

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 5월 15일 (15.05.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/073803 A1

- (51) 국제특허분류: *B01J 20/06* (2006.01) *C01B 31/20* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009368
- (22) 국제출원일: 2013년 10월 21일 (21.10.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0126643 2012년 11월 9일 (09.11.2012) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 정태성 (JUNG, Taesung); 302-776 대전시 서구 둔산 2동 누리아파트 109동 1101호, Daejeon (KR). 김종남 (KIM, Jong-Nam); 305-755 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 101동 1801호, Daejeon (KR). 범희태 (BEUN, Hee Tae); 305-509 대전시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 5단지 503동 1301호, Daejeon (KR). 한상섭 (HAN, Sang-Sup); 305-330 대전시 유성구 지족동 반석마을 3단지 호반베르디움아파트 309동 402호, Daejeon (KR). 윤형철 (YOON, Hyung Cheol); 305-721 대전시 유성구 신성동 럭키하나아파트 110동 508호, Daejeon (KR). 양수현 (YANG, Soo Hyun); 305-150 대전시 유성구 장동 71-2, Daejeon (KR). 문철호 (MOON, Cheol Ho); 305-155 대전시 유성구 신성동 양현서당 410호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인다울 (DAWOOL PATENT AND LAW FIRM); 135-913 서울시 강남구 봉은사로 224 혜전빌딩 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

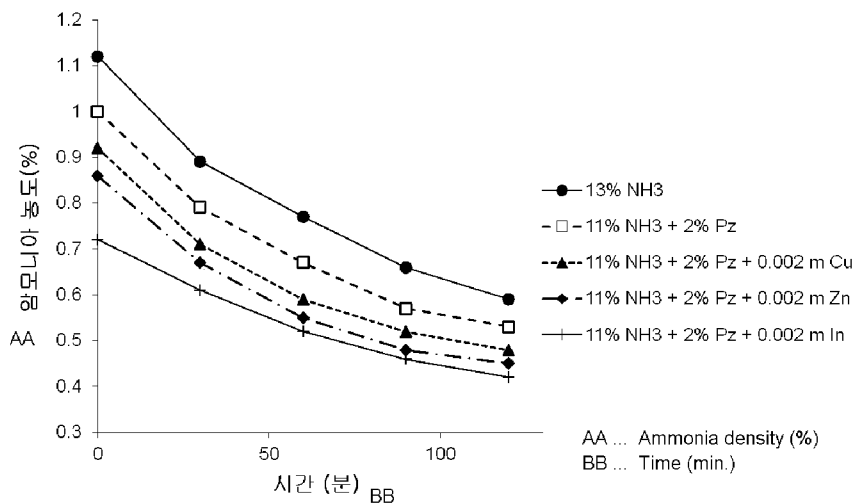
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR ABSORBING CARBON DIOXIDE, AND METHOD AND APPARATUS FOR ABSORBING CARBON DIOXIDE BY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 이산화탄소 흡수용 조성물 및 이를 이용한 이산화탄소의 흡수 방법 및 장치



(57) Abstract: The present invention relates to a composition for absorbing carbon dioxide, which is an improved composition for absorbing carbon dioxide used for absorbing carbon dioxide from combustion exhaust gas containing carbon dioxide from a coal-fired power plant, suppressing evaporation of ammonia from an ammonia solution, and improving the speed of carbon dioxide absorption, and to a method and an apparatus for absorbing carbon dioxide by using the composition for absorbing carbon dioxide.

(57) 요약서: 본 발명은 이산화탄소를 포함하는 석탄화력발전소 연소배가스로부터 이산화탄소를 흡수하는데 사용되는 개선된 이산화탄소 흡수용 조성물로서 암모니아수로부터 암모니아의 증발을 억제하고 이산화탄소 흡수 속도를 개선할 수 있는 이산화탄소 흡수용 조성물 및 이를 사용하는 이산화탄소의 흡수 방법 및 장치에 관한 것이다.

