(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 9 월 11 일 (11.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/133757 A1

(51) 국제특허분류:
B01D 53/62 (2006.01) *B01D 53/96* (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/001809

(22) 국제출원일: 2015 년 2 월 25 일 (25.02.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0027207 2014 년 3 월 7 일 (07.03.2014) KR

(71) 출원인: **한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH)** [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **윤여일 (YOON, Yeo Il)**; 305-769 대전시 유성구 노은서로 222, 101 동 1501 호, Daejeon (KR). **김한기 (KIM, Han Ki)**; 690-824 제주도 제주시 남광로 65, 105 동 202 호, Jeju-do (KR). **남성찬 (NAM, Sung Chan)**; 302-120 대전시 서구 청사로 254, 110 동 808 호, Daejeon (KR). **김찬수 (KIM, Chan Soo)**; 137-769 서울시 서초구 서초중앙로 29 길 28, 301 동 310 호, Seoul (KR). **박성열 (PARK, Sung Yeoul)**; 305-720 대전시 유성구 가정로 65, 106 동 907 호, Daejeon (KR). **정남조 (JEONG, Nam Jo)**; 695-971 제주도 제주시 구좌읍 해맞이 해안로 200, Jeju-do (KR). **김영은 (KIM, Young Eun)**; 306-816 대전시 대덕구 신탄진로 756 번길 59-1, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM)**; 135-936 서울시 강남구 역삼로 3 길 11 광성빌딩 신관 4~6 층, Seoul (KR).

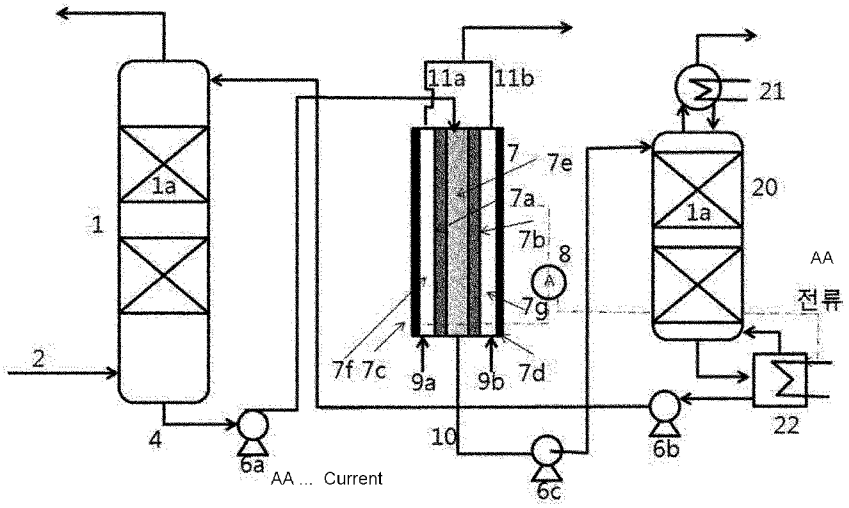
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, ST, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: CARBON DIOXIDE COLLECTING APPARATUS AND METHOD USING INDEPENDENT POWER GENERATION MEANS

(54) **발명의 명칭** : 자가발전 수단을 이용한 이산화탄소 포집 장치 및 방법



(57) **Abstract**: The present invention relates to a carbon dioxide collecting apparatus and method using an independent power generation means that uses carbon dioxide in combustion exhaust gas through the convergence of a carbon dioxide absorption tower and an ionic generator associated technology using a concentration difference between seawater and freshwater. According to the present invention, it is expected that the efficiency of production of electric energy will increase and a cost for a carbon dioxide collecting process will decrease by increasing a concentration difference using an absorbent liquid for absorbing carbon dioxide and, at the same time, it is expected that electricity will be obtained through carbon dioxide which is a greenhouse gas.

