



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월28일

(11) 등록번호 10-1522382

(24) 등록일자 2015년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/14 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)

C01B 31/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0023565

(22) 출원일자 2014년02월27일

심사청구일자 2014년02월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR101296512 B1

KR1020060079588 A

KR1020130101936 A

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

강용태

서울특별시 서초구 서초대로65길 13-10, 104동 905호 (서초동, 서초래미안아파트)

최재우

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 국제캠퍼스 공과대학 605-2호

(74) 대리인

특허법인 신지

전체 청구항 수 : 총 10 항

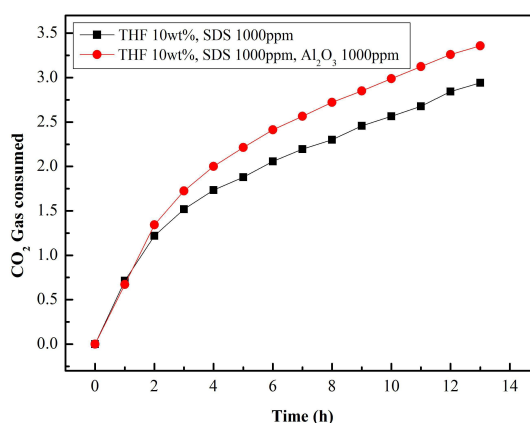
심사관 : 이근완

(54) 발명의 명칭 **고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 연소 후 배기가스로부터 나오는 CO₂를 회수하여, 온실가스 감축뿐만 아니라 CO₂ 저장 및 수송, 열 병합 발전에서의 냉방시스템 적용으로 인한 에너지 절감 효과를 가지며 또한 가스 하이드레이트의 평형압력을 상압까지 낮출 수 있어 압축기의 동력을 줄일 수 있으므로 에너지 비용을 현저하게 절감할 수 있는 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2013M1A8A1037925

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 기후변화대응 기초원천사업

연구과제명 거대과학연구개발사업(Korea CCS 2020사업)

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

테트라하이드로푸란(THF), 나노입자, 계면활성제 및 물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 실리카 또는 알루미늄으로서 100 나노미터 미만의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 도데실황산나트륨(SDS)인 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 알루미늄이고, 상기 계면활성제는 도데실황산나트륨인 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 THF는 흡수제 총 중량 중 5 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 흡수제 총 중량 중 0.01~1중량%인 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 흡수제 총 중량 중 0.01~10중량%인 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리에틸렌글리콜(PEG), Silwet 1-77, 제올라이트, 산화세륨(CeO_2) 및 메탄올(CH_3OH) 중 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제.

청구항 9

물에 테트라하이드로푸란(THF)과 계면활성제를 첨가하고 교반하여 혼합물을 제조하는 제1단계와

상기 혼합물에 나노입자를 첨가하고 교반하여 이산화탄소 흡수제를 제조하는 제2단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1단계는 폴리에틸렌글리콜(PEG), Silwet 1-77, 제올라이트, 산화세륨(CeO_2) 및 메탄올(CH_3OH) 중 적어도 하나의 첨가제를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 연소 후 배기가스로부터 나오는 CO_2 를 회수하여, 온실가스 감축뿐만 아니라 CO_2 저장 및 수송, 열 병합 발전에서의 냉방시스템 적용으로 인한 에너지 절감 효과를 가지며 또한 가스 하이드레이트의 평형압력을 상압까지 낮출 수 있어 압축기의 동력을 줄일 수 있으므로 에너지 비용을 현저하게 절감할 수 있는 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로, 인류가 에너지원으로 주로 사용하고 있는 것은 석유이다. 이러한 석유의 많은 사용으로 인해 대기 오염물질의 배출과 온실효과로 인한 지구온난화 등에 의한 심각한 문제가 발생되고 있다. 지구온난화의 주범인 이산화탄소 배출을 규제하기 위하여 1997년 교토의정서가 채택되고, 2005년 2월 16일 교토의정서가 정식으로 발효된 상태이며, 우리나라는 2013년부터 이산화탄소 규제대상국에 포함된다. 따라서 이산화탄소 절감을 위한 노력이 절실히 필요하며, 이를 위한 다양한 기술의 개발이 시급한 실정이다.