WO 2014/073803 A1

명세서

발명의 명칭: 이산화탄소 흡수용 조성물 및 이를 이용한 이산화탄소의 흡수 방법 및 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 이산화탄소 흡수용 조성물 및 이를 이용한 이산화탄소의 흡수 방법 및 장치에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 본 발명은 이산화탄소를 포함하는 석탄화력발전소 연소배가스로부터 이산화탄소를 흡수하는데 사용되는 개선된 이산화탄소 흡수용 조성물로서 암모니아수로부터 암모니아의 증발을 억제하고 이산화탄소 흡수 속도를 개선할 수 있는 이산화탄소 흡수용 조성물 및 이를 사용하는 이산화탄소의 흡수 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 석탄화력발전소의 연소배가스는 지구온난화의 원인물질로서 예상되는 이산화탄소를 10~20% 포함하고 있으며, 5~10%의 수분 및 질소 등을 포함하고 있다. 특히, 화력발전소 연소배가스는 황산화물 가스, 질소산화물 가스 및 분진 등 다량의 불순물을 포함하고 있어, 불순물이 적고 이산화탄소의 농도가 20% 이상으로 높은 산업가스와 기체 조성의 차이가 있다. 흡수용액을 사용하여 연소배가스와 같은 혼합기체 내의 이산화탄소를 제거 및 회수하는 방법으로는, 흡수용액과 혼합기체를 직접 접촉시켜 흡수용액의 흡수제가 이산화탄소와 결합함으로써 이산화탄소를 제거하고 정제된 기체를 얻어내는 공정이 대표적이다. 이러한 공정에서, 흡수공정을 거친 흡수용액에 에너지를 공급하면 흡수제에서 이산화탄소가 분리되어 회수되고, 흡수용액은 다시 이산화탄소를 흡수할 수 있도록 재생된다.
- [3] 이러한 이산화탄소 흡수 공정에 사용되는 흡수용액으로는 아민과 암모니아수가 대표적이다. 흡수용액으로서 암모니아수를 이용한 이산화탄소 흡수 공정은 아민을 이용한 흡수 공정에 비해 흡수제 재생에 필요한 에너지가 적고, 흡수제의 가격 및 분해 안정성 측면에서 유리한 장점이 있다. 암모니아수의 경우 일반적으로 높은 기체 흡수속도를 나타내는 것으로 알려져 있지만, 이는 이산화탄소가 포함되지 않은 이상적인 경우에 해당한다. 실제 연속공정에서는 이산화탄소가 암모니아 분자 대비 0.2에서 0.4의 비율로 포함된 흡수용액을 사용하게 되고, 이와 같이 이산화탄소가 암모니아 흡수용액에 포함될 경우 아민 흡수용액에 비해 그 흡수 속도가 낮은 단점이 있다. 따라서 연속공정을 위해 암모니아의 이산화탄소 흡수속도를 아민 대비 향상시킬 필요가 있는데, 동일한 이산화탄소 제거 효율에서 흡수 속도가 낮으면 흡수탑의 규모가 커지는 단점이 발생할 수 있기 때문이다. 보통 흡수 속도를 높이기 위해 온도를 높여 반응속도를 높일 수도 있지만, 암모니아의 증발에는 온도가 낮을수록 유리하고, 약 20°C의 온도에서 흡수반응을 일으키는 것이 실제 공정에

적합하므로, 반응속도를 높이기 위해 온도를 조정하는 방법은 적용이 제한적이다. 또한, 암모니아수를 사용하여 혼합기체에서 이산화탄소를 제거 및 회수하는 장치에서 흡수 속도를 향상시키는 방법으로서 흡수탑의 설계를 최적화하거나, 또는 암모니아의 농도를 높이는 방법이 있을 수 있으나, 그 효과가 다른 흡수용액 공정과 공통적이거나 고체 암모니아염이 생성되어 공정제어가 어려운 단점이 있다. 암모니아수의 이산화탄소 흡수속도를 향상시킬 수 있는 방법으로서 암모니아수와 아민 첨가제를 혼합하는 방법(한국공개특허 제10-2011-0091684호)이 보고된 바 있다. 암모니아수에 대표적인 고리형 아민 물질인 피페라진 또는 피페라진 유도체를 혼합함으로써, 이산화탄소 흡수속도가 향상될 수 있다.

- [4] 한편, 암모니아는 용액상에서 이온화되거나 물리적으로 용해된 상태로 존재한다. 용액 중에 용해된 암모니아 기체의 분압은 온도에 크게 의존하므로 온도가 증가할수록 쉽게 증발될 수 있으며, 심지어 상온에서도 용액 중의 암모니아 원료가 손실될 수 있다. 암모니아수를 흡수 용액으로 사용하는 이산화탄소 흡수 장치 및 공정에서는 혼합기체가 암모니아수와 접촉하여 이산화탄소가 제거되거나 회수되므로, 배출되는 처리 배가스가 포함되거나 분리된 이산화탄소 생성물에 불순물로 포함될 수 있다. 특히, 암모니아수가 재사용될 경우에는 이산화탄소가 함유된 암모니아수의 온도를 높여서 재생하게 되는데, 온도가 높은 경우에는 암모니아수의 증발이 보다 활성화되므로 암모니아수 내의 암모니아 기체의 증발 감소 또는 억제가 반드시 필요하게 된다. 일반적으로 암모니아수 내의 암모니아 기체의 증발을 방지하기 위해 사용되는 방법으로는, 정제되거나 회수되는 기체에 포함된 암모니아를 물에 대한 용해도 차이를 이용하여 물로 세정하는 방법(한국등록특허 제10-0836709호)과 냉각에 의해 암모니아 분압을 낮춰 증발을 억제시키는 방법(국제특허공개 제2006/022885 A1호)이 있다. 또한, 압력을 높여 암모니아의 분압을 낮추는 방법도 시도된 바 있다. 또한, 알카놀아민계 첨가제와 암모니아 사이의 물리적 결합을 이용하여 암모니아 기체의 증발을 억제하는 방법도 보고된 바 있다(한국특허출원 제2007-0012910호).

