

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 7월 3일 (03.07.2014)

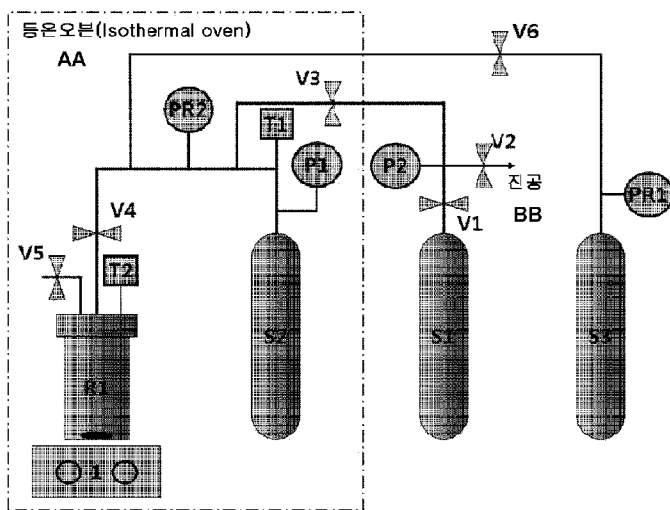


(10) 국제공개번호  
WO 2014/104789 A1

- (51) 국제특허분류: B01D 53/62 (2006.01) C07C 215/08 (2006.01)  
B01J 20/22 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/012266
  - (22) 국제출원일: 2013년 12월 27일 (27.12.2013)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2012-0158446 2012년 12월 31일 (31.12.2012) KR
  - (71) 출원인: 경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 446-906 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교), Gyeonggi-do (KR).
  - (72) 발명자: 김훈식 (KIM, Hoon-Sic); 130-082 서울시 동대문구 이문 2동 264-645, Seoul (KR). 최영섭 (CHOI, Young-Seop); 139-052 서울시 노원구 월계 2동 880 유원아파트 101동 1508호, Seoul (KR). 오지영 (OH, Ji-Young); 143-130 서울시 광진구 화양동 49-2, Seoul (KR). 신승훈 (SHIN, Seung-Hoon); 130-010 서울시 동대문구 청량리동 현대아파트 3동 207호, Seoul (KR). 김영진 (KIM, Young-Jin); 134-050 서울시 강동구 암사동 롯데캐슬아파트 105동 2003호, Seoul (KR).
  - (74) 대리인: 특허법인 신지 (SINJI PATENT FIRM); 135-911 서울시 강남구 테헤란로 7길 8, 701호, 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 역내 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: TERNARY CARBON DIOXIDE ABSORBENT AND CARBON DIOXIDE ABSORPTION METHOD AND SEPARATION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 삼성분계 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소 흡수방법 및 분리방법



AA ... Isothermal oven  
BB ... Vacuum

(57) Abstract: The present invention relates to a ternary carbon dioxide absorbent and a carbon dioxide absorption method and separation method using same, the absorbent comprising ternary alkanolamines having different structures, that is, a secondary alkanolamine which is a primary absorbent and has steric hindrance, a secondary alkanolamine which is a speed enhancer and does not have steric hindrance, and a tertiary dialkanolamine which is a regeneration promoter and has steric hindrance. The present invention not only has an excellent carbon dioxide absorption capacity and a rapid carbon dioxide absorption rate, but also has a remarkably low absorbent regeneration temperature compared with a conventional alkanolamine-based absorbent and thus can significantly reduce the entire energy consumption required for an absorption process, and can also prevent recovered carbon dioxide from being contaminated with moisture and absorbent vapor, owing to the low regeneration temperature.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/104789 A1

---

본 발명은 구조가 서로 다른 삼성분계 알칸올아민, 즉 주 흡수제인 입체장애가 있는 2급 알칸올아민, 속도증진제인 입체장애가 없는 2급 알칸올아민, 재생촉진제인 입체장애를 지닌 3급 디알칸올아민을 포함하는 삼성분계 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소 흡수방법 및 분리방법에 관한 것으로서 이산화탄소 흡수능이 우수하고 이산화탄소 흡수속도가 빠를 뿐만 아니라, 종래의 알칸올아민계 흡수제에 비해 흡수제 재생온도가 현저히 낮아 흡수 공정에 소요되는 전체 에너지 소비를 크게 줄일 수 있으며, 또한 낮은 재생온도로 인해 회수된 이산화탄소가 수분 및 흡수제 증기로 오염되는 것을 방지할 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 삼성분계 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소 흡수방법 및 분리방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 구조가 서로 다른 3 종류의 알칸올아민이 각각 주 흡수제, 재생 촉진제 및 속도 증진제로 작용하는 삼성분계 알칸올아민 수용액을 이산화탄소 흡수제로 사용하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 주 흡수제로 입체장애를 지닌 2급 알칸올아민과 속도증진제로 몰당 이산화탄소 흡수능은 낮으나 이산화탄소 흡수속도가 빠른 입체장애가 없는 선형 2급 알칸올아민 및 재생촉진제로 흡수속도는 느리나 재생이 용이한 입체장애를 지닌 3급 디알칸올아민을 포함하는 삼성분계 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소 흡수방법 및 분리방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 일반적으로, 화학공장, 발전소, 대형 보일러의 배기가스 및 천연가스로부터 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )를 분리하는 방법에는 흡수법, 흡착법, 분리막법, 침냉법 등이 사용되고 있는데, 특히 배출되는 이산화탄소의 농도가 낮은 경우에는 흡수법이나 흡착법이 많이 사용된다.
- [3] 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 교체 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.
- [4] 이산화탄소 흡수제로는 공업적으로 모노에탄올아민(monoethanolamine: MEA), N-메틸디에탄올아민(N-methyldiethanolamine: MDEA), 디에탄올아민(diethanolamine: DEA) 등의 아민류 수용액이 가장 널리 이용되고 있는데, 이는 알칸올아민 흡수제가 이산화탄소와 반응하여 카바메이트 화합물을 형성하고 열을 가하면 카바메이트가 분해하여 이산화탄소는 탈거되어 회수되고 알칸올아민 흡수제는 재생될 수 있기 때문이다. 그러나 이 공정은 몇 가지 심각한 문제점을 지니고 있는데, 특히 연소 배기 가스 중에 포함된 이산화황( $\text{SO}_2$ ), 산소( $\text{O}_2$ ), 질소( $\text{NO}_x$ )와 같은 불순물에 의한 비가역적 아민 화합물의 생성 및 분해에 따른 흡수제의 성능저하와 그에 따른 장치 부식 문제, 이산화탄소와의 반응으로부터 생성된 카바메이트의 높은 열적 화학적 안정성으로 인해 재생 온도가  $120^\circ\text{C}$  이상으로 높아 과도한 재생에너지가

소비되는 문제(MEA의 경우 이산화탄소 톤당 4.0~4.2 GJ이 필요)와 더불어 높은 재생온도에 따른 알칸올아민의 과도한 휘발 손실(MEA의 경우 톤당 4 Kg) 문제, 또 이에 따른 흡수제 보충 문제, 흡수제의 낮은 증기압으로 인해 재생과정에서 이산화탄소가 오염되는 문제점 등이 단점으로 지적되고 있다.