[0003]

이러한 실정에 맞추어 이산화탄소를 적절하게 분리 및/또는 포집하기 위한 다양한 기술개발이 이루어져 오고 있다. 화학공장, 발전소, 대형 보일러의 배기가스 및 천연가스로부터 이산화탄소(CO_2)를 분리하는 방법에는 흡수법, 흡착법, 분리막법, 심냉법 등이 사용되고 있다.

[0004]

이 중 배출되는 이산화탄소의 농도가 낮은 경우에는 흡수법이나 흡착법이 많이 사용된다. 이러한 흡수법이나 흡착법은 흡수제나 흡착제에 잘 흡수 또는 흡착되는 일부 기체만 선택적으로 분리할 수 있어 많이 이용되고 있으나, 분리과정 중에 흡수제 및 흡착제가 화학적으로 변형되어 주기적 교체가 필요한 단점이 있다. 따라서 고체 흡착제를 사용하는 경우에는 흡착제의 화학적 변형이 적어 흡착제 교체 주기가 긴 경우에 한해 적용하는 것이 유리하며, 이에 반해 흡수법은 액체상 흡수제를 사용하므로 흡수제 교체가 용이하고 흡착제에 비해 흡수용량이 큰 장점이 있어 대량의 배기가스 정화나 기체분리에 널리 활용되고 있으나 흡수제가 화학적 또는 열적으로 변형되는 단점이 있다.

[0005]

또한 고분자 분리막을 이용하여 이산화탄소를 분리 및/또는 포집하는 기술개발이 활발하게 진행 중이지만, 기존의 고분자막은 2008년에 robeson이 보고한 투과도와 선택도의 상관관계를 나타낸 그래프인 upper bound와 같이 서로 상충되는 투과도와 선택도 문제를 겪고 있다. 즉 투과도가 증가하면 선택도가 감소하거나 그 반대의 경우가 생기는 문제가 있다.

[0006]

한편, 위와 같이 CO_2 회수를 위한 많은 방법들 중에 가스하이드레이트를 이용한 CO_2 회수 기술이 있다. 가스하이드레이트를 이용한 CO_2 회수 기술의 특징은 아민계열을 활용한 습식법의 단점인 부식에 대한 문제가 없는 친환경인 방법이며, 또한 화학적 흡수법을 통한 CO_2 포집방식에 비해 비용이 적게 들고, 이산화탄소 하이드레이트의 자기보존효과로 인하여 보관 및 저장이 용이하며, 재생시키는 방법이 수월하다는 장점이 있다. 그러므로 이러한 기술은 CO_2 의 회수뿐만 아니라 수송 및 저장에도 매우 유리하게 응용될 수가 있다.

[0007] 그러나 이러한 기술에 사용되는 가스하이드레이트는 고압 저온에서 형성되기 때문에 가스하이드레이트의 일반적인 형성 분위기인 고압 저온의 환경을 유지하는데 많은 에너지, 노력 및 고가의 재료 등이 필요한 문제가 있는 바, 연소 후 배기가스에서 배출되는 CO₂를 가스하이드레이트로 흡수하기 위해서는 고압에서 생성되는 가스하이드레이트의 압력을 상압까지 낮추어야 할 필요성이 있다.

[0008] 따라서 이산화탄소를 흡수하기 위해 상압에서 제조될 수 있는 가스하이드레이트가 필요하나, 상압에서 제조된 가스하이드레이트는 흡수율이 낮기 때문에 보다 많은 이산화탄소를 흡수하기 위한 가스하이드레이트의 제조방법이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 연소 후 배기가스로부터 나오는 CO₂를 회수하여, 온실가스 감축뿐만 아니라 CO₂ 저장 및 수송, 열 병합 발전에서의 냉방시스템 적용으로 인한 에너지 절감 효과를 가지며 또한 가스 하이드레이트의 평형압력을 상압까지 낮출 수 있어 압축기의 동력을 줄일 수 있으므로 에너지 비용을 현저하게 절감할 수 있는 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0010] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적은, 테트라하이드로푸란(THF), 나노입자, 계면활성제 및 물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제에 의해 달성된다.