- [5] 그러나, 암모니아 기체를 물로 씻어 내리는 방법은 장치 외부로부터의 지속적인 세정수 공급이 불가피하여 장치 내의 암모니아수의 농도가 낮아지게 된다. 결과적으로 묽어진 암모니아수에서 가열을 통해 암모니아를 농축시키고 과량의 물을 제거하는 장치가 필요하고, 과량의 물을 제거하는 과정에서 외부로부터 열량이 장치 내로 전달되어야 하기 때문에 추가로 에너지가 소모된다는 단점이 있다. 냉각에 의해 암모니아 분압을 낮추는 방법에서는 정제물이나 회수물의 유량에 비례하여 냉각시키는 에너지가 소모될 뿐 아니라 수증기가 응축된 뒤의 공정에서는 이산화탄소와 같은 회수물이 암모니아 기체와 염을 형성하여 배관을 막을 위험이 있다. 또한 압력을 높이고 암모니아 기체의 분압을 낮추어 증발을 억제하는 경우에는 압력을 높이기 위한 에너지가

소모되는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 상술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 석탄화력발전소 연소배가스로부터 이산화탄소를 흡수하는데 사용되는 암모니아수에서의 암모니아의 증발을 억제하고 이산화탄소의 흡수 속도를 개선하기 위해 연구를 거듭하였고, 그 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [7] 따라서 본 발명의 목적은 석탄화력발전소 연소배가스로부터 이산화탄소를 흡수하기 위한 장치 및 공정에서 이산화탄소를 흡수하기 위한 암모니아수를 포함하는 조성물로서, 암모니아의 증발을 억제하는 동시에 추가 에너지 소모 없이 이산화탄소의 흡수 속도가 개선된 이산화탄소 흡수용 조성물을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 다른 목적은 상기 이산화탄소 흡수용 조성물을 사용함으로써 에너지 소모가 절감되어 효율적이고, 이산화탄소 흡수 속도가 개선되어 이산화탄소 제거 속도와 효율이 향상된 이산화탄소 흡수 및 제거를 위한 방법 및 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 암모니아수, 아민계 첨가제 및 금속 양이온 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물을 제공한다.
- [10] 본 발명에서 금속 양이온 첨가제로는 IIIB족 금속, IVB족 금속, VB족 금속, VIB족 금속, VIIB족 금속, VIIIB족 금속, IB족 금속, IIB족 금속 및 IIIA족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상, 보다 바람직하게는 망간, 철, 구리, 아연 및 인듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 염화물, 수산화물, 질산화물, 황산화물 또는 탄산화물을 사용한다.
- [11] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물에서 금속 양이온의 농도가 0초과~0.1 m, 보다 바람직하게는 0초과~0.01 m 인 것이 바람직하다.
- [12] 본 발명에서 아민계 첨가제로는 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민 또는 히드록실기로 치환될 수 있는, 고리 구조내에 2차 또는 3차 아민기를 포함하는 헤테로고리 화합물, 보다 바람직하게는 피페라진 또는 이의 유도체를 사용한다.
- [13] 본 발명은 또한 상술한 이산화탄소 흡수용 조성물을 사용하는 이산화탄소의 흡수 방법 및 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물은 암모니아수를 흡수 용액으로 사용하여 석탄화력발전소의 연소배가스에서 저농도 이산화탄소를 회수하는 장치 및 공정에 사용될 수 있으며, 암모니아수 내의 암모니아의 증발을

억제함으로써, 암모니아의 손실을 줄이고 처리된 혼합기체에서 환경규제 대상인 암모니아의 배출을 줄이는 한편, 회수된 이산화탄소 기체의 순도를 높일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물은 암모니아의 증발을 억제하는 방법인 물세정법이나 고압 재생공정을 통해 암모니아 분압을 낮추어 증발을 억제하는 방법과 병행하여 사용될 수 있으며, 이러한 방법에 소요되는 에너지를 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 실시예 1에서 제조된 이산화탄소 흡수용 조성물에 혼합된 금속 양이온 첨가제의 종류에 따른 암모니아 손실 변화를 나타낸 그래프이다.
- [16] 도 2는 실시예 1에서 제조된 이산화탄소 흡수용 조성물에 혼합된 금속 양이온 첨가제의 종류에 따른 이산화탄소 흡수도(초기 이산화탄소 압력 대비 흡수 후 이산화탄소 압력 비의 자연로그를 취한 값)를 나타낸 그래프이다.
- [17] 도 3은 실시예 1에서 제조된 이산화탄소 흡수용 조성물에 혼합된 금속 양이온 첨가제의 농도에 따른 이산화탄소 흡수도를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [18] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [19]
- [20] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물은 암모니아수, 아민계 첨가제 및 금속 양이온 첨가제를 포함한다.
- [21] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물에서의 금속 양이온 첨가제는 암모니아수 중에 자유롭게 존재하는 암모니아 분자와 결합함으로써 자유 암모니아 분자가 대기 중으로 증발되는 것을 억제할 수 있다. 증발 억제를 통해 암모니아수에 다량으로 존재하게 되는 자유 암모니아 분자가 암모니아수에 용해된 이산화탄소와 반응하여 카바메이트, 카보네이트, 바이카보네이트로 이온화되는 반응을 유도하여 이산화탄소의 흡수를 향상시킬 수 있다.
- [22] 본 발명에서 사용되는 금속 양이온 첨가제로는 IIIB족 금속, IVB족 금속, VB족 금속, VIB족 금속, VIIB족 금속, VIIIB족 금속, IB족 금속, IIB족 금속, IIIA족 금속 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 VIIB족 금속은 Mn, VIIIB족 금속은 Fe, IB족 금속은 Cu, IIB족 금속은 Zn, IIIA족 금속은 In에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 포함하는 염화물, 수산화물, 질산화물, 황산화물 또는 탄산화물인 것을 특징으로 한다.
- [23] 또한, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물에서의 아민계 첨가제는 고리 구조 내에 아민 작용기를 포함하는 화합물로서 금속 양이온 첨가제와 함께 암모니아수에 혼합하여 이산화탄소의 흡수 속도를 상승시킨다. 본 발명에서 사용하는 아민계 첨가제는 고리 구조 내에 2차 또는 3차 아민기를 포함하는 헤테로고리 화합물이고, 바람직하게는 상기 헤테로고리 화합물에서 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민 또는 히드록실기로 더 치환된 화합물이며, 더욱

