에서라도 전기분해시킨다.

[0081] 특정 양태에서, 전기분해 단계는 캐소드액 측 및 애노드액 측을 갖는 전기화학 전지에서 발생하고, 탄산나트륨 및/또는 중탄산나트륨은 전기화학 전지의 캐소드액 측으로 재순환시킨다. 기타 양태에서, 상기 방법에 필요한 에너지는 폐가스 스트림으로부터 회수된 열에너지로 보충한다. 기타 양태에서, 당해 방법은 염소 가스를 회수함을 포함하는 반면, 기타 양태에서는, 수소 가스가 생성된다. 몇몇 양태에서, 수소 가스 및 염소 가스는 연소시켜 염산을 형성하며, 이는 전기분해시키기 전에 염수로 가한다. 기타 양태에서, 수소 가스는 대기 산소 또는 저장 화학 물질로부터의 산소로 연소시켜 물을 생성하는 반면, 기타 양태에서는 당해 방법은 수소 가스를 사용하여 에너지를 생성함을 포함한다. 몇몇 양태에서, 혼합물로부터 탄산나트륨 및/또는 중탄산나트륨의 분리는 분리 공정으로부터의 열이 수소 가스에 의하여 생성된 에너지로부터 유도되는 열 침전 분리 공정을 수반하는 한편, 다른 양태에서는 열을 폐가스 스트림의 에너지로부터 공급한다. 다른 양태에서, 수소 가스는 석탄과 동시

연소시켜 석탄 점화 방출을 개선시키거나 직류 전기의 연료 전지 회수를 위한 연소 공정에 사용된다.

[0082] 몇몇 양태에서, 폐가스 스트림은 플랜트로부터의 배기 스트림인 반면, 다른 양태에서 상기 플랜트는 탄소계 연료원을 사용하는 발전 플랜트이다. 특정 양태에서, 배기 스트림은 CO_2 와 H_2O 를 포함한다.

[0083] 본 발명의 특정 양태는 또한 하나 이상의 캐소드와 하나 이상의 애노드를 포함하는 전기분해 챔버(여기서, 상기 챔버는 사용 동안 수산화물을 생성하도록 조정된다); 상기 전기분해 챔버 및 사용 동안 가스 스트림을 함유하도록 조정된 도관에 작동가능하게 연결된 혼합 장치(여기서, 상기 혼합 장치는 사용 동안 상기 전기분해 챔버로부터의 수산화물을 상기 가스 스트림과 혼합하여 상기 가스 스트림 중의 탄소, 황 및/또는 질소 화합물들이 상기 수산화물과 반응할 수 있는 혼합물을 생성하도록 조정된다); 및 혼합 장치에 작동가능하게 연결되고 상기 혼합물을 분리 기체 상 및 고체 및/또는 액체 상으로 분리하도록 조정된 분리 챔버를 포함하는 장치를 포함한다:

[0084] 몇몇 양태에서, 전기분해 챔버는 막 전지, 격막 및/또는 수운을 포함한다. 특정 양태에서, 혼합 장치는 하나의 배치 반응기(batch reactor) 또는 일련의 배치 반응기인 반면, 다른 양태에서는 혼합 챔버는 하나의 기체/액체 흡수/반응 장치 또는 일련의 기체/액체 흡수/반응 장치이다. 기타 양태에서, 혼합 챔버는 하나의 결정화 타워(crystallization tower) 또는 일련의 결정화 타워인 반면, 다른 양태에서는 이는 하나의 버블 컬럼 또는 일련의 버블 컬럼이다.

[0085] 특정 양태에서, 장치는, 분리 챔버에 작동가능하게 연결되고 사용 동안 고체 및/또는 액체 상으로부터 액체를 제거하도록 조정된 건조 챔버를 추가로 포함하는 반면, 기타 양태에서는 건조 챔버는 사용 동안 고체 및/또는 액체 상을 가열하도록 조정된다. 기타 양태에서, 장치는 발전 플랜트에 작동가능하게 연결된 것으로 추가로 정의된다.

[0086] 몇몇 양태에서, 전기분해 챔버는 사용 동안 염화나트륨 및 물로부터 염소 가스 및 수산화나트륨을 생성하도록 조정된다. 기타 양태에서, 혼합 장치는 전기분해 챔버로부터의 수산화물을 사용 동안 가스 스트림으로부터의 이산화탄소와 혼합하여 탄산염 생성물 및/또는 중탄산염 생성물을 생성하도록 조정된다.

[0087] 기타 양태에서, 본 발명은 제시된 양성자화에서의 제시된 V/I 특징에 대하여, 증가된 영역에 대한 저전압 작동을 위한 전기화학 전지의 최적 작동 전압 및 전류를 측정하는 방법을 포함한다. 기타 양태에서, 본 발명은 당해 공정에 사용되는 제시된 전기분해 전지에 대한 작동 전압에 대하여 보다 낮은 열역학적 한계를 측정하는 방법을 포함한다. 특정 양태에서, 일반적으로 폐 스트림으로부터 CO_2 를 제거하는 작업을 달성하는 장치에 대한 생태학적 효율($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)을 정하는 방법이 제공되는 반면, 기타 양태는 구체적으로 이의 양태들 중의 어느 하나에서 본 발명을 사용하는 장치에 대한 생태학적 효율($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)을 정하는 방법을 포함한다. 기타 양태는 낮은 가격 차이점, 회수가능한 에너지 함량과 동등한 이의 비용에서 매우 순수한 수소 가스를 생성하는 방법을 포함한다.

[0088] I. 이점의 개관

[0089] 목적을 달성하는 작업을 수행하는 어느 기타 방법 또는 장치와 같이, 본 발명의 다수의 양태는 배연 가스 스트림으로부터 CO_2 와 기타 화학 물질의 흡수를 달성하고 본원에 기재된 본 발명의 양태의 기타 목적을 달성하는 데 일부 에너지를 소비한다. 그러나, 본 발명의 특정 양태의 한 가지 이점은 실시예 5 및 6에 상세히 설명한 바와 같이, 선행 기술보다 우수한 생태학적 효율을 제공한다는 점이다. 실시예 5 및 6의 데이터로부터 명백한 바와 같이, 공정에 동력을 공급하기 위한 증폭된 폐 열 회수 또는 비온실 가스 발생 에너지, 보다 더 낮은 전압 전기분해의 사용 및 수소 에너지 회수로부터의 전기 반환 개선은 공정의 생태학적 효율을 공정당 폐열 회수(및 수소-에너지의 회수)에 의하여 완전히 동력 공급되고 발전 플랜트 방출된 CO_2 의 사실상 100%를 흡수하는 점 이상으로 추가로 개선시킬 수 있다.

[0090] 추가로, 약산 CO_2 를 흡수시키도록 하는 본 발명의 특정 양태의 극단적인 화학 물질을 사용하는 한 가지 이점은 공정이 강산, SO_x 및 NO_x , 및 그보다 적은 정도까지는 수운을 사실상 완전히 흡수한다는 점이다. 하전된 하중 단일 단계 데카보네이터에서 SO_x/Ar 및 NO_x/Ar 를 사용한 시험은 배연 가스의 이러한 성분들의 99%+ 제거를 나타내었다("99%+"란, 배연 가스 14 l/min 가공 경우에서의 오염물의 존재가 기체 크로마토그래피 기술에 의하여 공기 스트림 생성물 중에서 감지되지 않음, 즉 유효하게 제거되었음을 의미한다). 본 발명의 특정 양태에서,

NO_x , SO_x 및 수은 화합물의 부수적인 스크리빙은 보다 큰 경제적 중요성을 가정할 수 있게 하는데; 즉, 본 발명의 양태를 사용함으로써 몇몇 양태에서는 본 발명의 특정 양태의 CO_2 /흡수의 이점 없이 가공된 보다 고등급 석탄을 사용한 경우보다 덜 오염된, 대량의 당해 화합물을 함유하는 석탄이 발전 플랜트에서 연소될 수 있다.

[0091]

추가로, 본 발명의 특정 양태의 규모 능력은 극단적인 그라데이션까지 수행될 수 있는데; 즉, 특정 양태에서는, 공정이 전기 조절되므로, 전력 소비가 어떠한 주어진 시간에 생성되는 흡수재의 개별적인 분자로 사실상 스케일링될 수 있다. 또한, CO_2 흡수량을 정확하게 결정하는 능력은 실질적이고 직접적이다: 형성된 탄산염/중탄산염 생성물의 중량을 계량하고, 검정에 의한 이의 이온 비를 측정하고, CO_2 흡수량의 물 수를 계산하여 측정하여, 흡수된 CO_2 는 쉽게 확인되고 측정된다(배연 가스 중의 CO_2 및 기타 화학 물질 제거에 대한 특정한 인센티브 영역의 이익을 얻을 수 있는 인자).

[0092]

기타 CO_2 제거 공정과 구별되는 본 발명의 특정 양태의 또 다른 추가의 이점은 몇 가지 시장 조건에서, 생성물이 요구되는 반응물들 또는 순수 전력 또는 플랜트 가치하락 비용보다 큰 가치가 있다는 것이다. 즉, 특정 양태는 염화물-수산화물-탄산염 생성물을 이익을 남기고 생성하는 한편, 관심있는 CO_2 및 부수적인 오염물의 현저한 제거를 달성하는 산업적인 방법이다. 모든 기타 경쟁적인 CO_2 포획 방법은 단순히 추가의 작동 비용이 든다.

[0093]

II. 공정 흐름도

[0094]

도 1은 본원의 장치들 및 방법들의 일반적인 예시적인 양태를 나타내는 단순화된 공정 흐름도를 나타낸다. 당해 다이어그램은 단지 예시적인 목적으로 제공된 것이며, 따라서 본 발명의 특정 양태를 나타낸 것에 불과하고 특허청구범위를 어떠한 식으로든 제한하려는 것이 아니다. 도 1에 나타난 바와 같이, 배연 가스(FG)는 잠재적으로는 초기에 폐열을 폐열/DC 발생 시스템과 교환한 후, (901)에서 공정으로 진입한다. 당해 예에서 기체들의 300°C 혼합물로서 진입한 FG는 먼저 파이프(902)에 의하여 FG/중탄산염 열 교환기(903)로 전달되고, 여기서 FG 온도는 예를 들면, 120 내지 140°C 로 감소된다. 유사하게, FG는 애노드액/FG 열 교환기(904) 및 캐소드액 열 교환기(905)를 통하여 지속하여 이의 온도를 95°C 로 저하시킨 다음, 물/FG 열 교환기(929)를 통하여, 이의 온도를 추가로 30°C 로 저하시킨다. FG가 존재하는 물/FG 열 교환기(929)는 이어서, 밸빙 배열(valving arrangement)인 배연 가스 온도 혼합 조절기(931)로 도입되고, 여기서 30°C FG는 고온 배연 가스 가공 파이프(906)에 의하여 역시 배연 가스 온도 혼합 조절기(931)에 전달된, 120 내지 140°C 배연 가스와 혼합될 수 있다. 이어서, 30 내지 140°C 의 FG 혼합물은 패킹되거나 패킹되지 않은 버블 컬럼일 수 있는, 탄산화/흡수 컬럼(907)의 기저로 차이를 두어 도입될 수 있으며, 여기서 기체가 주입되거나 스파징되어, 유체를 통하여 발생한 버블을 형성하는 작용으로, 상부 배기구(908)에서 수집된다. 당해 양태에서, 부분적으로 또는 전체적으로 탈탄산된 유체가 이어서 주입되고 중탄산화/전환 컬럼(909)을 통과하고, 당해 컬럼에서 유체를 통하여 버블링되고, 추가로 발포기로 끌어내어, 배기구(910)로 방출된다.

[0095]

FG/중탄산염 열 교환기(903)에 사용된 유체는 흡수/전환 컬럼(907 및 909) 속의 배연 가스로부터 흡수된 중탄산 나트륨/탄산나트륨 및 다양한 황산염, 질산염, 수은 및 입자 및 에어로졸이다. 300°C 유입 FG와의 접촉에 의하여, 이러한 액상 유체는 현저한 수증기압을 전개하기에 충분한 온도로 가열하여, 유체가 탱크(911)로 방출될 때 증기를 생성하고, 이는 이어서 냉각기(912)에서 냉각되고, 생성된 증류수는 H_2O 재생 탱크(913)로 재순환되고, 이는 임의의 필요한 컨디셔닝 후에 추가로 사용되어 염수 믹서(914)에서 염수를 형성한다. 애노드액/FG 열 교환기(904)에 사용된 유체는 물 주 공급기(915)로부터 공급되거나 H_2O 재생 탱크(913)로부터 부분적으로 또는 전체적으로 공급된 물에 1족 및 2족 염(당해 예에서는 NaCl)을 가하여 제조된 염수이다. 당해 염수는 모두 pH 밀폐-루프 제어기(916)에 의하여 제어되는, 물에 의하여 흡수된 HCl 기체의 형태의 또는 저장 화학물질 HCl 로부터의 HCl 을 가하여 양성자화(산성화)된다. 당해 유체는 전기분해 전지(933)의 애노드액 구역(917)을 통하여 순환한다. 유사하게, 캐소드액/FG 열 교환기(905)에 사용된 유체는 전기분해 전지(933)의 캐소드액 구역(918)을 통하여 순환하는 NaOH(aq) 이다. 캐소드액의 pH가 제어점(919)에서 최소 pH(농도 대신) 값을 초과하는 경우, 농축 NaOH 를 수산화물 저장 탱크(902)로 전달한다.

[0096]

물/FG 열 교환기(929)에 사용되는 유체는 열 교환을 달성하기에 충분히 차가운 온도에서 충분히 큰 수 저장소로부터 나온 것이다. 몇몇 양태에서, 당해 열 교환 시스템은 배연 가스/중탄산염 열 교환기(905)에서 추가로 열 교환하기 전에 중탄산염/탄산염 용액에 대하여 "예비 가온" 처리로서 사용될 수 있다. 또한, 몇몇 양태에서,

물 주 공급기(915)에 대한 탱킹(tanking), H₂O HX 저장 탱크(937) 및 H₂O 재생 탱크(913)는 부분적으로 또는 전체적으로 통합될 수 있다.

[0097] 전기분해 전지(933)의 애노드액 구역(917)을 통한 양성자화 염수 순환은 전기분해 공정에 의하여 작용하여, 염소 가스 라인(921)을 통하여, 당해 예에서는 차아염소산나트륨 반응기(924)로 회수되고 이동된 염소 가스를 형성한다. 나트륨 이온 및 수소 이온(양성자)은 전기분해 전지(933)의 막을 통하여 캐소드액 구역(918)으로 수송된다. 여기서, 나트륨 이온은 물 중 수소 이온을 대체시켜 수소 가스를 형성시키고, 이는 유입 순수 수소 가스 파이핑(Incoming Pure Hydrogen Gas Piping)(922)에서 H₂O₂ 연료 전지(923)로 옮겨지고, 여기서 대기 O₂와 합쳐져 당해 예에서 전기분해 전지(933)로 재순환되는 직류 전기와, 순수한 물 회수 루프(935)를 통하여 H₂O 재생 탱크(913)로 재순환되는 물을 생성한다. 차아염소산나트륨 반응기(924)로 전달된 염소 가스는 수산화물 저장 탱크(920)로부터 반응기로 전달된 수산화나트륨을 통해 접촉(버블링)한다. 차아염소산나트륨이 생성되어 탱크에 저장하여 판매하거나 공급물 저장 화학 물질로서 추가로 사용한다. 생성된 염소 및 HCl 기체 일부(초화학량론적 양을 사용하는 것은 보충 손실량을 제외하고 HCl의 연속적 재순환을 생성한다)는 여기서 HCl 연료-전지(925)에서 연소시키고, 이는 이어서 HCl 산 기체 환류 라인(926)을 통하여 염수 믹서(914)로 재순환시킨다.

[0098] 생성되고 저장되거나 저장 화학 물질로부터 제조하고 수산화물 저장 탱크(920)에 탱크 저장된 수산화물은, 탄산화/흡수 컬럼(907)으로 도입된 흡수성 유체이다. 이는 이어서 중탄산화/전환 컬럼(909)을 통과한 다음, FG/중탄산염 열 교환기(903)로 전달된다(수중 중탄산염/탄산염 혼합물로서). 증발시켜 물을 제거한 후, 농축 중탄산염/탄산염의 생성물 슬러리를 중탄산염 생성물 탱크(927)로 전달하고, 여기서 이를 추가의 가공 또는 강화를 위하여 뽑아내거나 처분 또는 시장으로 보낼 수 있다.

[0099] 위에서 기재하고 도 1에 나타난 본원의 장치 및 방법의 일반화된 구성 성분 각각을 아래에 추가로 상세히 설명한다.

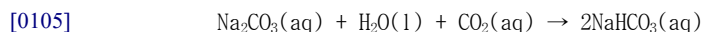
[0100] III. 폐 스트림으로부터의 CO₂의 수성 탈탄산(흡수) 및 탄산염 및 중탄산염으로의 이의 전환

[0101] 위에서 주목한 바와 같이, 특정 양태에서, 본원의 장치들 및 방법들은 수성 탈탄산 공정을 사용하여 기체상 CO₂를 수성 가성 혼합물로 흡수시킨 다음, 여기서 이는 수산화물과 반응하여 탄산염 및 중탄산염 생성물을 형성한다. 본 발명의 다수 양태에서, 다른 포획/격리 방법과는 달리, 수산화나트륨이 제1 흡수성 유체로서 사용된다. 다양한 농도의 수산화나트륨은 CO₂의 준비된 흡수제로서 공지되어 있다. 이산화탄소를 수성 수산화나트륨과 접촉시키는 경우, 순수한 중탄산나트륨(NaHCO₃) 내지는 순수한 탄산나트륨(Na₂CO₃)의 범위인 생성물 연속이 형성될 수 있고, 조건에 차이를 두어 평형을 한 방향으로, 심지어 완료로도(이의 부근에 인접), 그리고 (공정 화학에 의해 또는 각종 수단들로 물을 제거함으로써) 충분한 농도의 중탄산염, 탄산염 또는 두 화합물을 모두 함유하는 혼합 침전물의 침전으로 유도된다.

[0102] 이산화탄소가 수성 수산화나트륨과 접촉되는 경우, 반응 챔버 내의 유체는 반응이 지시된 시간에 대하여 진행됨에 따라 도 3에 나타난 거동에 근사한다. 두 온도-왕복 상은 두 개의 별개의 일치하고 반응 영역을 확인시킨다:

[0103] (1) CO₂가 신속하게 흡수되는 초기 흡수 상. 유체의 흡수 능력은 OH 농도가 감소함에 따라 감소하고, 흡수는 종료되고, 몇 가지 예에서는 OH 이온 농도가 소비될 때 역행한다. 반응은 이러한 부분 동안 발열성이고 거의 독점적으로 탄산염을 형성한다.

[0104] (2) CO₂가 신속하게 흡수되지 않는 제2 전환 상. 혼합물을 통한 배연 가스의 통과가 유체에 의한 어떠한 순 CO₂ 흡수를 발생시키지 않지만, 유체는 물의 증발로 인한 증발열의 손실에 의하여, 수증기 상태로의 CO₂의 임의의 손실에 의하여, 그리고 발생하는 임의의 흡열 반응에 의하여 크게 냉각된다. 이러한 상 동안, 용액에 이미 형성된 탄산나트륨은 다음의 요구되는 순(net) 화학량론에 의하여, 중탄산나트륨으로 전환된다:



[0106] 이러한 탄산화에 이은 중탄산화 순서는 도 2a의 장치(실시예 3에 상세히 설명한 바와 같음)를 흡수제의 농도가 상이한 유체의 흡수 한계로 그리고 이를 통과하여 반복적으로 실행하여 재생적으로 명백하다.

[0107] 두 상은 아래 표 1에 나타난 특징에 의하여 구별된다.

표 1

상	열역학	생성물	CO ₂ 흡수	[OH] 존재
탄산화	발열성	Na ₂ CO ₃	강함	풍부
중탄산화	흡열성	NaHCO ₃	감소, 없음 또는 음성	최소 허용치

[0108]

[0109] 본 발명의 양태는 동일한 챔버를 사용하여 반응계 내의 이들 두 공정을 달성하는 한편, 반응의 상이한 특성이 반응을 두 챔버로 분리하고 이를 개별적으로 최적화시키는 것이 바람직한 양태에 적합한 경로이다. 이동 장치의 "내부 배열"(즉, 배치 대 연속의 정도, 몇 개의 챔버, 관, 단계 등)에 상관 없이, 기본적인 두 공정은 우수한 흡수를 제공하기에 충분한 물농도에서 이러한 순서로 발생한다.

[0110]

그러므로, 본 발명의 방법 및 장치의 몇 가지 양태는 공정 조절하여 순수하거나 거의 순수한 중탄산나트륨을 생성할 수 있으므로, 본 발명의 몇 가지 양태는 1/2 대신, 전기분해에 의해 생성된 나트륨당 하나의 탄소를 포획한다(명목상 탄산염 생성의 2배인 전달된 생태학적 효율의 개선). 따라서, 수산화물 1mol을 생성하는 데 사용된 전기분해 에너지 및 가공의 양은, 탄산염 형성의 흡수/에너지 효율과 비교하여, 중탄산나트륨을 형성하는 데 사용하는 경우 2배의 "정상" 흡수 전력을 갖는다.

[0111]

본 발명의 다양한 양태에서, 중탄산염/탄산염 농도 스펙트럼의 전체 형태가 생성될 수 있다. 바람직한 양태에서, 유체의 농도, 온도, 압력, 유량 등은 조정하여 흡수되어 중탄산염의 형성을 최적화시키는 "유효한" CO₂의 비율을 최적화시킬 수 있다.

[0112]

본 발명의 몇 가지 양태는 CO₂ 및 기타 기체의 흡수율을 조절하는 수단으로서 흡수 유체의 pH(OH 이온 농도)를 조절할 수 있다. 몇 가지 바람직한 양태에서, 염/탄산염의 증가된 농도는 반응을 중탄산염 형성으로 추가로 유도하는 데 사용될 수 있다. 생성물의 시장 가격 및 경제학적 인자는 Na/C의 플랜트 평균으로, 일정 기간 동안 탄산염 풍부 생성물을 생성하고, 이어서 또 다른 기간 동안 중탄산나트륨 풍부 생성물을 생성한 다음, 흡수/전환에 대하여 생성된 이온성 화학종의 효율적인 사용의 척도를 형성하도록 하는 등의 조작을 허용할 수 있다.

[0113]

두 공정을 두 가지 별개의 챔버로 분리하고, OH 소모점에서 온도 정제/강화 및 흡수 감쇠를 챔버 사이에서 전이 시킴으로써, 탈탄산 장치가 구성될 수 있는 방식이 변경된다. 당업자는 배치식, 유사-연속식, 연속식 등의 이러한 간단한 2단계 공정의 버전인 탈탄산 공정이 엔지니어링될 수 있음을 이해한다.

[0114]

추가로, 가능한 최소의 에너지로 흡수를 달성하는 것을 의도하여, 본 발명의 다수의 바람직한 양태는 이의 특성에 의하여 넓은 액체/기체 접촉 면적을 생성하여 질량 수송을 보조하는 버블-컬럼 반응기(팩킹되거나 팩킹되지 않고, 수평 유체 유동을 갖고/갖지 않고, 수평 유체 유동을 갖거나 갖지 않는)를 사용할 수 있으며, 이로부터, 저항성 또는 헤드의 압력이 거의 없이 유체의 펌핑에 있어서 극복하는 90%+ 흡수율을 달성하고, 따라서, 산업적 스케일링을 달성하는 넓은 수평 영역을 갖도록(관 속의 넓은 얇은 풀 또는 상당물), 잠재적으로는 연속적인 작동을 적응시키는 수평 이동으로 설계되는, 전체 디자인이 높이가 낮은(3m 이하) 스테이지를 이용한다는 자유가 있어 이익을 얻는다. 본 발명의 몇 가지 양태는 다수의 기타 형태의 기체-액체 접촉기가 요구되는 기체-액체 접촉에 도달하는 한, 당해 장치를 이용할 수 있다.

[0115]

도 4는 5' 컬럼의 범람 연구를 나타내며, 여기서, 저항은 약 0.01psig + 헤드의 1.52psig여서 유체 깊이 5'를 극복한다. 이러한 손실 및 기타 압축 비용은 발전 플랜트 기초의 1% 미만을 지출할 것으로 예상되며, 따라서 사소한 것으로 고려하여 실시예에서는 계산하지 않는다. 도 4는 유체 경로에서의 매우 낮은 저항성이, 장치의 생태학적 효율이 압축 또는 기체 취급에 소비된 과량의 에너지에 의하여 손상되지 않는 효과에 대한 매우 낮은 에너지 압축을 발생시킴을 확인시킨다.

[0116]

본 발명의 방법 및 장치의 양태의 생태학적 효율은 CO₂를 흡수할 수 있는 최소의 작업을 수행함으로써 강화되며, 이러한 효율로부터 떨어지는 한 인자가 당해 공정을 달성하는 필요한 유체 및 공기의 펌핑인, 압축의 양이다. 이를 위하여, 두 가지 고효율성 흡수제(N₂ 중의 60% CO₂인 유입 배연 가스 스트림으로부터의 CO₂ 99%를 제거할

수 있음)가 높은 CO₂ 흡수율을 달성하는 "짧은 스테이지"로 작동하도록 디자인된다.

[0117] 본 발명의 바람직한 양태는 넓은 면적의 액체-기체 이동 표면(패킹되거나 청정한 버블-컬럼 또는 정지 또는 이동 유체 관에서의 이의 상당물)을 사용하여 유체 흡수제의 짧은 높이에서 높은 흡수율을 달성함으로써, 유체를 접촉시키는 데 필요한 저항성을 낮추고, 따라서 이러한 "짧은 스테이지 디자인"은 파이프, 트렌치, 관 등에 넓고 짧은 "풀" 또는 이의 상당물이 다량의 CO₂를 효율적으로 흡수하는 데 사용되는 것을 필요로 한다.

[0118] 본 발명의 탈탄산 반응은 일반적으로 주류(mainstream) 산업 및 모든 이의 참조 문헌에 의하여 질량 이동 제한적인 것으로 고려된다. 실제로는, 유체를 통한 버블 발생 방법에서 넓은 면적의 기체-액체 접촉 흡수가 존재하는 팩킹되거나 팩킹되지 않은 컬럼을 사용하면, 반응의 질량 이동 제한이 적거나 달리 말하자면, 액체-기체 접촉에 대한 버블-컬럼 디자인의 본 발명의 방법을 이용하는 것은 질량 이동 제한을 수월하게 극복하는 것으로 나타났다: 기체/액체 접촉 거리가 30cm에 불과한 스파저(sparger)를 통한 0 패킹으로 버블링 하는 것은 CO₂의 98%+의 자발적 비율을 생성하고(실시에 3에 논의된 바와 같은 도 2b 및 2c 참조), 15 내지 25분의 산업적으로 현저한 시간 틀에 걸쳐 유체는 평균 80%+의 흡수율을 생성할 능력을 보유하는 것으로 나타났다. 이는 거의 심각하게 질량 이동 제한적이지 않고, 실질적 실험이고, 간단한 하전된 하중 실행으로도, 이러한 화학흡착의 준비된 질량 이동을 나타낸다.