[0012] 여기서, 상기 나노입자는 실리카 또는 알루미늄으로서 100 나노미터 미만의 크기를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0013] 바람직하게는, 상기 계면활성제는 도데실황산나트륨(SDS)인 것을 특징으로 한다.

[0014] 더욱 바람직하게는, 상기 나노입자는 알루미늄이고, 상기 계면활성제는 도데실황산나트륨인 것을 특징으로 한다.

[0015] 바람직하게는, 상기 THF는 흡수제 총 중량 중 5 내지 20중량%인 것을 특징으로 한다.

[0016] 바람직하게는, 상기 나노입자는 흡수제 총 중량 중 0.01~1중량%인 것을 특징으로 한다.

[0017] 바람직하게는, 상기 계면활성제는 흡수제 총 중량 중 0.01~10중량%인 것을 특징으로 한다.

[0018] 바람직하게는, 폴리에틸렌글리콜(PEG), Silwet 1-77, 제올라이트, 산화세륨(CeO₂) 및 메탄올(CH₃OH) 중 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한 상기 목적은, 물에 테트라하이드로푸란(THF)과 계면활성제를 첨가하고 교반하여 혼합물을 제조하는 제1단계와 상기 혼합물에 나노입자를 첨가하고 교반하여 이산화탄소 흡수제를 제조하는 제2단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제의 제조방법에 의해 달성된다.

[0020] 여기서, 상기 제1단계는 폴리에틸렌글리콜(PEG), Silwet 1-77, 제올라이트, 산화세륨(CeO₂) 및 메탄올(CH₃OH) 중 적어도 하나의 첨가제를 더 첨가하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 연소 후 배기가스로부터 나오는 CO₂를 회수하여, 온실가스 감축뿐만 아니라 CO₂ 저장 및 수송, 열 병합 발전에서의 냉방시스템 적용으로 인한 에너지 절감 효과를 가지며 또한 가스 하이드레이트의 평형압력을 상압까지 낮출 수 있어 압축기의 동력을 줄일 수 있으므로 에너지 비용을 현저하게 절감할 수 있는 등의 효과를 가진다.

[0022] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제를 이용한 이산화탄소 하이드레이트를 제조하는 과정을 간략히 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시태양에 따른 가스하이드레이트 생성 장치를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 첨가제에 따른 가스하이드레이트의 생성량을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 THF농도에 따른 가스하이드레이트의 생성량을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 SDS에 Al_2O_3 첨가에 따른 가스하이드레이트의 생성량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0025] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다.
- [0026] 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.
- [0027] 달리 기술되지 않는다면, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다. 또한 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한치와 바람직한 하한치의 목록 중 어느 하나로 주어질 경우, 이것은 범위가 별도로 개시되는 지에 관계없이 임의의 상한 범위 한계치 또는 바람직한 값과 임의의 하한 범위 한계치 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 한정되지 않는 것으로 의도된다.
- [0028] 용어 "약"이라는 용어가 값 또는 범위의 종점을 기술하는 데 사용될 때, 본 개시 내용은 언급된 특정의 값 또는 종점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "포함하다(comprise)", "포함하는(comprising)", "구비하다(include)", "구비하는(including)", "함유하는(containing)", "~을 특징으로 하는(characterized by)", "갖는다(has)", "갖는(having)"이라는 용어들 또는 이들의 임의의 기타 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 기구는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 기구에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다.
- [0030] 출원인이 "포함하는"과 같은 개방형 용어로 발명 또는 그 일부를 정의한 경우, 달리 명시되지 않는다면 그 설명이 "본질적으로 이루어진"이라는 용어를 이용하여 그러한 발명을 설명하는 것으로도 해석되어야 함이 쉽게 이해되어야 한다.
- [0031] 본 발명의 일 실시태양에 따른 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제는 테트라하이드로푸란(THF), 나노입자, 계면활성제 및 물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이산화탄소 하이드레이트는 물을 포함하는 흡수제와 이산화탄소 가스를 반응시킴으로써 제조된다.
- [0032] 테트라하이드로푸란(THF)과 계면활성제는 가스 하이드레이트의 평형압력을 낮추어 상압에서 이산화탄소 하이드레이트를 제조할 수 있는 기능을 한다.
- [0033] 가스하이드레이트 결정구조(crystal structure)들은 수소결합으로 이루어진 물 분자에 의해 형성된 다면체의 공동(cavity)으로 구성되어 있으며 가스분자의 종류와 생성조건에 따라 체심 입방 구조 I (body-centered cubic structure I, sI), 다이아몬드형 입방 구조 II (diamond cubic structure II, sII)와 육방 구조 S-H (hexagonal structure H, sH)의 결정구조로 이루어져 있다. sI과 sII는 객체분자의 크기에 의해 결정된다. THF의 양이 증가