바람직하게는 피페라진 및 피페라진 유도체, 또는 그 혼합물이다.

[24] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명의 이산화탄소 흡수용 조성물에서, 금속 양이온의 농도는 0초과~0.1 m이고, 암모니아의 농도는 0초과~30 중량%이며, 아민계 첨가제는 암모니아수 전체 중량에 대해 0초과~10 중량%로 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 이산화탄소 흡수용 조성물에서, 금속 양이온의 농도가 0초과~0.01 m이고, 암모니아의 농도가 10~25 중량%이며, 아민계 첨가제는 암모니아수 전체 중량에 대해 0.1~5 중량%로 포함될 수 있다.

[25] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물에서 금속 양이온 첨가제는 극소량만으로도 암모니아 증발 억제 및 이산화탄소 흡수 속도 개선이라는 본 발명의 목적을 달성할 수 있으므로 금속 양이온 첨가제 양의 하한에는 제한이 없으나, 금속 양이온 첨가제의 양이 0.1 m을 초과하면, 금속 양이온 첨가제와 이산화탄소의 반응에 의해 생성될 수 있는 금속 탄산염의 용해도를 초과하여 금속 탄산염 고체가 석출되어 이의 재생에 에너지가 필요하게 되는 단점이 발생한다.

[26] 본 발명의 이산화탄소 흡수용 조성물은 5~30°C의 온도와 상압에서 이산화탄소를 흡수하는 장치 및 공정에서 사용된다. 본 발명의 이산화탄소 흡수용 조성물은 상기 온도와 압력에서 이산화탄소를 효과적으로 흡수할 수 있기 때문에, 높은 동적흡수량(흡수용액 단위질량당 처리가능한 이산화탄소 질량)과 배가스 처리량, 그리고 저온에서도 빠른 흡수속도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[27] 또한, 본 발명의 이산화탄소 흡수용 조성물은 80~150°C의 온도 및 상압~30 기압의 압력에서 이산화탄소의 흡수 전 상태로 재생될 수 있다. 재생 방식은 본 기술 분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있는 임의의 방법을 사용할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물은 상기 온도와 압력에서 재생될 수 있기 때문에, 암모니아수의 분해나 외부로의 손실이 크게 감소되며 압축기가 없이도 고압의 이산화탄소 회수가 가능한 장점이 있다.

[28]

[29] 한편, 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것은 아니고, 적용 부위를 변경하여 사용하는 것이 가능하고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형을 할 수 있음은 이 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다. 따라서, 그러한 변형예 또는 수정예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 해야 할 것이다.

[30]

[31] 실시예 1: 이산화탄소 흡수용 조성물의 제조

[32] 11 중량%의 암모니아와 2 중량%의 피페라진(Pz)을 함유하는 암모니아수에 0.002 m의 금속 양이온 농도가 되도록 염화구리, 염화아연, 염화인듐을 각각 혼합하여 3 종류의 이산화탄소 흡수용 조성물을 제조하였다. 이때 이에

중탄산암모늄을 용해시켜 이산화탄소와 암모니아의 몰 비율을 0.3:1로 조정하여 3성분이 혼합된 이산화탄소 흡수용 조성물을 제조하였다.

[33]

[34] 시험예 1: 이산화탄소 흡수용 조성물의 암모니아 손실 정도 측정

[35] 실시예 1에서 제조한 각각의 이산화탄소 흡수용 조성물 200 mL를 500 mL의 부피를 가지는 버블컬럼 반응기에 넣고 20°C의 항온조에 위치시켰다. 반응기에는 미세기공이 가공된 가스주입관을 삽입시키고 질소를 500 mL/min의 속도로 주입하였다. 이산화탄소 흡수용 조성물에서 미세기포가 형성되고 증발된 암모니아는 질소와 함께 반응기 외부로 배출되었고 이를 채집하여 가스 크로마토그래프를 이용하여 배출가스 중의 암모니아의 농도를 측정하였다. 암모니아의 농도는 12% 암모니아/질소 혼합 가스를 이용하여 보정된 값을 이용하였다. 암모니아 증발 정도는 반응시간에 따라 30분 간격으로 측정하여 도 1에 나타내었다.