[0119] 고흡수 CO₂/NaOH 흡수 반응기의 디자인의 세 가지 예를 실시예 1 내지 3에 상세히 설명한다. 실시예 1 내지 3으로부터 도출된 결과는 NaOH의 짧은 스테이지를 갖는 고흡수율이 증명되고 제조 가능한 치수의 용기 속에서 낮은 저항성에서 유입 CO₂의 높은 비율(%)을 산업적으로 제거할 수 있는 것으로 나타난다는 것이다.

[0120] 요약하면, 본 발명의 특정 양태는, 방법들 및 장치들의 탈탄산 부분에 대하여, 다음 속성 중의 하나 이상을 포함한다.

[0121] (1) 반응의 탄산화 상(carbonation phase)에서의 CO₂의 고흡수율을 달성하는 짧은 스테이지의 용도

[0122] (2) CO₂ 포함 가공 기체(또는 CO₂의 농도가 흡수성 유체로부터의 CO₂ 개질의 부분압보다 큰, 기타 CO₂ 포함 기체)와의 지속적 접촉을 통한 중탄산화 공정에서의 탄산화된 유체의 분리 및 가공

[0123] (3) 상태 변수 및 농도의 공정 조절에 의하여, 순수한 중탄산염, 순수한 탄산염 및 그 사이의 모든 다양한 혼합물을 생성하는 데 사용될 수 있는 공정 순서의 획득 및

[0124] (4) 본 발명의 양태는 1:1 나트륨/탄소 흡수 비만큼 유효할 수 있고; 이는 반응물을 생성하는 데 사용된, kw-hr 당 흡수된 CO₂(생태학적 효율의 변수)($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)를 최적화시킨다.

[0125] IV. 생성물의 분리

[0126] 위에서 주목한 바와 같이, 특정 양태에서, 본 발명의 장치들 및 방법들은 탄산염 및 중탄산염 생성물이 액상 용액으로부터 분리되는 분리 공정을 사용한다. 액상 용액 생성물의 분리에는 수반되는 공정이 필요하다. 수산화나트륨(NaOH 또는 가성 소다)과의 액체 평형 상태의 탄산수소나트륨(NaHCO₃, 또는 중탄산나트륨) 및 탄산나트륨(Na₂CO₃, 또는 소다 회)의 형성은 넓은 범위의 온도 및 압력에 걸쳐 발생하고, CO₂의 평형 제공된 상이한 부분압의 상이한 종말점을 제공한다. 염기성 농도, 온도, 압력, 반응기 크기, 유체 깊이 및 탄산화도를 조절함으로써 탄산염 및 중탄산염의 침전물을 생성할 수 있다. 또 다른 방법으로, 탄산염/중탄산염 생성물은 몇 가지 바람직한 양태에서, 열 에너지와 유입 배연 가스와의 교환에 의하여 이의 물로부터 분리할 수 있다. 추가로, 탄산나트륨과 중탄산나트륨 사이의 용해도 생성물 일정 차이로 인하여, 특정 비직관적 가공점에 이를 수 있는데; 예를 들면, 특정 가성 소다 용액 중의 나트륨의 탄산염의 평형의 특성은 열을 가하여 고체가 침전된다는 것이고; 또한, 특정 조건에서, 탄산염이 고순도(93%+)에서 수용액으로부터 자체 침전물을 나타내었다.

[0127] 대안적으로는, 특정 양태에서 분리 공정에 대한 열은 원래의 전기분해에서 생성된 수소로부터 또는 유입 배연 가스 스트림에 함유된 폐열의 생성 용도로부터 유도될 수 있다. 결정화 공정은 본질적으로 결정화에 의한 정제의 익히 공지된 공정을 통하여 결정화 광물을 정화한다.

[0128] 배출 액체 스트림은 반응기 디자인에 따라, 다양한 평형 상태의 물, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ 및 기타 용해된 기체

를 포함할 수 있다. H_2SO_4 , HNO_3 및 Hg 등의 용해된 미량의 방출 성분이 또한 발견될 수도 있다. 하나의 양태에서, 배출 액체 스트림을 분리/제거하기 위하여, 예를 들면, 탄산염들로부터 물을 제거/분리하면(다른 의미에서 "탄산염들"이란, 탄산염, 중탄산염 및 잠재적으로는 또한 존재하는 수산화물과의 혼합물을 의미하며; 이러한 임의의 혼합물에 적용되는 분리 기술은 열 에너지를 가하여 혼합물로부터 물을 증발시키는 것이다), 물을 도 6에 나타난 리보일러(Reboiler)(106)를 사용하여 비등시켜 증발시킬 수 있다. 대안적으로는, 부분적 염기 용액(예: 약 1모달에서의 NaOH)을 보유하고 후속적으로 분리 챔버에서 용액을 가열하면 상대적으로 순수한 Na_2CO_3 이 보유 탱크로 침전되고 잔존하는 NaOH는 반응기(200)로 다시 재순환한다. 다른 양태에서, 평형 농도 및/또는 슬러리 또는 농축물 형태의 순수한 탄산염, 순수한 중탄산염 및 이들 둘의 혼합물은 트럭/탱크-카로 주기적으로 수송될 수 있다. 다른 양태에서, 액체 스트림은 증발 탱크/영역으로 위치를 옮겨, 여기서 증발에 의하여 물과 같은 액체를 제거할 수 있다.

[0129]

도 6을 참조하면, 나타난 반응기 디자인은 연소 연료, 보일러 가스 또는 H_2/O_2 연료 전지로서 전기분해된 수소에 저장된 에너지를 회수할 수 있다. 반응기(200)는 NaOH와 $NaHCO_3$ 이 약 50:50 비율로 생성될 수 있는 안정 상태 작동을 생성하는 데 사용될 수 있다. 원래의 전기분해에서 생성된 수소 가스는 열을 제공하는 데 사용될 수 있고, $NaHCO_3$ 은 분리 챔버(108)에서 침전시킬 수 있고 남아있는 NaOH는 반응기(200)로 환류시킨다. 분리 챔버(108)로부터의 슬러리는 물 처리 챔버(110)로 제공될 수 있고, 이는 분리 챔버(108)에 연결시킬 수 있다. 대안적으로는, 슬러리는 저장한 다음 물 처리 챔버(110)에 필요한 만큼 제공할 수 있다.

[0130]

도 7은 본 발명의 양태에 따르는 또 다른 반응기 디자인을 나타낸다. 특히, 도 7은 수소 부산물을 생성하는 데 사용되는 일부 과량의 에너지의 재포획을 나타낸다. 직렬의, 현장 고효율 연료 전지의 사용은 전기분해 전류를 보충하고 부분적으로 공급하는 데 사용될 수 있는 직류 회수를 고려할 수 있다. 혼합 챔버(300)는 이들로 제한하려는 것은 아니지만, 일정 비율(%)의 NaOH, $NaHCO_3$, 및 NO_x , SO_x , 및 Hg를 포함하는 혼합물을 분리 챔버(308)로 제공한다. 분리 챔버(308)는 혼합물에 열을 제공함으로써 혼합물을 고체 및/또는 액체 상으로 분리할 수 있다. 분리 챔버(308)의 건조 챔버(나타내지 않음)는 열을 제공함으로써 공정 동안 고체 및/또는 액체 상으로부터 액체를 제거할 수 있다. NaOH의 수득한 회석물 형태는, 회석된 NaOH를 농축된 형태로 비등시키고 농축물을 환류 루프를 통하여 혼합 챔버(300)로 제공하는 보일러(306)로 제공된다. 보일러(306)로부터의 물은 전기분해 챔버(302), 특히 브린 믹서(Brine Mixer)(302A)로 제공될 수 있다. 분리 챔버(308)로부터 생성된 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ (슬러리)은 상업적인 용도로 제공될 수 있다. 한 양태에서, 탄산염 슬러리는 물 처리 플랜트(310)에 직접 또는 간접적으로 제공될 수 있다(예를 들면, 경수 처리와 같은 공정에서 이후의 사용을 위하여 $NaHCO_3$ 을 저장). 또 다른 방법으로, $NaHCO_3$ 은 추가로 정제하고 건조시키고 선적하고 다른 산업적 용도에 제공될 수 있다.

[0131]

기체상 생성물의 방출은 NaOH 또는 이의 성분들이 안전하게 방출될 수 있는지에 대한 관심을 포함하며, 즉, 발전 플랜트로부터의 "염기성 레인(basic rain)" 방출은 "산 레인" 방출로서 동등하게 피하여진다. 그러나, 수산화나트륨은 통상적으로 발전 플랜트 생성에서의 스크리빙 요소로서 사용되고, EPA에 의하여 사용이 승인된 것이다. 발전 플랜트에서의 수산화나트륨의 취급 및 염기성 방출을 피하는 과정은 당해 기술분야에 익히 공지되어 있다. 예를 들면, 간단하고 저렴한 냉각기/환류기 유닛은 기체상 배기구에서의 NaOH의 어떠한 현저한 방출이라도 방지할 수 있다.

[0132]

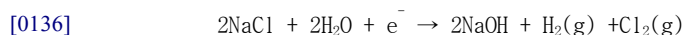
본 발명의 특정 양태에 따르는 탄산염 분리 침전 방법에서, 탄산염 평형으로 이산화탄소가 입체적으로 결합되고 접촉시 기체가 흡수되어, 카보네이트 이온으로 실질적으로 즉시 전환된다. 반응 세는 일단 이산화탄소가 염기에 의하여 흡수되면, 후속적인 이온 반응이 신속한 속도로 발생되도록, 질량 수송 제한적일 수 있다.

[0133]

탄산나트륨 평형은 온도가 상승함에 따라, Na_2CO_3 이 자연적으로 침전되고 회수되는 특성이 있고, 이로부터 일부 분획적 NaOH가 슬러리에서 추출된다. 하나의 양태에서, 당해 슬러리를 염소 순환에서 생성된 습윤 염소 일부와 블리드-쓰루(bleed-through)하는 것은 NaOH를 지하 "트로나(trona)" 또는 침착물을 채광하여 생성된 탄산나트륨과 비슷하거나 이보다 적은 수준에서의 $NaHCO_3$ 중의 미량의 NaCl로 감소시키는 데 사용될 수 있다. 이와 같이, 탄산나트륨/가성 평형은 탄소에 기체에서 액체에서 고체로의 완전한 수송을 제공한다. 다른 양태에서, 회수 매체로서 카보네이트 루프를 사용하여 회, 수산화나트륨 및 기타 다양한 탄산염 및 불순물의 슬러리를 회수하고, 로드-베이스(road-base)로서 슬러리를 트럭 오프(truck off)시키는 것이 유리할 수 있다.

[0134] V. 저에너지에서의 흡수성 유체의 생성을 위한 전기분해

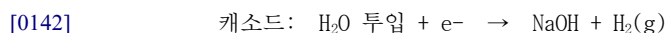
[0135] 위에서 주목한 바와 같이, 특정 양태에서, 본 발명의 장치들 및 방법들은 탈탄산 공정에서 흡수성 유체로서 사용되는 수산화나트륨의 제조를 위한 염수 전기분해를 사용한다. 염수 전기분해는 농축 수산화나트륨(가성 소다) 및 염소 가스의 생성에 주로 사용되는 전기화학적 공정이고, 통상적으로 다음의 식에 의하여 관련 문헌을 통하여 기재된다.



[0137] 염수 전기분해는 격막, 수은 및 막 전지의 세 가지 일반적 유형의 표준 전기분해 전지에 의하여 달성될 수 있다. 이러한 유형의 전지 각각은 동일한 투입 반응물로부터 동일한 산출 생성물을 생성한다. 이는 주로 반응물 및 생성물이 서로 분리되는 방식으로 서로 상이하다.

[0138] 하나의 양태에서, 막 전지는 몇 가지 인자로 인하여 사용될 수 있다. 첫 번째로, 수은보다 우수한 환경적 우려가 수은 전지에 대한 수요를 감소시켰다. 두 번째로, 격막 전지는 현저한 농도의 염 및 클로라이드 이온을 함유하고 부식성으로부터 상당량의 염을 제거하는 데 현저한 후속적인 재가공/분리를 필요로 하는, 상대적으로 약한 부식성 생성물을 생성할 수 있다. 세 번째로, 불소화 중합체 기술에 있어서의 개선이 막 전지 기술의 수명 및 전기적 효율을 증가시켰는데, 여기서 5년을 초과하는 수명이 산업 시장에서 보장되는 것이 관례이다. 추가로, 부식성 1톤당 전력 효율이 바람직한 수행에서 격막 및 수은 전지 둘 다를 초과한다.

[0139] 막 전지 가공 유닛은 이것으로 제한되지는 않지만, 다음의 일반화 투입 및 산출로 대표된다:



[0143] 나트륨 이온은 막 또는 격막을 통과하여 애노드 측으로부터 캐소드 측으로 이행된다. 캐소드 측에서는 물이 소모되어 수소를 유리시키고 수산화물을 형성한다.

[0144] 전력 필요량은 개별적인 전기분해 전지 디자인에 좌우될 수 있다(예: 2275kwh/톤 염소)는 것이 주목된다. 이와 같이, 필요량은 변화될 수 있다.

[0145] 다수의 바람직한 양태는 이러한 작용에서 막 전지를 사용할 수 있다. 막 전지는 다른 염소-전기분해 공정보다 우수한 몇 가지 이점을 갖는다. 첫 번째로, 막 전지가 어떠한 환경적으로 민감한 방출물(예: 수은)을 함유하거나 생성하지 않고, 격막 및 수은 전지와 비교하는 경우, 전기적으로 효율적이다. 이는 또한 연속적 "염 루프" 가공 유닛으로서 사용하기에 잘 맞을 수 있도록 농축/희석/보충 NaCl 루프를 사용한다. 그 다음, 추가로 증발/농축시키지 않고 막 전지에서 생성된 NaOH는 탈탄산 공정에서 사용하기 위한 본질적으로 적합한 농축 수준일 수 있다(예: NaOH 30 내지 33중량%). 추가로, 막 전지에 의하여 생성된 수소는 "청정"하고, 거의 "전자 등급"이며, NaCl 또는 기타 오염이 상대적으로 배제된 것이다. 이와 같이, 수소는 압축되고 저등급 석탄과의 연소 믹스와 같은 전력 생성 현장 또는 연소 기술 획득을 위하여 사용되는 전자 등급 H_2 기체로서 탱크 오프시킬 수 있다. 대안적으로, 수소는 탈탄산 후 발생될 수 있는, 분리 공정을 위한 보일러 연료를 위하여 사용될 수 있다. 막 전지 기술은 또한 소량의 증가 유닛을 가하여 실험실로부터 플랜트 크기의 생산으로 용이하게 스케일링할 수도 있다. 추가로, 막 공정에 의하여 생성된 염소 가스는 기타 표준 전기분해 공정에 의하여 생성된 것보다 덜 "습윤"하다. 이와 같이, 1-스테이지 압축 순환이 물 처리 등급 염소의 생성에 충분할 수 있다.

[0146] 상기에는 상업적 염소 가스 및 가성 소다의 생성 종료로 통상적으로 달성되는 바와 같은 공개되고 실시된 최신 기술이 기재되어 있다. 그러나, 본 발명의 특정 양태의 목적은 몇 가지 측면에서 상이한데, 이는 본 발명의 특정 양태의 상이한 종결을 달성하는 데 사용되는 상이한 화학적 기술을 유도한다.

[0147] 추가의 양태는 황산염 전기분해를 기본으로 한다. 황산염 전기분해에서는, 상기 염을 농축 황산과 혼합하고, 가열하여 황산나트륨 및 기체상 염화수소를 생성한다. 상기 염화수소는 증발에 의하여 용액 물의 일부와 함께 기체로서 용액에 대하여 방출된다. 후속적으로, 당해 염화수소는 밀봉가능한 농축 염산 생성물로 직접 응축시킨다. 이어서, 황산나트륨 용액을 전기화학적 전지에서 전기분해시키며, 다음 식으로 나타낸다:

- [0148] $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{열} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{HCl}(\text{g})$
- [0149] $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
- [0150] 상기에는 제1 식은 클로라이드 염의 I족 황산염으로의 전환을 명시한다. 위의 제2 식은 황산이 전기분해 단계 동안 재구성됨이 명시되어 있다. 이로써, 황산은 두 단계의 화학적 루프에서 작동한다. 전체적으로, 황산은 염과 물이 염산 및 유용한 부산물 기체로 변환되도록 하는 촉매이다.
- [0151] 염수 전기분해에서와 같이, 전기화학적 전지와 보다 일반적인 막 전지 및 격막 전지의 몇 가지 배열이 존재한다. 화학 전지의 두 종류 모두 다음 한 쌍의 화학식에서 작동한다:
- [0152] 애노드: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2(\text{g})$
- [0153] $\downarrow$
- [0154] 캐소드: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2(\text{g})$
- [0155] 따라서, 황산은 루프에서 작동하여 염으로부터 금속 이온을 가져오고 여기서 이는 염수 전기분해보다 낮은 에너지에서 전기분해될 수 있으며, 그 다음 황산은 전기분해 단계 동안 개질된다. 또한, 기체상 염소(Cl_2) 대신, 염산(HCl)의 최종 생성물이 생성된다. 기체상 수소 및 기체상 산소는 귀중한 최종 생성물이거나, 이들은 함유된 에너지를 회수하고 당해 공정의 전력 소모를 상쇄시키기 위하여 플랜트에서 소비될 수 있다. 추가로, 막 전지에 의하여 생성된 수소와 산소 모두 "청정"하고 거의 "전자 등급"이며, NaCl , 황산 또는 기타 오염들이 거의 전체적으로 배제된 것이다. 이와 같이, 수소와 산소는 압축시켜 저등급 석탄과의 소비 혼합물과 같은 전력 생산 현장에 또는 소비 기술 획득을 위하여 사용되는, 전자 등급 H_2 기체 및 O_2 기체로서 탱크 오프시킬 수 있다. 대안적으로, 수소는 분리 공정에 대한 보일러 연료에 사용될 수 있으며, 이는 탈탄산 후에 발생할 수 있다. 막 전지 기술은 또한 적은 증가 유닛을 가하여 실험실로부터 플랜트 크기의 생산으로 용이하게 스케일링할 수도 있다.
- [0156] 추가의 양태에서, 황산염 전기분해 단계에서 유리되는 산소는 캐소드에서의 기체 확산 전극으로 재순환시켜 수소 생성(기체로서)을 억제하고 이로써 수소 가스의 생성을 제거할 수 있다. 이는 유리된 수소를 다시 에너지로 전환시키는 수소 및 부수적인 필요물을 제조하는 데 필요한 에너지 소비를 피하게 해준다.
- [0157] A. 저전압 전기분해 기술의 용도
- [0158] 본 발명의 몇몇 양태에서, 염수 전기분해는 저전압 전기분해(LVE) 기술을 포함하여, 공정의 열역학적 에너지 효율을 개선시킨다. 본 발명의 특정 양태는 최종 생성물로서 가성 소다만을 독점적으로 제조하지 않지만, 그 대신 환경으로의 이의 배출 전에 배연 가스로부터 CO_2 를 흡수하는 중간 흡수재로서 주로 NaOH 를 사용한다. 클로르-알칼리 산업은 일반적으로 제조 플랜트로부터 이의 사용 지점으로 가성 소다를 선적함을 수반하기 때문에, 가성 소다 중의 다량의 물을 수송하는 것은 경제적이지 않으므로, 가성 소다는 일반적으로 증기 증발에 의한 물의 에너지 집약적 제거에 의하여 액체로서의 선적을 위한 약 55중량%로 농축시키며, 몇 가지 경우, 이는 일반적으로 펠릿화 형태의 무수 고체로 농축시킨다. 이러한 농축은 가장 일반적으로는 5V를 초과하는 전압("현저한 과전압"이라고 함)에서 전기분해 전지를 자동시켜 달성되며, 이는 위에서 언급한 30 내지 35% NaOH 를 달성하고, 이어서 증기 증발 순환시켜 55%를 달성한다(또는 생성물을 무수 펠릿화 상태 등으로 완전히 건조시킨다).
- [0159] 본 발명의 대부분의 양태는 생성물로서 NaOH 를 수송하지 않고, 이는 클로르-알칼리 플랜트 작동에 사용되는 5V+ 표준에 훨씬 못미치는 전압에서 유용한 농도(수성 흡수성 유체로서의)로 생산 가능하다. 본 발명의 열역학적 효율에 대한 LVE를 사용하는 영향력은, 소비된 전력이 정확하게 간단한 DC 식에 대한 것이므로, 과평가되거나 과장될 수 없다:
- [0160] $P = V(\text{전압}) \cdot (\text{전류}) \cdot (\text{전류 효율})$
- [0161] 전류(I)는 전기화학적 공정(각각의 분자에 대한 한 쌍의 전자 등)에 의하여 고정되기 때문에, 전력은 전기분해에 필요한 전압(V)에 의하여 거의 전체적으로 조절된다(추가는 강한 인자는 전류 효율이며, 이는 또한 인가된 전압의 함수이다). 본 발명의 양태는 공정 전체에 걸쳐 2.15V 정도로 낮은 작동 조건의 변경 및 표준 전기화학

적 막 전지에 대한 기하학적 개질에 의하여, LVE를 염수 전기분해 전지에서 용이하게 나타나는 전압으로 사용하므로, 본 발명의 양태는 전통적인 고전압 염소-알칼리 전기분해보다 형성된 NaOH의 각각의 양에 대하여 현저히 낮은 전압(kw-hr)을 소비한다. 이러한 이유로, 본 발명의 바람직한 양태는 이들로 제한되지는 않지만, 협소한 갭 작동, 보다 높은 압력, 보다 높은 온도, 넓은 면적의 막, 애노드액 및 캐소드액의 변경된 농도 및 양성자화-이온 비를 포함하는, 저전압 작동을 달성하는 모든 유효한 기술을 사용하도록 설계된 전기분해 유닛을 포함한다. LVE의 추가의 측면은 실시예 4에 상세히 설명한다.

[0162]

클로라이드 염의 I족 이온을 I족 수산화물로 전환시키는 데 필요한 에너지는 상당하며, 이는 차례로 무엇보다도 전기분해 뿐만 아니라 부산물을 전기 에너지 자체로 다시 전환시키는 데 있어서 열역학적 최소 에너지를 소비하는 것을 피하는 양 수단을 찾아내는 것을 필요로 하였다. 황산염 전기분해 양태는 다량의 반응 에너지에 대한 배연 가스로부터의 열을 사용한다. 따라서, 발전 플랜트로부터의 에너지 자체의 연소는 에너지의 귀중한 근원: 전기를 소비하는 것으로부터 발전 플랜트에 의하여 폐물로 간주되는 에너지원: 배기 가스 열로 변화되었다. 따라서, 황산염 양태는 바람직한 것이다.

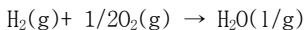
[0163]

B. "무차별점" 수소 용도

[0164]

통상적인 염소-알칼리 작동으로 증기-증발용 보일러-연료로서 현장에서 연소되거나, 또는 다수의 경우, 전체적으로 공기-전극의 사용에 의하여 억제되는 수소 가스가 생성되고(상기 참조); 예를 들면, 캐소드 상에서 산소를 함유하는 공기를 발포시켜 수소를 생성하지 않는다는 면을 희생하여 에너지의 전기화학적 가중을 변경시키고 가성 소다 및 염수를 생성하는 데 필요한 전압(몇 가지 경우 다양한 산업적 문헌에서 2.8V만큼 낮은)을 낮추는 중간 환원 반응을 발생시킨다:

[0165]



[0166]

본 발명의 몇 가지 바람직한 양태에 대한 이점은 증기-증발 보일러 연료로서의 수소에 대한 요구가 없다는 점이다.

[0167]

본 발명의 몇 가지 양태는 수소 생성을 억제하는(그리고 수소로부터 에너지를 회수하는 능력을 0으로 하는) "공기-전극" 공정을 포함할 수 있지만, 다수의 바람직한 양태는 에너지 회수를 위한 또는 기타 공정에 대한 화학적 공급 원료로서 사용하기 위한 수소의 생성을 이용한다.

[0168]

그러므로, 본 발명의 특정 양태를 사용하는 플랜트는 이렇게 생성된 수소의 사용에 관한 "무차별점"을 갖고; 즉, 상기 플랜트는 이의 에너지 반송을 위한 수소를 생성하고(예를 들면, 일례의 경우, 이의 에너지 함량의 60%), 그러한 에너지량은 특정한 경제적 가치를 갖고, 에너지 반송을 위하여 수소를 사용하는 대신, 수소는 전기 에너지 단독의 경제학적 값을 초과하거나 이와 동일한 양에 대하여 거래되거나 판매될 수 있다. 이러한 방식으로, 이러한 유형의 플랜트는 일종의 "수소 웰"을 나타낸다. 수소는 생성되고 이러한 전기적 가치에 대하여 소비되고, 이러한 목적으로 수소를 원하는 누구라도 공정의 경제를 유지시키는 전기 값 또는 이의 경제적인 동등물을 거래할 필요가 있을 뿐이다. 이러한 양태는 미래의 "수소 경제학" 계획에 대한 유리한 함축성을 갖는다: 이의 고유한 에너지 함량보다 낮은 가격이 상이한 비용점에서 사용 가능한, 준비된 수소 연료를 갖는 것은 이러한 기술의 유용하고 유리한 특성을 증명할 수 있다.