- [5] 이러한 아민류 수용액 흡수제의 단점을 보완하기 위해 셀렉솔(Selexol), 아이에프펙솔(IFPexol), 엔에프엠(NFM) 등의 유기용매를 사용하여 이산화탄소를 물리적으로 흡수시키는 방법들이 보고되고 있다. 유기용매 흡수제의 가장 중요한 이점은, 이산화탄소 흡수가 아민류 수용액에서와 같은 화학적 결합이 아니라 흡수 용매와 이산화탄소간의 물리적 상호작용에 의해서만 이루어지기 때문에, 이산화탄소 회수 및 용매 재생에 훨씬 낮은 에너지를 필요로 한다는 것이다. 실제로 아민 흡수제를 사용하는 경우 이산화탄소 회수 및 흡수제 재생은 에너지 집약적인 고온 탈거 과정을 필요로 하나, 물리적인 흡수인 경우에는 온도를 높이지 않고도 단순히 압력 변화를 통하여 용매에 용해되어 있는 이산화탄소를 회수할 수 있다. 그러나 물리적 흡수 과정 역시 다음과 같은 단점을 지니고 있다.
- [6] 첫째, 낮은 이산화탄소 흡수능 : 유기용매는 일반적으로 상압에서는 아민류 수용액에 비해 훨씬 낮은 이산화탄소 흡수능을 나타내므로, 흡수제의 순환율이 높고 따라서 보다 큰 장비가 필요하다. 따라서 유기 용매 흡수제는 이산화탄소 압력이 높은 천연가스 정제에 더 적합하다.
- [7] 둘째, 높은 순환율 : 유기용매에 의한 물리적 흡수 공정은 아민류 용액의 경우에 비해 통상 두 배의 흡수제 순환율을 필요로 하기 때문에 보다 많은 자본과 장비비가 소요된다.
- [8] 따라서 아민 흡수제 및 유기용매 흡수제의 단점들을 극복할 수 있는 열적, 화학적 안정성이 높고 증기압이 낮은 새로운 흡수제의 개발이 요구되어 왔다.
- [9] 최근 기존 흡수제의 단점을 극복하기 위한 방안으로 미국등록특허 제6,849,774호, 미국등록특허 제6,623,659호 및 미국공개특허 제2008/0146849호에서 제시한 바와 같이, 휘발성이 없고 열적 안정성이 높으면서 100 °C 이하의 낮은 온도에서 액체상을 유지하는 이온성 액체(ionic liquid)를 흡수제로 이용하려는 시도가 이루어지고 있다. 이온성 액체는 유기 양이온과 유기 또는 무기 음이온으로 구성된 극성을 띤 염 화합물로서, 일산화탄소, 이산화탄소, 아황산가스(SO<sub>2</sub>), 아산화질소(N<sub>2</sub>O)와 같은 기체 분자를 잘 용해시키는 성질이 있다. 이때 이온성 액체에 흡수되는 기체의 용해도는 기체와 이온성 액체 간의 상호작용의 정도에 따라서 달라지며, 따라서 이온성 액체의 양이온과 음이온을 적절히 변형시켜 이온성 액체의 극성, 산도(acidity), 염기도(basicity), 친핵도(nucleophilicity) 등을 변화시키면 특정 기체에 대한 용해도를 어느 정도 조절할 수 있다.
- [10] 대표적인 이온성 액체로 4급 암모늄, 즉 이미다졸륨, 피라졸륨, 트리아졸륨, 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄 등 질소를 함유하는 유기양이온과 Cl, Br, I

과 같은 할로젠,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{MeSO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  등의 음이온으로 구성되는 화합물이 알려져 있으며, 특히 음이온이 불소원자를 함유하는 경우 비교적 높은 이산화탄소 흡수능을 가진다고 보고되고 있다.

그러나 이들 이온성 액체 흡수제 또한 상압에서는 아민 흡수제에 비해 이산화탄소 흡수능이 현저히 낮아 발전소 연소가스로부터 배출되는 이산화탄소 포집공정에 사용하기에는 경제적으로 문제가 있다. 특히

테트라플루오로보레이트( $\text{BF}_4^-$ ), 헥사플루오로포스페이트( $\text{PF}_6^-$ ),

트리플루오로설폰이미드( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) 등의 불소원자가 포함된 음이온을 갖는 이온성 액체는 이산화탄소 및 이황화탄소와 같은 산성 기체에 대해 비교적 높은 용해도를 지니고 있으나, 이들 이온성 액체를 합성하기 위해서는 통상 2단계 이상의 복잡한 제조과정을 거쳐야 할 뿐만 아니라 제조원가가 너무 높아 공업적으로 활용하기에 문제가 많다. 또한 유기 용매 및 이온성 액체와 같은 상기 물리 흡수제들은 낮은 압력에서의 이산화탄소 흡수능이 작아 대기압으로 배출되는 연소 후 배가스로부터 이산화탄소를 포집하기에는 적절하지 못하다.

- [11] 따라서 연소 후 배가스로부터 이산화탄소를 포집하기 위해서는 반드시 화학 흡수제가 사용되어야 하나, 앞에서 지적한 바와 같이 MEA와 같은 알칸올아민계 화학 흡수제는 여러 가지 단점, 특히 과도한 재생에너지가 소비되는 문제점을 가지고 있다. 최근 화학 흡수제의 재생에너지를 낮추는 방안으로 알칸올아민의 아민기 주변에 입체장애가 있는 알칸올아민을 흡수제로 사용하는 시도가 이루어지고 있으며, 그 대표적인 예가 1차 아민인

2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP)이다. AMP는 이산화탄소와 반응 시 카바메이트에 비해 재생이 용이한 바이카보네이트 화합물( $[\text{AMPH}][\text{HCO}_3^-]$ )을 형성하기 때문에 MEA에 비해 재생에너지가 30% 낮은 장점을 가지고 있으나 이산화탄소 흡수속도는 MEA의 50%에도 미치지 못하는 단점을 지니고 있다.

- [12] 이러한 AMP의 흡수속도를 증가시키는 방안으로, 미쓰비시 중공업과 간사이 화학발전은 공동으로 AMP에 2차의 시클로아민인 피퍼라진을 첨가한 새로운 흡수제를 개발하여 특허를 등록하였다(일본등록특허 제 3197173호). 그러나 상기 특허는 과량의 피퍼라진을 사용하기 때문에 이산화탄소 흡수 후 침전이 생기는 문제가 있으며 또 피퍼라진과 이산화탄소가 반응하여 바이카보네이트 화합물외에도 열적으로 더 안정한 형태인 카바메이트도 형성하기 때문에 재생이 어려운 단점과 더불어 피퍼라진 자체의 비점이 낮아 흡수제 재생 공정에서 피퍼라진이 손실되는 문제가 있다.

- [13] 또한 MEA와 같은 1급 알칸올아민 흡수제 대신에 탄산나트륨 또는 탄산칼륨 등의 알칼리 탄산염을 이산화탄소 흡수제로 사용하는 방법도 알려져 있으나 이산화탄소 흡수속도가 느린 단점이 있다. 이산화탄소 흡수속도를 증가시키는 방안의 하나로 국제공개특허 WO 2004-089512 A1에서는 탄산칼륨에 피퍼라진 또는 그 유도체를 첨가하는 경우 탄산칼륨의 이산화탄소 흡수속도가 크게 증가하는 것으로 보고되고 있으나 탄산염을 사용하는데 따른 침전형성 문제가

여전히 해결해야 할 과제로 남아 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[14] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 본 발명의 목적은 기존 알칸올아민계 및 탄산 알칼리계 흡수제에 비해 흡수성능이 크고, 흡수제 재생온도가 낮으며 재생 효율이 커서 공정에 소요되는 에너지 소비를 크게 낮출 뿐만 아니라, 또한 재생온도가 낮아짐에 따라 부식성 및 용매의 손실을 줄일 수 있는 삼성분계 이산화탄소 흡수제와 이를 이용한 이산화탄소 흡수방법 및 분리방법을 제공하고자 하는 것이다.