[36] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 이산화탄소 흡수용 조성물에서 0.002 m의 구리, 아연, 인듐의 첨가에 따른 암모니아 증발 정도를 나타낸다. 이때 13% 암모니아수와 11% 암모니아 및 2% 피페라진이 혼합된 이산화탄소 흡수용액을 함께 비교하였다. 도 1을 참조하면, 13% 암모니아수 대비 11% 암모니아 및 2% 피페라진이 혼합된 이산화탄소 흡수용액이 증발 억제 능력이 우수했으며, 11% 암모니아와 2% 피페라진이 혼합된 암모니아수에 0.002 m의 구리, 아연, 인듐 첨가제를 혼합한 경우 암모니아 증발 억제 효과가 더욱 우수하였다. 특히, 0.002 m 동일 농도에서 인듐의 효과가 가장 우수하였으며, 아연, 구리의 순서로 암모니아 손실 억제가 향상되었다.

[37]

[38] 시험예 2: 이산화탄소 흡수용 조성물의 이산화탄소 흡수 속도 측정

[39] 실시예 1에서 제조한 각각의 이산화탄소 흡수용 조성물 30 mL를 진공이 유지된 압력용기(300 mL, 이하 평형용기)에 넣고 교반기를 이용하여 잘 혼합하였다. 다른 하나의 압력용기(300 mL, 이하 버퍼용기)에 2 barg의 이산화탄소를 주입하였다. 각 용기는 20°C의 항온조에 위치시켰고 두 용기는 밸브를 사이에 두고 연결되도록 하였다. 버퍼 용기와 평형용기가 모두 온도와 압력이 일정하게 안정화되면, 밸브를 열어 평형용기의 압력이 0.8 barg가 되도록 하고 밸브를 닫아 평형용기가 밀폐되도록 하였다. 평형용기의 압력이 감소되는 것을 시간에 따라 측정하고 주입 후 약 20분이 되었을 때 평형용기의 압력(P)을 확인하여 주입 전 평형용기의 압력(P₀)과 비교하였다. 이산화탄소 흡수속도 척도로써 $\ln(P_0/P)$ 값을 이용하여 이산화탄소 흡수용 조성물 간의 흡수속도를 비교하였다. 이산화탄소 흡수용 조성물에 혼합된 금속 양이온 첨가제의 종류(철, 구리, 인듐, 아연)에 따른 이산화탄소 흡수도(초기 이산화탄소 압력 대비 흡수 후 이산화탄소 압력 비의 자연로그를 취한 값)를 측정하여 도 2에 나타내었고, 이산화탄소 흡수용 조성물에 혼합된 금속 양이온 첨가제의 농도에 따른

이산화탄소 흡수도를 측정하여 도 3에 나타내었다.