함에 따라, 가스 하이드레이트의 구조가 S-I 에서 S-II로 변하고, S-I 구조는 CO₂를 포집시키는 격자 구조가 S-II 구조에 비해 작기 때문에 이산화탄소를 포집하는 양이 줄어든다. THF는 흡수제 총 중량 중 5 내지 20중량%인 것이 바람직하다. THF 함량이 5 중량% 미만의 경우에는 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조하기 힘들고, 또한 20중량%를 초과할 경우, 하이드레이트의 공정점이 변하게 되어 하이드레이트가 액상(슬러리)이 아닌 고상으로 존재하여 관을 완전히 막아버리게 되기 때문이다. 관이 막힐 경우 향후 냉방시스템으로 적용하기 위해 수송하는데 큰 어려움이 발생하는 문제가 있다.

[0034] 계면활성제는 도데실황산나트륨(SDS)인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 계면활성제의 농도는 흡수제 총 중량 중 0.01~10중량%인 것이 바람직하다. 계면활성제의 농도가 증가할수록 SDS 모노머로 인해 음이온이 수화물 입자의 표면에 흡착되는데, 이러한 현상으로 인해 계면의 미끄러짐 면에 음전하가 상당히 증가하게 되며, 그 결과 이산화탄소 하이드레이트의 생성율이 증가하게 되지만 계면활성제의 농도가 10중량%를 초과하면 계면의 흡착이 지나치게 커지게 되면, CO₂의 흡수를 방해하기 때문이다. 한편 계면활성제의 농도가 0.01중량% 미만이면 계면활성제를 첨가하여 달성하고자 하는 소기의 목적을 달성할 수 없다.

[0035] 또한 나노입자, 예컨대 실리카(SiO₂) 또는 알루미늄(Al₂O₃)의 경우에도, 어느 정도의 농도까지는 흡착으로 인한 이산화탄소 하이드레이트 생성율을 높일 수 있지만, 지나친 흡착은 표면에 막을 형성시켜 CO₂가 이산화탄소 하이드레이트 격자 공간 내로 포획되는 것을 방해할 수 있기 때문에 나노입자의 함량은 흡수제 총 중량에 대해 0.1~1중량%인 것이 바람직하다. 또한 같은 이유로 알루미늄 나노입자의 크기는 100 나노미터 미만인 것이 바람직하다. 즉 나노입자의 크기가 이보다 클 경우에는 CO₂가 이산화탄소 하이드레이트 격자 공간 내로 포획되는 것을 방해할 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제는 폴리에틸렌글리콜(PEG), Silwet 1-77, 제올라이트, 산화세륨(CeO₂) 및 메탄올(CH₃OH) 중 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예컨대 Silwet L-77은 하이드레이트의 평형압력을 낮춰주어, 상압에서 하이드레이트가 제조될 수 있도록 할 수 있고, 또한 폴리에틸렌글리콜 및 메탄올은 물에 대한 이산화탄소의 용해도가 높은 물질로 가스 하이드레이트의 수율을 높이는데 사용 가능하다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제를 이용한 이산화탄소 하이드레이트를 제조하는 과정을 간략히 도시한 도면인 도 1로부터, 본 발명에 따른 고효율의 이산화탄소 하이드레이트를 상압에서 제조할 수 있는 이산화탄소 흡수제의 제조방법은 물에 테트라하이드로푸란(THF)과 계면활성제를 첨가하고 교반하여 혼합물을 제조하는 제1단계와 상기 혼합물에 나노입자를 첨가하고 교반하여 이산화탄소 흡수제를 제조하는 제2단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0038] 또한 제1단계 및/또는 제2단계는 초음파 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다. 즉 제1단계의 교반된 혼합물을 초음파 분쇄하고/하거나 제2단계의 교반된 이산화탄소 흡수제를 초음파 분쇄할 수 있다.