[0169]

C. 양성자화 염수 최적화 기술의 용도

[0170]

본 발명의 특정 양태는 다음 양성자화 염수 최적화 수단에 의하여, 이를 억제하는 대신 수소의 생성을 의도적으로 최적화시킨다. 일반적인 염소-알칼리 산업은, 몇 가지 경우, 애노드액 챔버에서 염산에서 염수(NaCl)의 형태로 HCl의 첨가를 사용하였다. 이러한 염수의 "양성자화"는 본 발명의 특정 양태의 반응물/흡수재를 제조하는 데 필요한 전력을 낮춘다는 점에서 명시된 가성 소다의 양을 생성하는 데 필요한 전압을 낮추는 효과가 있다. 염소-알칼리 플랜트의 작업의 통상의 본체에서, 이러한 전압 강하 효과의 원인은 "막을 걸쳐 회수하는 NaOH 중화", 연구된 공정 대 막 선택성 등으로 인한 것이며, 익히 이해되어 있다. 일반적으로 말하면, 이러한 "중화"는 염수[NaOH (반송) + HCl (애노드액) → NaCl + H₂O]만을 생성하는 것으로 나타나며, 생성물의 화학량론을 변경하는 것으로 보이지 않는다. 그러나, 익히 이해되어 있지 않고 당해 기술분야에 이용되는 한 점은 HCl의 첨가가 근본적으로 또한 다음과 같이 식의 화학량론을 변경시킨다는 것이다:

- [0171] $\text{NaCl} + a\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + (1/2+a/2)\text{H}_2 + (1/2+a/2)\text{Cl}_2$
- [0172] 생성된 수소 및 염소의 이러한 추가의 양은, 본 발명의 몇 가지 양태가 수소로부터의 에너지 회수에 의존하므로, 본 발명에 대하여 특히 중요하다(이는 보다 많은 수소가 생성되는 경우 강화되고, 제조된 흡수성 NaOH 1mol당 보다 많은 염소 가스가 생성되는 경우, 보다 경제적이다). 에너지 회수용 수소 및 판매중인 염소의 이러한 추가의 보상이 생성되는 한편, 전체적인 전기 전압(그러므로 전력 및 비용)이 감소된다는 것은 본 발명의 양태를 반응물을 생성하는 최저 에너지 및 생성물로부터 회수하는 최고 에너지에 대하여 "a" 값을 최적화시키는 본 발명의 특정 양태를 유도한다. 최적은 일반적으로 NaCl(aq) 용액 중에서 0.5 및 1.0M HCl 사이에 위치한다. 그러나, 최적화는 각각의 전지 디자인, 형태, 농도, 온도 및 압력 체제에 대하여 특수하다. 그러나, 각각의 전기화학적 전지에 대하여, 최저 에너지 작동을 달성하는 최적 양성자화 비율("a")이 존재한다. 사실상, 매우 높은 "a" 값(예를 들면, 90℃에서 >0.15M)은 가능하게는 가장 상업적으로 입수 가능한 막에 곧 수포를 발생시킨다. 물론, HCl이 본 발명에서 염수의 양성자화에 바람직한 산이지만, 당업자에게 공지된 다수의 기타 산들도 염수를 양성자화하는 데 사용될 수 있다.
- [0173] D. 양성자화에 사용되는 HCl의 자체 생성
- [0174] 본 발명의 특정 양태는 투입 HCl을 사용하면서 H_2 및 Cl_2 기체를 생성하기 때문에, 염수의 양성자화는 자체 왕복으로 제조될 수 있으며; 즉 H_2 및 Cl_2 생성물 기체가 연소되어(효율적인 연료 전지에서 또는 평범한 버너에서) HCl 기체를 생성하고, 이는 이어서 염수의 양성자화용 애노드액으로 재순환시킬 수 있다. H_2/Cl_2 연소로부터 회수된 에너지는 H_2/O_2 연소로부터 회수된 에너지보다 높다. 이는 본 발명의 열역학적 효율을 추가한다.
- [0175] 본 발명의 몇 가지 바람직한 양태는 다음의 수단 또는 이와 유사한 것에 의하여 이후 지질학적, 해양적 또는 지구의 격리 기술(예를 들면, CO_2 를 탄소 탱크로 주입시키는 것)에 사용하기 위한 CO_2 를 흡수 및 농축하는 데 사용되는 "전방 말단 농도/흡착 공정"으로서 흡착/전환 재생 통로를 사용한다:
- [0176] (1) 모든 수소는 연소되어 HCl 기체를 생성한다.
- [0177] (2) 모든 HCl 기체는 이렇게 생성된 중탄산나트륨과 반응한다.
- [0178] (3) 결합된 중화 반응을 통하여, 거의 100%의 순수한 CO_2 가 방출되고, 추가의 흡수 순환에 대하여 재순환될 수 있는 염수가 재생된다.
- [0179] (4) 당해 공정에 의하여, 본 발명은 기체가 배연 스트림으로부터 제거되는 순 효과로, CO_2 를 흡수, 전환 및 이어서 방출하는 데 사용되며, 추가의 격리 기술을 위하여 농축시켜 이어서 가공한다.
- [0180] E. 다시 캐소드액 유체로의 탄산염과 중탄산염의 혼합
- [0181] 염소/수소 전지의 클로르-알칼리 산업 용도와는 달리, 본 발명의 몇 가지 양태는 또한 전기화학 전지의 캐소드액(가성)으로 탄산염과 중탄산염 혼합물을 재순환시킨다. 이러한 기술들은 광범위하고 변화되지만, 전체 공정에 대한 각각의 작동점은 캐소드액으로의 중/탄산염 혼합물의 최적 재순환을 갖는데, 이는 몇 가지 농도 및 조건에서, 전지 전압 및 이에 따라 전지 전력을 낮출 수 있기 때문이다.
- [0182] F. 유체의 가열을 위한 폐열 회수의 용도
- [0183] 본 발명의 특정 양태는 배연 가스 또는 기타 연소로부터의 고온 기체의 형태로 발전 플랜트 또는 CO_2 의 대량 방출의 존재하에 사용되기 때문에, 이러한 '폐'열을 표준 클로르-알칼리 공정과 달리, 전기-화학 전지의 최적화에 이용하는 충분한 기회가 존재한다. 예를 들면, 통상적인 유입 배연 가스 온도(예를 들면, 정전 침전 처리 후)는 300℃일 수 있다. 열 교환은 배연 가스 온도를 300℃ 미만의 온도로 저하시킬 수 있는 한편, 애노드액 및 캐소드액 유체를 가온시켜(이는, LVE의 경우, 일반적으로 >90℃로 보유되어야 한다) 본 발명의 몇 가지 양태가 애노드액 및 캐소드액 히터와 결합된 전력 손실 없이 작동할 수 있도록 한다.

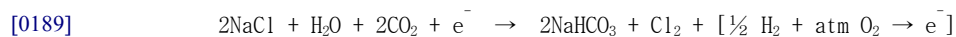
[0184] 폐열은 클로라이드 염을 가하는 동안 황산 용액을 가열하여 황산염 전기분해 양태에 직접 이용된다. 이는 고품질 염을 황산과의 용액으로 유도한 다음, 이황산나트륨을 황산나트륨으로 유도한다. 이러한 화학 반응을 유도하는 데 필요한 열은 증발을 통하여 형성된 염산을 유리시키는 데 충분하다. 배연 기체로부터의 이러한 열의 소비는 수산화물을 발생시키는 후속적인 전기분해 스테이지에서 전기 에너지를 소비해야 하는 공정을 피하게 한다. 발전 플랜트에서의 폐 연료로부터의 이러한 열 에너지의 소비에 의하여, 대량의 전기 에너지가 전기분해에서 소비되지 않고, 따라서 이러한 양태의 에너지 성능이 최적화된다.

[0185] G. 전력 공급 가공 장치를 위한 폐열 회수의 용도

[0186] 일반적으로, 발전 플랜트에서 사용 가능한 배연 가스는 100℃(통상적으로 스크러밍됨) 내지 300℃(침전 가공 후) 및 900℃(침전 진입)의 온도 또는 기타 이러한 온도에서 배출되므로, 현저한 폐열 가공이 전력 회수 순환과의 열 교환을 통하여 유입 배연 가스를 냉각시켜 추출될 수 있으며, 이의 예는 암모니아-수 순환(예를 들면, "Kalina" 특허 공정), 증기 순환 또는 동일한 열역학적 수단을 달성하는 어느 이러한 순환이다. 본 발명의 몇 가지 양태는 본 발명에 대한 시약/흡수제의 제조를 달성하기 위하여 직류 전력에 좌우되므로, 공정은 기타 용도에 대하여 직류 전력을 AC 전력으로 전환시키는 것과 관련된 통상의 변환기 손실 없이 달성되는 폐열 회수에 의하여, 부분적으로 또는 전체적으로 직접 전력 공급될 수 있다. 추가로, 폐열 대 작업 엔진의 사용을 통하여, 전기 발생 단계가 전혀 사용되지 않고 현저한 효율이 달성될 수 있다. 몇 가지 조건에서, 이러한 폐열 회수 에너지량이 본 발명의 전체적인 전력 양태에 대하여 밝혀질 수 있다.

[0187] VI. 탈탄소 및 전기분해 공정으로부터의 부산물의 발생 및 사용

[0188] 위에서 주목한 바와 같이, 본 발명의 장치들 및 방법들의 몇 가지 양태는 염소 가스, 중탄산나트륨 및 수소 가스를 포함한, 탈탄소 및 전기분해 공정으로부터의 다수의 유용한 부산물을 생성한다. 몇몇 양태에서, 본 발명의 양태에 의하여 생성된 수소 가스는 수소 에너지 재포획 루프로 혼입시킨다. 몇몇 양태에서, 본 발명은 전류 불소화 중합체 막 기술을 포함하여 탈탄소 공정에 대하여 염소-이온 이동을 감소시킬 수 있다. 그러므로, 당해 공정은 집중적인 에너지 및 비용 지출 없이 염소 이온을 분리하는 작용을 할 수 있고; 탈탄산 및 분리 루프는 상대적으로 클로라이드가 부재하다. 이와 같이, 본 발명의 탈탄산 반응기의 양태는 전기와 결합된 일반적인 염, 물 및 이산화탄소 배출물을 사용하여 다음과 같은 수소 연소를 통하여 염소 가스, 중탄산나트륨 및 전력 회수를 형성할 수 있다:



[0190] A. 수소 에너지 재포획 루프

[0191] 본 발명의 양태에 의하여 포획된 수소 에너지를 사용할 수 있는 네 가지 기술이 개발되었다. 첫 번째는 석탄 점화된 방출을 개선시키는 수소와 석탄의 공연소이고, 두 번째 기술은 직류 전기의 수소/산소 연료 전지 회수를 수반하고, 세 번째 기술은 발전기에 연결된 터빈에서의 수소 연소를 수반하고, 네 번째 기술은 수소를 천연 가스와 혼합하고 이 혼합물을 천연 가스 전력 발생을 위하여 디자인되고 발전기에 연결된 터빈 속에서 연소시킴을 수반한다. 대안적으로, H₂와 Cl₂는 Cl₂ 및 HCl로 직접 또는 연료 전지 또는 DC 회수를 통하여 연소시킬 수 있다. 폐열 제거로부터, 약 135℃의 가성 소다를 탱크로 생성하는 전기분해 반응으로부터, 또는 다양한 용액 열, 증발 열 및 발열 반응에서 유리된 열을 흡수하는 탈탄산 공정 자체로부터의 열의 원료는 연소 기체의 재가열 또는 기타 용도를 위한 발전기에서 익히 공지된 기술(즉, 리보일러 등)에 의하여 이용될 수 있다.

[0192] 하나의 양태에서, 직류 전기의 시판중인 연료-전지 생산은 대기압 이하에서의 취급하기 용이하고 안전한 작동으로 인하여 유리할 수 있다. 생성된 수소의 즉각적인 소비는 또한 염소 전기분해에 대한 전기 하중 비용을 직접 절감시킬 수도 있다. 추가로, 수소-에너지 회수 순환은 H₂, Cl₂ 및 NaOH의 전기적 생성이 피크를 벗어나 제조될 수 있으므로(여기서 H₂는 후속적으로 피크상 가중 동안 전기를 제공하는 데 사용될 수 있다), 본 발명은 저비용에서 반응물을 제조하기 위하여 제공되는 한편, 보조적 고비용 피크상 전기를 생성하는 동시에 탈탄산 공정을 수행한다. H₂ 에너지 회수 연료로서 또는 연료 전지에서 H₂ 연소 용량으로 전류 생성을 증가시킴으로써 플랜트의 피크 전력 생성을 증가시키는 H₂ 에너지 회수 순환의 경제적 이용은 자체 소비 기본의 이용을 대비할 수

있다.

[0193] 대안적으로, 주어진 전자 등급 수소 가스, 도시 이용성, 산업 회사 및 발전 시설의 청정한 탄소 생성된 원료는 도시 버스 플릿(municipal bus fleet), 기차 및 수소 연료의 기타 공공 또는 개인 용도에서 생성되는 수소를 사용으로부터 성공을 거둘 수 있다.

[0194] 아마도, 에너지 채포회 루프에 대한 최적 용액은 황산염 양태에서의 수소 생성의 억제일 것이다. 황산염 전기 분해 양태는 애노드에서 산소를 유리한다. 이러한 산소는 전기화학적 전지의 캐소드에서의 기체 확산 전극에 펌핑시킬 수 있으며, 이로써 캐소드에서 즉시 수소(H^+) 이온을 다시 물(H_2O)로 전환시켜 기체상 수소의 형성을 방지할 수 있다. 이는 기체상 수소를 생성하는 데 사용되었을 상당한 전기 에너지를 절약하도록 한다. 황산염 양태는 산소 및 이미 낮은 전기 에너지 요건의 직접 생성으로 인하여 이러한 수소 억제를 수행하는 데 특히 적합화된 것이다. 최종 결과는 수산화물에 의하여 이산화탄소를 포획하고 염산만을 생성하는 한편, 염화물만을 소비하는 시스템이다.

[0195] B. 탈탄산 공정으로부터의 부산물의 기타 용도

[0196] 몇몇 양태에서, 염소 가스는 전세계적으로 수처리 플랜트에서 세균을 죽이는 데 사용되는 제1 산화 시약일 수 있다. 염소 및 이로부터 유도된 일부 100+ 유도체 공급 원료 화학 물질은 종종 US 국내 GDP의 30%+ 정도로 포함되는 것으로 인용된다. 또한, 최대 산업적 화학 물질인 염산의 제조에도 사용될 수 있다. 염소는 또한 이의 가장 일반적인 비탄소 반응물로서 플라스틱 산업에서 광범위하게 사용된다.

[0197] 일부 탄산염은 일반적으로 비누, 세제 및 샴푸 뿐만 아니라 유리의 제조에서의 플럭스의 제조에 전세계적으로 사용되는 본 발명에 기재된 공정의 부산물이다. 추가로, 전력 이용 뿐만 아니라 개인 가정에서도 중탄산나트륨을 다음의 일반적인 반응에 의하여 경수를 연화시키는 데 이용한다:

[0198] $CaCl_2(aq) + NaHCO_3(aq) \rightarrow CaCO_3(\text{침전물}) + NaCl(aq) + HCl(aq)$

[0199] 유사한 공정이 당해 공정으로부터의 탄산나트륨 및 중탄산나트륨을 사용하여 이용되어 1족 및 2족 염과의 이온 교환을 수행함으로써 다양한 탄산염을 침전시킬 수 있다.

[0200] 탈탄산 공정으로부터 생성된 부산물의 또 다른 예는 수소 가스이다. 전자 등급의 수소 가스는 에너지 캐리어의 고형태이다. 반대로, 생성된 수소 연료는 석탄의 "보다 더러운" 수준으로 연소시켜 연료의 방출을 감소시킬 수 있거나, 분리 공정에서 보일러 공급물로서 연소시킬 수 있거나, 수소-비히클 플릿에서 이용될 수 있다. 다수의 양태에서, 수소는 흡수제를 생성하는 전기 화학적 가공 단계와 결합된 에너지 페널티를 현저히 줄이기 위하여 발전 플랜트 현장에서 연소시킨다. 현재의 문헌에는 수소를 연소시키기 위하여 최적화된 터빈이 여전히 수 년 떨어져 있고, 마침내 기체상 수소 내에 함유된 열역학적 에너지의 70%를 전기 전력으로 전환시킬 수 있을 것으로 예상된다고 나타나 있다. 열병합 형태로 작동하는 오늘날의 최상의 천연 가스 터빈은 천연 가스 에너지를 전기 에너지로 61% 전환시킬 수 있다.

[0201] 추가의 양태에서, 다음의 방법 또는 이의 상당 방법에 의하여 이산화탄소를 원거리 격리 위치로 수송하는 효과를 달성할 수 있다:

[0202] (1) 발전 플랜트 위치에서, 수소, 염소 및 탄산염을 생산함과 동시에 공정 또는 이의 변형 공정들 중의 어느 하나에 의하여 CO_2 및 기타 오염물을 흡수시킨다.

[0203] (2) 원거리 격리 위치에서, 염산 및 탄산염을 사실상 순수한 CO_2 를 발생시키는 중화 반응에서 다시 합한다. 이러한 수단에 의하여 생성된 CO_2 는 이어서 카본 탱크로 주입할 수 있다.

[0204] 이러한 수단에 의하여, 동력 위치와 격리 위치 사이에서 CO_2 를 수송하는 동일한 순 효과는 액화에 의한 CO_2 의 물리적 수송 및 파이프라인, 트럭킹 등에 의한 수송 없이 달성된다.

[0205] VII. 수은/중금속 제거

[0206] 유입 배연 가스 스트림으로부터의 이산화탄소의 흡수 및 보다 강산 기체의 중화는 일반적으로 배연 가스 스트림

의 온도를 감소시키고 흡수 유체에서 저온을 유지시켜 강화된다. 이는 직관적으로 명백하고, 실험실 및 현장 작동에서 사실인 것으로 나타났다.

[0207] 유입 배연 가스의 이러한 냉각이 달성되는 경우, 이는 이렇게 이동된 열이 전체 공정에 이로운 다양한 수단에 의하여 사용될 수 있는 방법으로 이루어질 수 있는데, 즉 다음과 같다:

[0208] (1) 기타 수단들을 사용한 전기 또는 히터의 에너지 소비 없이 작동하고, 보다 고온에서 전기분해 반응이 보다 낮은 전압에서 발생한다는 이점이 있는, 캐소드액 및 애노드액 유체의 가열,

[0209] (2) 분리를 달성하는 전기 히터의 에너지 소비 없이 동일한 것을 달성하고, 추가의 공정 용도를 위하여 물을 개선시키는 이점이 있는, 생성물인 탄산염/중탄산염 혼합물로부터의 물의 증발,

[0210] (3) 전기 히터의 에너지 소비 없이 동일한 것을 달성한다는 이점이 있는, 염수 유체의 가열,

[0211] (4) 기타 공정 가열 적용.

[0212] 배연 가스의 온도가 배연 가스 혼합물의 이슬점 미만으로 떨어지도록 하는 방법으로 유입 배연 가스의 냉각이 달성되는 경우, 물 및 다양한 성분들은 수-응축물 형태의 유입 배연 가스에서 떨어져나오고, 이는 통상적으로 자연 상태에서 아세트산이고(배연 가스에 존재하는 SO_x 및 NO_x 로부터 형성된 소량의 산, 몇 가지 탄소산 등을 함유함), 다양한 범위의 중금속을 함유하는데, 이중 수은이 우세한 화학종이고, 또한 셀레늄, 크롬, 비소, 납, 게르마늄, 바나듐 및 다수의 기타 중금속들이 함유된다.

[0213] 물로부터의 중금속들의 제거 또는 중금속들로부터의 물의 제거는 생태학적 또는 경제학적 이유로 유리할 수 있다. 몇 가지 분리 방법들이 가능한 것으로 입증되었다:

[0214] (1) 중금속을 농축 금속 산화물로서 남기는, 자연적 또는 강제적 열/대류 수단에 의한 물의 증발,

[0215] (2) 금속 성분의 용해도를 변경시켜 부분적 또는 거의 전체적 침전을 유발하는, 아세트산으로부터 염기성 상태로의 수-응축물의 pH 변경. 당해 수단에 의하여, 천연 중량측정 침전이 침강 공정에 의한 금속 산화물의 제거에 사용될 수 있으며; 대안적으로는, 아래 (4)에 언급된 여과 기술이 사용될 수 있음,

[0216] (3) 중금속이 수지에 의하여 흡수되도록, 흡수성 수지를 통한 유체의 가공,

[0217] (4) 수동적(중력에 의해 공급됨) 또는 능동적 펌핑의 사용을 통한, 활성 목탄 등의 여과 매질로의 유체 통과.

[0218] 수산화나트륨(본원에 기재된 근본적인 클로르-알칼리 공정으로부터 즉시 사용 가능한)의 약간의 첨가가 pH를 약간의 아세트산성에서 약간의 염기성으로 변동시켜 금속성 물질의 침전을 진행시키는 데 사용될 수 있고, 그 이후, 활성 목탄 필터를 통한 강제 여과가 후속되어 혼입된 중금속을 90% 넘게 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 예를 들면, 몇 가지 실험실 및 현장 논증에서, 수은 35 내지 50ppm을 함유하는 응축물이 수은 0.2ppb 미만(적용된 검정 기술의 하한선)을 회수하는 것으로 나타났다.

[0219] VIII. 대체 염소-기체 억제 통로

[0220] 본원에 기재된 특정 이산화탄소 격리 공정의 대규모 적용은 궁극적으로 이의 전류 위치(들)로부터 발전 플랜트 생산으로 원래의 클로르-알칼리 생산의 이동을 유발할 것이라는 것이 예상된다. 몇 가지 시장 문제가 이러한 이동 동안 발생한다.

[0221] 우선, 현재의 클로르-알칼리 시장은 이의 명칭이 제안하듯, 염소 및 알칼리(가성 소다) 둘 다를 공급하고, 염소 한 유닛이 시판되는 경우, 가성 소다 한 유닛이 동시에 시판될 수 있음을 보장하는 상당한 작업이 이루어졌고; 이러한 의미에서 염소 시장과 가성 소다 시장의 두 시장은 오랫동안 연결되어 왔으며, 화학량론적 비율로 판매/소비하도록 연합 관리되어 왔다.

[0222] 본원에 기재된 특정한 이산화탄소 격리 공정의 경우, 이산화탄소 격리 목적으로 소비된 가성 소다와 함께 염소만이 생성된다. 그러므로, 가성 소다 요구는 당해 공정에 의하여 불만족스럽게 되고, 이것으로 제한하려는 것은 아니지만, 다음의 제안된 수단을 함유하는, 가성 소다 시장용으로 제조되는 대체 수단이 출현하기를 기대하고 있다:

[0223] (1) 소다 회 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3)은 미국에서 대량으로 발견되는 천연 광물이며; 이는 수산화나트륨 또는 가

성 소다에 대한 직접적 대체품으로서 다수 적용에 사용된다.

- [0224] (2) 수산화나트륨은 탄산염을 수화시키고(물을 가하여) 이를 가열하여 탄산나트륨으로부터 직접 제조될 수 있으며; 즉 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{열} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CO}_2$ 이다. 이러한 공정으로부터의 CO_2 가 포획되고 격리되는 경우, NaOH 는 다른 산업 기반으로 이동될 수 없는 가성 소다 시장을 위하여 생성된다(상대적으로 소량).
- [0225] (3) 기타 탄산염은 유사한 수단에 의하여 수산화물로 전환시킬 수 있다.
- [0226] (4) 기타 산업 기반은 특정 적용에 따라, 수산화나트륨을 대체할 수 있다.
- [0227] 이러한 점에서, 염소 시장은 본원에 기재된 특정한 이산화탄소 격리 공정에 의하여 생성되는 염소로 완전히 포화되게 된다. 이러한 시장 크기는 현재의 "정적" 염소 시장보다 크거나 작을 수 있다. 염소 시장을 가성 소다 시장으로부터 독립시키고, 저전력 수단에 의하여 생성된 염소의 다량을 잠재적으로 제공하는 것은 시장 탄력성을 발생시킬 수 있다. 따라서 시장은 확장되어 보다 크고 저렴한 "독립적" 제품을 허용할 수 있다. 그러나, 어떤 점에서는, 본원에 기재된 특정 이산화탄소 격리 공정에 의하여 발생된 염소 이온/기체가 염소 시장과 비교하여 과생산될 수 있다는 가정을 할 수 있다.
- [0228] 염소에 대한 시장이 포화된 후, 염소를 안전한 사용으로 유도하기 위한 몇 가지 수단이 제안된 바 있는데; 몇몇 양태에서, 염소를 유도하기 위한 이러한 수단은 먼저 다음 일반적 반응에 의하여 염소를 기체로부터 액체로 전환시키도록 진행된다:
- [0229] $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{hv}363\text{nm} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
- [0230] [여기서, $\text{hv}363\text{nm}$ 는 약 363nm의 파장 광을 말한다]
- [0231] 몇몇 양태에서, 이렇게 생성된 산소는 발전 플랜트 자체의 공기 유입구로 반송할 수 있으며, 여기서 전력 산업 연구 과정에 걸쳐 풍부한 산소 유입 플랜트가 (a) 보다 높은 카르노(carnot) 효율, (b) 보다 농축된 CO_2 배출 스트림, (c) 유입 공기를 가온시키는 보다 낮은 열 교환 및 (d) 비-산소-강화 플랜트에 걸친 기타 이점을 갖는 것으로 나타났다.
- [0232] 산소 및 염소의 생성물이 또한 직접 연소되어 $\text{HCl}(\text{g})$ 을 생성하고, 이는 이어서 기체로서 중화될 수 있거나 물과 혼합될 수 있다[여기서, 염산(hydrochloric acid) 또는 무리아틱산이 발생된다]는 것이 주목되어야 하고; H_2 및 Cl_2 가 직류 전기 에너지의 직접 반환으로 연료-전지에서 연소될 수 있음이 나타났으며; 유사하게, H_2 및 Cl_2 의 연소의 고열이 보다 전통적인 버너/터빈/발생기 배열에서 전기를 발생시키는 데 사용될 수 있다.
- [0233] 일단 염소가 무리아틱산(수화된 HCl)으로서 이의 액체 형태로 전환되면, 산을 중화시키는 다양한 수단이 달성될 수 있으며, 이들중 다음 예의 공정들이 예시되지만, 이들이 전체는 아니다.
- [0234] 중화의 한 형태는 이렇게 형성된 염산을 원래 회석 배연 가스 스트림(약 12% CO_2)으로부터 CO_2 를 흡수하는 이렇게 형성된 탄산나트륨/중탄산나트륨과 재배합하고 다음 반응에 의하여 농축 CO_2 -스트림(약 100% 분자 CO_2)을 재생시키는 것일 것이다:
- [0235] $\text{HCl} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$
- [0236] 당해 반응은 단순한 혼합에 의하여 또는 적합한 막을 가로지르는 반응을 달성하여 성취할 수 있고, 이렇게 형성된 산-염기 배터리로부터의 직류 전력이 인출될 수 있고; 추가로, 기체의 팽창/발생은 트랩핑되어 발생기를 작동시킬 수 있다(아민 흡수 및 재생 공정에서 달성되는 기술과 유사함).
- [0237] CO_2 기체의 이러한 전체 재생은 우선, 비단정적인 한편, 당해 공정은 CO_2 포획 및 격리에 대한 몇 가지 실마리를 달성한다:
- [0238] (1) CO_2 는 회석 스트림(12%)으로부터 포획된 다음, 농축 스트림(~100%)으로 형성하였고,
- [0239] (2) 직류 전력 형태의 추가의 에너지 또는 팽창 기체에 의한 발생으로부터 유도된 전력 및
- [0240] (3) 전기분해에 필요한 반응물(NaCl)이 재생되었고, 제시된 적합한 컨디셔닝이 전기분해되도록 준비되고 또 다른 CO_2 순환을 흡수하여 화학적 루프를 형성한다.

- [0241] 염소를 중화시키는 중탄산나트륨을 사용하는 것은 중화를 달성하는 한 가지 방법이고; 다른 중탄산나트륨이 유사하게 사용될 수 있어, 그 결과 상이한 생성물 염이 생성되며, 이는 특정한 환경하에 경제적으로 유리할 수 있다.
- [0242] I족 중탄산염의 사용 외에, II족 탄산염(예를 들면, CaCO_3 , 석회석)의 사용이 다음의 일반화 반응하에 중화를 달성하는 데 이용될 수 있다:
- [0243] $\text{G}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}(1/\text{g}) \rightarrow \text{G}_2\text{Cl}_2(\text{염}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- [0244] 위의 반응에 의하여 이렇게 유리된 CO_2 는 중화를 위하여 1족 중탄산염을 사용한 이전의 예에서 발생된 CO_2 의 50% 임을 주목한다. 또한, 에너지 회수의 이전 수단(막에 걸친 산/염기 반응, 기체의 발생으로부터의 발전 등)이 여전히 적용됨을 주목한다.
- [0245] 클로라이드-이온의 중화는 또한 탄산나트륨을 사용한 다음의 예와 같이, 1족 탄산염의 사용에 의하여 달성될 수 있다:
- [0246] $\text{Na}_2\text{CO}_3(1) + \text{HCl}(1) \rightarrow \text{NaCl}(1) + \text{NaHCO}_3(1)$
- [0247] 당해 반응은, 기재된 바와 같이, 어떠한 기체상 CO_2 도 재생하지 않음을 주목하고; 몇 가지 작동 체제에서는, CO_2 가 재생되어, $\text{NaOH}(1)$ 를 남기지만; 조건이 적합하게 조절되는 경우, 비발생 반응이 달성될 수 있다. 산-염기 에너지 회수 기회(기체 재생으로부터의 에너지는 아님)가 이러한 경우 유효함을 주목한다.
- [0248] 모든 이들 반응 중에서, 다양한 탄산염 및 중탄산염 혼합물에서, I족 금속은 I족 금속을 대체할 수 있고, 유사하게, II족 금속은 II족 금속을 대체할 수 있다.