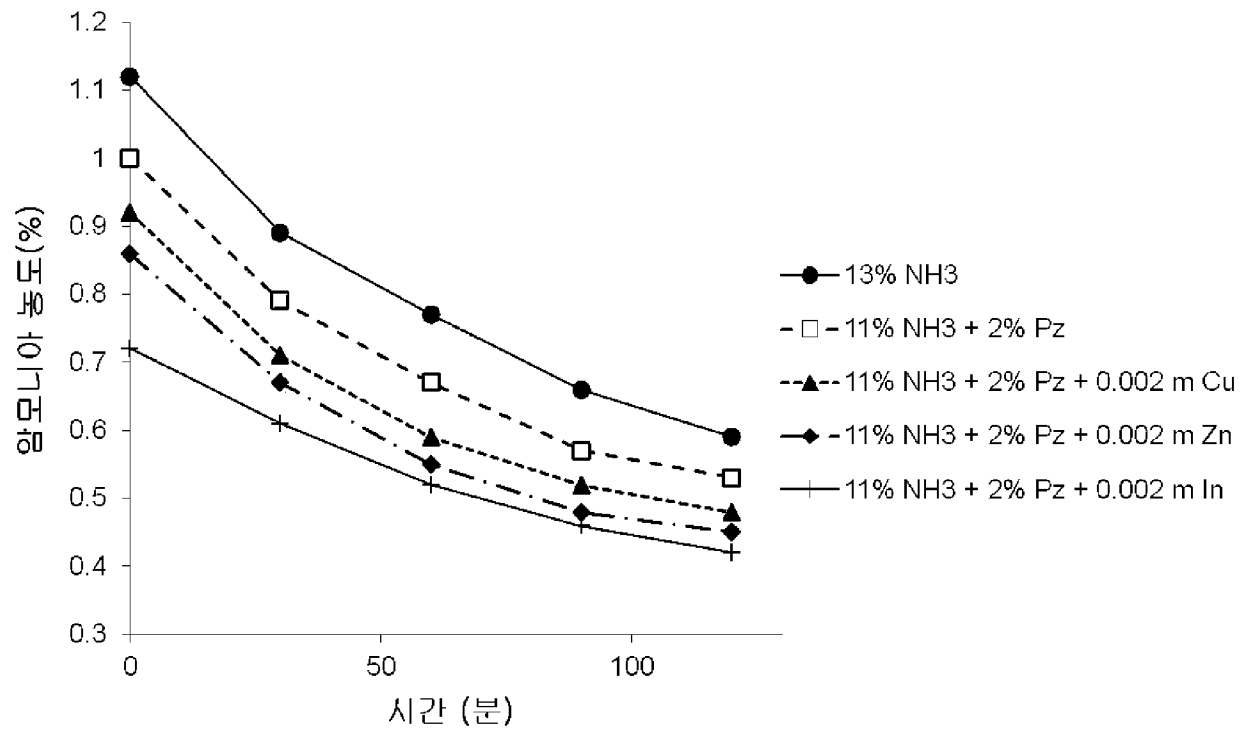
- [40] 도 2를 참조하면, 13% 암모니아수 대비 11% 암모니아 및 2% 피페라진이 혼합된 이산화탄소 흡수용액의 $\ln(P_0/P)$ 값이 크므로 이산화탄소의 흡수속도가 큰 것으로 나타났다. 3성분이 혼합된 이산화탄소 흡수용 조성물 중 0.002 m의 인듐, 아연이 포함된 경우, 11% 암모니아 및 2% 피페라진이 혼합된 흡수용액 대비 이산화탄소의 흡수속도가 더욱 향상되는 것으로 측정되었다. 반면, 0.002 m의 철과 구리가 포함된 이산화탄소 흡수용 조성물의 경우 이산화탄소의 흡수속도 향상 효과가 작은 것으로 나타났다.
- [41] 도 3을 참조하면, 2% 피페라진이 혼합된 11% 암모니아수에 대해, 이산화탄소 흡수속도에 최대로 영향을 미치는 인듐, 아연의 첨가 농도가 있는 것으로 나타났다. 구리의 경우 0.01 m의 혼합시 흡수속도에 큰 차이가 없었으나, 아연의 경우 0.002 m에 대해, 인듐의 경우 0.004 m에 대해 흡수속도가 높은 것으로 나타났다. 따라서 2% 피페라진이 혼합된 11% 암모니아수에 대해, 인듐, 아연, 구리의 순서대로 이산화탄소의 흡수속도 향상 효과가 있었다.