[0039] 제1단계 및 제2단계의 교반은 막대 또는 교반 봉 등을 이용하여 수용액을 휘저어 혼합된 물질들이 잘 섞이게 하며 효과적으로 이산화탄소를 흡수할 수 있도록 하기 위한 것이다. 이에 더하여 초음파를 사용하여 마그네틱을 이용하여 혼합된 물질들이 더 잘 섞이도록 할 수 있다. 초음파를 사용하면 유체의 온도가 올라가기 때문에 냉각수를 이용해 온도가 심하게 가열되지 않도록 중탕하여 주는 것이 바람직하다. 바람직하게는 초음파 분쇄기의 사용 시간은 30분 내지 3시간이다. 특히 나노입자를 첨가한 경우에는 너무 짧은 시간 동안 사용하게 되면 나노유체 내에서의 입자의 사이즈가 커져, 분산안정성에 문제를 일으키지만 80분 이상에서는 거의 일정한 입도의 사이즈를 유지할 수 있으므로 30분 초과에서부터 3시간 미만인 것이 바람직하다.

[0040] 이산화탄소 하이드레이트는 위에서 제조된 이산화탄소 흡수제와 이산화탄소 가스를 반응시킴으로써 제조된다. 제조된 이산화탄소 흡수제를 테스트섹션에 넣은 후 오버헤드 교반기를 이용하여 계속 섞는 것이 바람직하다. 이러한 처리는 이산화탄소 하이드레이트의 생성량 및 생성시간을 단축시켜 준다. 교반 처리과정에서의 오버헤드 교반기의 교반 속도는 100~600rpm일 수 있다.

[0041] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0042] [실시예 1]

- [0043] 1600g 증류수에 THF 10중량%가 되도록 THF를 넣어준 후, 추가적으로 SDS 0.1중량%가 되도록 SDS를 넣었다. 이후 교반기를 활용하여 약 100분간 교반시켜 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0044] **[실시예 2]**
- [0045] THF 20중량%인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0046] **[실시예 3]**
- [0047] 1600g 증류수에 THF 10중량%가 되도록 THF를 넣어준 후, 추가적으로 PEG 10중량%가 되도록 PEG를 넣었다. 이후 교반기를 활용하여 약 100분간 교반시켜 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0048] **[실시예 4]**
- [0049] 1600g 증류수에 THF 10중량%가 되도록 THF를 넣어준 후, 추가적으로 SDS 0.1중량%가 되도록 SDS를 넣었다. 이후 교반기를 활용하여 약 100분간 교반시켜 준 후 알루미늄나 0.1중량%가 되도록 알루미늄나를 넣은 후 교반기와 초음파 분쇄기를 활용하여 약 100분간 교반시켜 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0050] **[비교예 1]**
- [0051] 1600g 증류수에 THF 10중량%만 포함하는 것을 비교예 1로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0052] **[비교예 2]**
- [0053] SDS 0.1중량% 대신 실리카 0.1중량%를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0054] **[비교예 3]**
- [0055] SDS 0.1중량% 대신 제올라이트 0.1중량%를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0056] **[비교예 4]**
- [0057] SDS 0.1중량% 대신 알루미늄나 0.1중량%를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0058] **[비교예 5]**
- [0059] SDS 0.1중량% 대신 산화세륨 0.1중량%를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 이산화탄소 흡수제를 제조하였다.
- [0060] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에 따른 이산화탄소 흡수제를 사용하여 다음과 같은 실험예를 통해 소비된 이산화탄소의 양을 측정하고 그 결과를 도 3 내지 5에 나타내었다.
- [0061] **[실험예]**
- [0062] 위에서 제조된 이산화탄소 흡수제에 CO₂가스를 주입시켜 오버헤드 스트러를 통해 혼합시켜준 후, 10℃까지 혼합물의 온도를 낮추어 포화시켰다. 그 후 다시 0℃까지 혼합물의 온도를 낮추고 하이드레이트를 생성시킨 후, 하이드레이트 생성시점부터 10시간까지 측정하였다. 또한 실시예 1과 3의 경우 13시간 동안 동일한 실험을 하였다.
- [0063] 본 발명의 일 실시태양에 따른 가스하이드레이트 생성 장치를 나타낸 도면인 도 2를 통해 CO₂ 하이드레이트를 생성하는 방법을 설명한다. 도 2에서 실선은 배관을 나타내고, 파선은 배선을 나타낸다. 한편, 도 2는 공개특허공보 제10-2012-0023912호에 나타나 있는 생성장치와 유사하므로 여기에서 설명되지 않은 구성요소는 상술한 특허 문헌에 기초할 수 있다.
- [0064] 이산화탄소 하이드레이트는 오버헤드 교반기(13)가 부착된 반응기에서 생성되며, 이산화탄소 하이드레이트의 생성을 확인하기 위하여 사이트글라스를 설치한다. 레귤레이터(2)는 반응기로의 CO₂ 주입압력을 일정하게 유지하기 위한 것이다. 가스가 공급되는 가스탱크(1)와 반응기의 압력에 따른 개폐를 위해 액츄에이터 밸브(4)를 설치한다. 또한 가스의 역류방지 및 유량조절을 위해 릴리프밸브(6), 체크밸브(12) 및 니들밸브(11번 좌측 하단)를 설