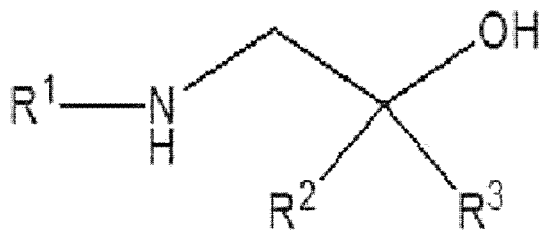
[15] 본 발명의 상기 및 다른 목적과 이점은 바람직한 실시예를 설명한 하기의 설명으로부터 보다 분명해 질 것이다.

### 과제 해결 수단

[16] 상기 목적은, 하기 화학식 1로 표시되는 입체장애가 있는 2급 알칸올아민을 주 흡수제로, 하기 화학식 2로 표시되는 입체장애가 없는 2급 알칸올아민을 속도증진제로, 하기 화학식 3으로 표시되는 입체장애를 지닌 3급 디알칸올아민을 재생촉진제로 사용하되,

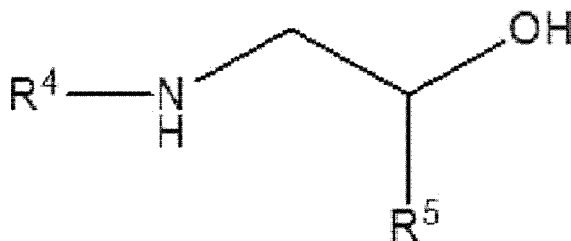
[17] [화학식 1]

[18]



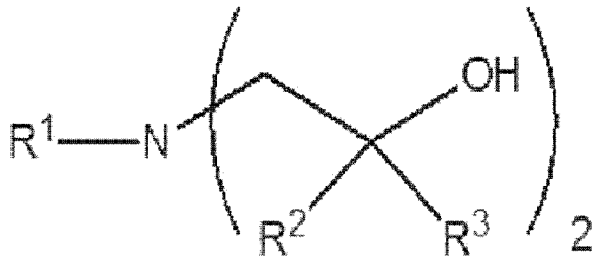
[19] [화학식 2]

[20]



[21] [화학식 3]

[22]



[23] 이고, 여기서 R<sup>1</sup>은 C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기 또는 시클로알킬기, R<sup>2</sup>는 수소 또는 메틸기, R<sup>3</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 할로알킬, 또는 시크로알킬기, R<sup>4</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>의 선형 알킬기 및 R<sup>5</sup>는 수소, 메틸 또는 에틸기인 것을 특징으로 하는 삼성분계 이산화탄소 흡수제에 의해 달성된다.

[24] 또한 상기 목적은, 상술한 삼성분계 이산화탄소 흡수제를 물에 용해시켜 이산화탄소를 흡수하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡수방법에 의해 달성된다.

[25] 여기서, 상기 삼성분계 이산화탄소 흡수제의 알칸올아민 총량은 물 100중량에 대해 20 내지 100중량%인 것을 특징으로 한다.

[26] 바람직하게는, 상기 삼성분계 이산화탄소 흡수제 중 상기 주 흡수제의 양은 물 100중량에 대해 20 내지 60중량%인 것을 특징으로 한다.

[27] 바람직하게는, 상기 삼성분계 이산화탄소 흡수제 중 상기 속도증진제의 중량은 상기 주 흡수제 100중량에 대해 15 내지 80중량%이고 상기 재생촉진제의 중량은 상기 주 흡수제 100중량에 대해 10 내지 50중량%인 것을 특징으로 한다.

[28] 또한 상기 목적은, 상술한 삼성분계 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 포함하는 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 흡수시키는 제1단계; 및 상기 알칸올아민계 이산화탄소 흡수제로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거시키는 제2단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 분리방법에 의해 달성된다.

[29] 여기서, 상기 제1단계의 흡수 온도는 20 °C 내지 60 °C인 것을 특징으로 한다.

[30] 바람직하게는, 상기 제1단계의 흡수 압력은 상압 내지 30 기압인 것을 특징으로 한다.

[31] 바람직하게는, 상기 제2단계의 탈거 온도는 70 °C 내지 120 °C인 것을 특징으로 한다.

[32] 바람직하게는, 상기 제2단계에서 탈거 압력은 상압인 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

[33] 본 발명에 따르면, 이산화탄소 흡수능이 크고 흡수속도가 빠를 뿐만 아니라, 종래의 흡수제에 비해 흡수제 재생온도가 현저히 낮아 흡수 공정에 소요되는 전체 에너지 소비를 크게 줄일 수 있고, 또한 흡수와 탈거 반복 시에도 초기 흡수능을 거의 유지할 수 있어 우수한 이산화탄소 분리 매체로 사용할 수 있는 등의 효과를 가진다.

### 도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 이산화탄소 흡수 및 탈거 실험 장치의 개략도이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

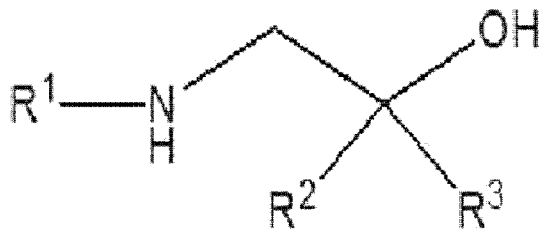
[35] 이하, 본 발명의 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 예시적으로 제시한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가지는 자에 있어서 자명할 것이다.

[36] 본 발명자들은 종래의 이산화탄소 흡수제의 문제점을 해결하고자 흡수 및 재생 메커니즘을 예의 연구 검토한 결과, 재생경로는 단순히 흡수경로의 역이 아닌 보다 복잡한 메커니즘으로 진행된다는 사실을 발견하였다. 예를 들어, 1급 및 2급 아민계 흡수제의 경우에 흡수는 아민 종류에 따라 카바메이트 또는 바이카보네이트 경로로 진행되나 재생과정은 필연적으로 분해가 어려운 카바메이트 화합물을 거쳐서 진행되고 있음을 발견하였다. 또한 본 발명자들은 1급 및 2급 아민계 흡수제에 특정의 3차 아민을 첨가하는 경우 흡수제 재생 시 재생이 어려운 카바메이트 화합물의 형성을 억제한다는 사실과 더불어 1급 및 2급 아민계 흡수제와 재생촉진제인 3급 아민 화합물로 구성된 혼합물에 특정의 선형 2급 아민을 첨가 시 흡수속도와 재생 용이성이 동시에 증가할 수 있음을 발견하고 삼성분계 흡수제 시스템을 구축하게 되었다.

[37] 본 발명에 따른 삼성분계 이산화탄소 흡수제는 하기 화학식 1로 표시되는 입체장애가 있는 2급 알칸올아민을 주 흡수제로, 하기 화학식 2로 표시되는 입체장애가 없는 2급 알칸올아민을 속도증진제로, 하기 화학식 3으로 표시되는 입체장애를 지닌 3급 디알칸올아민을 재생촉진제로 사용하는 것을 특징으로 한다.