[0249] **IX. 쌍을 이룬 습윤된/팩킹된 바이카보네이터 w/액체 카보네이터**

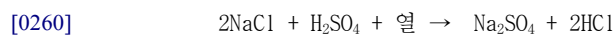
- [0250] 기체상 CO_2 를 중탄산염으로 전환시키기 위한 유효한 유닛의 초기 개발은 버블-컬럼의 사용에 중점을 두었고; 이러한 장치는 대부분의 용적측정 효율적(용적/화학 전환됨) 일반화 디자인으로서 공지되어 있다. 시뮬레이션된 배연 가스 스트림의 실험실 흡수 동안, 및 실제 배연 가스 스트림의 현장 흡수 동안, 흡수 유체가 우세한 수산화물 형태로부터 우세한 탄산염 형태 및 최종적으로 중탄산염 형태로 간다는 것이 입증되었다. 공정의 열역학적 에너지 소비 면에서, 공정의 한 양태는 적어도 나트륨 대 탄소 비가 최소인 경우, 예를 들면, 중탄산염의 경우에서와 같이, 1:1인 경우, 전체 입력 에너지를 작동시키는 것으로 나타난다(즉, 최저 전기분해 에너지 소비). 몇 가지 양태는, 연구 및 개별적인 공정 최적화 둘 다를 목적으로, 바이카보네이터 유닛 및 카보네이터 유닛을 둘 다 함유하는 시스템을 사용함으로써, 두 가지 주 공정(즉, 수산화물로부터 탄산염의 형성 및 탄산염으로부터 중탄산염의 형성)의 분리를 수반한다. 이러한 유닛은 나트륨 대 탄소 비를 거의 1:1로 유도하거나, 몇 가지 조절 가능한 조건하에 95%를 초과하는 중탄산염을 생성하는 것으로 나타났다. 중탄산염에 대한 높은 전환율에서의 최소 반응기 용적에 대한 최적화의 경우, 한 쌍의 버블-컬럼이 둘 다를 달성한다.
- [0251] 그러나, 상이한 형태의 최적화가 존재한다. 예를 들면, 흡수/전환 단계에서의 최저 에너지 소비 또는 최저 에너지 페널티는 강한 고려 사항이자, 조건이 상이한 바람직한 공정 양태를 갖는 것에 대한 최적화이며; 즉 기류에 대한 매우 낮은 압력 강하(저항성)를 갖는 바이카보네이터 컬럼을 사용하면 장치를 통한 배연 가스를 압축시키는 데 필요한 에너지가 감소된다(송풍기 또는 기타 기생적인 에너지 장치를 통하여). 몇 가지 양태는 습윤되고 팩킹되지만, 본질적으로 제로-액체-수준을 함유하는 바이카보네이터 컬럼을 사용한다. 이러한 양태는 액체 카보네이터 컬럼과 쌍을 이룰 수 있거나, 유사하게 습윤된/팩킹된 카보네이터 컬럼과 쌍을 이룰 수 있거나, 단일 "유니-컬럼" 디자인으로 조합될 수 있으며, 여기서 수산화물은 탄산염으로 전환되는 한편, 부분적으로는 컬럼에서의 이의 하강을 통하여, 이어서 컬럼으로부터의 이의 배출이 가능해질 때 중탄산염으로 "가공완료"된다. 이러한 상이한 컬럼 디자인 각각은 상이한 파라미터를 최적화시키는 경향이 있다:
- [0252] (1) 이중 버블-컬럼: 용적/전환 기본에 대하여 가장 효율적이고; 후속적인 분리/재순환 처리 없이 중탄산염에 대한 95%+ 전환율을 달성할 수 있음,
- [0253] (2) 액체 카보네이터로 습윤된/팩킹된-중탄산염 컬럼: 에너지/흡수된 CO_2 톤기준으로 보다 효율적임,
- [0254] (3) 습윤된/팩킹된 이중 컬럼: 낮은 저항성, 낮은 에너지 최적화 및

- [0255] (4) 단일 컬럼 디자인: 가장 적은 수의 관.
- [0256] 특정 플랜트 디자인에 대한 표적화 $\%CO_2$ 의 제거 및 기타 디자인 파라미터 실마리($\%SO_x + NO_x / CO_2$, 공간, 비용 등)에 따라, 다양한 순서 및 배열의 이들 디자인 또는 위의 조합 각각은 바람직한 양태일 수 있다.

[0257] **X. 황산염 전기분해**

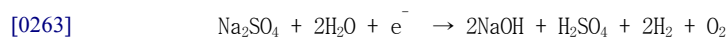
- [0258] 흡수제를 생성하는 당해 공정은 염수 전기분해 및 황산염 전기분해에 의해 수행할 수 있다. 황산염 전기분해 양태는 다수의 화학적 및 전기화학적 반응을 함유한다. 그리고, 가성 소다의 생성이 이러한 공정이 수행되는 근본적인 이유인 한편, 부산물은 수소(H_2), 산소(O_2) 및 염산(HCl)으로 이루어진다. 황산염 전기분해는, 단순히 요구되는 다량의 에너지가 전기분해 단계에서의 전기 에너지 소비를 통해서보다는 배연 가스의 폐열로부터 수득될 수 있기 때문에, 근본적으로 염수 전기분해보다 전기 에너지 효율적이다. 염수 전기분해에서는 가성 소다를 생성하기 위한 전압 요건에 대한 근본적인 하한선이 존재하며, 이러한 한계는 거의 2.15V이다. 수소 가스가 억제되지 않는 황산염 전기분해에서, 근본적인 하한선은 1.6V에 근접하고, 생성물 수소 가스 내에 함유된 유효한 열역학적 에너지와 거의 동일하다. 두 번째로는, 순수한 산소의 유리로 수소의 에너지 함량에 보다 직접적으로 접근할 수 있다. 수소 가스가 억제되는 황산염 전기분해에서, 근본적인 하한선은 0.7V에 근접할 수 있다. 이는 이러한 반응을 수행하는 데 필요한 에너지의 막대한 절감이고 이산화탄소의 포획을 가능하게 한다.

- [0259] 당해 공정은 반응식을 통하여 염수 전기분해에서와 같이, 그리고 이전에 기재한 바와 같이, 간접적이기보다는 직접적으로 염산을 생성한다:



- [0261] HCl 은 염소 가스보다 수송하기 용이하고, 화학적 저장 반응물로서 매우 가치가 있으며, 이를 시장으로 전달하기 위한 압축 에너지를 필요로 하지 않는다.

- [0262] 염산은 배연 가스 열이 반응을 전방으로 유도함에 따라 약간의 물로 증발되어, 전기분해 전의 혼합물에 황산나트륨 및 황산을 남긴다. 전기화학적 단계에서의 이러한 전기분해 단계 동안 발생하는 화학적 전이를 다음 식에 나타낸다:



- [0264] 황산염 이온은 애노드로부터 초기(염 변환) 단계로 다시 재순환되고, 가성 소다가 생성되며, 염수 전기분해에서와 같이 배연 가스 취급으로 전달되어, 수소 및 산소가 화학량론적 비율로 유리된다.

- [0265] 숙련가는 HCl , H_2 및 O_2 의 공동 생성물이 본원에서 이미 논의되었음을 즉시 인지한다. 황산염 전기분해를 사용한 본 발명의 양태는 이전에 기재한 바와 동일한 후속적인 단계를 이용하고, 비용, 에너지 소비 또는 에너지 효율에 대하여 당해 공정에서 최적화시키는 데 있어서 본원에서 기재한 동일한 계산 방법을 이용할 수 있다.

- [0266] 황산염 전기분해 발명의 추가의 양태는 애노드에서 유리된 산소를 가져가고 당해 산소를 캐소드의 기체 확산 전극으로 공급하여, 수소의 생성을 억제하고, 이러한 억제에 의하여 대량의 전기분해 에너지량을 절감하는 것이다. 당해 공정의 수득한 생성물은 밀봉 가능한 부산물로서 오로지 염산 및 배연 가스 스트림으로부터 이산화탄소를 흡수하는 데 사용된 가성 소다이다.

[0267] 실시예

- [0268] 다음 실시예는 본 발명의 바람직한 양태를 나타내기 위하여 포함된다. 당해 양태는 실현가능한 경제적 용액을 제공하여 상업적 또는 산업적 공정에서 수득한 반응물을 제공하고 사용함으로써 및/또는 재순환 에너지에 의하여 발전 플랜트로부터 이산화탄소 및 기타 오염물을 감소시키거나 심지어 실질적으로 제거하기도 한다.

- [0269] 후속하는 실시예에 기재된 기술들이 본 발명의 발명자에 의하여 밝혀진 기술들을 나타내어 본 발명의 실시에서 잘 작용하고, 따라서 이의 실시에 대한 바람직한 형태를 구성하는 것으로 고려될 수 있음을 당업자는 인지할 것이다. 그러나, 당업자는, 본원의 기재 내용의 견지에서, 특정 양태에서 다수의 변화가 가능하고, 여전히 본 발명의 정신 및 영역으로부터 벗어나지 않고 유사하거나 비슷한 결과를 수득할 수 있음을 인지할 것이다.

[0270] 실시예 1

[0271] 도식 방법에 의한 CO₂/NaOH 버블 컬럼 반응기 디자인

[0272] 당해 실시예를 위하여 디자인된 버블-컬럼 반응기에서, 네 가지 주요 유동 스트림이 존재하는데, 즉 다음과 같다:

[0273] (1) 제시된 용적측정 유량에서의 버블 컬럼의 유체로의 액체 유동(V_l = 시간당 유체의 입방 용적; 선택된 경우, 유입 용적측정 유량은 유출 용적측정 유량과 동일하다. 그러므로, 둘 다 V_l). 당해 실시예에서, V_l = 0.001m³/sec.

[0274] (2) V_{g0} = 기체의 유입 용적측정 유량, 이는 부분적으로 또는 전체적으로 흡수성 유체에 의하여 흡수된다. 당해 실시예에서, V_{g0} = 0.05m³/sec.

[0275] (3) V_g = 기체의 배출 용적측정 유량. 당해 실시예에서, V_g = 0.02m³/sec.

[0276] 버블-컬럼 반응기는 위의 조건에 의하여 제한된 바와 같이 디자인되었다. 배연 가스 중의 60% 유입 CO₂는 농축 수산화나트륨 용액을 통하여 버블링시켜 제거되어야 하였다. 반응은 질량-이동 제한적이다. 본 실시예의 목적은 이산화탄소의 99.9%를 제거하는 데 필요한 반응기 크기(높이 및 직경)를 계산하는 것이었다. P=2atm, T=298K. 도 8에 이용가능한 그래픽 데이터를 사용하여, 당해 실시예는 긴 반응기(2.36m)와 짧은 반응기(0.41m) 둘 다의 디자인을 설명한다. 도 8은 낮은 계면 속도에서의 버블-컬럼 대 유체 깊이 대 기체 계면 속도에서의 CO₂의 CO₂ 흡수율(%)을 나타내는 차트이다(참조: Schumpe et al., 1979).

[0277] 2.36m 높이 컬럼 용액

[0278] 전환율은 약 0.04m/s의 표면 속도(U_{g0})에서 100%에 근접한다. 이러한 속도는 버블리 유동 범위(약 0.05m/s인 물과 같은 용액 중에서)에 있다. 용적측정 기류 요건(V_{g0})을 알면, 컬럼의 직경을 계산할 수 있었다:

$$Ac = V_{g0} / U_{g0} = 0.05 / 0.04 = 1.25m^2$$

[0279]
$$Dc = 2\sqrt{Ac/\pi} = 2\sqrt{1.25/\pi} = 1.26 \text{ m}$$

[0280] 그러므로, 유입 60% CO₂의 99%의 전환율은 높이 2.36m, 면적 1.25m², 직경 1.26m 및 전체 용적 2.95m³의 컬럼을 필요로 한다.

[0281] 0.41m 높이 컬럼 용액

[0282] 0.41m 길이의 컬럼에서의 전환은 약 0.02m/s의 표면 기체 속도를 필요로 한다. 위와 유사하다:

$$Ac = V_{g0} / U_{g0} = 0.05 / 0.02 = 2.50m^2$$

[0283]
$$Dc = 2\sqrt{Ac/\pi} = 2\sqrt{2.5/\pi} = 1.78 \text{ m}$$

[0284] 그러므로, 유입 60% CO₂의 99% 전환율에는 높이 0.41m, 면적 2.50m², 직경 1.78m 및 총 용적 1.03m³의 컬럼이 필요하다.

[0285] 요약하면, 당해 실시예를 통하여 보다 짧은 컬럼이 배연 가스로부터의 이산화탄소를 스트립핑하는 데 있어서의 용적당 기준으로 보다 효율적임이 입증되었는데; 당해 실시예의 경우, 3배 효율적이다. 그러므로, 본 발명의 바람직한 양태에 대하여, 디자인은 짧은 스테이지를 목표로 하고/하거나 짧은 스테이지로 구성된 다단계 반응기들을 목표로 한다.

[0286] 실시예 2

[0287] 질량-이동 계수 용액에 의한 CO₂/NaOH 버블-컬럼 디자인

[0288] 당해 실시예의 목적은 이론적 축적으로부터 질량-이동 계수, kLa (몰/sec/용적)를 측정하는 것이었다. 이러한 상관적인 방법은 잠재적으로 비결정적인 결과를 유도할 수 있다는 것이 당해 실시예로부터 결정되었는데; 즉 당해 실시예는 결정적 파라미터 중 일부를 측정하는 불확정성으로 인하여 이론으로부터의 실제 결과를 예측하는데 대한 곤란성을 강조한다. 그러므로, 실험적인 스케일링만이 큰 탈탄산 유닛의 결과를 결정적으로 측정할 수 있다.

[0289] 기체 보유(gas-hold-up)(ε_g) 및 물-이동(κLa)에 대한 다음 식은 아키타(Akita) 및 요시다(Yoshida)(1973)로부터의 상관 관계로부터이고, 상대적으로 긴 컬럼 높이 및 직경(즉, > 0.1 m)에서 이산화탄소 및 물 시스템에 대하여 유효하다:

[0290] 기체 보유

$$\frac{\varepsilon_g}{(1-\varepsilon_g)^4} = C * [g * Dc^2 * \rho L / \sigma]^{1/8} * [g * Dc^2 / \nu^2]^{1/12} * [\mu g / \sqrt{g} * Dc]$$

[0292] 질량 이동 계수

$$kLa(1/\text{sec}) = [Cco2 * Dco2 - h20 / Dc2] * [\nu L / Dco2 - h20]^{0.2} * [g * Dc^2 * \rho L / \sigma]^{0.62} * [g * Dc^3 / \nu^2] * \varepsilon^{11}$$

[0294] [여기서, ε_g = 기체 보유 인자

[0295] $Cco2$ = 배연 가스 중의 CO₂ 농도

[0296] Dc = 컬럼의 직경

$$\nu L = 0.0001 \text{ m}^2/\text{sec}$$

$$\sigma = 1cP = 0.1 \text{ Pa} * \text{sec}$$

$$\rho L = 998 \text{ kg} / \text{m}^3$$

[0297] 이고,

$$Dco2-h20P = 1.661 \text{ m}^2 * \text{Pa}/\text{sec} \text{ 이므로}$$

$$Dco2-HO = 1.661 / 5.067 * 10(5) = 3.278 * 10(-6) \text{ m}^2/\text{sec} \text{ 이다]$$

[0300] 구동력은 이산화탄소의 평형 농도($Cco2^*$)와 이산화탄소의 실제 액체 상 농도($Cco2$) 사이의 차이이며, 이는 당해 실시예에서 0으로 가정되는데; 즉, 존재하는 수산화나트륨은 수성 이산화탄소 "산"을 중화시킨다. 따라서, 반응기 용적당 이동 물의 비율은 다음과 같이 기재할 수 있다:

$$Nco2 = kLa * [Cco2^* - Cco2] = kLa(Cco2^*)$$

[0302] 배연 가스 중의 이산화탄소 CO₂의 99.99%를 제거하는 데 필요한 물 이동 비율은 컬럼의 조건하에 이상적인 기체 인 것으로 가정된다.

Cubic volume/sec :

$$V_{g0} = 0.05 \text{ m}^3/\text{sec} \therefore V_{co2} = 0.6 * V_{g0} = 0.03 \text{ m}^3/\text{s}$$

Mole/Sec:

$$V_{co2} * P / RT = [0.03 \text{ M}^3/\text{sec} * 5 \text{ Atm}] /$$

$$[0.082 \text{ m}^3 \text{ atm} / \text{kmolK} * 298] * 1000 \text{ gmmole} / 1 \text{ kmole} = 6.14 \text{ mole} / \text{sec}$$

$$N_{co2}(\text{mole/sec}) = 0.999(\text{moleCO}_2\text{removed}/\text{molesCO}_2\text{in}) * 6.14 \text{ mole/sec} = 6.13 \text{ mole/sec}$$

모델 상관 관계에 필요한 기타 유체 특성

버블리 유동 제한($V_{g0}=0.05\text{m/s}$)을 설정하여, 컬럼의 면적 및 직경을 계산하였다:

$$A_c = V_{g0} / U_{gO} = 0.05 / 0.05 = 1.0 \text{ m}^2$$

$$D_c = 2\sqrt{A_c / \pi} = 2\sqrt{1.0 / \pi} = 1.13 \text{ m}$$

기체 상 보유 반응에 대하여, 당해 실시예는 $C=0.2$ 로 설정하고, 표면 속도(U_g)는 진입 및 배출 속도의 평균인 것으로 가정하여; $U_g = 0.035\text{m/s} = \text{평균}(0.05\text{m/s}, 0.02\text{m/s})$ 이고, 식 해결책을 사용하여, $\varepsilon_g = 0.055$ 인 것으로 밝혀졌다.

그 다음, 물 이동률 상수가 다음에 대하여 해결되었다:

$$kLa(1/\text{sec}) = \frac{0.6 * 3.278 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}}{[0.6 \text{ m}]^2} * \frac{0.0001 \text{ m}^2/\text{sec}}{3.278 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}} * \left[\frac{9.8 \text{ m/s}^2 * (0.6 \text{ m})^2 * 998 \text{ kg/m}^3}{0.0696 \text{ kg/sec}^2} \right] * \left[\frac{(9.8 \text{ m/sec}^2) * (0.6 \text{ m})^3}{[0.0001 \text{ m}^2/\text{sec}]^2} \right] * (0.055)1.1 = 0.386/\text{sec}$$

$$kLa = 0.386/\text{sec}$$

구동력 식으로 다시 돌아가서, 반응기 용적(V)은 다음에 대하여 해결되었다:

$$V = N_{co2} / [(kLa)(C_{co2}^*)] = 6.13 \text{ mole} / \text{sec} / (0.386 / \text{sec} * (103.6 \text{ mole} / \text{m}^3)) = 0.15 \text{ m}^3$$

및

$$H_c = 0.15 \text{ m}^3 / 1 \text{ m}^2 = 0.15 \text{ M}$$

그러므로, 버블 컬럼의 치수가 $D_c=1.13\text{m}$ 이고 $H_c=0.15\text{m}$ 이면, 실제 버블 컬럼에서의 실제 결과로부터의 현저한 차이가 발생한다.

몇 가지 가정은 상관 관계의 모델들(이러한 거동의 최상의 모델로 고려됨)과 실제 결과들 사이의 차이를 설명할 수 있다:

(1) 수산화나트륨은 물의 특성(밀도, 표면 장력 등)을 가질 것으로 추정되고,

(2) 용액 중의 CO_2 의 농도는 0으로서 잘 특성화되지 않을 수 있는데; 이는 그보다는 피연산수일 것이고; 예를 들면, CO_2 유효 농도가 0이 아닌 경우, 구동력은 보다 작고 보다 큰 컬럼이 요구된다.

또한, 이러한 이론적 상관 관계가 또한 이의 강도인 조건하에 손해를 입는다: ($v_L = 0.0001 \text{ m}^3/\text{sec}$)과 같은 항은 종종 분모에서 제공되기 때문에, 이러한 수들의 작은 변화는 큰 효과를 생성한다. 이러한 유형의 이론적 축적은 사후(ex-post-facto) 곡선 맞춤에 우수하지만, 디자인 목적에 대한 질량 이동의 우수한 예상은 아니다. 추가로, 상이하고 진행적인 규모의 디자인이 나타나도록, CO_2 의 흡수율/전환율에 대한 현저한 유체-유동 효과가

존재한다.

[0319] 실시예 3

[0320] 실험 데이터로부터의 CO₂/NaOH 버블-컬럼 디자인(깊이)

[0321] 본원에 기재된 "짧은 스테이지 효율 이론"에 대한 본 발명의 특정 양태의 신뢰(>90% 흡수율을 달성하는, 3m 이하의 기체-액체 접촉 거리 또는 유체 스테이지 높이)는 실시된 화학적 가공 디자인과 일치한 두 가지 상이한 계산 기술에 의하여 확인한다. 그러나, 특정한 경우(위에서 주목한 바와 같은), 특정의 단순화 가정을 이러한 디자인 계산에서 실시하여, 실험적 검증을 나타내고, 수행하여 결과를 도 2b 및 2c에 표시한다(아래에 추가로 상세히 설명됨).

[0322] 이들 공정 각각은 특정한 기체-액체 접촉 거리에 걸쳐 수득한 특정 CO₂ 흡수율을 실행하며(즉, 팩킹되지 않은 개방 버블-컬럼의 경우에서 유체의 높이); 예를 들면, 유체 30cm를 통한 20% 흡수율.

[0323] 이어서, 기체가 동일한 디자인 및 상태 조건의 제2 컬럼을 통과하는 경우, 동일한 흡수율이 역시 발생할 것이며; 즉, 초기 CO₂의 나머지 80% 중 20%가 다시 흡수될 것이다. 이러한 관계는 궁극적으로 감소되지만; 흡수성 유체의 매우 흡수성인 특성 및 배연 가스 중의 희석 CO₂의 확고한 흡수를 지속하는 화학흡착 경향이 주어지, 이러한 효과는 당해 실시예에서 무시되고, 90% 제거의 디자인이 수행된다.

[0324] 충분한 통과가 달성되어 목적하는 흡수 수준에 도달할 때까지(당해 경우 90%), 흡수 유체를 통한 유체의 추가 통과로 역시 잔존하는 CO₂를 20% 감소시키는 등을 알 수 있다.

[0325] 이는 90% 도달에 요구되는 유체의 깊이(30cm 높이의 스테이지의 다중 깊이)를 결정하는 "기본 스테이지의 수"를 발생시킨다. 각각의 스테이지가 전자와 동일한 %CO₂/거리를 흡수함을 가정하면, 도 2b 및 2c의 결과가 수득되고, 도 2d 및 2e에 그래프로 나타낸다.

[0326] 도 2a는 본 발명의 탈탄산 부분의 하나의 양태의 주요 특징을 관찰하기 위한 장치를 나타낸다. 도 2a의 장치(또는 유사한 효과를 갖는 장치)는 아래에 열거한 공정에 따라 작동시킬 수 있다:

[0327] (1) 탄산화 유닛(801)이 팩킹되거나 팩킹되지 않은, 30cm 깊이로 시험 가중된(예: 25℃ 물 중의 1M NaOH) NaOH로 충전된다.

[0328] (2) 이러한 경우, 통상적인 석유 점화된 배연 가스 배출물(16% CO₂, 84% N₂, SOX/NOX <1% 또는 천연 ppm 비율)에 대한 시뮬레이션되거나 실제의 배연 가스를 탄산화 유닛(801)으로 도입하고, 팩킹되지 않은 컬럼에서 유효하게 스파징시키고, 팩킹된 컬럼에서 유효하게 스파징시키거나 분포시키고, 유체를 통하여 이동시키고, 배출시킨다. 기체는 25℃이고, 기타 기체들과 비례적으로 혼합된 CO₂는 2L/min이고 원형 4" 직경 컬럼을 통하여 상향 유동하고; 시스템 압력은 1atm psig 이하일 수 있다.

[0329] (3) 유입 CO₂ 농도 측정에 의하여(예를 들면, 기체 크로마토그래프 샘플링에 의하여 또는 CO₂ 농도의 인-라인 측정으로) CO₂가 유체에 의하여 흡수되고, 온도가 상승함(발열 반응)이 주목될 수 있으며, 액체 검정 샘플링이 탄산염/중탄산염/수산화물 평형의 존재를 나타내어, CO₂의 흡수가 발생할 뿐만 아니라, 탄산염 또는 중탄산염 형태로의 이의 전환이 진행하고 있음을 알 수 있다. 실질적인 작동 경험은 "전이점"이라는 실마리가 pH 평형 상태로 존재함을 나타낸다:

[0330] a. pH<=8.3에서, 중탄산염의 형성이 바람직하다.

[0331] b. pH >=10에서, 탄산염의 형성이 바람직하다.

[0332] (4) 탄산염 반응으로의 흡수/전환은 제시된 기체의 유동 역학이, CO₂가 어떤 비율로 흡수/전환되든지, 반응의 발열 상이 종료되고, 먼저 온도 정제기에서 이어서 온도가 하강하고, OH 이온 농도가 감소함에 따라 떨어지는, 유체의 흡수 능력이 이 점에서 유효하게 0이 될 때까지 강하고 발열적으로 진행된다. pH는 일반적으로 약 8.3에 근접하거나 흡수 수준이 떨어지기 시작할 때 거의 이와 이웃하고; pH>8.3에서, 흡수는 상대적으로 확고하다.

[0333] (5) 유체는 중탄산화 컬럼(803)으로 이동되고, 배연 가스는 다시 유체로 도입된다. CO₂의 흡수는 중단되고 몇

몇 경우, 음성으로 나타난다(유체는 이를 통하여 이동하는 기류로 일부 CO_2 를 보낸다). 부분적으로는 이동 가스 스트림에 대한 일부 부수적인 증발로 인해서 뿐만 아니라, 이전에 생성된 탄산나트륨과 유체에 용해되어 있는 잔류 "오편" CO_2 사이에서 발생하는 중탄산화 반응으로 인하여, 유체의 온도는 계속해서 떨어진다.