치하며, 유량계(11)를 통해 가스 소모량을 측정한다. 반응기와 배관에는 정밀도가 높은 RTD(7)와 압력계(8, 0.008% 이내의 정확도)를 사용하며, 이산화탄소 하이드레이트의 교반을 위해 오버헤드 교반기(13)를 사용한다. 외부항온수조와 내부항온수조를 이용하여 반응기의 온도를 유지하고, 모든 측정값은 데이터 수집 장치(18)로 수집한다. 이때 실험 조건은 압력은 상압으로 하였고, 항온수조의 온도는 0℃, 오버헤드 교반기(13)의 속도는 200 rpm으로 작동하였다. CO₂의 유량은 200ccm로 하였다.

[0065] 본 실험에 앞서, 반응기 내부는 진공상태로 만들어 준 후 흡수제를 주입시킨다. 교반기를 활용하여 흡수제와 가스가 효과적으로 혼합되도록 하여 반응시간을 단축시킬 수 있도록 해준다. 제어 프로그램에 의해 두 개의 액추에이터 밸브(4와 진공 게이지 아래의 밸브)를 개폐시키며, 저장용기와 반응기의 압력이 일정 이하의 압력이 되면 밸브가 열리게 되어, CO₂가 반응기로 공급된다. 이 때 반응기내의 압력은 반응기내에서 흡수가 일어나면서 줄어들게 된다. 반응기내의 압력이 실험압력보다 낮게 될 경우, 밸브가 열리게 되고, 반응기로 들어가는 가스의 양은 유량계로 측정된다.

[0066] 도 3은 첨가제에 따른 가스하이드레이트의 생성량을 나타낸 그래프이고, 도 4는 THF농도에 따른 가스하이드레이트의 생성량을 나타낸 그래프이며, 도 5는 SDS에 Al₂O₃ 첨가에 따른 가스하이드레이트의 생성량을 나타낸 그래프이다.

[0067] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 물과 THF만을 사용하는 경우(비교예 1) 또는 물과 제올라이트(비교예 3), 실리카(비교예 2), 알루미늄(비교예 4) 및 산화세륨(비교예 5) 중 하나만 사용하는 경우에 비해 물, THF와 SDS(실시예 1) 또는 물, THF와 PEG(실시예 3)를 함께 사용함으로써 이산화탄소의 소모량, 즉 이산화탄소 하이드레이트의 생성물이 증가함을 확인할 수 있다. 특히 물, THF와 SDS(실시예 1)를 함께 사용함으로써 이산화탄소의 소모량이 증가함을 확인할 수 있다.