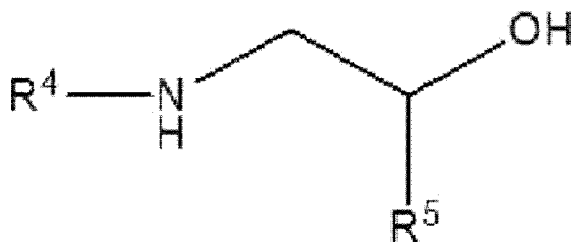
[38] [화학식 1]

[39]



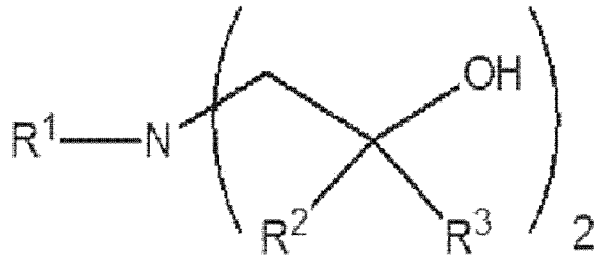
[40] [화학식 2]

[41]



[42] [화학식 3]

[43]



[44] 여기서 R<sup>1</sup>은 C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기 또는 시클로알킬기, R<sup>2</sup>는 수소 또는 메틸기, R<sup>3</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 할로알킬, 또는 시크로알킬기, R<sup>4</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>의 선형 알킬기 및 R<sup>5</sup>는 수소, 메틸 또는 에틸기이다.

[45] 상기 화학식 1 및 3의 R<sup>1</sup>으로 표시되는 C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기는 탄소수 3 내지 8개로 구성된 분지형 알킬기를 의미하며, 예를 들어 이소프로필, 이소부틸, t-부틸, i-아밀, 2-아밀, t-아밀, 2-헥실, 2-헵틸, 2-옥틸 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 화학식 1 및 3의 R<sup>1</sup>으로 표시되는 시클로알킬기에는 시클로펜틸, 시클로헥실, 2-메틸시클로헥실 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[46] 또한 상기 화학식 1 과 3의 R<sup>2</sup>로 표시되는 알킬기는 수소 또는 메틸기이다.

[47] 또한 상기 화학식 1 과 3의 R<sup>3</sup>로 표시되는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 할로알킬, 또는 시크로알킬기에는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐에틸, 클로로에틸, 브로모에틸, 시클로헥실 등이 포함되나 이에 한정하는 것은 아니다.

[48] 또한 상기 화학식 2의 R<sup>4</sup>로 표시되는 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>의 알킬기는 탄소수 1 내지 6개로 구성된 선형 알킬기를 의미하며, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[49] 또한 상기 화학식 2의 R<sup>5</sup>로 표시되는 알킬기는 수소, 메틸 또는 에틸기가 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[50] 또한 상기 화학식 1로 표시되는 주 흡수제인 2급 알칸올아민은 예를 들어, 2-(이소프로필아미노)에탄올, 1-메틸-2-(이소프로필아미노)에탄올, 1,1-디메틸-2-(이소프로필아미노)에탄올, 1-클로로메틸-2-(이소프로필아미노)에탄올, 1-브로모메틸-2-(이소프로필아미노)에탄올, 1-에틸-2-(이소프로필아미노)에탄올, 1-프로필-2-(이소프로필아미노)에탄올, 1-부틸-2-(이소프로필아미노)에탄올, 2-(t-부틸아미노)에탄올, 1-메틸-2-(t-부틸아미노)에탄올, 1,1-디메틸-2-(t-부틸아미노)에탄올, 1-클로로메틸-2-(t-부틸아미노)에탄올, 1-브로모메틸-2-(t-부틸아미노)에탄올, 1-에틸-2-(t-부틸아미노)에탄올, 1-프로필-2-(t-부틸아미노)에탄올, 1-부틸-2-(t-부틸아미노)에탄올, 2-(sec-부틸아미노)에탄올,

1-메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올, 1,1-디메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올, 1-에틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(sec-부틸아미노)에탄올, 1-부틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 2-(t-아밀아미노)에탄올, 1-메틸-2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(t-아밀아미노)에탄올, 1-클로로메틸-2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(t-아밀아미노)에탄올, 1-에틸-2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(t-아밀아미노)에탄올, 1-부틸-2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 2-(2-펜틸아미노)에탄올, 1-메틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올, 1-클로로메틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올, 1-에틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(2-펜틸아미노)에탄올, 1-부틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 2-(2-헵틸아미노)에탄올, 1-메틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올, 1-클로로메틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올, 1-에틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(2-헵틸아미노)에탄올, 1-부틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 2-(2-옥틸아미노)에탄올, 1-메틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올, 1-클로로메틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올, 1-에틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(2-옥틸아미노)에탄올, 1-부틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올,  
 2-(2-시클로헥실아미노)에탄올, 1-메틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올, 1-프로필-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올, 2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올을 포함되나 이에 한정되는 것은  
 아니다.

- [51] 또한 상기 화학식 2로 표시되는 속도증진제인 2급 알칸올아민 C는 예를 들어,  
 2-(메틸아미노)에탄올, 1-메틸-2-(메틸아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(메틸아미노)에탄올, 2-(에틸아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(에틸아미노)에탄올, 1-에틸-2-(에틸아미노)에탄올,

2-(부틸아미노)에탄올, 1-메틸-2-(부틸아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(부틸아미노)에탄올, 2-(펜틸아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(펜틸아미노)에탄올, 1-에틸-2-(펜틸아미노)에탄올,  
 2-(헥실아미노)에탄올, 1-메틸-2-(헥실아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(헥실아미노)에탄올을 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [52] 또한 상기 화학식 3으로 표시되는 재생 촉진제인 3급 알칸올아민 B는 예를 들어, N-이소프로필 디에탄올아민, N-이소프로필 디(2-메틸에탄올아민), N-이소프로필 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-이소프로필 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-이소프로필 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-이소프로필 디(2-에틸에탄올아민), N-이소프로필 디(2-프로필에탄올아민), N-이소프로필 디(2-부틸에탄올아민), N-t-부틸 디에탄올아민, N-t-부틸 디(2-메틸에탄올아민), N-t-부틸 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-t-부틸 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-t-부틸 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-t-부틸 디(2-에틸에탄올아민), N-t-부틸 디(2-프로필에탄올아민), N-t-부틸 디(2-부틸에탄올아민), N-sec-부틸 디에탄올아민, N-sec-부틸 디(2-메틸에탄올아민), N-sec-부틸 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-sec-부틸 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-sec-부틸 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-sec-부틸 디(2-에틸에탄올아민), N-sec-부틸 디(2-프로필에탄올아민), N-sec-부틸 디(2-부틸에탄올아민), N-t-아밀 디에탄올아민, N-t-아밀 디(2-메틸에탄올아민), N-t-아밀 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-t-아밀 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-t-아밀 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-t-아밀 디(2-에틸에탄올아민), N-t-아밀 디(2-프로필에탄올아민), N-t-아밀 디(2-부틸에탄올아민), N-2-펜틸 디에탄올아민, N-2-펜틸 디(2-메틸에탄올아민), N-2-펜틸 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-2-펜틸 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-2-펜틸 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-2-펜틸 디(2-에틸에탄올아민), N-2-펜틸 디(2-프로필에탄올아민), N-2-펜틸 디(2-부틸에탄올아민), N-2-헵틸 디에탄올아민, N-2-헵틸 디(2-메틸에탄올아민), N-2-헵틸 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-2-헵틸 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-2-헵틸 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-2-헵틸 디(2-에틸에탄올아민), N-2-헵틸 디(2-프로필에탄올아민), N-2-헵틸 디(2-부틸에탄올아민), N-2-옥틸 디에탄올아민, N-2-옥틸 디(2-메틸에탄올아민), N-2-옥틸 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-2-옥틸 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-2-옥틸 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-2-옥틸 디(2-에틸에탄올아민), N-2-옥틸 디(2-프로필에탄올아민), N-2-옥틸 디(2-부틸에탄올아민), N-시클로펜틸 디에탄올아민, N-시클로펜틸 디(2-메틸에탄올아민), N-시클로펜틸 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-시클로펜틸 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-시클로펜틸 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-시클로펜틸 디(2-에틸에탄올아민), N-시클로펜틸 디(2-프로필에탄올아민), N-시클로펜틸