(57) **요약서**: 본 발명은 이산화탄소 흡수탑과 해수와 담수의 농도차를 이용한 이온발전기 연계 기술을 융합 적용한 연소 배가스 내 이산화탄소를 이용한 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치 및 방법으로 이산화탄소를 흡수하는 흡수액을 이용하여 농도차를 증가시켜 전기에너지의 생산 효율 증대 및 이산화탄소 포집 공정 운전시 비용 절감 효과, 온실가스인 이산화탄소를 통해 전기 생산을 동시에 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

WO 2015/133757 A1

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))

명세서

발명의 명칭: 자가발전 수단을 이용한 이산화탄소 포집 장치 및 방법

기술분야

[1] 본 발명은 연소 배기가스 중의 이산화탄소의 포집장치 및 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 이산화탄소 흡수탑, 재생탑과 이온발전기 연계 기술을 적용한 연소배가스 내 이산화탄소를 이용한 전기 생산 및 고효율 이산화탄소 포집 장치 및 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 이산화탄소는 지구온난화를 유발하는 6대 온실가스 중 가장 많은 발생량을 차지하는 가스로써 대량 배출 시설이 고정되어 있는 산성 가스이다. 주로 화석 연료의 연소를 통해 이산화탄소가 발생하므로 에너지를 생산하거나 대량 소비하는 산업공정에서 주로 발생한다.

[4] 2012년 국제에너지기구의 기후 변화에 대한 적극적 대응 시나리오에 의하면 2050년까지 인류 생존을 위해 반드시 감축해야 하는 이산화탄소의 약 22%를 CCS(Carbon Capture and Sequestration) 기술을 이용해 저감할 것으로 예측하고 있다. 또한 국내에서도 2020년 온실가스 배출 전망치의 30%를 감축하기 위해서는 CCS 기술의 확보는 반드시 필요하다.

[5] CCS 기술은 이산화탄소를 포집압축, 수송, 저장하는 3단계로 이루어져있는데, 포집 부분에 가장 많은 비용이 소모되어 기술 개발이 집중되고 있다. 이산화탄소를 포집하기 위한 여러 기술들이 1900년대부터 개발되어 일부 상용화가 되었는데, 분석 결과 대량으로 포집이 가능하며 경제성이 가장 뛰어난 방법은 액상 흡수법이다. 액상 흡수법은 크게 물리흡수방식과 화학흡수 방식이 있으며 본 발명과 연관된 상용적으로 활용 가능한 화학흡수법은 표 1과 같다.

[6] [표1]

	제품명	사용하는 화학용제	공정 운전조건
Chemical solvents	MEA	2, 5 n monoethanol amine and inhibitors	40℃, ambient intermediate pressures
	Amine guard	5n monoethanol amine and inhibitors	40℃, ambient intermediate pressures
	Econamine	6n diglycol amine	80-120℃, 6.3 MPa
	ADIP	2-4n diisopropanol amine2n methyldiethanol amine	35-40℃, > 0.1 MPa
	a-MEDA	2n methyldiethanol amine	
	Flexsorb	Hindered amine	
	KS-1, KS-2, KS-3	Hindered amine and promoters	
	Benfield and versions	Pottassium carbonate andcatalysts. Lurgi & Catacarb processes with arsenic trioxide	70-120℃, 2-2.7 MPa

[7] 이러한 액상 흡수법 중 가장 많이 사용되는 방법으로는 알카놀아민법 (monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine 등)과 탄산칼륨을 이용한 벤필드법을 들 수 있다. 알카놀아민법은 이산화탄소를 흡수하는 다양한 알카놀아민을 물과 혼합하여 20~30 wt% 용액을 만들어 사용하는 방법으로 빠른 이산화탄소 흡수능력 때문에 1970년대부터 상용화가 된 방법이다.

[8] 알카놀아민법은 알카놀아민과 이산화탄소가 결합한 형태인 카바메이트 형성 후 재생반응을 거칠 때 매우 높은 열에너지를 주입해야 하는데 이러한 기존의 아민계 흡수공정에서 흡수제 재생시 많은 에너지가 필요하여 포집비용이 저감을 위한 요구가 있었다.

[9] 일반적인 이산화탄소 흡수공정을 살펴보면, 배가스는 환류되는 수증기에 의해 냉각되는 직접접촉냉각기로 들어간다. 이 때 배가스는 흡수기를 통해서 생기는 압력강하를 버텨내기 위해서 송풍기에서 압축되며 흡수기내에서 흡수제와 향류로 흘러가게 된다. 반대방향으로 유입되는 흡수제는 배가스에 존재하는 이산화탄소와 화학적으로 반응한다. CO_2-lean 가스가 흡수기의 세척부분으로 들어가고 여기에서 물과 흡수제는 분리되어 흡수기로 되돌아 가고 세척된 가스는 대기중으로 보내진다.

[10] CO_2-rich 가스는 흡수기를 떠나 lean/rich 교차열교환기로 펌핑된다.