- [0334] (6) 평형은 중탄산염을 향하여 계속해서 이동되고, 순수한 중탄산염(99%+)을 생성하는 점까지도, 출발 수산화물 농도, 유체 및 기체 온도, 압력, 유량 및 속도, 비틀림 등의 최적화가 달성될 수 있다.
- [0335] 도 2b 및 2c는 하전된 하중으로 수행된 몇 가지 일련의 시험의 결과를 나타낸다(NaOH 의 특정 농도는 도 2a에 나타난 바와 같은 탈탄산 시스템에 위치하였다). 몇 가지 키 포인트는 도 2b 및 2c의 데이터에 의하여 나타난다.
- [0336] (1) 조건은 순수한 탄산염(실행 4 및 14) 또는 순수한 중탄산염(실행 28 및 32)을 재생가능하게 생성하기에 충분히 변경될 수 있거나, 조절되어 다양한 결과(또는 1.0-2.0의 극단 사이의 "이온 비")를 달성할 수 있다
- [0337] (2) 이러한 연구로부터 생성되는 반응기 치수는, 현저한 흡수를 갖는 모든 경우에 대하여, 기체-액체 접촉 거리가 일반적으로 3m 미만인 것이 유입 기체의 90% 흡수를 달성하기에 충분하다고 밝혀졌다. 그러므로, 짧고, 낮은 저항성 스테이지가 열역학적 효율 한계와 일치하는 높은 흡수율을 달성하도록 디자인 가능한 것으로 나타난다. 즉, CO_2 를 제거하는 물리적 공정이 시스템의 열역학적 효율을 외관상 충족시키거나 초과할 수 있는 흡수 수준에서 작동한다. 이러한 고흡수율(기체 유입, 기체 배출)은 에너지의 원인이 아니고, 그러므로, CO_2 생성의 원인이다. 따라서, 두 가지 명백하게 상이한 척도로서 플랜트의 CO_2 흡수율(유체로부터) 및 열역학적 효율을 유지시키는 것은 혼동을 피하기 위하여 중요하다.
- [0338] 도 2b 및 2c로부터의 결과(유체에 의한 CO_2 의 흡수) 및 생성물 이온 비(1.0 = 중탄산염, 2.0 = 탄산염)를 도 2d 및 2e에 나타낸다. 몇 가지 중요한 결론이 도 2b 및 2c로부터 유도될 수 있다:
- [0339] (1) 유입 CO_2 의 단일 흡수 스테이지에서의 98% 정도로 높은 즉각적 흡수율이 주목된다.
- [0340] a. 순수한 중탄산염(NaHCO_3)을 0.30m의 유체 깊이/기체-액체 접촉 거리를 갖는 단일-스테이지 버블-컬럼 기체-액체 접촉기 속에서 유입 CO_2 의 25%를 흡수하는 조건하에 용액 중에서 생성하였다. 90% 흡수로 외삽하면, 접촉 거리 3m가 유입 CO_2 의 90%를 흡수하기에 충분하다.
- [0341] b. 순수한 탄산염(Na_2CO_3)을 0.30m의 유체 깊이/기체-액체 접촉 거리를 갖는 단일-스테이지 버블-컬럼 기체-액체 접촉기 속에서 유입 CO_2 의 70%를 흡수하는 조건하에 용액 중에서 생성하였다. 90% 흡수로 외삽하면, 접촉 거리 <2m가 유입 CO_2 의 90%를 흡수하기에 충분하다.
- [0342] c. 생성물 중의 다양한 흡수 대 탄산염 이온 비는 용액의 연속이 이러한 극단 사이에서 존재함을 나타낸다.
- [0343] (2) 흡수성 유체는 산업적으로 가치 있는 기간에 대한 이의 흡수 특성을 보유한다.(예: 당해 실시예에서는 15-240분).
- [0344] (3) 반응기 투입 변수(농도, 온도, 압력, 기체 유량, 접촉 시간 등)는 순수한 중탄산염, 순수한 탄산염 또는 그 사이의 임의의 혼합물을 생성하도록 조절할 수 있다.
- [0345] (4) 이러한 실험실 결과를 사용하여 90% CO_2 반응기를 디자인하면 3m의 기체-액체 접촉 거리(예: 대략 유체 깊이, 컬럼 높이) 및 다수의 산업적으로 귀중한 공정 코너에서 1m하에 용액을 발생시킨다.

[0346] 실시예 4

[0347] 다양한 화학적 조건에 대한 LVE의 분석

[0348] 도 5는 다양한 화학적 조건에 대한 저전압 염수 전기분해 작동 라인을 나타내는 차트이다. 이는 막 클로르-알칼리 전지가 비표준 조건하에 작동되는, 몇 가지 통상적인 실험 결과를 나타내는데, 즉 다음과 같다:

[0349] (1) 애노드액 유체(양성자화 염수)의 pH는 pH 1.0, 2.5 및 5.0에서 HCl (수중 염산)의 밀폐 루프 pH 조절된 첨가에 의하여 조절되고,

- [0350] (2) 애노드액 유체의 온도는 전기 히터에 의하여 가열된 밀폐 루프 유체 회로에 의하여 설정점에서 유지되고,
- [0351] (3) 전압은 기록된 0.01m^2 클로르-알칼리 전지에 의하여 도달한 전류로, 각각 유체/양성자화/온도 조건에 대하여 조절된다.
- [0352] 도 5에서, 애노드액 염수 유체(염수 루프 외에 $\text{HCl}(1)$ 의 밀폐된 루프 pH-조절에 의한 당해 실험적 시리즈에서 조절되는)의 온도와 양성자화도의 다양한 조합에서 작동하는, 0.01m^2 전기분해 전지, 13mm 갭에 대한 실제 실험적 전압 대 전류(차트에 나타낸 바와 같이 전류 밀도, kA/m^2 로 변환될 수 있음)를 플롯팅하는, 실시예의 실험 데이터 세트를 주목한다.
- [0353] 도 5에서의 이러한 통상적인 결과에 관하여 다음을 주목한다:
- [0354] (1) 이러한 전지의 클로르-알칼리 용도에서 통상적으로 사용되는 것과 같은 고전압(5V)에서, 최대 전류(및 제시된 전지에 대하여, 따라서 최대 전류 밀도)에 도달한다.
- [0355] (2) 동일한 pH에서의 보다 고온 염수는 제시된 전압에서 보다 우수한 전류 밀도를 갖는다.
- [0356] (3) 보다 낮은 pH의 염수는 보다 높은 pH 염수에 비해 제시된 전압에서 보다 우수한 전류 밀도를 갖는다.
- [0357] (4) 이러한 일반적인 경향(보다 높은 온도, 보다 높은 산 농도)은 각각의 개별적인 전기화학적 전지 기하학/성분 디자인에 대한 표준 실험 계획법(design-of-experiments) 기술에 의하여 최적화되어 전지에 대한 최적값($\text{kA}/\text{m}^2\text{V}$)을 생성할 수 있다. 증가된 작동 압력을 갖는 임의의 클로르-알칼리 전지에 대한 유사한 실험은 증가된 작동 압력 또한 강화된다($\text{kA}/\text{m}^2\text{V}$)는 결론에 이른다.
- [0358] (5) 선의 경사도($\Delta V/\Delta A$)는 초기에는 크고, 전압의 상대적으로 큰 강하가 전류/전류-밀도의 상대적으로 낮은 강하와 함께 발생하지만; 변곡점에 이른 후(약 2.5V, $10\text{A}/.01\text{m}^2$) 추가의 전압 감소가 전류의 보다 심한 감소 및 이에 따른 전류 밀도의 감소를 발생시킨다.
- [0359] (6) 이러한 변곡점 및 이의 작동 조건 부근은 효율의 경제적인 의미에서 최적의 전압 대 전류 밀도 교체를 나타낸다. 표준 실험 계획법 최적화는 본 발명의 어떠한 물리적 전지 양태에 대해서라도 최적의 저전압 조건을 달성할 수 있다.
- [0360] (7) 당해 실시예 단독과 관련하여, 1.0 pH, 90°C 애노드액 조건은 보다 우수한 전류/전압 특성을 갖고, 따라서 나타낸 이러한 다양한 작동 라인 중에서 나타내는 최적의 작동 라인이다.
- [0361] (8) 저전압 전기분해의 주요 단점은 전류-밀도의 감소를 동반한다는 것인데; kA/m^2 가 전압 감소에 따라 감소한다. 시스템은 동일한 수의 Na^+ 이온을 생성하여 동일한 양의 이산화탄소를 생성해야 하므로, 막 표면의 m^2 면적은 비례하여 증가하여야 하며; 예를 들면, 전류 밀도가 50% 강화되는 경우, 충분한 흡수성 유체를 생성하는 데 막 면적의 2배가 필요할 것이다. 이는 클로르-알칼리 플랜트가 막 면적에 거의 비례하는 비용을 가지므로, 플랜트 비용에 심각한 영향을 미친다. 저전압 전기분해는 본 발명의 몇몇 양태에서는, 현저히 교정하는 저전압 라인을 따라 또는 이러한 대면적 요건 단점에 대하여 전체적으로 최적화를 가능하게 할 수 있는 몇 가지 이점을 제공한다. 즉, 전지 및/또는 막 수명을 연장시킬 수 있는 보다 양호한/덜 에너지 소모적인 작동 조건에서 작동되는 막 및 염수 전기분해 전지 성분의 수명이 경험될 수 있다. 구체적으로 저전압 조건에 대하여 디자인하는 것은 저전압을 사용하는 양태에서 본질적인 것이 아닌 특정 물질 및 성능 표준을 이완시키는 일부 능력을 수반할 수 있다. 이러한 특정 디자인 자유도(degree-of-design freedom)로 저전압/저전류-밀도 작동으로 인하여 원래 초래되는 전지 막 증가 비용을 부분적으로 또는 전체적으로 흡수하는 저비용 전지가 수득될 수 있다. 이러한 및 다수의 기타 방법에서, LVE 시스템은, 동량의 NaOH의 생성에 대한 표준 클로르-알칼리 전지보다 큰 막 면적을 요하는 한편, 추가의 비용 및 작동 지출 중 일부를 전체적 또는 부분적으로 완화시킬 수 있다.
- [0362] (9) 이점(저전압 및 이에 다른 저전력) 및 손해(넓은 면적 및 낮아진 전류 밀도) 사이의 교환이 실시예 7에 기재된 기술에 의하여 최적화될 수 있다. 도 5에 나타낸 1.0/90°C 작동 라인(이러한 소규모 실시예 설정에 대하여, LVE 작동에 대한 우수한 V/I 특성인)에 대하여, V_{opt1ve} 가 계산될 수 있고, 위의 관계로부터 I_{opt1ve} 가 수득될 수 있다. 그러므로, 제시된 전기분해 전지 기하 디자인에 대하여, 온도, 압력, 염수 농도, 양성자화도, 막 선택 등의 조건이 모두 이루어져 우수한 V/I 곡선 또는 작동 라인을 생성할 수 있고, 이어서 상기 곡선에 대한 최적 점이 실시예 7의 방법에 의하여 계산될 수 있다. 이러한 경우, V_{opt1ve} 는 2.88V이고, 전류 밀도 I_{opt1ve} 는 $1.04\text{kA}/\text{m}^2$ 이다.
- [0363] (10) 실시예 7에서, $V_{\text{opt}}=2.88\text{V}$ 에서의 전류는 약간 양성자화되고/되거나 저온의 경우 약 5A이다. 단지 당해 실

시에에서, 전류(및 이에 따른 전류 밀도)는 10.4A로 두배가 넘는다.

[0364] (11) 염수의 추가의 양성자화, 온도, 압력, 농도, 전지 성분들의 기하학적 배열, 전기장 및 조건들은 유사하게 최적화시켜 보다 우수한($\text{kA}/\text{m}^2\text{V}$) 계량을 생성하지만, 양성자화 자체는 생성된 화학량론적 수소량을 증가시켜, 시스템의 에너지 회수(pay-back)를 증가시킨다. 최저 에너지 CO_2 흡수/전환에 대한 최적화가 시스템의 ($\text{kA}/\text{m}^2\text{V}$)를 둘 다 최적화시켜 흡수된 유체 제조에 요구되는 에너지를 감소시켜 달성되지만 에너지 회수에 필요한 수소를 도시에 최적화하고(이어서, 유효한 수소 에너지가 회수되는 것에 의하여 효율을 최적화시키고), 공정의 전체 에너지가 특정 디자인의 제시된 물리적 전기화학적 전지에 대하여 이의 최저 포텐셜로 최적화될 수 있음을 주목하는 것이 중요하다.

[0365] (12) 본 발명의 양태가 클로르-알칼리 제조에서 통상적으로 제조되는 농축 수산화물(통상적으로 33 내지 35중량%, 이어서 증기 증발에 의하여 추가로 농축됨)과 비교하여 매우 희석된 수산화물(0.2M 이하로 나타났음) 중에서 CO_2 를 효과적으로 흡수할 수 있다는 점에서, 저농도 작동(뿐만 아니라 저전압 작동)에 대한 클로르-알칼리 전지의 디자인은 이러한 비표준 조건에서의 디자인 최적화에 대한 새로운 자유도를 제공한다.

[0366] 본 발명의 양태는 수소를 제조하는데 소비된 에너지보다 수소 에너지를 더 제조함으로써 열역학 제2 법칙을 위반할 수 있다. 이는 전기화학 전지에 적용될 수 있는 최소 전압에 대한 한계를 둔다. 수소 회수에 대한 100% 효율을 가정하고, $39000\text{kw-hr}/\text{ton H}_2$ 에너지 상수(EIA 참조 값)를 사용하여, 염수 전기분해에 대한 1.55V의 최소 전압이 수득될 것이다. 당업자는, 제시된 수소/전기 회수 효율 및 시스템의 에너지 함량에 대한 선택된 값을 갖는 어떠한 시스템에 대해서라도, 시스템에 대한 최소 달성 가능한 전압을 계산할 수 있다.

[0367] 실제로, 열역학적 비효율(이들로 제한하려는 것은 아니지만, I^2R 손실, 전지에서의 전류 비효율, 폐열 손실 등을 포함함) 및 약간의 과전압을 작동시키는 요건은 제시된 전지에 대하여 달성가능한 최소 전압을 상승시킨다. 위의 숫자는 "a" 값, 양성자화 비에 따라 약간 변화되는데, 이는 에너지 회수에 대하여 유효한 수소량을 변화시키기 때문이다.

[0368] 저전압에서의 상기 전류-밀도가 가성 소다의 양을 생성하는 데 필요한 전기분해 면적의 양을 결정(자본 지출에 대한 우수한 스케일러(scalar)), 최소 전압에서 필요한 면적이 매우 넓어진다. 그러므로, 최소 전압을 초과하는 일부 전압이 작동에 필요하며, 그 양은 디자인에서 선택된 자본 지출/생태학적 효율 교환에 따른다. 전류 효율(제품 제조에 사용되는 전류 비율(%))은 저전압에서 감소되어, 저전압 염수 전기분해 작동을 최적화시키는 것은 단일 저전압 작동 조건에 도달하는 것과 동일하지 않다. 전류 공정은 LVE 체제에서 작동하도록 디자인되고(5V 미만), 전통적인 기술보다 우수한 이러한 5V 미만의 전압 전력 소비가 현저히 강화된다.

[0369] 실시예 5

[0370] 큰 규모의 플랜트 디자인의 열역학

[0371] 이러한 실시예의 경우, 전체 규모의 작동 플랜트 거동을 나타내는 모델 플랜트(본 발명의 특정 양태를 혼입시킴)가 설명되고, 다음을 포함하는, 다양한 수단들 및 방법들에 의한 통계적인 제한 내에서 정량화되고 제한된 소정량의 CO_2 를 추출하는 데 에너지가 필요하다:

[0372] (1) 열역학적 효율($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)은 충분히 짧은 범위의 간격 E(에너지)에 걸쳐 $\Delta \text{CO}_2 / \Delta E$ 로서 근사될 수 있다.

[0373] (2) 이들 중에서, 도 9a에 나타난 바와 같은 플랜트 디자인에 관하여 특정한 단순화 가정이 성립될 수 있다:

[0374] a. 소모된 제1 에너지는 전기분해 공정에 존재하고; 펌핑, 압축, 조절 등이 반응물 생성에 소모된 에너지에 대하여(전기분해) 및 수소 에너지 회수에 최소한으로 고려된다. 이들 값은 전기분해 작동에서 소비된 전력의 0 또는 <0.1%를 가정하였다.

[0375] b. 소모된 전기분해 에너지는 대략적으로 다음 식에 의하여 나타낼 수 있다:

[0376]
$$E_{\text{out}} = V \cdot I \cdot \text{EFF}_{\text{전류}}$$

[0377] 여기서, V = 작동 전기분해 전지의 전압이고,

[0378] I = 염수의 양성자화에 의하여 발생된 1:1을 초과하는 화학량론을 포함하는, 전기화학적 반반

응(half-reaction)에 의한 화학물질을 생성하는 데 필요한 전류. 전기분해시 소비된 양성자화 이온의 0.05HCl/NaCl 비가 당해 실시예에서 사용된다.

- [0379] EFF전류 = 화학종의 실제 생성에 사용된 전류의 양을 정의하는, 전류 효율로, 나머지는 12R 손실 등에서 손실된다. 97%가 당해 실시예에서 사용되는 값이며; 각각의 전기분해 전지는 그 자체의 독특한 전류 효율을 갖고, 이는 전지의 수명에 걸쳐 저하되고 변한다.
- [0380] c. 다음으로서의 수소 연소로부터 회수된 에너지(어떠한 수단에 의해서라도, 보일러 가스(boiler gas)로서의 연소, 연료-전지에서의 연소 등):
- [0381]
$$E_{in} = 39000 \text{kw-hr/톤 압축된 } H_2 \cdot \text{톤 } H_2 \cdot EFF_{dc}$$
- [0382] 여기서, 톤 H_2 = 염수의 양성자화에 의하여 유발된, 1:1을 초과하는 화학량론에 의하여 생성된 수소를 포함하는 공정에 의하여 생성된 수소의 톤이고,
- [0383] EFF_{dc} = 초기 수소 가스의 에너지를 DC 에너지로 전환시킬 때 수소 회수 공정의 효율이다. 생성된 수소-에너지의 60%는 DC 에너지로 회수되고, 전기분해 공정의 많은 부분에 전력을 공급하는 데 사용된다. 이들로 제한되는 것을 아니지만, 연료 전지, 수소 연소 터빈을 포함하고, 수소를 대체 연료, 예를 들면, 천연 가스와 혼합하고, 연료 원료에 대하여 최적화된 메카니즘에서 연소시키는, 이러한 종류의 효율이 달성될 수 있는 몇 가지 수단이 존재한다. 70% 이하의 (발전 플랜트 규모) 수소 터빈의 열 효율이 전류 문헌에서 발견될 수 있다.
- [0384] d. 유입 배연 가스 스트림의 열로부터 회수된 폐열 회수로부터 반환된 에너지. 유입 가열 기체는 일단 공정으로 진입하면 냉각된다. 본 발명의 몇몇 양태에서, 이러한 냉각은 폐열을 흡수시키고 열을 전기 DC 에너지로 전환시켜, 이를 본 발명을 구성하는 공정을 보충/전체 전력 공급/과전력 공급에 사용함으로써 달성될 수 있다. 당해 실시예에서, 보충 폐열 회수는 포함되지 않는다.
- [0385] 당해 실시예에 대한 플랜트 조성물은 도 9b에 나타난 바와 같이, 통상의 작동 조건하에 발전 플랜트를 통과하는 배연 가스의 모델링을 포함한다. 이는 연료의 조성, 연소 공정 자체의 효율, 연소 공정에서의 요소의 상대 비율 등에 대한 중요한 가정을 수반한다. 당해 실시예에 대한 가정은 도 9b에 나타나 있으며, 열소비율(heatrate)가 10,000 BTU/kw-hr인 통상의 아역청탄 석탄 공급 발전 플랜트의 배연 가스 배출물과 양립된다.
- [0386] 제시된 배연 가스 배출물에 대하여, 계산될 수 있는 수산화물 요건이 존재한다. 몇 가지 계산법이 여기서 필요하다. 이온의 비("이온 비"는 흡수/전환 반응에서의 Na/C 비이다)는 형성된 생성물 고체 중의 당해 원소들의 비와 동일하다. 순수한 중탄산염의 경우, 수는 1.0이고, 순수한 탄산염의 경우, 수는 2.0이고, 중탄산염과 탄산염의 혼합물의 경우, 수는 1.0 내지 2.0일 것이다. 당해 실시예에서의 가성 소다 요건에 대한 계산은 도 9c에 나타난다. 도 9c에 나타난 예에 대하여, 이온 비는 1.0이다.
- [0387] 제시된 수산화물 요건에 대하여, 물, 염, 막 표면의 제곱미터(이러한 종류의 전기화학적 전지에 대한 스칼라) 및 전류 밀도(전지 디자인, 화학 및 작동 조건의 함수 자체; 여기서 3kA/m^2 의 숫자가 사용됨)의 양을 기준으로 한, 상응하는 전기분해 전류 요건이 존재한다. 당해 실시예에 대한 전기분해 요건의 이러한 계산은 도 9d에 나타난다.
- [0388] 양성자화 조건하에 전기분해의 주어진 양에 대하여, 생성된 제시된 양의 수소 가스가 존재하며, 이는 그 자체가 회수에 이용가능한 특정 에너지량을 나타내거나, 수소는 추가의 공정에서 화학적으로 사용된다.
- [0389] 가공되는 제시된 양의 배연 가스에 대하여, 이로부터 DC 에너지로의 전환의 특정 효율에서 추출될 수 있는 특정 폐열 에너지 함량이 존재하고, 회수된 전기가 전기분해에서 공정에 의하여 소비된 DC 에너지를 상쇄시키는 데 사용될 수 있다. 당해 실시예에 대한 폐열은 도 9e에 나타내며, 이러한 경우, 선택된 효율은 현장에서 다양한 폐열/DC 발생 기술 범위에 의하여 초과되는 숫자인, 25%이다.
- [0390] 에너지의 투입물 및 배출물의 이러한 개별적인 성분들에 있어서, 도 9f에서와 같이, 이러한 에너지 이동의 순 효과가 요약될 수 있다. 여기서, 에너지는 kw-hrs로 기본 플랜트 전력의 백분율로서 제시되어 있으며, 당해 실시예에 대한 생태학적 효율의 계산이 나타나 있다.
- [0391] 본 발명의 몇몇 양태에서, 염소의 양성자화에 대하여 사용된 HCl 재순환의 목적으로 추가의 H_2/Cl_2 연료 전지가 사용되어 산소 및 염소 가스를 연소시킬 수 있다. 특히, "초-화학량론적" HCl 양은 재순환될 수 있고, 이론적으로 시스템에 첨가되어야 하는 화학물질 HCl을 저장하기 위한 필요를 제거시킨다. 실제로, HCl을 보충하는 특

정량을 주기적으로 시스템에 가하여야 한다. Cl_2 중의 H_2 의 연소는 H_2/O_2 연소보다 더 많은 에너지를 방출한다. 그러나, 전기분해에서의 추가의 양성자의 존재의 효과는 저전압에서 NaOH의 생성을 극적으로 촉매하는 것이고, 저전압에서 높다(kA/m^2V). 그러므로, 어떠한 제시된 장치에 대해서라도, 제시된 양의 H_2/Cl_2 를 HCl로 재순환시키고, 유입 염수를 이러한 HCl 양으로 양성자화시키는 최적화가 수행될 수 있다. 일부 최적 값(통상적으로 $a = 0.05$ 및 $a=1.0M$, 또는 $90^\circ C$ 에서 거의 $pH=1$ 에서 발견됨)에서, 수소/염소 연료 전지 손실(이는 염소에 의하여 제시된 산소 산화보다 약간 중량이 더 나감) 및 수산화물 에너지 이익(보다 우수한 kA/m^2V)이 전체 시스템에 대하여 유사하게 최적이다. 당해 실시예에서, H_2/O_2 연소만이 계산되고; H_2/Cl_2 연소는 염소 산화의 추가 강도로부터 약간의 열역학적 획득을 갖지만, 열적 비효율의 역효과는 약간 음성이지만 최소한으로 고려되는 효과에 기여함을 주목해야 한다.

A. 생태학적 효율의 계산

당해 실시예에 대한 생태학적 효율($\partial CO_2 / \partial E$) 및 $\Delta CO_2 / \Delta E$ 의 계산을 다음과 같이 달성하였다:

(1) 세 플랜트가 존재한다고 가정하였다:

a. 기본 발전 플랜트(도 9b의 배연 가스 모델에 예시됨)

b. CO_2 흡수/전환 플랜트(이는 기본 발전 플랜트로부터의 배연 가스를 가공하는 보충 전력을 필요로 하고, 수소가 최종 생성물이고 연소되지 않은 경우, 수소 연소로부터의 전력 또는 수소에 고유한 계산된 전력의 일부를 반환시킨다)

c. CO_2 흡수/전환 플랜트에 의하여 필요한 전력을 제공하는 제3의 보충 발전 플랜트. 당해 실시예에서는, 당해 발전 플랜트의 특성이 기본 플랜트와 동일한 것으로 가정된다.

(2) 기본 플랜트의 100% 가공에 소모된 에너지 및 CO_2 에 관한 다음의 측면을 이어서 계산하였다:

a. 기본 플랜트로부터의 CO_2 (배연 가스 모델)

b. 기본 플랜트에 의하여 생성된 에너지

c. CO_2 흡수/전환 공정에 의하여 필요한 순 에너지(net energy)

d. 보충 발전 플랜트에 의하여 필요한 순 에너지는 CO_2 흡수/전환 공정에 의하여 필요한 순 에너지와 동일한 것으로 가정된다.

e. 보충 플랜트에 의하여 생성된 CO_2 는 보충 플랜트에 의하여 생성된 에너지에 비례하는 것으로 가정되며, 기본 플랜트의 동일한 $\Delta CO_2 / \Delta E$ 를 갖는다.

(3) 위의 계산에 대한 다음의 결과가 수득되었다:

a. 기본 플랜트 - 1년 기준에 대하여 연속적으로 1Gw를 생성하는 10,000 열소비율 플랜트는 매년 8.76Bkw-hrs를 생성하고, 연당 CO_2 7,446,068톤을 기본으로 생성하여, 평균 1176kw-hr/톤 CO_2 이다.

b. CO_2 흡수/전환 플랜트 - 당해 실시예의 계산($a=0.10$, 2.1V 작동, 생성된 순수한 중탄산염, 압축시 소비된 수소 에너지 15%, 펌핑/압축 비용 및 폐열 회수 이익 제외됨)에 대하여, 3.648Bkw-hr이 기본 플랜트의 100% 흡수/전환에 필요하다.

c. 보충 발전 플랜트 - 당해 실시예의 플랜트는 CO_2 흡수/전환 플랜트에 의하여 필요한 전력 3.648Bkw-hr을 생성하고, 그 자체가 대기에 방출되는 것으로 가정된 CO_2 총 3,101,209톤(위로부터 1176Kw-hr/톤 CO_2 숫자에 의하여)을 생성한다.

d. 따라서, 발생된 총 전력은 12.48Gw-hrs이다. 따라서, 전체 전달 전력은 8.76Gw-hrs이다. 따라서, 발생된 총 CO_2 는 10.55Mton이다. 따라서, 방출된 총 CO_2 는 3.101Mton이다. 총 전력의 29.1%는 CO_2 흡수/전환 공

정에서 소비된다. 총 CO₂의 71.9%가 소비된다.

몇 가지 키포인트가 위의 계산에 의하여 예시된다:

(1) 산술적으로, 다음의 식이 적용되는 것으로 나타난다:

$$\text{소모된 전력}\% = 1 - \text{소모된 CO}_2\%$$

$$\text{소모된 CO}_2\% = 1 - \text{소모된 전력}\%$$

이는 도 9a에 나타낸, 1유닛 작동 라인이라고 하는, 라인을 형성한다.