디(2-부틸에탄올아민), N-시클로헥실 디에탄올아민, N-시클로헥실 디(2-메틸에탄올아민), N-시클로헥실 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-에틸에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-프로필에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-부틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디에탄올아민, N-메틸시클로헥실 디(2-메틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-에틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-프로필에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-부틸에탄올아민)을 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [53] 또한 본 발명에 따른 상기 삼성분계 이산화탄소 흡수제는 통상 물 또는 유기 용매에 용해시켜 사용될 수 있으나 수용액 상태로 사용하는 것이 보다 경제적이다. 즉, 상기 삼성분계 이산화탄소 흡수제는 물에 용해시켜 이산화탄소를 흡수하는 것이 가장 바람직하다.
- [54] 또한 상기 삼성분계 이산화탄소 흡수제의 알칸올아민 총량은 물 100중량%에 대해 바람직하게는 10 내지 150중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 100중량%이다. 삼성분계 알칸올아민 총량이 물에 대해 20중량% 미만이면 이산화탄소 흡수능이 현저히 낮아지고, 100중량%를 초과하면 이산화탄소 흡수 속도 및 흡수량의 증가는 미미한 반면 흡수액의 점도가 지나치게 높아지는 문제가 있기 때문이다.
- [55] 또한 상기 화학식 1로 나타낸 주흡수제는 물 100중량%에 대해 15 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 60중량%이다. 주흡수제의 양이 20중량% 미만이면 삼성분계 흡수제의 장점이 감소하고, 60중량%를 초과하면 물 당 이산화탄소 흡수량은 증가하나 재생효과가 감소하는 문제가 있기 때문이다.
- [56] 또한 상기 화학식 2로 나타낸 속도증진제는 주흡수제 100중량%에 대해 5 내지 150중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 80중량%이다. 속도증진제의 양이 주 흡수제에 대해 15중량% 미만이면 이산화탄소 흡수속도 증가가 미미하고, 80중량%를 초과하면 이산화탄소 흡수량의 증가는 미미한 반면 재생 시 에너지가 많이 소모되는 문제가 있기 때문이다.
- [57] 마지막으로, 상기 화학식 3으로 나타낸 재생촉진제는 주흡수제 100중량%에 대해 5 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 50중량%이다. 재생촉진제의 양이 주 흡수제에 대해 10중량% 미만이면 흡수제 재생 효과가 미미하고, 50중량%를 초과하면 이산화탄소 흡수제 재생효과는 상승하나 흡수속도가 크게 낮아지는 문제가 있기 때문이다.
- [58] 본 발명에 따른 삼성분계 이산화탄소 흡수제 구성성분 중 입체장애가 없는 2급 아민인 속도증진제는 단독으로 사용 시에는 하기 반응식 1에서 보는 바와 같이 이산화탄소와 반응 시 열적 안정성이 크고 재생이 어려운



- [66] 또한 상기 제2단계에서 흡수된 이산화탄소를 탈거시킬 때 바람직한 온도는 60 °C 내지 140 °C 범위, 보다 바람직하기로는 70 °C 내지 120 °C 범위이고, 압력은 상압인 것이 바람직하다. 상기 탈거 온도가 70 °C 미만일 경우에는 탈거가 진행되지 않고 120 °C를 초과하면 MEA의 흡수제를 사용하는 경우와 같게 되어 본 발명에 따른 삼성분계 흡수제의 장점이 사라지게 되기 때문이다. 또한 탈거는 고압에서 진행하기가 어려운데, 이는 이러한 고압을 유지하기 위해서 물의 증기압을 크게 해야 하므로 높은 온도가 필요하게 되어 경제성에 문제가 있기 때문이다. 따라서 탈거는 상압에서 하는 것이 바람직하다.
- [67] 본 발명의 명세서에서 사용되는 용어 중 "상압"은 "대기압"으로서 1 기압을 의미한다.
- [68] 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.
- [69] 먼저, 이산화탄소 흡수 및 탈거 실험 장치의 개략도인 도 1의 장치를 사용하여 이산화탄소 흡수 성능 실험을 수행하였다. 도 1의 장치는 온도계(T2)가 부착되어 있는 60 mL의 스테인레스 스틸 흡수반응기(R1), 고압(0 ~ 70 기압)용 압력 변환기(pressure transducer; P1), 온도계(T1)가 부착된 75 mL의 이산화탄소 저장용 실린더(S2) 및 교반기(1)로 이루어졌으며, 일정 온도에서 이산화탄소 흡수능력을 측정하기 위하여 항온조 내에 설치되어 있다. 또한, 항온조 외부에는 이산화탄소 공급용기(S1)과 압력계(P2)를 설치하였다.
- [70] 도 1의 흡수반응기(R1)에 일정량의 흡수제를 자석막대와 함께 넣고, 반응기 전체 무게를 측정된 다음에 60 °C에서 1시간 동안 교반하면서 진공 건조시킨 후 온도를 다시 40 °C로 낮추어 반응기 및 항온조의 온도를 일정하게 유지하였다. 흡수반응기(R1)에 연결된 밸브(V4)를 잠근 후, 저장용 실린더(S2)에 일정 압력(10 ~ 50 기압)의 이산화탄소를 넣어 평형 압력과 온도를 기록한 다음, 흡수반응기(R1)의 교반을 멈추고 밸브(V4) 및 압력조절기를 이용하여 흡수반응기(R1)의 압력을 상압 ~ 10 기압의 일정한 압력으로 유지한 후, 저장용 실린더(S2)의 평형상태에서의 압력과 온도를 기록하고 교반을 시작하여 1 시간 후에 최종 압력과 온도(평형 값)를 기록하고 흡수반응기(R1)의 무게 변화를 측정하였다.
- [71] 또한 탈거 실험의 경우에는 밸브(V4)를 잠그고 흡수반응기(R1)의 온도를 60 ~ 120 °C로 올린 후, 밸브(V4), 밸브(V5) 및 밸브(V6)를 열고 20mL/분의 질소를 흡수반응기(R1)에 공급하면서 이산화탄소를 탈거시킨 후 온도를 상온으로 낮추고 탈거 전 후의 무게 변화를 측정하였다.
- [72] **[실시예 1-9]**
- [73] 상술한 도 1의 흡수반응기(R1)에 주 흡수제 A 70중량%, 속도증진제 B 15중량%, 재생촉진제 C 15중량%로 구성된 삼성분계 알칸올아민 혼합물이 35중량% 용해되어 있는 수용액 30g을 충전하고, 항온조의 온도를 40 °C로

유지하면서 이산화탄소 흡수실험을 수행하였다. 흡수반응기(R1)의 교반을 멈추고 밸브(V4) 및 압력조절기를 이용하여 흡수반응기(R1)의 압력을 1 기압으로 유지한 상태에서 저장용 실린더(S2)의 평형상태에서의 압력을 기록한 후, 다시 교반을 시작하여 1 시간 후에 최종 압력을 기록하고 그 차이로부터 아민 몰 당 이산화탄소 흡수량을 계산하였다. 또한 측정의 정확성을 기하기 위하여 흡수 전후 흡수 반응기 R1의 무게 변화를 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[74] 표 1