교차열교환기에서 CO_2-rich 용액은 가열되고 CO_2-lean 용액은 냉각된다. 용매를 재생하기 위해서 CO_2-rich 용액은 저압 스팀을 이용하여 리보일러에서 가열되며 혼합물 중 가열 때문에 물과 흡수제는 증발하게 된다. 수증기와 흡수제 증기는 리보일러를 떠나 재생기로 들어간다. 재생기에서 이산화탄소는 분리되고 아래로 흐르는 용액이 가열되는 동안 증기는 위로 올라간다. 약간의 증기와 이산화탄소 가스가 재생기의 세척부로 들어가게 되고 여기서 수증기는 응축되고 이산화탄소는 냉각되며 응축수는 재생기로 되돌아간다. 또한 CO_2-lean 용액은 리보일러를 떠나 교차열교환기에서 냉각된다. 용액은 흡수기로 되돌아가기 전에 더 냉각된다.

[11] 이산화탄소 포집용 흡수제 및 공정기술로 한국등록특허 제1157141호, 한국등록특허 제1316543호, 한국등록특허 제123938호 등 에서 탄산칼륨을 주성분으로 한 이산화탄소 포집용 액상 흡수제(브랜드명 KIERSOL 등록상표 제40-2011-0046524호, 제40-2011-0046525호)와 공정기술을 독자적으로 개발하였다. 이 흡수제를 이용한 공정의 경우 흡수제의 재생에너지는 약 2.5GJ/tCO_2로 현재 세계 최고 기술인 MHI(일)의 KS-1 공정(재생에너지 3.2GJ/tCO_2)과 비교할 때 20%이상 낮으며, 연소배가스에 미량 포함되어 있는 황산화물이나 할로겐화합물의 영향이 적어 공정 운전시 흡수제를 지속적으로 보충해야하는 기존 흡수제의 단점을 보완하고 운전비 절감도 가능하게 하였다.

[12] 한국등록특허 제712585호에서는 제철소에서 발생되는 부생 가스 등으로부터 화학 흡수법으로 이산화탄소를 분리 회수하는 방법이며, 상기 가스로부터 화학 흡수액으로 이산화탄소를 흡수한 후, 화학 흡수액을 가열하여 이산화탄소를 분리시키는 프로세스에, 제철소에서 발생되는 저품위 배열을 이용하는 기술을 제시하였다.

[13] 또한 지구온난화에 따른 물부족 문제와 에너지 부족을 해소하기 위하여 지구상에 존재하는 물의 대부분을 차지하는 바닷물을 담수화하여 사용하는 방법이 연구되고 있는데, 중동지역에서 사용되는 증발법과 미국, 일본 등지에서 많이 사용하는 역삼투법이 대표적이다. 하지만 역삼투법 역시 생산수를 얻기 위해 고압펌프를 사용해야 하기 때문에 많은 에너지가 소비되고 있고, 이를 해결하기 위해 고압 농축수의 에너지 회수장치들이 개발되고 있고, 에너지 소비를 획기적으로 줄일 수 있는 정삼투방식과 재생에너지 기술로서 압력지연삼투 방식, 음극과 양극 사이에 음이온 교환막과 양이온 교환막을 교대로 설치한 전기투석방식과 유사하지만, 정삼투 방식과 같이 시스템으로 공급되는 흐름과 배출되는 흐름이 2개씩으로 이온교환막 사이를 바닷물과 강물로 채우면 둘 사이의 염도차에 의해 전압차가 발생하고 이온의 이동에 의해 전자가 음극에서 양극으로 전달되어 전기를 생산하는 기술로 벨기에의 Brauns 박사팀, 네델란드의 Hamelers 박사팀 등에서 연구중이다.

[14] Hameler 박사 연구팀에 의하면, 다른 조성을 가진 두 유체가 혼합되어 있을 때 혼합 에너지가 배출됨을 보고하였고 가스와 액상의 이러한 에너지원을

수확하는 것이 가능한 기술은 없었으나, 공기 중에 있는 연소가스에 혼합된 이산화탄소를 에너지원으로 볼 때 전세계적으로 연간 1570TWh 의 에너지가 존재한다고 보고되며 이산화탄소를 포함한 가스배출로부터 혼합에너지를 얻기위해 쌍으로된 다공성 전극을 사용하고 한 전극은 음이온 선택적이고 다른 하나는 양이온 선택적으로 구성하여 이산화탄소 또는 공기와 함께 플러싱한 전해액을 번갈아서 흘려준면 이 선택적 다공성 전 극사이에, 전기에너지가 얻어진다고 발표하였다. 이 과정의 효율은 전해액이 이온화되지 않은 용수일 때 24%이고, 0.25M의 MEA가 전해액일 때는 32%였다. MEA용액을 전해액으로 사용한 경우의 최대 평균 에너지양은 4.5mW/m^2 이였고 용수를 전해액으로 했을 때의 0.28mW/m^{2}보다 주목할 만큼 높게 나타났다고 논문에 발표하였다.