(2) 당해 실시예의 경우, ($\partial \text{CO}_2 / \partial E$) 및 $\Delta \text{CO}_2 / \Delta E$ 는 대수학적으로 동일하며, 즉 다음과 같다:

$$\Delta \text{CO}_2 / \Delta E = (\partial \text{CO}_2 / \partial E) = 0.291 / 0.719 = 0.41$$

추가 외삽된 경우가 추가로 모델링될 수 있는데, 이러한 경우, 보충적인 발전 플랜트에 의하여 방출된 CO₂는 상응하게 작은 용량의 또 다른 CO₂ 흡수/전환 공정 유닛 #2에 의하여 자체 처리되고, 흡수/전환 유닛 #2는 상응하게 보충 발전 플랜트 #2 등에 의하여 전력 공급되며, 이는 첫 번째의 다섯 개의 일련의 반복에 대하여 표 2에 기재된 것과 같은 결과를 발생시킨다.

표 2

	생성물	생성물	양	Inc 전력
발전 플랜트	CO ₂ (Mton)	전력(kw-hr)	흡수됨	요구됨
기준	7,446,068	8,760,000,000	7,446,068	3,648,448,267
반복 2			3101209	1519540497
반복 3			1291621	632872705
반복 4			537947	263584854
	보충			생태학적 효율
발전 플랜트	CO ₂	% 총 E	% 총 CO ₂	($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)
기준	3101209	29%	71%	2.40
반복 2	1291621	37%	89%	2.40
반복 3	537947	40%	96%	2.40
반복 4	224049	41%	98%	2.40

표 2에 관한 몇 가지 점이 모델에 중요하다:

(1) 공정의 효율은, 기본 경우에서든 또는 연속적인 반복 경우 중의 어느 것에서든, 시스템에 대한 동일한 ($\partial \text{CO}_2 / \partial E$) 값을 지속적으로 생성하고; 이러한 용어는 이러한 모델의 구축에 근사한 시스템에 대하여 일정한 것으로 고려되며, 이러한 목적으로 공정의 생태학적 효율이라고 한다.

(2) ($\partial \text{CO}_2 / \partial E$) 값이 모든 용액에서 일정하여, 용액이 반복 수가 무한한 것으로 가정되는 경우, 유도될 수 있다는 것이 명백한데; 즉, 플랜트가 플랜트에 의하여 생성된 CO₂의 100%를 소비하도록 작동되는 경우, 다음의 식을 사용하는 간단한 수단에 의하여 의도된다:

$$1 / (\partial \text{CO}_2 / \partial E) = \text{생성된 CO}_2 \text{의 } 100\% \text{를 흡수/포획하는 데 필요한 플랜트 전력의 } \%$$

당해 실시예의 경우, 이는 41.6%로 계산된다.

(3) 대안적으로, 흡수/전환에서 소모된 순 전력이 0인 경우(폐열 회수는 무시), 제시된 공정 조건에 대하여, 흡수되고 전환된 CO₂ 또한 0이 된다는 것이 명백하다. 그러므로, 이러한 유형의 플랜트에 대한 모든 작동 라인 이론적으로 (0% 전력, 0% CO₂)에서 교차한다.

(4) 선형 시스템에서 어떠한 두 점에 있어서라도, 다음의 수단에 의하여 CO₂ 흡수/전환 공정의 작동 특징을 정

의하는, 작동 라인에 대한 직선 용액이 구성될 수 있다:

[0425] a. 각각의 작동 조건에 대하여, 기본 경우 용액이 달성되고, 수득한 1점 유닛 경우 용액(% 전력, % CO₂)을 % CO₂(y축) 대 소비된% 순 전력(x축)의 그래프상에 플롯팅한다;

[0426] b. 이러한 경우, ($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)가 계산되며, y=100%인 경우가 x-좌표에 대하여 해결되고;

[0427] c. 모든 라인이 시작점(origin)을 통하여 이동한다고 가정된다. 실제 시스템에서는, 0 흡수율에서도 일부 전력 소비가 존재할 것이어서(조절, 환경 등), 이는 이상적인 경우이다. 실제로, 이들 라인은 약간 굴곡지어져 시작점에서 종결될 것이다.

[0428] (5) 이러한 방법으로, 이러한 유형의 CO₂ 흡수/전환 공정에 대한 작동 라인의 계통이 생성될 수 있다.

[0429] (6) 동일한 유형의 플롯에서, 경쟁적인 기술이 또한 플롯팅될 수 있는데, 예를 들면, 그래프로 비교한다:

[0430] a. 경쟁적인 MEA(메틸-에틸-아민) 흡수 기술은 흡수가 도입되기 전 방출된 CO₂의 58% 흡수를 달성하는 플랜트 전력의 30%를 소비한다.

[0431] b. 추가로, 플랜트 전력의 15% 추정치가 극단적인 압력 및 냉각 순환을 통하여 이러한 CO₂를 액화시키는 데 소비된다(45% 전력/58% CO₂).

[0432] c. 이는 이어서 1.24의 ($\partial \text{CO}_2 / \partial E$) 값을 나타낼 것이지만; 격리 부위에 CO₂를 수송/주입/유지시키는 데 필요한 추가의 설명되지 않은 에너지가 존재한다.

[0433] d. 그래프로, 이러한 경쟁적 기술은 본 발명의 하나의 양태인 공정을 작동시키는 실시예의 CO₂ 흡수/전환 플랜트보다 덜 효율적인 것으로 나타났는데; 즉, 당해 모델은 경쟁적인 기술이 발전 플랜트의 70%+가 이의 CO₂ 생성의 100%를 제거하는 데 필요할 것이라는 것을 나타낸다. 도 9a에 그래프로 나타낸 경쟁적인 기술(차트상에서 범례라고 함)에 관한 이러한 점들을 주목한다:

[0434] i. 2005 EIA 추정치에 따라, MEA 기술에 의한 CO₂의 흡수는 플랜트 전력의 30%가 생성된 배연 가스 CO₂의 58%를 흡수하도록 요구한다. (흡수-가공 단속에 대한 도 9a의 차트상 위치(30%, 58%)를 주목한다)

[0435] ii. 동일한 추정치에 의하여, CO₂의 압축/액화는 플랜트 전력의 또 다른 15%를 소비하여, 이러한 플랜트의 작동점을 (45%, 58%)로 이동시킨다.

[0436] iii. 파이프라인 또는 기타 운송 장치에 의하여 액체 CO₂를 수송하는 데 필요한 에너지의 확실한 추정치, 또는 CO₂를 다양한 특성을 갖는 탄소 저장소로 펌핑 또는 주입시키는 데 필요한 에너지의 양 또는 영속성을 위하여 저장소에 CO₂를 유지시키는 데 필요한 에너지의 양의 문제에 관한 확실한 추정치는 없다. 그러나, 추가의 에너지가 추정 가능하지 않더라도, 0이 아니라는 것을 가정하는 것은 근거있게 보인다. 그러므로, 이러한 장치의 생태학적 효율은 논리적으로는 특정 CO₂ 감소 이점을 확보하는 소모된 전력상 (45%/58%) 교환보다 나쁘다. 이를 100% 완화 경우에 외삽하면, MEA/액화/격리 기술은 플랜트 전력의 70% 초과를 소비할 것이다. 통상적인 경쟁 흡수 기술은 100% 흡수율에 근접할 수 없으며; 즉, 58% CO₂ 흡수율의 수치는 유출 배연 가스의 100%를 가공한 플랜트에 대한 것을 주목해야 한다.

[0437] B. 생태학적 효율의 한계 계산[($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)_{최대}]

[0438] 실제로, CO₂를 흡수함으로써 생성된 모든 NaOH를 NaHCO₃으로 효과적으로 전환시키는 제시된 시스템에 대하여, 제 1 에너지 성분은 kw-hr/mole NaOH이다. NaOH 1mol당 전력은 전압과 전류 둘 다에 비례하지만, 전류는 화학의 화학량론에 의하여 고정된다. 따라서, CO₂ 1mol당 소모된 전력은 수산화물을 효율적으로 생성하는 최저 전압 조건을 달성하여 주로 최적화된다.

[0439] 본 발명의 양태에 따르는 전기분해 시스템이 작동하는 최저 전압(농도, 기하학적 치수, 유량 등이 변화하는 형태를 하고 있는)은 시스템의 전류-밀도(kA/m²) 대 V 특징을 관찰하고, 충분한 0이 아닌 전류 밀도가 수득되어

생성물을 제조하는 최저 전압을 측정함으로써 결정할 수 있다. 물리적 치수, 전기장 발생 장치, 전지 기하학, 물질의 조성 및 이러한 특징적인 계량치($\text{kA}^2/\text{m}^2\text{V}$)를 최적화시키는 공정 조건을 변경시키는 것은 이러한 시스템을 최적화시키는 주요 수단이며, 통상적인 실험 계획법 기술이 제시된 물리적 플랜트에 대한 산업적 공정을 최적화시키는 데 유용하다.

[0440] 실질적인 제한 외에도, 모든 시스템에 제시된 H/Na 비(양성자화 비)를 적용하는 한 가지 근본적인 한계가 존재하는데, 즉 다음과 같다:

[0441] (1) 전기분해에서 시스템에 투입되는 것보다 수소-에너지 회수를 통해 더 많은 에너지를 생성하는 어떠한 장치도 작동시킬 수 없다. 열역학적 원칙에 친숙한 사람이라면 이것이 "열역학 제2 법칙 위반"임을 주목한다.

[0442] (2) 이러한 사실의 결과, 애노드액 소비에 사용된 H/Na 비 선택이 주어져, 근본적인 열역학적 한계가 제한될 수 있다:

a. 이러한 예를 들면, H/Na는 0.10으로 가정되었다.

b. 수소 에너지 반송 효율은 100%로 설정하였다.

c. 시스템에 의하여 소비된 순 에너지가 0인("Vmintheo") 작동이 발생할 수 있는 최저 전압(즉, 전기분해 비용이 가정된 100% 수소 반환 효율과 동일한 점)을 계산하였다.

d. 이러한 예에서, 최저 전압은 1.5526V이다. 이 수는 Na/C 비, H/C 비 및 수소-에너지 반송 효율의 강한 작용이다. 이러한 최적 경우, Na/C는 1.0이고, H/C는 1.0이다.

e. 이의 생태학적 효율을 통한 이러한 계산 후, 단일 유닛 용액은 93% CO_2 흡수/전환에 대한 약 7% 전력이다.

f. 이러한 이론적 최소보다 보다 효율적인 작동점에서의 가공은 다음에 의하여 가능하다:

i. 폐열 회수를 갖는 전력 소비를 보충하고,

ii. 흡수/전환 공정에 부분적으로 또는 전체적으로 CO_2 방출을 유발하지 않도록 생성되는 전력(수력, 태양열, 풍력, 원자력 등)을 공급한다.

유사하게, 위와 같은 이상적인 수소-반환 효율 등을 가정하여, 작동이 "생태학적"("Vmaxeco")일 수 있는 최대 전압(즉, CO_2 흡수/전환 공정이 생성된 것보다 CO_2 를 더 제거하는 전압)을 계산하였다:

a. H/Na, Na/C 및 수소 반환 에너지 효율을 위와 같이 각각 1.0, 1.0 및 100%로 설정하였다.

b. CO_2 제거가 50%인 전압을 계산하였다.

c. 당해 예에서, Vmaxeco는 4.457V이다. 이러한 전압 및 조건에서, 당해 공정을 생태학적으로 유리한 작동과 생태학적으로 해로운 작동 사이의 경계인, 라인 $\partial \text{CO}_2 = \partial E$ 에서 작동시킨다.

그러므로, 생태학적으로 유리한 작동은 전기분해 시스템이 Vmintheo(1.5526V)와 Vmaxeco(4.457V) 사이에서 작동되는 경우, 발생한다. 두 점 사이의 작동은 다수의 통상적인 전기분해 시스템을 사용하여 복제할 수 있다. 2.1V 이하에서의 실험실 결과는 이러한 방식으로 디자인된 전기화학적 전지의 기하학, 농도, 온도, 압력, 유량 등의 조작으로 즉시 재생될 수 있다.

C. 생태학적 효율에 대한 비-온실-발생 전력의 효과

보충 전력(공정에 전력을 공급)이 비-온실-기체(GHG) 방출 전력(예를 들면, 풍력, 수력, 태양열, 원자력 등)에 의하여 생성되는 경우, 보충적 CO_2 방출은 0이고, 본 발명의 생태학적 효율은 크게 개선된다. 이러한 예로, 표 2의 CO_2 3101209톤이라는 말은 모든 후속적인 반복 등과 함께 제거되어, 이러한 단순화된 결과를 남기고; 모든 CO_2 는 흡수/전환되고(7,446,069ton), 필요한 총 전력은 간단히, GHG 발전 공정에서의 CO_2 방출의 100%를 확보하는 전체 전력의 41%와 비교하여, 비-GHG-발전 공정에서의 CO_2 방출의 100%를 확보하는 총 전력의 29%만을 달성하는 데 필요한, 기본 8,760,000,000 + 3,648,448,267kw-hrs이다. 이는 본 발명의 양태가 상기 공정이 비-GHG

방출에 의하여 전력공급되는 경우, 현저한 "수단(leverage)" 인자를 제공함을 의미한다. 1%:1% 기본에 대한 GHG 발생 전력을 배치하는 데 비-GHG 전력을 사용하기보다는, 비-GHG-전력이 그 대신 본 발명의 몇 가지 양태인 공정에 전력 공급하는 데 사용되는 경우, 본원에 기재된 GHG-발생 전력 예를 초과하여도, 비-GHG0발생 전력의 1%가 이어서 1배로 GHG 발생을 위치시킨다. 제시된 국가, 상태 또는 실체, 비-GHG-발생 전력의 특정 비율이, 이러한 확대된 방식으로 사용되는 경우, 어떠한 CO₂ 감소 목표라도 보다 효율적으로 도달할 수 있는 경우를 용이하게 계획할 수 있으며; 즉, 기타 "오염된 전력"의 방출을 정화시키는 매우 영향받는 방식으로 "청정한" 전력을 사용할 수 있을 것이다.

몇몇 양태에서, 비GHG 생성 전력 발생이 때로는 돌발적인 형태(예: 태양, 풍력 발전 단지)로 사용 가능하다는 점에서, 피크를 벗어난 기간 동안 다량의 흡수제를 제조하는 전력을 이용하는 능력이 매우 유리하다.

실시예 6

다양한 모델링된 발전 플랜트의 생태학적 효율

도 10은 본 발명의 양태를 포함시키는 다양한 모델링된 발전 플랜트의 생태학적 효율을 나타내며, 이는 생태학적 효율($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)을 측정하는 데 있어서 주요 인자인 다양한 상태를 나타낸다.

이러한 계산으로부터 다음이 일반적으로 결론지어질 수 있다:

(1) 탄산나트륨을 형성하고 표준 클로르-알칼리 조건을 사용하여, 당해 공정은 생태학적 효율을 1 초과로 가질 수 있고, 이러한 작동이 생태학적으로 실행 가능한 반면, 이는 흡수하는 것보다 CO₂를 더 많이 생성한다.

(2) 중탄산나트륨의 생성에 유리한 생성물 평형을 변경시키는 것은 공정의 생태학적 효율을 개선시키는 것이다. 사실상 순수한 중탄산나트륨을 생성하도록 조건을 변경하는 경우, 이러한 이점은 완전히 최적화된다.

(3) 저전압 전기분해 실시를 채택하면 공정을 1.0 미만의 생태학적 효율을 특징으로 하는 작동 영역으로 확고하게 이동시킨다(즉, 생태학적으로 유리한 CO₂ 흡수 및 전환 공정). 최적값(kA/m²)에 대한 전기분해 시스템의 각각의 물리적 경쟁과 최대 수소 에너지 생산을 최적화시키면, 생태학적 효율의 추가의 개선이 유도된다.

(4) 본 발명의 양태의 흡수/전환 공정을 폐열을 직류 전기로 전환시키는 목적에 맞게 이용가능하거나 생성된 임의의 수의 기계와 연결시키면, DC 전기분해 및 AC 펌핑 등에 대한 초기 에너지 투자가 보충될 수 있거나 폐열 회수로부터 완전히 공급될 수 있다.

본 발명에 비온실 가스 방출 전력 발생기로부터의 전력을 공급하면 공정이 100% CO₂ 흡수에 직접 근접하도록 할 수 있음을 주목하여야 한다(실시예 5에서의 논의를 참조).

실시예 7

최적화 LVE 클로르-알칼리 전지에 대한 V/I 특징적 작동 라인이 제공된, Vopt1ve(전지 용량 또는 면적에 대한 최적 저전압 작동 전압) 및 Iopt1ve(작동 전압에서의 전류)의 측정

저전압 작동이 흡수성 유체로서 사용되는 수산화나트륨을 제조하는 데 필요한 전력을 저하시킨다는 것이 본원에서 나타났다. 표 3은 도 5에서의 1.0/90°C 애노드액의 경우의 VI 작동 라인으로부터 제조된 계산을 나타낸다(위의 실시예 4에서 논의됨).

몇 가지 점이 표 3의 내용과 관련하여 주목되어야 한다:

(1) 제3 컬럼, 전류 효율(단위 없음)은 생성물인 화학 물질을 생성하는 데 사용되는 발생된 전류의 비율을 나타내고; I^2R 손실과 같은 손실 및 전기분해 유체의 폐 가열은 비효율의 주요 원인이다. 전류 효율은 전압 감소에 따라 감소한다.

(2) 전지 면적은 3.975V 경우(여기서, 전류 밀도 및 이에 따라 공정의 면적 요건은 3.0kA/m² 특징으로 실행하는 표준 5V 전기분해과 동일하다)에 대하여 표준화된다. A2/A1(단위 없음)이 계산된다.

마지막 용어인, 무단위 면적당 절감된 전력의 %를 도 11에 플롯팅한다. 이러한 함수에 대하여, 최대 경사(전압

변화당 전력 사용 변화)가 최적을 나타내는 점; 즉 낮은 전압(예: 2.1-2.5V)에서 경사(Δ 전력/ Δ m²)는 상대적으로 낮고, 높은 전압(예: 2.5 내지 약 3)에서 경사(Δ 전력/ Δ m²)는 보다 큰 값으로 증가하고, 전압이 계속 증가함에 따라 보다 낮은 경사로 감소된다. 이는, 각각의 측면에서의 낮은 경사 영역에 의하여 제한된 높은 경사 영역이 존재하며; 즉, V_{optlve} 점의 어느 한 측면에서, 전압 Δ 당 전력 사용 변화가 덜 유효함을 나타낸다.

[0475]

실제 거동에 근접하게 근사하는 함수가 먼저 달성되었다(최소 자승법에 의하여 생성된 다항식 경향-선의 화학식을 주목한다). 당해 실시예에서, $y = -10.164x^3 + 88.256x^2 - 235.06x + 198.37$ 이 근접 근사이다. 이어서, 함수의 제1 유도체를 통상적인 다항식 처리로 계산하였다: $dy/dx = (3)(-10.164)x^2 + (2)(88.256)x - 235.06 =$ 최대. x (볼트) 값은 반복되어 제1 유도체의 최대값을 찾아낼 수 있고, 이는 다양한 기술에 의하여 달성되어 용액으로서 2.894V를 발생시킬 수 있다.

[0476]

2.894V 미만의 전압이 사용될 수 있고, 추가의 전력 절감이 발생됨을 주목한다. 몇 가지 바람직한 양태는 이러한 "자연 최적점" 미만에서 저전력 공정을 최적화시킨다. 이러한 경우, 막에 사용된 추가의 면적은 "하위최적화" 전기분해 시스템을 발생시키지만, 전체 탈탄산 공정에 대한 저전력 작동이 제시된 전기분해 하위시스템에 대한 자연적 최적값 미만에서 작동시켜 추가로 이익을 얻을 수 있다. 그러나, 이렇게 하는 경우, 전압/전력 이 점은 그 후, 감소되는 한편, 면적 인자는 계속해서 비례적으로 작동을 면적당 덜 효율적으로 만든다.

[0477]

이러한 V_{optlve}에 상응하는 전류 및 전류 밀도는 V 및 I 에 대한 유사한 최소 자승 관계를 형성하거나 I_{optlve}를 결정하는 작동 곡선을 그래픽으로 사용하여 측정할 수 있다. 당해 실시예에서, 계산된 값은 10.419A(또는 이러한 경우와 같이 0.01m² 전지 면적에 대해서), 1.042kA/m²이다.

표 3

I, 전류 t (A)	볼트, V 작동 조건: 애노 드액 pH 1.0, 90 ℃	전류 효율	$\Delta(kA/m^2)/\Delta$ V	Δ 전력/ $\Delta(kA/$ $m^2)$	전력= $V \cdot I \cdot \text{Eff}$
30	3.975	97%	1.82	0.55	115.67
25	3.7	96%	1.87	0.53	88.83
20	3.433	94%	1.87	0.54	64.62
15	3.165	91%	1.80	0.56	43.34
10	2.887	88%	1.79	0.56	25.30
7.5	2.747	83%	1.74	0.58	17.15
5	2.603	78%	1.69	0.59	10.19
4	2.544	73%	1.49	0.67	7.41
3	2.477	67%	1.43	0.70	4.98
2	2.407	60%	1.19	0.84	2.90
1.5	2.365	54%	0.89	1.12	1.92
1	2.309	49%	0.64	1.57	1.13
0.7	2.262	44%	0.61	1.65	0.70
0.5	2.229	40%	0.62	1.60	0.44
0.4	2.213	36%	0.32	3.10	0.31
0.3	2.182	32%	0.56	1.80	0.21
0.2	2.164	29%	0.23	4.40	0.12
0.1	2.12	26%	0.00	212.00	0.05

I, 전류 t (A)	전지 면적 A2/A1	STD 전력/ kgmole %	감소된 V에 의하여 절약된 전력%	Δ 절약된 전력/ m^2
30	1.000	77%	23%	
25	1.302	71%	29%	22.22
20	1.790	65%	35%	19.77
15	2.669	58%	42%	15.82
10	4.572	51%	49%	10.80
7.5	6.744	46%	54%	8.05
5	11.357	41%	59%	5.22
4	15.619	37%	63%	4.03
3	23.248	33%	67%	2.87
2	39.873	29%	71%	1.78
1.5	60.121	26%	74%	1.24
1	102.631	23%	77%	0.75
0.7	166.292	20%	80%	0.48
0.5	262.506	18%	82%	0.31
0.4	367.228	16%	84%	0.23
0.3	551.770	14%	86%	0.16
0.2	927.267	12%	88%	0.09
0.1	2103.359	11%	89%	0.04

[0478]

[0479]

실시예 8

[0480]

탄산칼슘을 이용한 CO₂ 감소

[0481]

다음 양태는 위에서 기재한 일반적인 개념이 특정한 적용을 유리하게 하고/하거나, 특정한 말단 생성물의 생성을 유리하게 하고/하거나, 공정에 의하여 생성된 CO₂의 양을 감소시키고/시키거나, 플랜트의 에너지 효율을 증가시키는 것으로 밝혀질 수 있는 한 가지 추가의 예이다. 명세서에 제공된 교시를 기본으로 하여, 당업자는 본 발명의 투입량, 유출량 및 에너지 효율을 조절하는 기타 다수 방식이 존재함을 이해한다.

[0482]

당해 실시예에 기재된 양태는 알칼리 부착물 중의 대량의 염소의 중화를 필요로 하지 않고 CO₂ 방출량을 50% 감소시키는 것이 유리한 용도를 가질 수 있다. 이러한 양태는 엄밀하게는 연소후 공정이 아닌 공정으로 플랜트 버너의 작동을 변경시켜 이루어질 수 있다.

[0483]

위에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 특정 예시적 양태에서, 염산을 저전력 클로르-알칼리 전기분해 전지의 염화나트륨 염수 공급물에 가하여 다음, 다음 반응을 발생시킨다:

- [0484] $H_2O + NaCl + aHCl + \text{에너지} \rightarrow NaOH + (1/2+a/2)H_2 + (1/2+a/2) Cl_2$.
- [0485] 기타 양태에서, 염산은 다음 반응을 참작하여 가하지 않을 수 있다:
- [0486] $2NaCl + 2H_2O + \text{에너지} \rightarrow 2 NaOH + H_2 + Cl_2$.
- [0487] 당해 양태에서, 수소 및 수산화나트륨이 생성된다. 위에서 설명한 바와 같이, 수산화나트륨은 펄 스트림으로부터 이산화탄소를 흡수하여 탄산나트륨 및 중탄산나트륨을 생성하는 데 사용될 수 있다. 탄산나트륨 및 중탄산나트륨은 다수의 적용에 유리하게 사용될 수 있다. 예를 들면, 중탄산나트륨과 탄산나트륨의 슬러리 혼합물은 세제 제조의 다양한 형태, 플럭스 등으로서의 유리 제조 뿐만 아니라 이전에 언급한 수처리 용도에 사용하기 위한 탱크-카로 슬러리화시킬 수 있다.
- [0488] 이러한 기술을 이용한 발전 플랜트 적용을 혼입시킨 특정 양태에서, 수소를 반환시키고, 발전 플랜트의 버너로 비가압시키고 연소시킬 수 있다. 수소의 "고열 값"(higher-heat value)(HHV)이 유리될 수 있으며, 상대적으로 높은 효율에서 증기로 바뀔 수 있다. 특정 적용에서, 88%의 효율이 달성될 수 있다. 수소의 대규모 연소는 일반적으로 발전 플랜트의 작동 파라미터에 대한 현저한 효과를 가질 수 있다. 예를 들면, 특정 양태에서, 발전 플랜트는 석탄 전력공급 공정으로부터(수소:산소 비 0.0) 수소:탄소 비가 1.0인 "하이브리드 탄화수소" 플랜트로 전환시킬 수 있다. 이러한 발전 플랜트는 수소 연소의 결과로서 배연 가스 중의 보다 많은 물을 생성한다. 또한, 탄소 단독보다 고온에서 연소하는 수소/탄소 혼합물의 연소로 인하여, 버너의 온도가 증가한다.
- [0489] 하이브리드 탄화수소 플랜트(H:C 비 1.0)는 석탄-발전 플랜트(H:C 비 0.0)와 천연 가스 전력공급된 플랜트(H:C 비 3.73) 사이의 어느 비에서 CO_2 1톤당 전력을 생성할 것이다. 통상적인 석탄 전력공급된 플랜트는 1051kwh/ton CO_2 의 평균 비에서 전력을 생성하는 한편, 통상적인 천연 가스 전력공급된 플랜트는 1667kwh/ton CO_2 의 평균 비에서 전력을 생산한다. CO_2 방출물 1톤당 생산된 전력 증가가 H:C 비에 선형 관계임을 가정하면, 하이브리드 탄화수소 플랜트 전력 생산은 1205kwh/ CO_2 의 비까지 154kwh/ton CO_2 증가할 것이다. 실제 하이브리드 탄화수소 플랜트가 보다 클 수 있는데, 이는 CO_2 1톤당 생산된 전력 증가가 직접 선형이 아닐 수 있기 때문이다. 수소의 연소로, 하이브리드 탄화수소 플랜트는 수소의 HHV로부터 이점을 가질 뿐만 아니라(903kwh/ CO_2), 보다 높은 버너 온도로 인하여 증가된 효율을 갖는다(계획된 154kwh/ CO_2)
- [0490] 생성된 수소를 이용하는 외에, 염소 또한 특정 양태에서 유리하게 사용할 수 있다. 구체적으로, 염소는 자연적 압력하에, 물을 통하여 이동될 수 있고, 여기서 이는 다음 식에 따라 완전히 분해되어 염산과 차아염소산을 형성한다:
- [0491] $Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$
- [0492] 양성자를 가하여(일광이 제공되거나 자외선 광에 의하여 자극됨), 다음 식에 따라 불안정한 차아염소산($HOCl$)은 붕괴되어, 산소를 발생시킨다:
- [0493] $HOCl + HCl + h\nu_{363nm} \rightarrow 2HCl + 1/2O_2$
- [0494] 특정 양태에서, 산소는 발전 플랜트 버너의 유입구로 반환될 수 있다(자연적 압력에서 비가압됨). 산소의 존재는 발전 플랜트 버너에서의 연소 강도를 추가로 증가시키고, 작동 온도를(뿐만 아니라 효율도) 상승시킨다. 특정 양태에서, 추정된 효율 증가는 kwh/ton CO_2 로 5 내지 10%이다. 이러한 규모의 증가는 통상적인 발전 플랜트에 대해서 60 내지 120kwh/ton CO_2 의 증가를 수득할 것이고, 33%의 기준선으로부터 34.5%를 거쳐 35.5%까지의 전체 발전 플랜트 효율을 개선시킬 수 있을 것이다.
- [0495] 특정 양태에서, 염산의 폐기는 다음의 식에 따라, 산을 탄산칼슘(즉시 이용가능하고, 석회암 등의 원료에서 발견됨)과 배합하여 달성될 수 있다:
- [0496] $2HCl + CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 + CO_2(g)$
- [0497] 스트림으로부터 CO_2 를 제거하는 것이 목표임을 고려하면, 염산과 탄산칼슘의 배합은 CO_2 가 생성되므로 반직관적으로 보일 수 있다. 그러나, 사용된 화학 반응의 보다 근접한 검사로 수산화나트륨($NaOH$)에 의하여 원래 흡수된 CO_2 의 50%만이 염산을 탄산칼슘과 배합하는 경우 방출됨을 나타낸다. 구체적으로, 각각의 Na-이온은 하나의

CO₂ 분자(중탄산염으로)를 흡수하고, 각각의 Na-이온은 하나의 Cl-이온을 생성한다. 또한, 각각의 CaCO₃ 분자의 각각의 파괴가 두 개의 Cl-이온(CaCl₂를 형성)을 흡수한다. 그러므로, 방출된 CO₂의 양은 흡수된 CO₂의 양의 1/2이다. 발생된 CO₂는 어느 정도의 자연적 압력을 함유하며, 이는 터빈을 통하여 작동시켜 이로부터 어느 정도의 전력을 회수할 수 있다.