청구범위

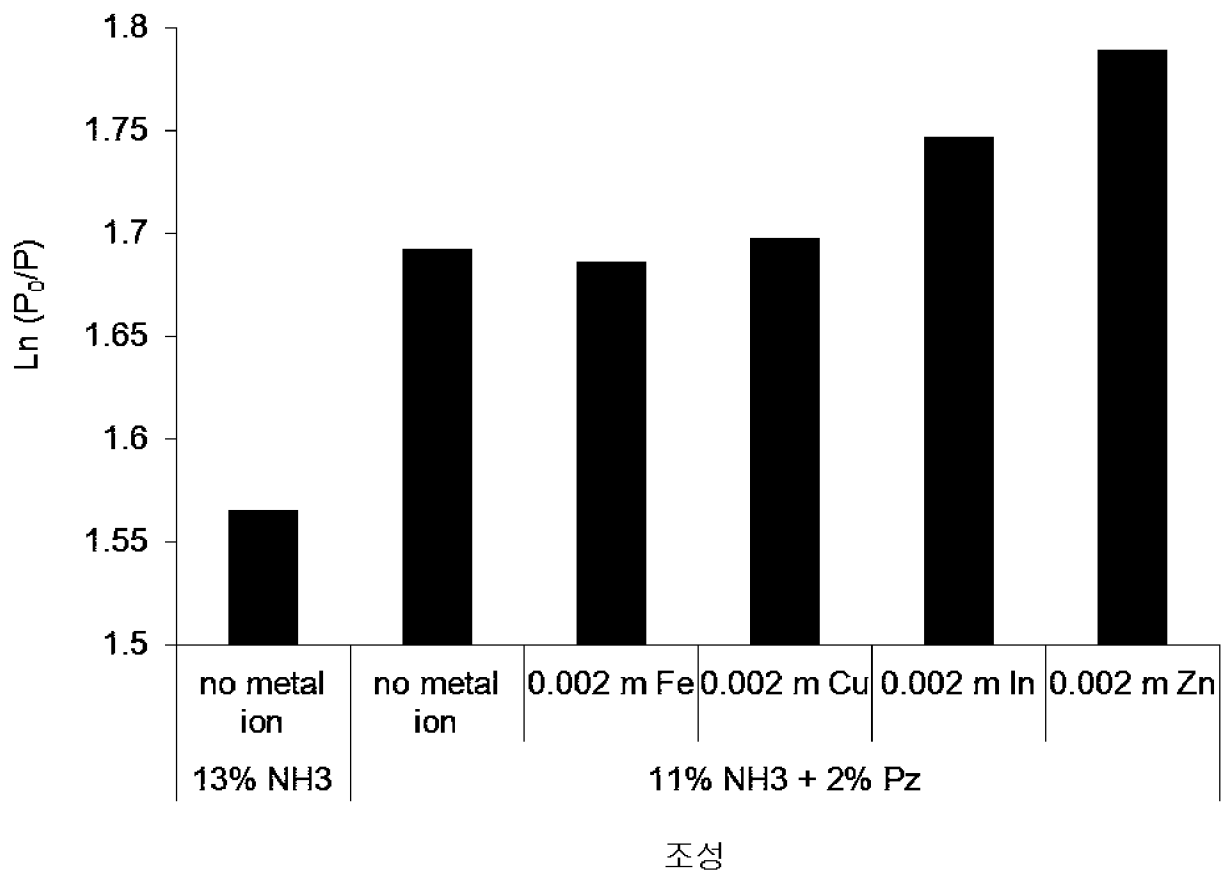
- [청구항 1] 암모니아수, 아민계 첨가제 및 금속 양이온 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 양이온 첨가제는 IIIB족 금속, IVB족 금속, VB족 금속, VIB족 금속, VIIB족 금속, VIIIB족 금속, IB족 금속, IIB족 금속 및 IIIA족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 염화물, 수산화물, 질산화물, 황산화물 또는 탄산화물인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 양이온 첨가제는 망간, 철, 구리, 아연 및 인듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 염화물, 수산화물, 질산화물, 황산화물 또는 탄산화물인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 양이온의 농도가 0 초과~0.1 m 인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 금속 양이온의 농도가 0 초과~0.01 m 인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 암모니아수의 암모니아 농도는 0 초과~30 중량% 인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 암모니아수의 암모니아 농도는 10~25 중량% 인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 아민계 첨가제는 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민 또는 히드록실기로 치환될 수 있는, 고리 구조내에 2차 또는 3차 아민기를 포함하는 헤테로고리 화합물인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 아민계 첨가제는 피페라진 또는 이의 유도체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 아민계 첨가제의 함량은 암모니아수 전체 중량에 대해 0 초과~10 중량%인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.

- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 아민계 첨가제의 함량은 암모니아수 전체 중량에 대해 0.1~5 중량%인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수용 조성물.
- [청구항 12] 이산화탄소를 포함하는 혼합가스로부터 이산화탄소를 회수하는 방법으로,
이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물과 반응시켜 이산화탄소를 흡수하는 단계를 포함하는 이산화탄소의 흡수방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물과 반응시켜 이산화탄소를 흡수하는 단계는 5~30 °C의 온도 및 상압 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡수방법.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
상기 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물을 사용하여 이산화탄소를 흡수한 후, 80~150 °C의 온도와 상압~30 기압의 압력에서 상기 이산화탄소 흡수용 조성물을 재생시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡수방법.
- [청구항 15] 이산화탄소를 포함하는 혼합가스로부터 이산화탄소를 흡수 및 제거하기 위한 장치로서,
이산화탄소를 포함하는 혼합가스와 반응시켜 이산화탄소를 흡수하는 조성물로서 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 이산화탄소 흡수용 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 장치.