[15] 다른 조성의 두 가지 용액의 혼합은 원래의 두 개 용액과 비교하여 보다 더 낮은 깁스에너지 함량을 가지는 혼합물을 얻게 되며 깁스 함수에서 이러한 감소는 적합한 기술이 이용될 때, 수확될 수 있는 혼합 에너지의 존재를 암시하고, 현재까지 에너지 자원으로 혼합공정의 이용은 다른 염도를 가지는 수용액의 혼합만을 이용하였고 해수와 하천으로부터 담수의 혼합은 전형적으로 담수 1L당 ~3kJ의 일을 이용할 수 있다고 보고되었다. 몇몇 기술은 반투막, 이온선택성 막(ion-selective membrane), 이중층 확장(double-layer expansion) 및 이온 선택성 다공성 전극(ion-selective porous electrode)등을 적용하여 이러한 에너지 자원을 이용하기 위하여 개발 중이이며 후자의 기술은 담수화를 위한 축전식 탈염(CDI: capative deionization) 또는 수퍼캐퍼시터에 사용되는 전극과 유사한 전기 용량 전극 전지(capative electrode cell) 쌍의 이용을 기반으로 한다. 또 다른 접근은 전기화학적 농도 전지로 운영을 유지하기 위하여 음극에 건조 공기가 있는 연료전지를 사용하기도 한다.

[16] 또한 연구진은 이산화탄소 배출로부터 에너지를 수확하는 가능성을 조사했는데 탄화수소 연료 또는 바이오매스가 연소되는 곳, 즉 이산화탄소와 물로 전환되는 곳에서는 공기(0.039%) 대비 높은 이산화탄소 농도(5~20%)를 함유하는 배기가스가 생성되며 이것은 공기와 혼합된 연소가스가 이용되지 않는 에너지 자원임을 의미하며 이러한 에너지 자원을 수확하기 위하여, 연구진은 이산화탄소 배출과 수용성 전해질을 가지는 공기와의 접촉을 제안했다. 수용액에서 이산화탄소는 양성자(H+)와 중탄산염(bicarbonate, HCO_3^-)로 해리되어 탄산(Carbonic acid)을 생성하며 중탄산염은 높은 pH 조건 하에서 중탄산염 이온(Carbonate ion, CO_3^{2-})으로 더 해리될 수 있다. 기체에서 이산화탄소 압력의 증가는 수용액에서 이온 농도의 증가를 유발하며 결과적으로 공기가 투입되는 용액과 이산화탄소가 투입되는 용액 사이의 이온 농도의 차이는 전기 에너지를 얻기 위하여 이용될 수 있으며 여기서 연구진은 이산화탄소와 공기의 혼합으로부터 부가적인 에너지를 얻을 수 있는 가능성을 보여 주었다고 밝혔다.

[17] 실험적 설치는 전해질을 함유하는 두 개의 탱크로 구성되며 한 개의 탱크에는 공기가 투입되는 한편, 다른 한 개의 탱크에는 100% 순수한 이산화탄소 기체가

투입된다. 각 탱크는 페리스태틱 펌프를 통하여 전기 용량 전지(capacitive cell)에 연결했다. 각 펌프와, T 커넥터 그리고 밸브들은 역류를 방지되게 구성되며 전기 용량 전지의 입구에는 pH 프로브가 설치되며 두 개의 펌프 배출구는 T 형태의 연결 개회로 조건 또는 외부 부하를 통한 폐회로 하에 전지 전위가 멀티미터의 접지에 연결된 음이온 교환전극을 갖춘 멀티미터로 됐다. 두 개의 전기 용량 전극으로 이루어진 전기 용량 전지 중 하나는 양이온 교환막(CEM: cation-exchange membrane)으로, 다른 하나는 음이온 교환막(AEM: anion exchange membrane)으로 덮여있으며 실험에 사용된 셀은 다수의 층으로 적층되어 만들어져 평평한 흐름으로 셀을 통과하여 구성되며 (1) 바깥판으로 사용되는 알루미늄 플레이트, (2) 집전장치(current collector)로 사용되는 속이 빈 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 플레이트를 갖는 그라파이트 플레이트 소켓, (3) 셀을 실링하고 전기용량 전극 공간을 주기 위한 실리콘 가스켓, (4) 활성 탄소층이 코팅된 그라파이트 포일 집전장치로 제작된 전지용량 전극, (5) (양성자) 양이온에 선택적인 CEM, (6) 스페이서 위한 공간을 만드는 테프론 가스켓, (7) 분리막과 유체의 흐름을 만들기 위한 고분자 스페이서 및 (8) (중탄산 이온) 음이온에 선택적인 음이온 교환 분리막층으로 구성된다.