[Table 1]

실시예	삼성분계 흡수제 성분			CO <sub>2</sub> 흡수능(물 CO <sub>2</sub> /물 아민)
	A	B	C	
1	1-메틸-2-(이소프로필아미노)에탄올	2-(부틸아미노)에탄올	N-이소프로필디(2-메틸에탄올아민)	1.03
2	1-메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올	1-메틸-2-(메틸아미노)에탄올	N-이소프로필디에탄올아민	1.02
3	1-메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올	1-메틸-2-(부틸아미노)에탄올	N-이소프로필디(2-프로필에탄올아민)	1.01
4	1-클로로메틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올	2-(펜틸아미노)에탄올	N-sec-부틸디(2-클로로메틸에탄올아민)	0.98
5	1-부틸-2-(2-이소프로필아미노)에탄올	2-(헥실아미노)에탄올	N-t-아밀디(2-부틸에탄올아민)	0.97
6	2-(2-헵틸아미노)에탄올	2-(부틸아미노)에탄올	N-2-펜틸디(2-메틸에탄올아민)	0.99
7	2-(2-옥틸아미노)에탄올	1-에틸-2-(메틸아미노)에탄올	N-2-헵틸디(2-부틸에탄올아민)	1.01
8	2-(2-시클로헥실아미노)에탄올	1-메틸-2-(프로필아미노)에탄올	N-시클로펜틸디(2-메틸에탄올아민)	0.97
9	1-메틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올	2-(에틸아미노)에탄올	N-시클로헥실디(2-에틸에탄올아민)	1.00

[75] [실시예 10-13]

[76] 실시예 1과 동일한 삼성분계 흡수제를 사용하고, 이산화탄소 압력을 1 기압으로 고정된 상태에서 흡수온도를 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수 실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[77] 표 2

[Table 2]

실시예	흡수온도 (°C)	CO <sub>2</sub> 흡수능(물 CO <sub>2</sub> /물 아민)
10	20	1.12
11	30	1.08
12	50	0.82
13	60	0.67

[78] [실시예 14-18]

[79] 실시예 1의 흡수제를 사용하고, 온도를 40 °C로 고정한 상태에서 흡수압력을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수 실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[80] 표 3

[Table 3]

실시예	흡수압력 (기압)	CO <sub>2</sub> 흡수능(물 CO <sub>2</sub> /물 아민)
14	상압	0.98
15	5	1.23
16	10	1.34
17	20	1.45
18	30	1.53

[81] [실시예 19-24]

[82] 실시예 1의 흡수제를 사용하고, 온도를 40 °C, 압력을 1 기압으로 고정한 상태에서, 물에 대한 삼성분계 흡수제 총량을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수 실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 아민양이 많아질수록 아민 몰 당 이산화탄소 흡수량이 작아지는 현상은 아민양이 많아질수록 흡수용액의 점도가 커져 물질 전달이 제약을 받는데 기인하는 것으로 생각된다.

[83] 표 4

[Table 4]

실시예	아민/물(중량%)	CO <sub>2</sub> 흡수능(물 CO <sub>2</sub> /물 아민)
19	20	1.08
20	40	0.98
21	50	0.93
22	60	0.89
23	80	0.85
24	100	0.81

[84] [실시예 25-32]

[85] 실시예 1에서 사용한 삼성분계 흡수제를 사용하고 흡수온도를 40 °C, 흡수압력을 1 기압으로 고정한 상태에서 주흡수제 A, 속도증진제 B, 재생촉진제 C의 조성(중량%)을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수실험을 수행하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[86] 표 5

[Table 5]

실시예	삼성분계 흡수제 조성(wt%)			CO <sub>2</sub> 흡수능(물 CO <sub>2</sub> /물 아민)	초기 10 분 CO <sub>2</sub> 흡수속도(g CO <sub>2</sub> /Kg 흡수제-min)
	A	B	C		
25	80	12	8	1.05	94.6
26	75	15	10	1.04	97.4
27	70	20	10	0.97	107.9
28	65	15	20	0.99	98.7
29	60	20	20	0.94	101.5
30	60	25	15	0.92	108.5
31	50	25	25	0.90	102.1
32	45	35	20	0.89	114.1

[87] [실시예 33-40]

[88] 흡수온도를 40 °C, 흡수압력을 1 기압으로 고정하고, 실시예 1에서 사용한 삼성분계 흡수제의 조성을 변화시키면서 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 흡수 실험을 수행하여 흡수량을 측정한다. 압력은 상압으로 낮춘 후 질소를 15mL/분 속도로 흘려주면서 탈거 실험을 수행하였다. 첫 번째 이산화탄소의 흡수와 탈거가 종료되면 다시 동일한 조건에서 흡수와 탈거를 5회 반복하고, 초기 이산화탄소 흡수량과 5 회째 이산화탄소 흡수량을 비교하여

하기 표 6에 나타내었다.

[89] 표 6

[Table 6]

실시예	아민			탈거온도(°C)	CO <sub>2</sub> 흡수능(물 CO <sub>2</sub> /물 아민)	
	A	B	C		1회 흡수	5회 흡수
33	60	30	10	100	1.03	0.94
34	60	25	15	100	1.01	0.91
35	60	20	20	100	0.94	0.85
36	60	15	25	100	0.92	0.82
37	60	10	30	100	0.90	0.78
38	60	30	10	120	1.03	1.02
39	60	25	15	90	1.01	0.81
40	60	20	20	70	0.94	0.59

[90] [비교예]

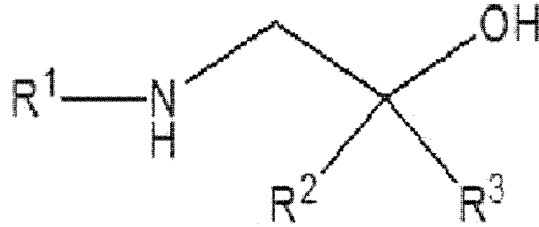
[91] 모노에탄올아민 30중량% 포함되어 있는 수용액을 흡수제로 사용하여 1기압, 40°C에서 이산화탄소를 흡수시키고 상압, 100°C에서 탈거시키는 실험을 실시예 32와 유사하게 5회 반복하였다. 첫 번째 흡수에서 이산화탄소는 모노에탄올아민 물 당 0.62몰 만큼 흡수되었으나, 5회째에는 모노에탄올아민 물 당 이산화탄소가 0.21몰 만큼만 흡수되어 용매의 흡수능이 약 66.1% 감소함을 확인하였다.

[92] 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.

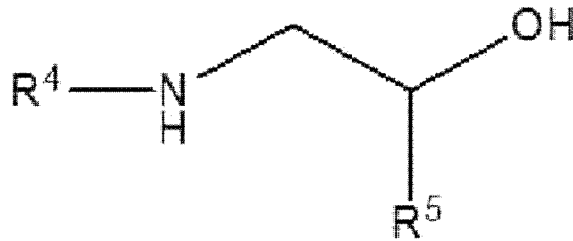
## 청구범위

[청구항 1]

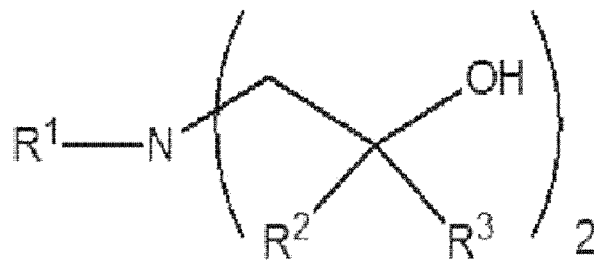
삼성분계 이산화탄소 흡수제에 있어서,  
 하기 화학식 1로 표시되는 입체장애가 있는 2급 알칸올아민을 주  
 흡수제로, 하기 화학식 2로 표시되는 입체장애가 없는 2급  
 알칸올아민을 속도증진제로, 하기 화학식 3으로 표시되는  
 입체장애를 지닌 3급 디알칸올아민을 재생촉진제로 사용하되,  
 [화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



이고, 여기서 R<sup>1</sup>은 C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기 또는 시클로알킬기, R<sup>2</sup>는 수소 또는 메틸기, R<sup>3</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 할로알킬, 또는 시크로알킬기, R<sup>4</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>의 선형 알킬기 및 R<sup>5</sup>는 수소, 메틸 또는 에틸기인 것을 특징으로 하는, 삼성분계 이산화탄소 흡수제.