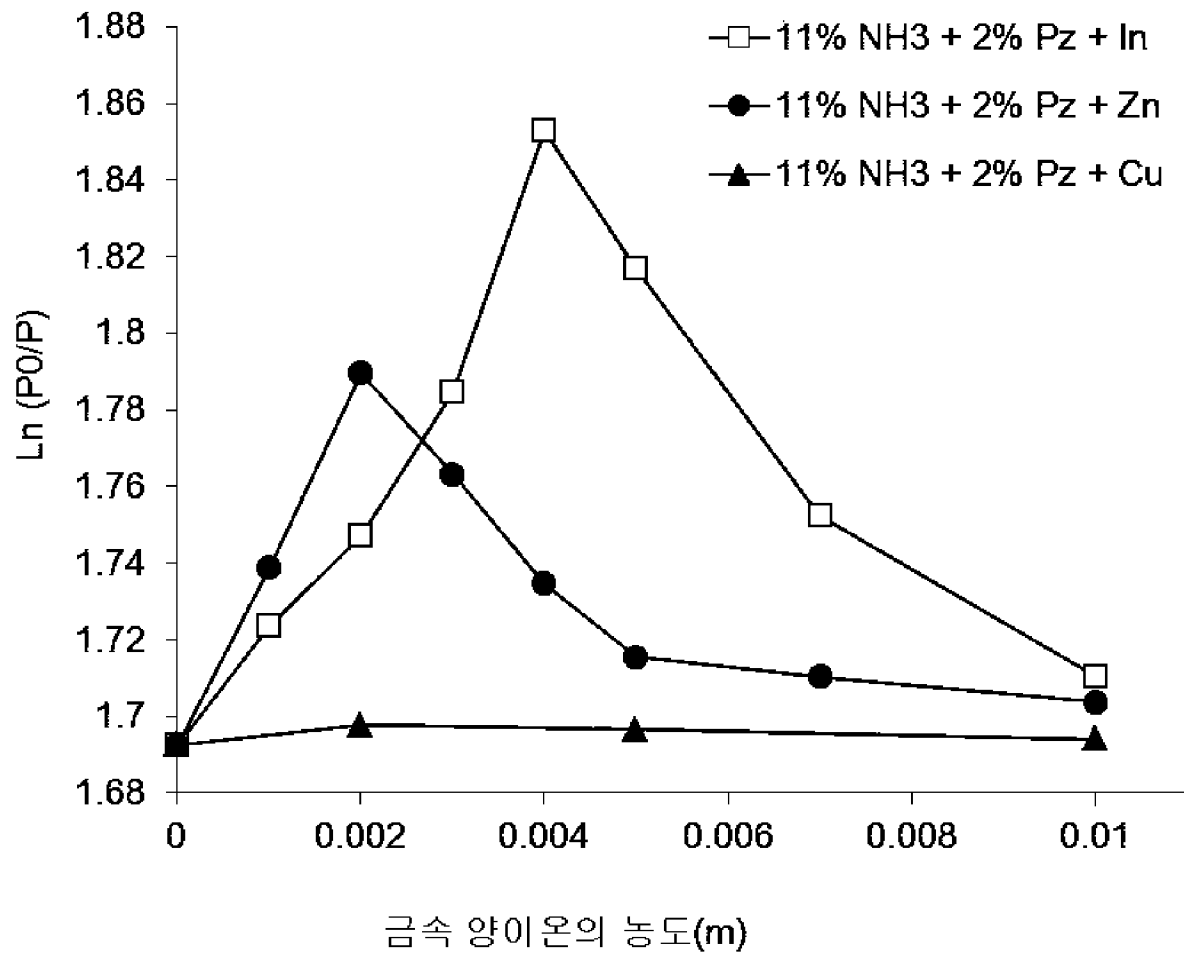
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009368**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 20/06(2006.01)i, C01B 31/20(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 20/06; B01D 53/34; B01D 53/18; B01D 53/62; B01D 53/14; B01D 53/78; C01B 31/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: Mn, Fe, Cu, Zn, carbon dioxide, absorp, adhesi, sorbent, ammonia, amine, piperazine, copper, indium, manganese, zinc

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0055802 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 01 June 2012 See abstract; claims 1-9	1-15
Y	KR 10-0123030 B1 (KANSAI ELECTRIC POWER CO INC et al.) 12 November 1997 See page 4, lines 38-42	1-15
Y	JP 2012-091130 A (HITACHI LTD.) 17 May 2012 See claims 1, 5 and 19	1-15
A	KR 10-2012-0074139 A (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 05 July 2012 See abstract; claims 1-4	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 FEBRUARY 2014 (25.02.2014)

Date of mailing of the international search report

26 FEBRUARY 2014 (26.02.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/009368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0055802 A	01/06/2012	NONE	
KR 10-0123030 B1	12/11/1997	EP 0588178 A2 EP 0588178 B1 JP 02-895325B2 JP 06-091135A US 6689332 B1	23/03/1994 21/01/1998 24/05/1999 05/04/1994 10/02/2004
JP 2012-091130 A	17/05/2012	NONE	
KR 10-2012-0074139 A	05/07/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 20/06(2006.01)i, C01B 31/20(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 20/06; B01D 53/34; B01D 53/18; B01D 53/62; B01D 53/14; B01D 53/78; C01B 31/20

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: Mn, Fe, Cu, Zn, carbon dioxide, absorp, adhesi, sorbent, ammonia, amine, piperazine, copper, indium, manganese, zinc

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0055802 A (한국에너지기술연구원) 2012.06.01 요약; 청구항 1-9 참조	1-15
Y	KR 10-0123030 B1 (칸사이덴료꾸가부시기가이샤 외 2명) 1997.11.12 페이지 4, 라인 38-42 참조	1-15
Y	JP 2012-091130 A (HITACHI LTD.) 2012.05.17 청구항 1, 5, 19 참조	1-15
A	KR 10-2012-0074139 A (재단법인 포항산업과학연구원) 2012.07.05 요약; 청구항 1-4 참조	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 02월 25일 (25.02.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 02월 26일 (26.02.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

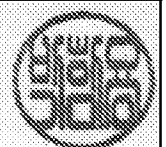
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

박함용

전화번호 +82-42-481-8409



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0055802 A	2012/06/01	없음	
KR 10-0123030 B1	1997/11/12	EP 0588178 A2 EP 0588178 B1 JP 02-895325B2 JP 06-091135A US 6689332 B1	1994/03/23 1998/01/21 1999/05/24 1994/04/05 2004/02/10
JP 2012-091130 A	2012/05/17	없음	
KR 10-2012-0074139 A	2012/07/05	없음	