[0498] 특정 양태에서, 위에서 기재한 공정에서 소비된 에너지는 특히, 기타 CO₂ 제거 공정과 비교할 때 상대적으로 낮다. 예를 들면, 필요한 전체 전력은 다음과 같이 정의될 수 있다:

[0499] $\text{전력} = (-\text{전기분해} + \text{HHV}-\text{H}_2) + [\text{H:C 비 효율} + \text{O}_2 \text{ 효율} + \text{CO}_2 \text{ 효율}]$

[0500] 다음 값을 사용하여 CO₂ 제거의 전력 요건을 추정할 수 있다:

[0501] $(-\text{전기분해} + \text{HHV}-\text{H}_2) = -347\text{kwh/ton CO}_2$ (사우스웨스트 리서치 인스티튜트에 의해 곧 공개될 연구에 따르면, 이 값은 모든 폐열 효과 및 양성자 효과를 배제시킨다).

[0502] $\text{H:C 비 효율} = +154\text{kwh/ton CO}_2$ (석탄과 천연 가스 사이의 선형 관계를 가정, 이는 보수적인 추정치일 것이다)

[0503] $\text{O}_2 \text{ 효율} = +60\text{kwh/ton CO}_2$ (보수적인 낮은 값)

[0504] $\text{CO}_2 \text{ 효율} = +0$ (터빈을 통한 CO₂ 사용에 의하여 전력이 회수되지 않는다고 추정)

[0505] 특정 양태에서, CO₂ 제거에 필요한 총 전력은 따라서 133kwh/ton CO₂이다. 1260kwh/ton CO₂를 발생시키는 플랜트에서 사용되는 경우, 플랜트에 의하여 발생된 전력의 10.5%는 CO₂ 방출을 50% 감소시키는 데 사용될 수 있다. 이러한 시스템은 바람직하게는 아민을 사용하는 기존의 CO₂ 제거 시스템과 비교하여, 플랜트에 의하여 발생된 전력의 47%를 사용하여 CO₂ 방출을 90% 감소할 수 있다.

[0506] 실시예 9

[0507] 다양한 모델링된 발전 플랜트의 생태학적 효율

[0508] 전기분해 반응에 대한 작동 온도의 효과를 검사하는 데 있어서, 공정의 (전체) 열역학적 페널티(thermodynamic penalty)는 다음과 같음을 기억하는 것이 중요하다:

[0509] $E_{\text{페널티}} = -E_{\text{전기분해}} + E_{\text{수소}}$

[0510] 표준 온도(25°C) 및 압력(1atm)에서, 25°C에서 $(-1230.6-903.6) = -327\text{kwh/ton CO}_2$ 의 에너지 페널티 면에서, 깁스(Gibbs) 에너지는 전기분해를 달성하는 최소 에너지가 -1230.6kwh/ton CO₂일 필요가 있고, 수소로부터 회수가 가능한 이론적 최대 에너지가 903.6kwh/ton CO₂임이 밝혀졌다.

[0511] 승온에서, 전기분해를 달성하는 데 필요한 에너지는 내려가는데, 이는 깁스 자유 에너지(이는 전기분해가 발생하는 전압을 통제한다) 계산이 변화하기 때문이며; 그러나, 중요하게는, 수소로부터 회수가 가능한 에너지는 일정하게 잔존한다. 그러므로, 보다 고온에서의 작동이 달성되어야 하고, 전체 작동의 에너지-페널티가 감소된다. 또한, 일부 고온에서, 전기분해에 필요한 에너지는 수소 에너지 회수와 동등하고, 당해 공정은 외관 제로-에너지 페널티를 갖는다.

[0512] 당해 방법에 의하여 생성된 수소가 메탄 개질에 의하여 생성된 수소를 치환하는 경우, 메탄이 오늘날의 기술에서 소비될 때 887kwh/ton CO₂를 회수함을 계산할 수 있다. 에너지-회수에 대한 숫자로서(903.6kwh/ton CO₂의 이론적 값과 반대) 이를 설정하고, 온도를 전기분해 반응에 대하여 약 301°C로 확장시켜, 자체가 ~887kwh/ton CO₂를 소비하는 전기분해 반응에 이르게; 즉, 이는 1차 "0 에너지 페널티" 용액이다.

[0513] 근접한 관찰로 이러한 작동점에서, 열-에너지(이러한 예에 대하여, 300C+ 열의 원료)가 저전기 에너지로 전환됨이 밝혀진다. 이는 하나의 에너지원(열)에서 또 다른 에너지원 또는 연료(수소)로의 전환이며; 이와 같이, 이산화탄소 격리 공정은 기타 "폐열"을 연료 또는 전기 에너지로 전환시키는 이의 범위에 걸쳐 작동한다.

- [0514] 승온에서 전기분해 공정을 작동시키는 것은 공지된 공정이 아니며; 물의 전기분해(수소 및 산소 생성)는 수 십 년 동안 보다 높은 작동 온도를 통하여 작동되고 있고, 이렇게 함으로써 극적인 에너지-페널티 감소를 달성하였다. 본원에 기재된 이산화탄소 격리 공정은 승온을 이용하여(발전 플랜트에서의 폐열원) 동일한 것을 달성할 수 있다. 유사하게는, 증기상 전기분해가 염화물-알칼리 전기분해에 사용되어 보다 낮은 에너지 페널티로 사용될 수 있다.
- [0515] 승온 작동은 염화물-알칼리 전지에 사용되는 물질이 다량의 열에너지가 들어오는 경우 발생하는 고온(및 생성된 고압)을 견딜 수 있어야 할 필요가 있다. 표준 염화물-알칼리 전지에 사용된 다수 물질들은 선택된 디자인 및 작동점에 적합한 물질을 업그레이드시키고 대체시킬 필요가 있다.
- [0516] * * * * *
- [0517] 본원에 기재되고 청구된 모든 방법들 및 장치들은 본원의 견지에서 과도하게 실험하지 않고도 제조되고 실험될 수 있다. 본 발명의 방법들 및 장치들이 바람직한 양태 면에서 기재된 한편, 당업자에게는 본 발명의 개념, 의도 및 영역을 벗어나지 않고 본원에 기재된 방법의 단계 및 단계 순서에서, 방법들 및 장치들에 변화가 적용될 수 있음이 명백할 것이다. 보다 구체적으로, 화학적으로 연관된 특정 조성물이 본원에 기재된 조성물을 치환시킬 수 있는 한편, 동일하거나 유사한 결과가 달성될 수 있음이 명백하다. 당업자에게 명백한 이러한 모든 유사한 치환 및 개질은 첨부한 청구의 범위에 의하여 한정된 바와 같이 본 발명의 취지, 영역 및 개념 내에 있는 것으로 간주된다.
- [0518] 참조문헌
- [0519] 다음의 문헌은, 당해 문헌들이 본원에 기술된 것에 보충한 예시적인 공정 또는 기타 세부사항을 제공하는 범위에서 구체적으로 본원에서 참조로 인용된다.

- “Annual Energy Outlook 2005 (AEO2005),” prepared by the Energy Information Administration, available through National Energy Information Center, EI-30, Washington, DC.
- “Carbonate Chemistry for Sequestering Fossil Carbon,” by Klaus S. Lackner, in Annual Review of Energy Environment, 2002, by Annual reviews.
- “Effects of the Operating Pressure On The Performance of Electrolytic Cell at Elevated Temperatures,” by Y. Ogata, M. Yasuda, and F. Hine, Nagoya Institute of Technology, Japan. In Proceedings of the Symposium on Electrochemical Engineering in the Chlor-Alkali and Chlorate Industries, The Electrochemical Society, 1988.
- “Electrochemical Hydrogen Technologies – Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen,” edited by Hartmut Wendt, Institute für Chemische Technologie, Stuttgart, Elsevier Press 1990.
- “Electrochemical Process Engineering – A Guide to the Design of Electrolytic Plant,” by F. Goodridge and K. Scott, University of Newcastle upon Tyne, 1995.
- “Exergy Study of the Kalina Cycle,” by Goran Wall, Chia-Chin Chuang, and Masaru Ishida, presented at 1989 American Society of Mechanical Engineers (ASME), Winter Annual Meeting, San Francisco, California, December 1989, published in “Analysis and Design of Energy Systems: Analysis of Industrial Processes AES Vol. 10-3, pp 73-77 ASME.
- “Industrial Electrochemistry,” 2nd Edition, edited by Derek Pletcher and Frank Walsh, 1990.
- “Modern Chlor-Alkali Technology,” edited by M.O. Coultier, Society for the Chemical Industry, London, 1980.
- “Modern Chlor-Alkali Technology,” Volumes 1-7, The Royal Society of Chemistry Information Services, 1998.
- “Some Guidelines for Analysis, Design, and Operational Principles of Bubble Column Reactors,” and other selected information contained in “Bubble Column Reactors,” by Wolf-Dieter Deckwer, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig, Germany, translated by Robert Field, 1991 ISBN 0-471-91811-3.
- “Transport and Structure in Fuel Cell Proton Exchange Membranes,” by Michael Anthony Hickner, dissertation submitted to the faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.

Figure 8. “CO₂ Absorption vs. (Low) Interfacial Gas Velocity at Various Column Heights of 0.18M Sodium Hydroxide Solution in an Unpacked Sparged Bubble Column,” from A. Schumpe thesis, University of Hanover, 1978.

Klara in: *EIA Emissions of Greenhouse Gases in the U.S. 2000*, EPGA 3rd Annual Power Generation Conference, Hershey PA, 2002.

Mandal, *et al.*, *J. Chem. Engineering (Canada)*, 81:212-219, 2003.

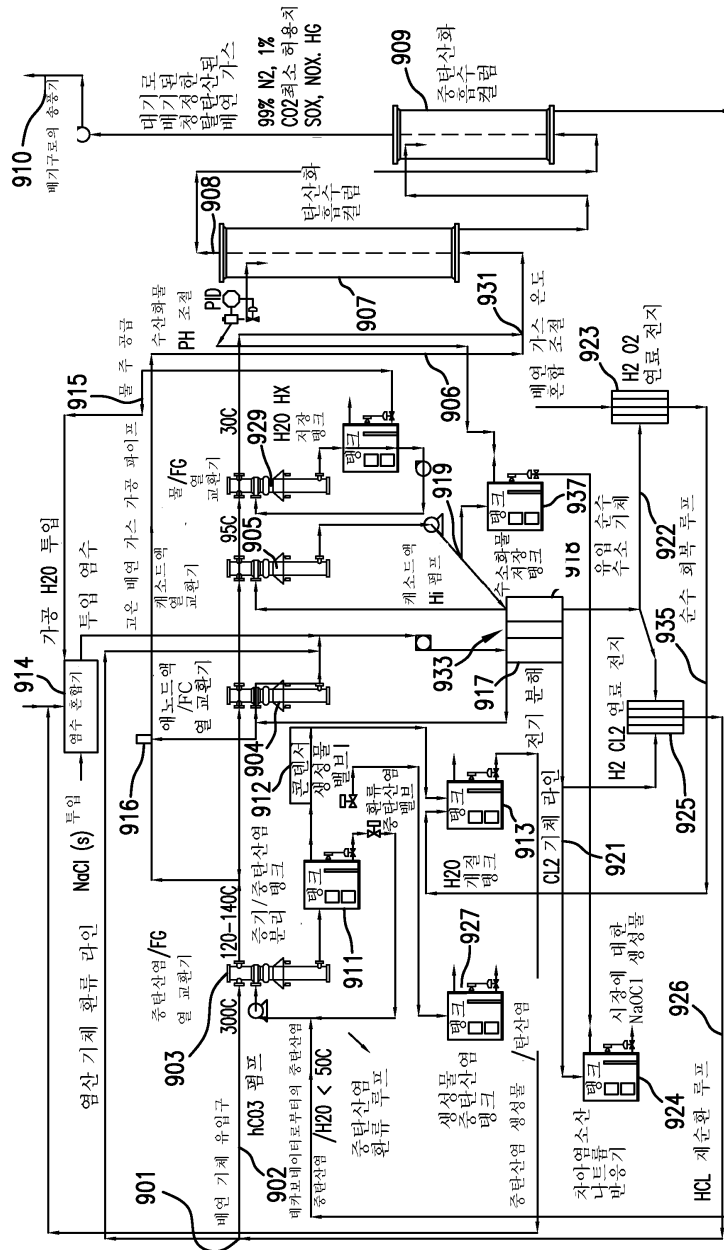
Shah *et al.*, *AIChE J.*, 28(3):353-379, 1982.

Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, 3rd edition © 1976, “Gas Absorption” pp. 707-743, after Eckert.

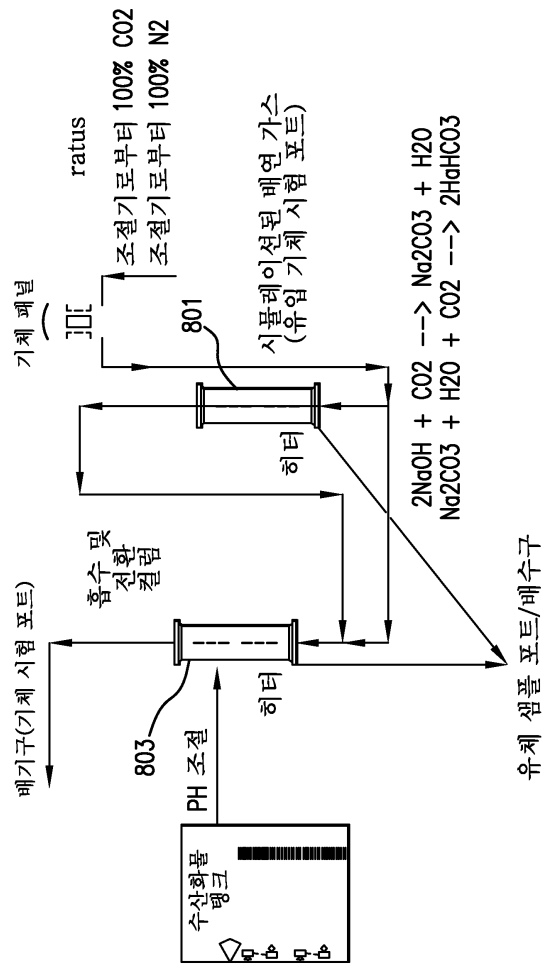
Wie-rong *et al.*, *J. Zhejiang University Science*, ISSN 1009-3095, 2004.

도면

도면1



도면2a



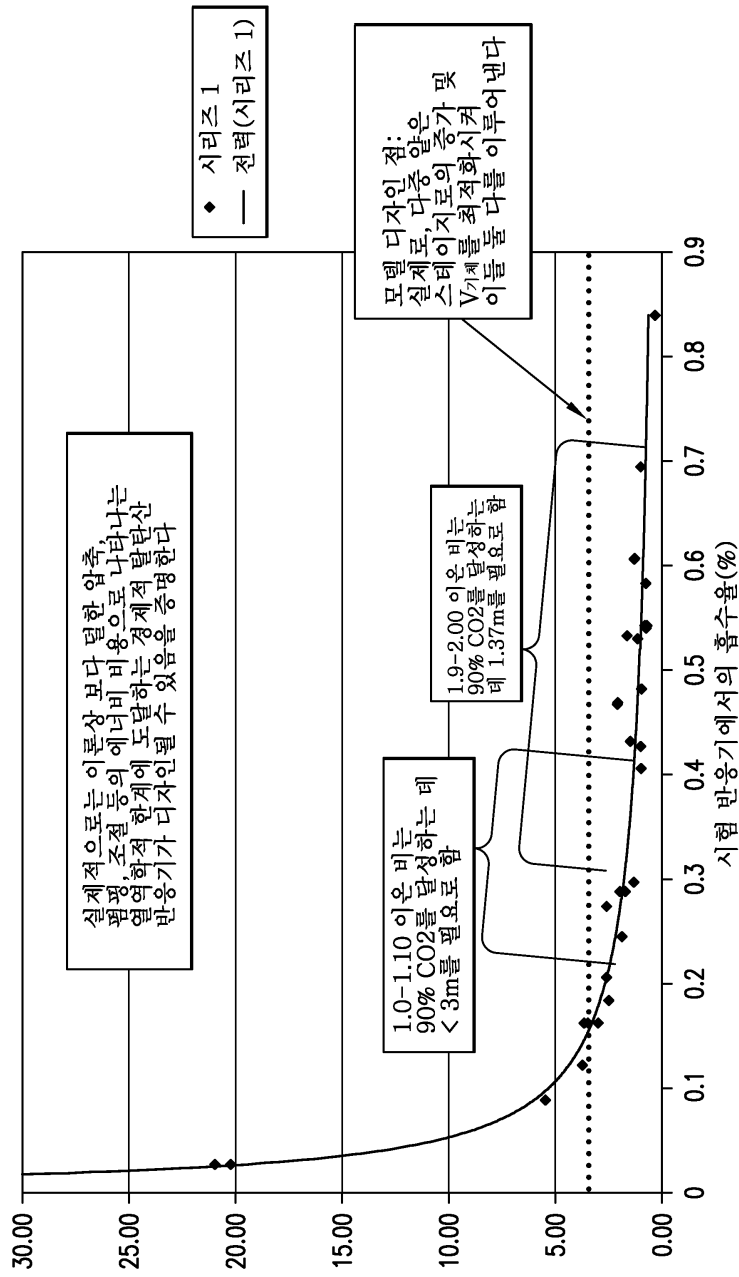
도면2b

온도				반응기 치수			반응성 투입물 흡수제	시물레이션된 배연 가스 적탄 점화			
대략적 출발 온도, ℃	대략적 작동 온도, ℃	최대 온도, ℃	스테이지 높이 cm	비틀림	반응물 용적 ml	농도 (M/l)		CO2 공급 L/min	N2 공급 L/min	공급물 중의 CO2 %	
1			41	0	3321	1.00	1.400	12.1	10%		
2			30	0	2430	4.00	2.400	12.6	16%		
3		41	51	30	0.00	2430	3.25	1.900	10	16%	
4		39	54	30	0.00	2430	5.00	2.600	13.4	16%	
5		38	52	30	0.00	2430	4.00	2.400	12.6	16%	
6	51	54	57	30	0.00	2430	4.00	2.400	12.6	16%	
7	52	52	53	30	0.00	2430	10.00	2.400	12.6	16%	
8	24	24	24	30	0.00	2430	10.00	2.400	12.6	16%	
9	24	24	25	30	0.00	2430	0.25	2.400	12.6	16%	
10	24	26	29	30	0.00	2430	0.50	2.400	12.6	16%	
11	20	23	27	30	0.00	2430	0.75	2.400	12.6	16%	
12	26	30	36	30	0.00	2430	1.25	2.400	12.6	16%	
13	21	21	22	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
14	50	50	57	30	0.00	2430	10.00	2.400	12.6	16%	
15	22	29	37	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
16	34	35	36	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
17	23	24	25	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
18	23	25	29	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
19	28	27	28	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
20	25	26	27	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
21	25	24	25	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
22	19	20	20	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%	
23	20	20	21	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%	
24	22	22	22	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%	
25	22	22	22	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%	
26	23	23	23	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%	
27	23	23	23	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%	
28	23	24	23	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
29	23	29	25	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
30	28	28	27	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
31	26	27	24	30.00	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
32	26	27	26	30.00	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	
33	25	25	24	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%	

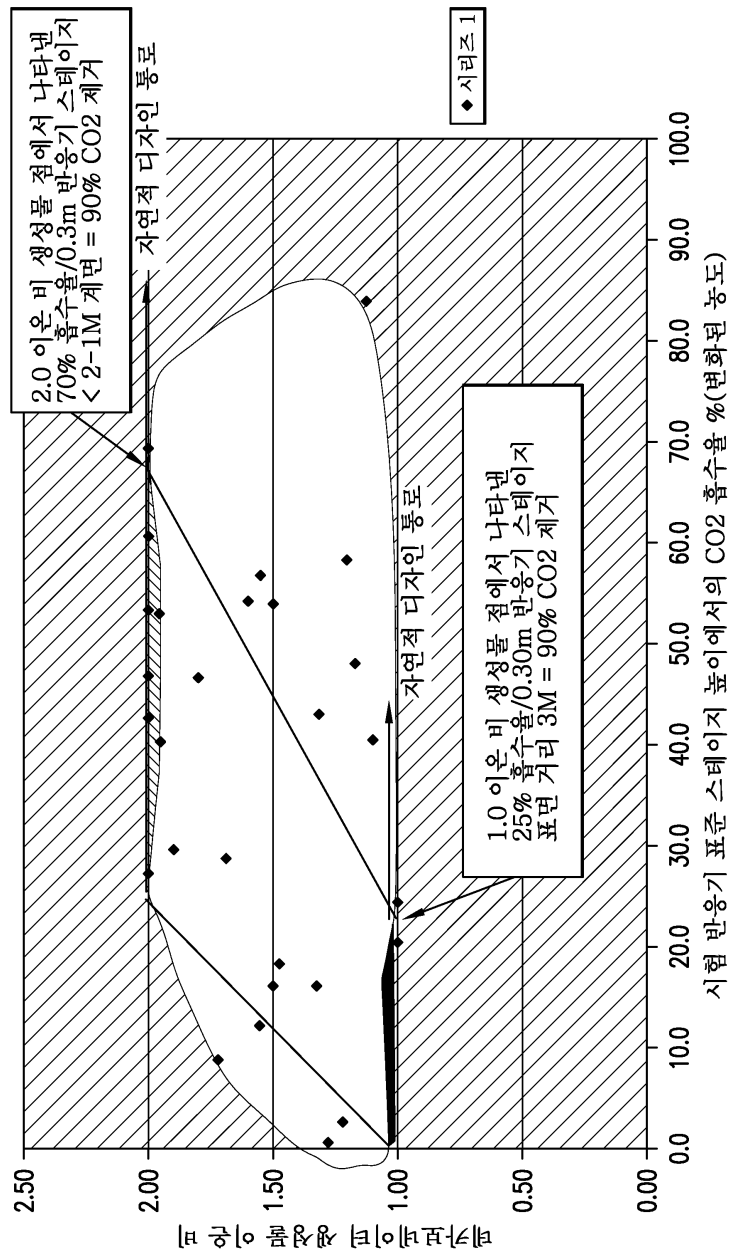
도면2c

	기체/액체 접촉 시간	이상적 스테이지에 대한 CO2 흡수율 (최대/평균)		수득한 생성물 화학량론	요구되는 기체/액체 반응기 치수
	작동 시간 (평균) 분	최고 CO2 흡수율	스테이지당 외관상 평균 할로시스	생성물 이온 비(1.0 중탄산염 2.0 탄산염)	
1	30	98.4	56.8	1.55	0.00
2	45	91.7	40.4	1.95	0.00
3	44.04	92.8	69.4	2.00	0.99
4	58.30	71.1	53.3	2.00	1.63
5	44.20	78.6	60.7	2.00	1.27
6	54.20	85.3	46.7	1.80	2.09
7	6.36	60.6	60.6	2.00	1.30
8	6.36	42.7	42.7	2.00	0.99
9	15.00	83.9	83.9	1.13	0.31
10	15.00	90.0	58.3	1.21	0.76
11	30.00	94.5	48.2	1.17	0.95
12	60.00	94.7	43.2	1.32	1.47
13	15.00	81.1	40.6	1.10	0.97
14	240.00	60.5	46.9	2.00	2.07
15	60.00	80.8	53.0	1.95	1.13
16	300.00	33.1	27.4	2.00	2.59
17	5.00	71.1	54.0	1.50	0.74
18	60.00	33.2	28.8	1.69	1.97
19	30.00	21.5	16.2	1.49	3.64
20	5.00	75.1	54.3	1.60	0.79
21	15.00	3.1	2.7	1.22	20.95
22	20.00	52.2	29.7	1.90	1.31
23	60.00	14.6	12.2	1.56	3.72
24	45.00	8.9	8.8	1.72	5.47
25	20.00	20.2	18.4	1.48	2.49
26	15.00	16.2	16.2	1.32	3.00
27	15.00	0.6	0.6	1.28	84.42
28	5.00	0.6	24.5	1.00	1.88
29	60.00	33.2	28.8	1.69	1.71
30	30.00	21.5	16.2	1.49	3.47
31	5.00	75.1	54.3	1.60	0.71
32	20.00	75.1	20.6	1.00	2.60
33	60.00	3.1	2.7	1.02	20.23