[0068] 또한 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 흡수제에서 THF를 흡수제 총 중량 중 20중량%(실시예 2)인 경우가 이산화탄소 하이드레이트의 생성량 가장 많음을 알 수 있다.

[0069] 또한 도 5에서 확인할 수 있는 바와 같이, 물, THF와 SDS(실시예 1)만을 사용하는 것에 비해 본 발명의 실시예 4에 따른 흡수제의 경우 이산화탄소 하이드레이트의 생성물이 가장 크게 증가함을 확인할 수 있다.

[0070] 상술한 바와 같이, 종래의 가스 하이드레이트는 고압에서 생성되는 수화물인데, 이는 결국 고압의 압축일을 필요로 하게 되나, 본 발명의 일 양상에 따르면 THF를 첨가하여 생성압력을 줄이고, SDS와 Al₂O₃를 첨가하여 생성율을 높여주어, 향후 냉방시스템으로 적용하기 위한 흡수제로 활용 가능함을 확인할 수 있다.

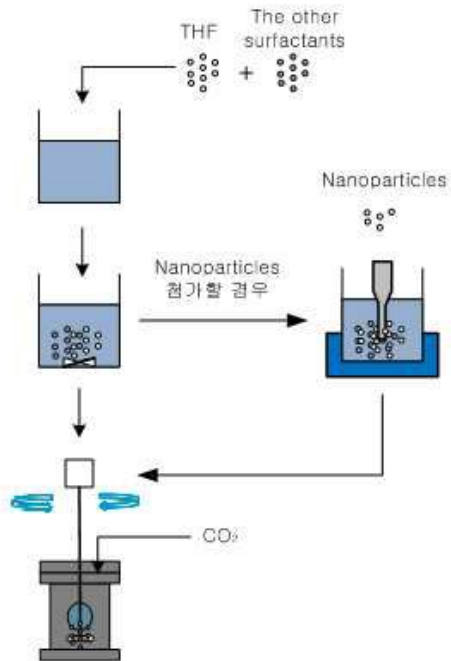
[0071] 본 명세서에서는 본 발명자들이 수행한 다양한 실시예 가운데 몇 개의 예만을 들어 설명하는 것이나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고, 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

부호의 설명

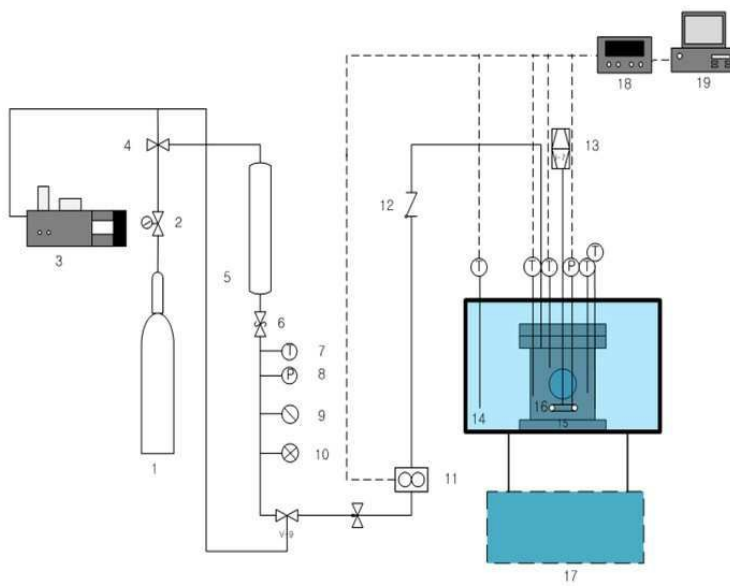
- | | |
|----------------|---------------|
| [0072] 1: 가스탱크 | 2: 레귤레이터 |
| 3: 에어 컴프레서 | 4: 액추에이터 밸브 |
| 5: 서플라이 베설 | 6: 릴리프 밸브 |
| 7: 온도 센서 | 8: 압력 센서 |
| 9: 압력 게이지 | 10: 진공 게이지 |
| 11: 유량계 | 12: 체크 밸브 |
| 13: 오버헤드 교반기 | 14: 내부 온도조절장치 |
| 15: 임펠러 | 16: 테스트부 |
| 17: 외부 온도조절장치 | 18: 데이터 수집 장치 |
| 19: 컴퓨터 | |