[청구항 2]

제1항에 있어서,  
 화학식 1로 표시되는 주 흡수제인 상기 2급 알칸올아민은  
 2-(이소프로필아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(이소프로필아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(이소프로필아미노)에탄올,

1-클로로메틸-2-(이소프로필아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(이소프로필아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(이소프로필아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(이소프로필아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(이소프로필아미노)에탄올, 2-(t-부틸아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(t-부틸아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(t-부틸아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(t-부틸아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(t-부틸아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(t-부틸아미노)에탄올, 1-프로필-2-(t-부틸아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(t-부틸아미노)에탄올, 2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(sec-부틸아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(sec-부틸아미노)에탄올, 2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(t-아밀아미노)에탄올, 1-프로필-2-(t-아밀아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(t-아밀아미노)에탄올, 2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올, 1-프로필-2-(2-펜틸아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(2-펜틸아미노)에탄올, 2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올, 1-프로필-2-(2-헵틸아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(2-헵틸아미노)에탄올, 2-(2-옥틸아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올,

1-클로로메틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올, 1-프로필-2-(2-옥틸아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(2-옥틸아미노)에탄올, 2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(2-시클로헥실아미노)에탄올,  
 2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1,1-디메틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-클로로메틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-브로모메틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-프로필-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올,  
 1-부틸-2-(2-메틸시클로헥실아미노)에탄올로 구성된 군으로부터  
 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 삼성분계 이산화탄소  
 흡수제.

[청구항 3]

제1항에 있어서,  
 화학식 2로 표시되는 속도증진제인 상기 2급 알칸올아민은  
 2-(메틸아미노)에탄올, 1-메틸-2-(메틸아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(메틸아미노)에탄올, 2-(에틸아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(에틸아미노)에탄올, 1-에틸-2-(에틸아미노)에탄올,  
 2-(부틸아미노)에탄올, 1-메틸-2-(부틸아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(부틸아미노)에탄올, 2-(펜틸아미노)에탄올,  
 1-메틸-2-(펜틸아미노)에탄올, 1-에틸-2-(펜틸아미노)에탄올,  
 2-(헥실아미노)에탄올, 1-메틸-2-(헥실아미노)에탄올,  
 1-에틸-2-(헥실아미노)에탄올로 구성된 군으로부터 선택된 적어도  
 하나인 것을 특징으로 하는, 삼성분계 이산화탄소 흡수제.

[청구항 4]

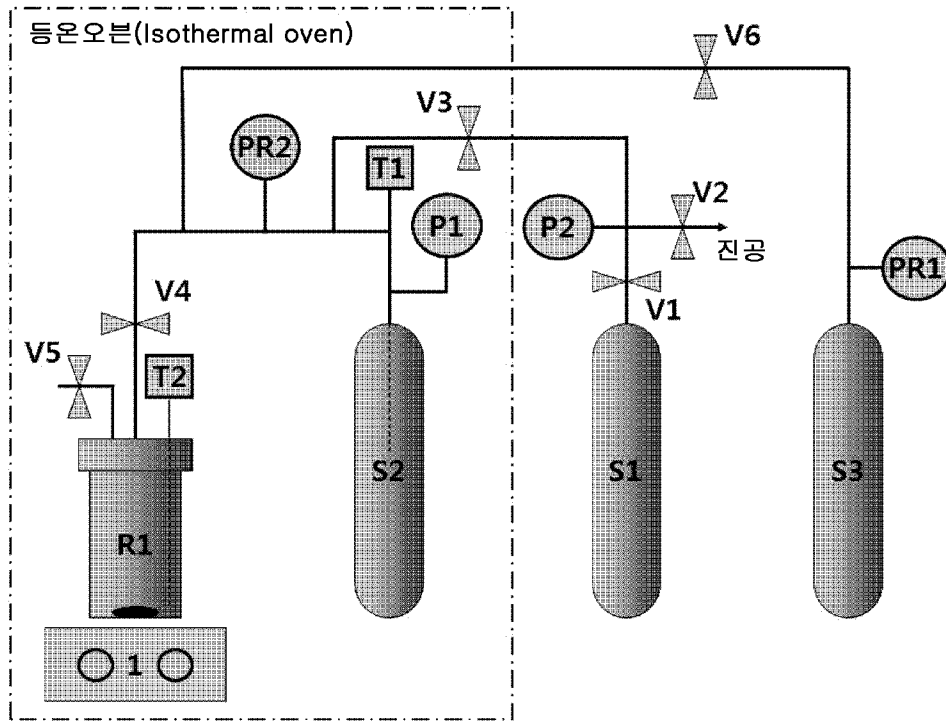
제1항에 있어서,  
 화학식 3으로 표시되는 재생촉진제인 상기 3급 디알칸올아민은  
 N-이소프로필 디에탄올아민, N-이소프로필  
 디(2-메틸에탄올아민), N-이소프로필 디(2,2-디메틸에탄올아민),  
 N-이소프로필 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-이소프로필  
 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-이소프로필

디(2-에틸에탄올아민), N-이소프로필 디(2-프로필에탄올아민),  
 N-이소프로필 디(2-부틸에탄올아민), N-t-부틸 디에탄올아민,  
 N-t-부틸 디(2-메틸에탄올아민), N-t-부틸  
 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-t-부틸 디(2-클로로메틸에탄올아민),  
 N-t-부틸 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-t-부틸  
 디(2-에틸에탄올아민), N-t-부틸 디(2-프로필에탄올아민), N-t-부틸  
 디(2-부틸에탄올아민), N-sec-부틸 디에탄올아민, N-sec-부틸  
 디(2-메틸에탄올아민), N-sec-부틸 디(2,2-디메틸에탄올아민),  
 N-sec-부틸 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-sec-부틸  
 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-sec-부틸 디(2-에틸에탄올아민),  
 N-sec-부틸 디(2-프로필에탄올아민), N-sec-부틸  
 디(2-부틸에탄올아민), N-t-아밀 디에탄올아민, N-t-아밀  
 디(2-메틸에탄올아민), N-t-아밀 디(2,2-디메틸에탄올아민),  
 N-t-아밀 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-t-아밀  
 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-t-아밀 디(2-에틸에탄올아민),  
 N-t-아밀 디(2-프로필에탄올아민), N-t-아밀 디(2-부틸에탄올아민),  
 N-2-펜틸 디에탄올아민, N-2-펜틸 디(2-메틸에탄올아민), N-2-펜틸  
 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-2-펜틸 디(2-클로로메틸에탄올아민),  
 N-2-펜틸 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-2-펜틸  
 디(2-에틸에탄올아민), N-2-펜틸 디(2-프로필에탄올아민),  
 N-2-펜틸 디(2-부틸에탄올아민), N-2-헥틸 디에탄올아민, N-2-헥틸  
 디(2-메틸에탄올아민), N-2-헥틸 디(2,2-디메틸에탄올아민),  
 N-2-헥틸 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-2-헥틸  
 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-2-헥틸 디(2-에틸에탄올아민),  
 N-2-헥틸 디(2-프로필에탄올아민), N-2-헥틸  
 디(2-부틸에탄올아민), N-2-옥틸 디에탄올아민, N-2-옥틸  
 디(2-메틸에탄올아민), N-2-옥틸 디(2,2-디메틸에탄올아민),  
 N-2-옥틸 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-2-옥틸  
 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-2-옥틸 디(2-에틸에탄올아민),  
 N-2-옥틸 디(2-프로필에탄올아민), N-2-옥틸  
 디(2-부틸에탄올아민), N-시클로펜틸 디에탄올아민,  
 N-시클로펜틸 디(2-메틸에탄올아민), N-시클로펜틸  
 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-시클로펜틸  
 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-시클로펜틸  
 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-시클로펜틸  
 디(2-에틸에탄올아민), N-시클로펜틸 디(2-프로필에탄올아민),  
 N-시클로펜틸 디(2-부틸에탄올아민), N-시클로헥실  
 디에탄올아민, N-시클로헥실 디(2-메틸에탄올아민),