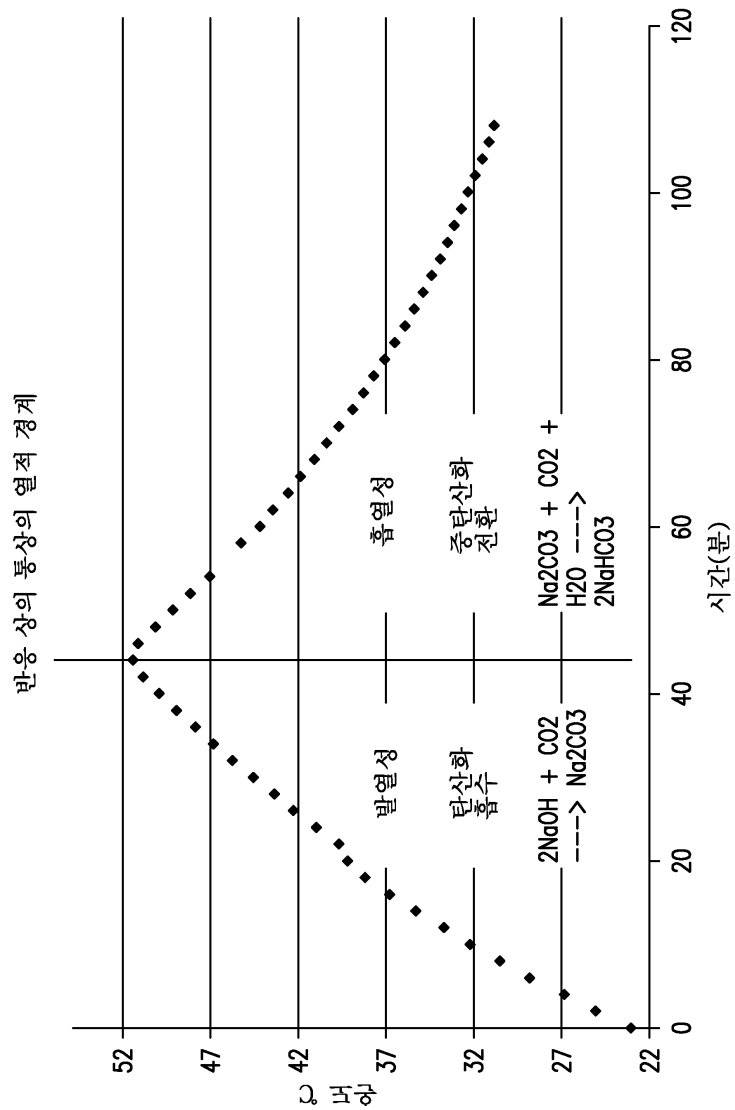
도면2d



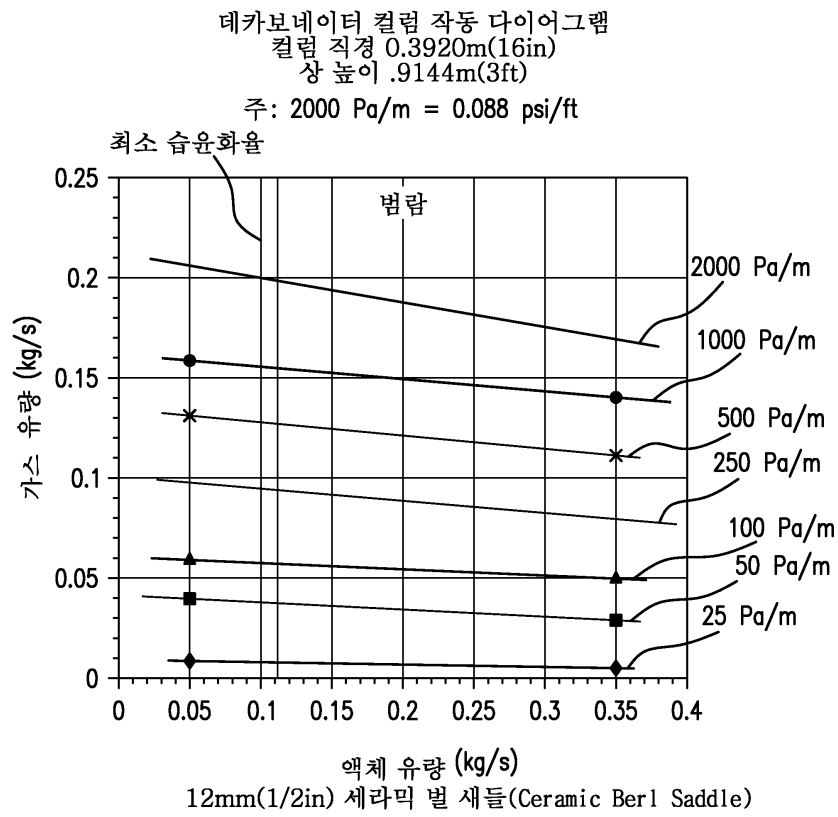
도면2e



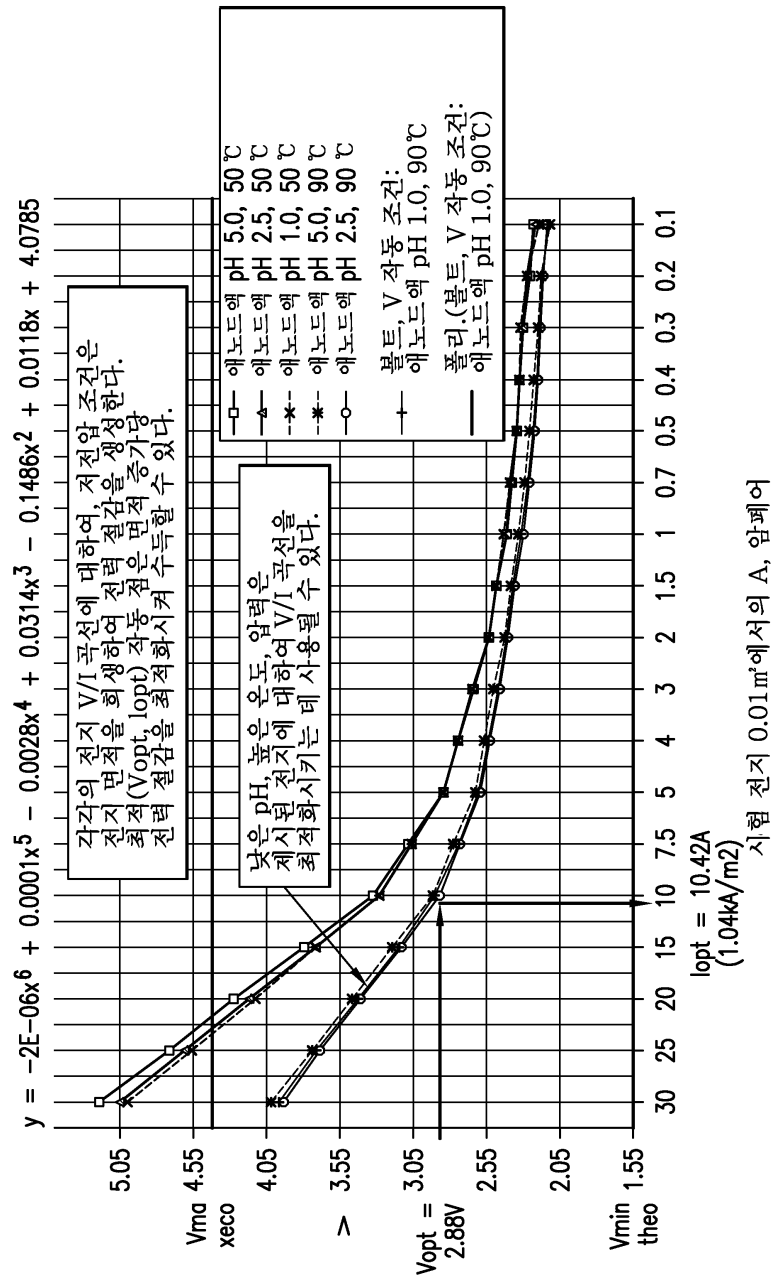
도면3



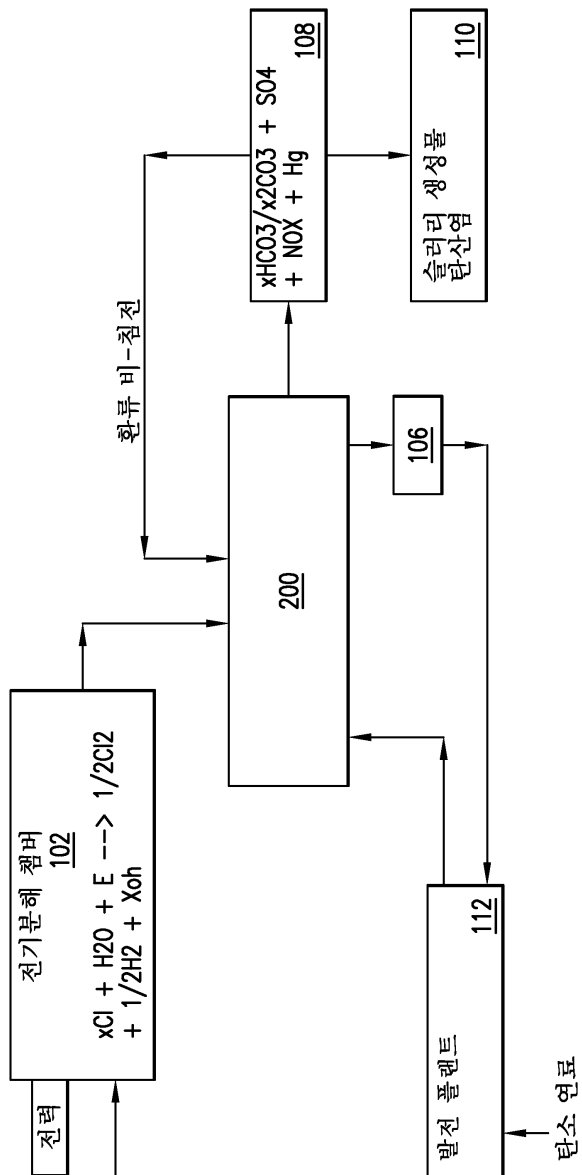
도면4



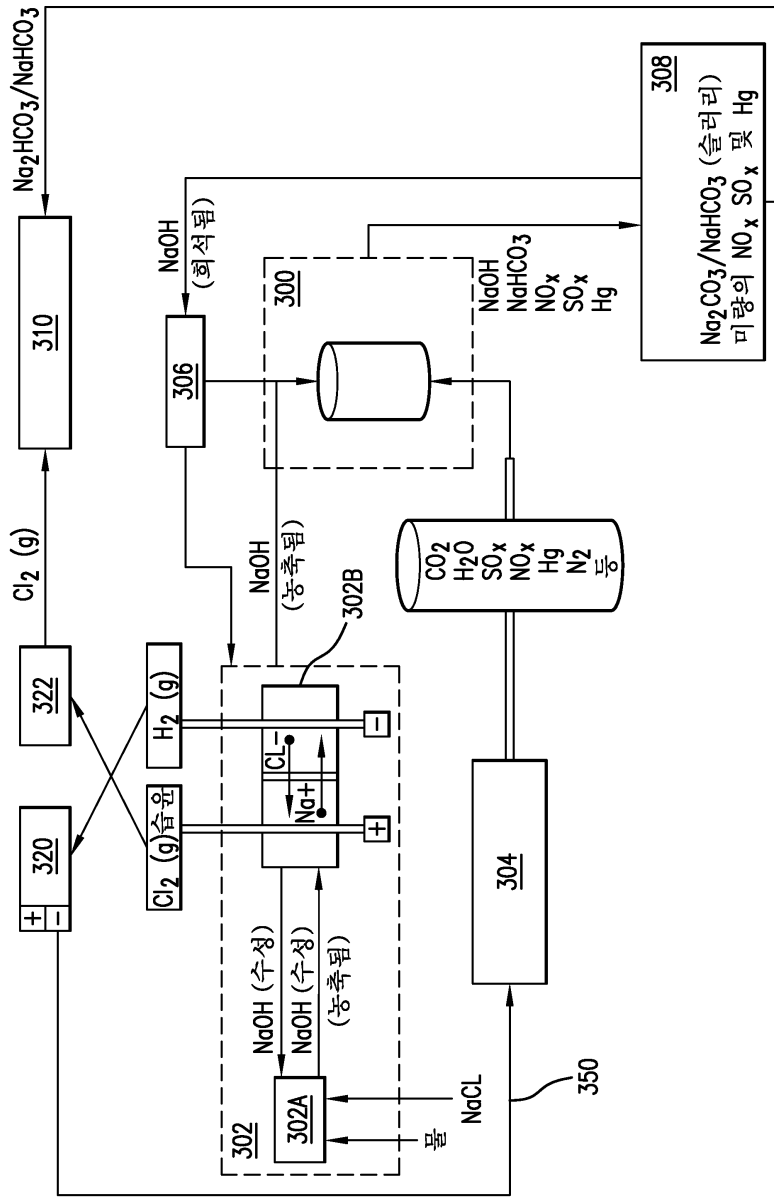
도면5



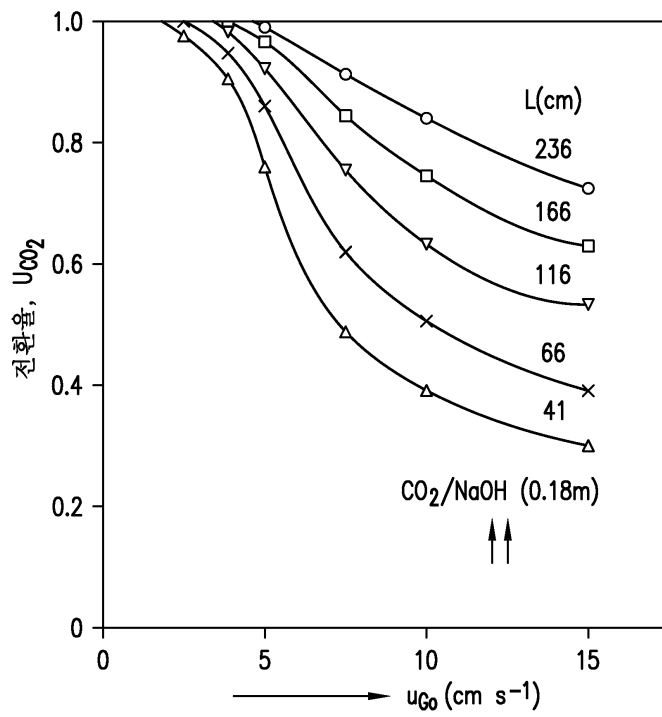
도면6



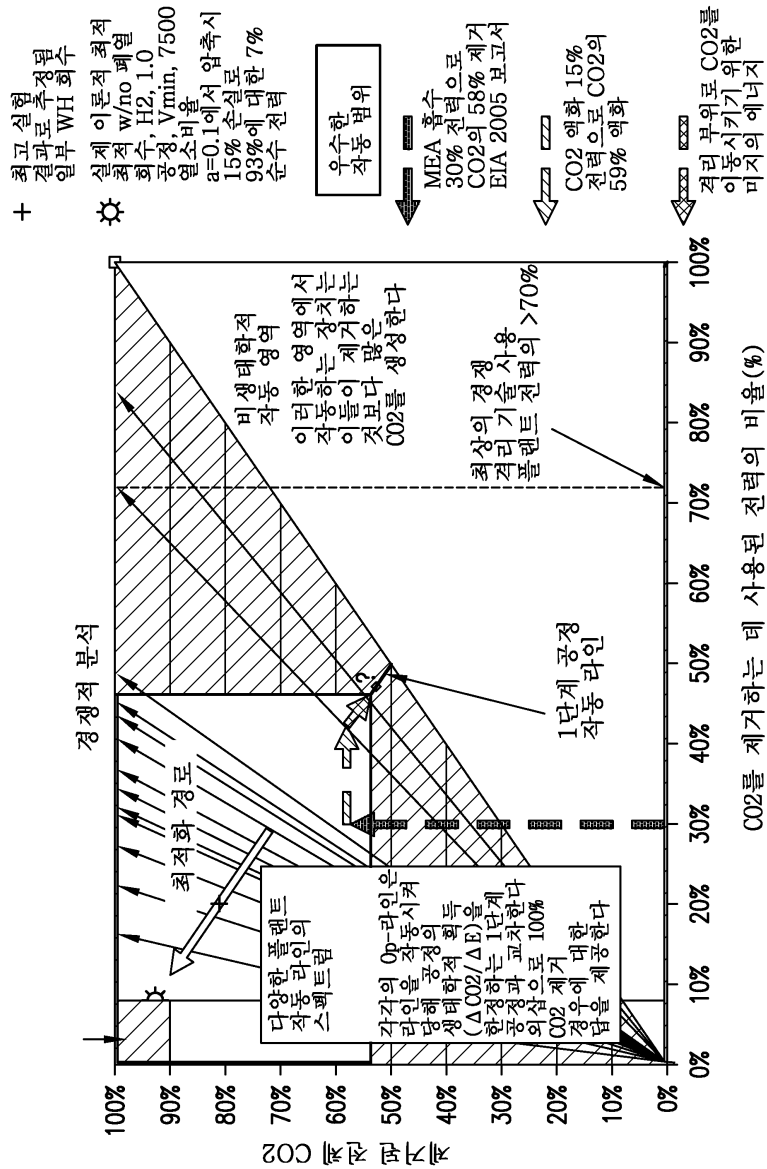
도면7



도면8



도면9a



도면9b

발전 플랜트 및 연료-기체 모델

반응				C02 방출
$C_s + O_2g = CO_2g$			kg/MWh	850
$S_s + O_2g = SO_2g$			lbm/MWh	1,872
$N_2g + O_2g = 2NOg$				
$1/2N_2g + O_2g = NO_2$		공기	물	물 %
$H_2g + 1/2O_2g = H_2O$		N2	813037501	78%
		O2 ¹	232467599.6	22%
		H2O	10423558	1%
	열소비율 BTU/kWh		1042355771	101%
BTU/ lb 석탄	13,000		(kW)	1,000,000
BTU/kg 석탄	28,660		kWhr/yr	8,760,000,000
			BTU/yr	87,600,000,000,000
			kg석탄/yr	3,056,566,154

매년 탄소 2233800톤(12)
매년 CO2 7446000톤

석탄 조성 (역청탄)	Wt %	M.W.	kg/yr	kg 물 /yr	물 %
C	70%	12.0107	2,139,596,308	178140850	62.9%
H2O	5%	18.0153	152,828,308	8483251	3.0%
C (ash)	10%	12.0107	305,656,615	25448693	9.0%
O2	7%	31.988	213,959,631	6688747	2.4%
H2	4%	2.0153	122,262,646	60667219	21.4%
S	3%	32.065	91,696,985	2859722	1.0%
N2	1%	28.0134	30,565,662	1091109	0.4%
전체	100%		3,056,566,154	283379590	100%
배연 가스	M.W.	kg 물 /yr	물 %	kg/yr	Wt%
N2 ²	28.013	813,721,545	72.16%	22,795,107,137	68.95%
CO2	43.999	178,140,850	15.80%	7,446,067,528	22.52%
H2O	18.015	79,574,028	7.06%	1,433,549,980	4.34%
C (ash)	12.011	25,448,693	2.26%	305,656,615	0.92%
O2	31.988	27,455,807	2.43%	878,256,355	2.66%
SO2	64.053	2,859,722	0.25%	183,173,771	0.55%
NO2 ³	45.995	325,651	0.03%	14,978,240	0.05%
NO	30.001	81,413	0.01%	2,442,427	0.01%
전체		1,127,607,709	100%	33,059,232,053	100%
100%					

- 가공된 배연 가스의 양
1. O2의 몰에 대한 값은 탄소, 황 및 수소의 연소로부터 1.1배로 계산한다.
 2. 반응하여 NOx를 형성하는 N2의 몰 분획은 0.0005로 가정한다.
 3. NO2의 몰 수는 NO의 몰 수의 4배로 가정한다.

도면9c

데카보네이터 가공 하중
및 중간 가성 소다 요건

백만 btu당 탄소 25.5kg -- 10k 열소비율 석탄 플랜트

2233800톤의 탄소 (12)/yr
7446000톤의 CO2/yr 100.001%의 EIA 참조 값

데카보네이터	M.W.	투입량 kg/yr	% 포획률	배출량 kg/yr	Wt%
N2	28.013	22,795,107,137		22,795,107,137	94.04%
CO2	43.999	7,446,067,528	100.00%		
H2O	18.015	1,433,549,980		1,433,549,980	5.91%
C (ash)	12.011	305,656,615			
O2	31.988	878,256,355	99.00%	8,782,564	0.04%
SO2	64.053	183,173,771	99.00%	1,831,738	0.01%
NO2	45.995	14,978,240	99.00%	149,782	0.00%
NO	30.001	2,442,427	99.00%	24,424	0.00%
전체		33,059,232,053		24,239,445,625	100%

요구되는 가성 소다	M.W.	포획된 CO2 MT/yr	NaOH kg 물/yr	NaOH MT/yr
NaOH	40	7,446,068	169,233,808	6,769,352

도면9d

전기분해 구역 하중 및 요건

전기분해 배출물

NaOH (MT/yr)	6,769,352
NaOH (MT/day)	18,546
NaOH (kg/day)	18,546,171
NaOH (g/day)	18,546,170,690
NaOH (lb/day)	40,887,305
NaOH (몰/day)	463,654,267
NaOH (몰/hr)	19,318,928
염소	84,616,904
수소	186,157

kg-몰/yr
측정 톤/yr 수소

kw-hr/톤 H2/02 에너지(참조 값)	39,000	자연 인자, EIA 2005 참조값, 압축된 H2
kw-hr/yr H2 (연료 전지)	6,171,110,792	kw-hr/yr
kw-hrs/yr (발생)	8,760,000,000	
플랜트에 의하여 발생된 전력의	70%	
회복된 전기분해에 사용된 전력	63%	

전기분해 투입

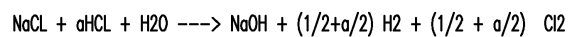
전류=(몰/hr) x (96,485 C/몰) x (1hr/3600sec)/(.97 전류 효율)=전류(Amps)

전류 (A)	533,787,729
전류 (kA)	533,788
NaCl (tons/yr)	9,883,254
DI H2O	자체 발생
HCl	자체 발생

수학
화학량론적

전기분해 장치 요건

총 전지 면적(m2)	106,758
단일 전지 면적(m2)	1
전지 필요 수	106,758



169,233,808 kg- 매년 제조된 NaOH의 몰

93078594.15 kg- H2/yr의 몰(양성자화 포함)

2 kgs H2/H2 몰

186157188.3 kgs-H2 /yr

186157.1883 mTonsH2 /yr

도면9e

폐열 계산

			gms.hr	kgs/hr	Hc	델타 T (930-150)	kJ 열/hr
CO2	0.16	198	8730.159	8.730159	0.78	780	5311.429
N2	0.84	1041.667	29166.67	29.16667	1.039	780	23637.25
전체		1240	37897	38			28949

28949 kJ/hr 열

25% Rankine/nh3 공정으로부터의 회복(이는 보수적인 값임)

7237.17 직류 전기로 전환된 열 kJ/gr

1.05435 kJ/BTU

0.948452 BTU/kJ

6864.106 직류 전기로 전환된 BTU/hr

0.000293 kw-hr/BTU

2.011183 kw -hr 발생

1 시간 기준

2.01 발생된 kw-hr

27777.78 ℓ의 가공된 기체

29.16667 kg의 흡수된 CO2

8 kg의 생성되어 이를 흡수하는 NaOH

1 ton NaOH 기준

126 위의 인자

253.409 kw-hr/톤 폐열로부터 발생된 NaOH

도면9f

에너지 균형/생태학적 효율

기타 주요 측정치

전지 전압, 최적화는 계산되지 않음	2.1 실험 결과
반응물/탄소 몰 비(작동)	1 실험 결과
석탄(1) 또는 기체(0)	1 석탄/중기 발전 플랜트
수소 회복 효율	85%(압축에서 소비된 수소 전력의 15%)
	시장으로 전달된 압축 H2

에너지 균형

kw-hrs/yr(발생)	8,760,000,000	100%
kw-hrs/yr(전기분해)	-9,819,559,059	-112%
kw-hrs/yr(효율에서의 에너지 함량 H2)	6,171,110,792	70%
kw-hrs/yr(페일 DC)	1,715,415,117	20%
skymine 100%까지의 inc 전력	-1,933,033,150	22%
제거가능한 최대 CO2		

해결책: CO2 생성 발전에 의한 전력 공급

생성된 보충 CO2 1643093079(전력xton CO2/전력)
 전체 CO2의 18%(제1 반복 계산에 의하여)
 CO2 감소율 82%(식으로부터)
 소비된 총 전력 소비율 18%(제1 반복)
 $4.532 (\partial \text{CO}_2 / \partial E)$
 플랜트 CO2의 100% 흡수/전환에 필요한 22% 전력

해결책: 비CO2 생성 발전에 의한 전력 공급

생성된 보충 CO2 0
 전체 CO2 (제1 반복 계산에 의하여)
 CO2 감소율 100%(식으로부터)
 소비된 총 전력 소비율 18%(제1 반복)
 $5.532 (\partial \text{CO}_2 / \partial E)$
 플랜트 CO2의 100% 흡수/전환에 필요한 18% 전력

도면10

본 발명의 CO2-제거 공정을 포함시킨 다양한 모델링된 발전 플랜트의 생태학적 효율

출수물	가열 속도	에너지 회수 DC 효율	전압	전기 분해 비용 단위	수소 회수	폐열 회수	CO2 생성 전력으로 부터의 발전 공정		비CO2 생성 전력으로 부터의 발전 공정	
							열역학적 효율 (%)	CO2를 제거하는 전력	열역학적 효율 (%)	CO2를 제거하는 전력
기품 전기분해 및 기체/액체 접촉의 현상 유지 작동										
탄산염	10000	35%	5.00	-534%	58%	0%	0.210	476%	1.210	83%
탄산염	7500	35%	5.00	-400%	44%	0%	0.280	357%	1.280	78%
변경: 강제 중탄산염 형성										
중탄산염	10000	35%	5.00	-267%	29%	0%	0.420	238%	1.420	70%
중탄산염	7500	35%	5.00	-200%	22%	0%	0.560	178%	1.560	64%
변경: 높은 DC 반환 시스템에서의 H2										
중탄산염	10000	60%	5.00	-267%	50%	0%	0.460	217%	1.460	68%
중탄산염	7500	60%	5.00	-200%	37%	0%	0.614	163%	1.614	62%
변경: 공기 중 기체로부터의 폐열 회복										
중탄산염	10000	60%	5.00	-267%	50%	20%	0.506	198%	1.506	66%
중탄산염	7500	60%	5.00	-200%	37%	15%	0.675	148%	1.675	60%
변경: 압축 H2 W/O DC 손실을 생성										
중탄산염	10000	85%	5.00	-267%	70%	20%	0.565	177%	1.565	64%
중탄산염	7500	85%	5.00	-200%	53%	15%	0.754	133%	1.754	57%
변경: 전압/전류를 새로운 OPT 대면 면적 교환으로 변경										
중탄산염	10000	85%	2.84	-152%	70%	20%	1.624	62%	2.624	38%
중탄산염	7500	85%	2.84	-114%	53%	15%	2.166	46%	3.166	32%
변경: 전압/전류를 나타낸 차선점으로 변경										
중탄산염	10000	85%	2.10	-112%	70%	20%	4.532	22%	5.532	18%
중탄산염	7500	85%	2.10	-84%	53%	15%	6.042	17%	7.042	14%
변경: 전압/전류를 적당한 낮은 물리적 한계로 변경 (THEO +0.25V)										
중탄산염	10000	85%	1.80	-96%	70%	20%	16.521	6%	17.521	6%
중탄산염	7500	85%	1.80	-72%	53%	15%	22.028	5%	23.028	4%
실시예: 중탄산염을 갖는 탄산염 형성은 생태학적으로 효율적으로 만들 수 있다										
탄산염	10000	60%	2.10	-224%	99%	20%	0.951	105%	1.951	51%
탄산염	7500	60%	2.10	-168%	75%	15%	1.268	79%	2.268	44%

도면11