도면

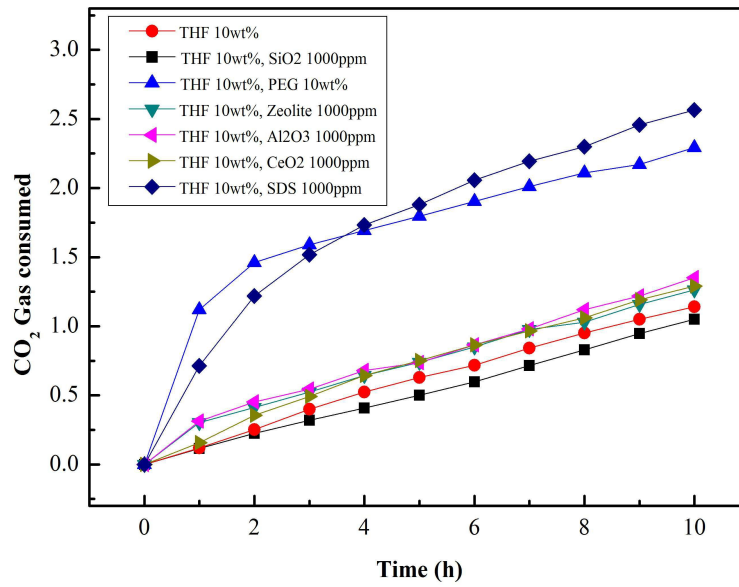
도면1



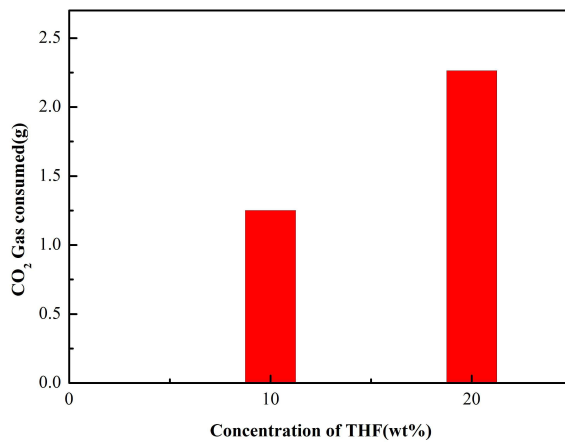
도면2



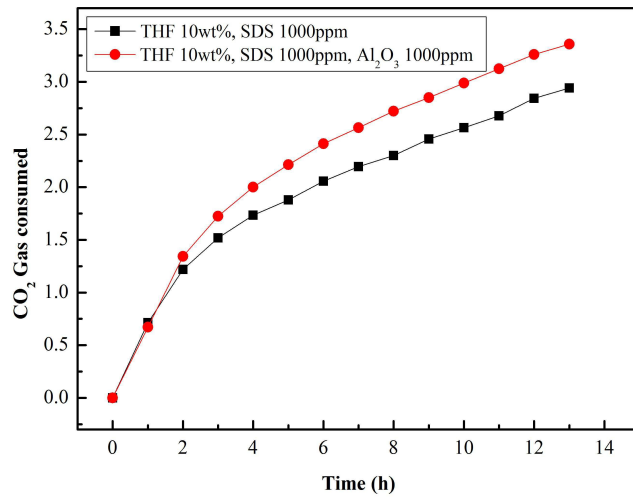
도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 식별번호 [0014]

【변경전】

계면활성제 도데실황산나트륨

【변경후】

계면활성제는 도데실황산나트륨

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

상기 계면활성제 도데실황산나트륨

【변경후】

상기 계면활성제는 도데실황산나트륨