- N-시클로헥실 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-에틸에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-프로필에탄올아민), N-시클로헥실 디(2-부틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디에탄올아민, N-메틸시클로헥실 디(2-메틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2,2-디메틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-클로로메틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-브로모메틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-에틸에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-프로필에탄올아민), N-메틸시클로헥실 디(2-부틸에탄올아민)으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 삼성분계 이산화탄소 흡수제.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 삼성분계 이산화탄소 흡수제를 물에 용해시켜 이산화탄소를 흡수하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소의 흡수방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 삼성분계 이산화탄소 흡수제의 알칸올아민 총량은 물 100중량에 대해 20 내지 100중량%인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소의 흡수방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 삼성분계 이산화탄소 흡수제 중 상기 주 흡수제의 양은 물 100중량에 대해 20 내지 60중량%인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소의 흡수방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서, 상기 삼성분계 이산화탄소 흡수제 중 상기 속도증진제의 중량은 상기 주 흡수제 100중량에 대해 15 내지 80중량%이고 상기 재생촉진제의 중량은 상기 주 흡수제 100중량에 대해 10 내지 50중량%인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소의 흡수방법.
- [청구항 9] 이산화탄소의 분리 방법으로서, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 삼성분계 이산화탄소 흡수제를 사용하여 이산화탄소를 포함하는 기체 혼합물로부터 이산화탄소를 흡수시키는 제1단계; 및 상기 알칸올아민계 이산화탄소 흡수제로부터 흡수된 이산화탄소를 탈거시키는 제2단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소의 분리방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 제1단계의 흡수 온도는 20 °C 내지 60 °C인 것을 특징으로

- 하는, 이산화탄소의 분리방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,  
상기 제1단계의 흡수 압력은 상압 내지 30 기압인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소의 분리방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,  
상기 제2단계의 탈거 온도는 70 °C 내지 120 °C인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소의 분리방법.
- [청구항 13] 제9항에 있어서,  
상기 제2단계에서 탈거 압력은 상압인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소의 분리방법.

[Fig. 1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2013/012266**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**B01D 53/62(2006.01)i, B01J 20/22(2006.01)i, C07C 215/08(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)

B01D 53/62; B01J 20/22; C01B 31/20; B01D 53/14; C09K 3/00; C07C 215/12; C07C 215/08

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: CO2, acid gas, carbon dioxide, amine, stereoscopy, alcohol

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0001741 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 06 January 2011 See example 5; paragraphs [0056], [0057]; claims 1-8	1-13
A	US 2010-0180764 A1 (INOUE, Yukihiko et al.) 22 July 2010 See claims 1-7	1-13
A	US 2012-0308469 A1 (YOKOYAMA, Koichi et al.) 06 December 2012 See claims 1, 2	1-13
A	KR 10-2011-0032940 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 30 March 2011 See table 2; claims 1, 2, 7	1-13

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 FEBRUARY 2014 (21.02.2014)

Date of mailing of the international search report

**25 FEBRUARY 2014 (25.02.2014)**

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/KR2013/012266**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0001741 A	06/01/2011	KR 10-1094327 B1	19/12/2011
		WO 2011-002145 A2	06/01/2011
		WO 2011-002145 A3	03/03/2011
US 2010-0180764 A1	22/07/2010	CA 2692154 A1	24/12/2008
		EP 2189207 A1	26/05/2010
		EP 2189207 A4	11/05/2011
		JP 05-215595B2	19/06/2013
		JP 2008-307519A	25/12/2008
		RU2010101220 A	27/07/2011
		RU2446861 C2	10/04/2012
		US 8597418 B2	03/12/2013
		WO 2008-156085 A1	24/12/2008
		US 2012-0308469 A1	06/12/2012
CA 2785235 A1	07/07/2011		
CN102686296 A	19/09/2012		
EP 2520351 A1	07/11/2012		
WO 2011-080838 A1	07/07/2011		
KR 10-2011-0032940 A	30/03/2011	KR 10-1094328 B1	19/12/2011
		WO 2011-002145 A2	06/01/2011
		WO 2011-002145 A3	03/03/2011

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
B01D 53/62(2006.01)i, B01J 20/22(2006.01)i, C07C 215/08(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
B01D 53/62; B01J 20/22; C01B 31/20; B01D 53/14; C09K 3/00; C07C 215/12; C07C 215/08

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: CO2, 산가스, 탄산가스, 아민, 입체, 알코올


**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0001741 A (한국전력공사) 2011.01.06 실시에 5; 문단[0056], [0057]; 청구항 1-8 참조	1-13
A	US 2010-0180764 A1 (INOUE YUKIHIKO 외 7명) 2010.07.22 청구항 1-7 참조	1-13
A	US 2012-0308469 A1 (KOICHI YOKOYAMA 외 8명) 2012.12.06 청구항 1, 2 참조	1-13
A	KR 10-2011-0032940 A (한국전력공사) 2011.03.30 표2; 청구항 1, 2, 7 참조	1-13

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  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2014년 02월 21일 (21.02.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 02월 25일 (25.02.2014)
--------------------------------------------	-------------------------------------------

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 10-2011-0001741 A	2011/01/06	KR 10-1094327 B1 WO 2011-002145 A2 WO 2011-002145 A3	2011/12/19 2011/01/06 2011/03/03
US 2010-0180764 A1	2010/07/22	CA 2692154 A1 EP 2189207 A1 EP 2189207 A4 JP 05-215595B2 JP 2008-307519A RU2010101220 A RU2446861 C2 US 8597418 B2 WO 2008-156085 A1	2008/12/24 2010/05/26 2011/05/11 2013/06/19 2008/12/25 2011/07/27 2012/04/10 2013/12/03 2008/12/24
US 2012-0308469 A1	2012/12/06	AU 2009-357435 A1 CA 2785235 A1 CN102686296 A EP 2520351 A1 WO 2011-080838 A1	2012/08/09 2011/07/07 2012/09/19 2012/11/07 2011/07/07
KR 10-2011-0032940 A	2011/03/30	KR 10-1094328 B1 WO 2011-002145 A2 WO 2011-002145 A3	2011/12/19 2011/01/06 2011/03/03