[18] 다공성 카본 전극은 바인더 용액에 활성탄소 파우더를 혼합하여 준비하였으며 전처리로 카본 전극은 이산화탄소 함유 용액 또는 MEA 용액에 담지하였고 음이온 막과 양이온 막은 CEM의 경우 0.25M 염산 용액에, AEM의 경우는 0.25M 포타슘(KHCO3)에 24시간 담지하고 담지액은 2회 교체하고 고분자 스페이서는 유로를 형성하기 위해 사용되었다.

[19] 두 개의 용액은 두 개의 이온 교환막 사이의 스페이서 채널(spacer channel)을 통하여 펌프로 공급되고 모든 실험에서 장치를 통과하는 이산화탄소가 투입된 물의 흐름이 공기가 투입된 물의 흐름으로 교대로 공급됐다. 이러한 두 개의 단계가 한 개의 순환으로 구성된다. 물은 다른 염으로부터 해리되어 온도는 20℃였으며, 장치는 대기압으로 운영되었다. 외부 부하 저항(external load, R_{ext})을 통하여 두 개의 전극을 연결함으로써 두 개의 전극 사이에 전자가 흐르게 하여 전기가 발생하는 것이 가능하며 이산화탄소가 투입된 물에 노출될 때, 막 전위에 의해 음이온 특성 전극에서 양이온 특정 전극으로 전자를 이동하게 한다. 이러한 전기 전하의 이동은 각 전극에서 초과 전하(excess charge)를 유발하며 전기적 중성을 유지하기 위하여 이러한 초과 전하는 막 전위와 이중층 전위가 평형에 도달하고, 전지 전압이 0이 될 때까지 전극표면에서 반대 이온을 흡착함으로서 상쇄된다. 이산화탄소가 투입된 용액이 공기가 투입된 용액에 의해 대체될 때, 새로운 막 전위가 이러한 공정을 역전시키고, 시스템이 전지 전위가 다시 0이 되는 지점에서 새로운 평형에 도달할 때까지 전극에서 이온이 배출되어 흐르는 용액으로 되돌아 오게 만든다. 이러한 0 전지 전위는 전지 운영의 에너지 생성 모드에서 일반적이며 그러나 개회로 조건하에서 전하 이동이 없으며, 따라서 전극 이중층 전위가 막 전위와 평형을 이룰 가능성은 없다. 결과적으로 전위는

막 전위에서 변화만으로 변화될 것이다. 그러나 전극 전위가 일정하게 남기 때문에 0 전지 전위에 도달할 것이라는 점을 증명해야 할 것이다. 주기는 두 개 용액을 교류하여 반복될 수 있다.

[20] 공기 투입과 이산화탄소가 투입된 용액은 가스 살포 방법이 실험실에서 용이하게 적용되는 단순한 기술이기 때문에, 가스 살포에 의해 모두 준비됐었으나 살포는 폐수 처리에서 광범위하게 연구된 에너지 집약적인 운영이다. 비포기 효율(specific aeration efficiency)은 적용된 기술에 따라 좌우되며 0.6~7.5kgO_2/kWh 범위이다. 가장 효율적인 포기 기술을 사용한다고 하더라도, 연구진은 단일 용액에 대하여 300kJ/kgCO_2 가량이 필요한 것으로 추정하고 있다. 이러한 계산은 전해질과 기체의 접촉을 위하여 살포의 사용이 생성된 것보다 더 많은 에너지를 사용한다는 것을 보여 주었다. 연구팀의 전기 에너지 수확 방법의 원리는 용해된 이산화탄소는 양성자와 중탄산염으로 해리되어 이온 선택성 때문에 서로 다른 전극으로 확산되며 결과적으로 얻은 막 전위는 자발적 전류의 생성으로 이어지는 것을 이온발전기를 구성하여 실험적으로 증명하였다.

[21] 한국등록특허 제131136호, 한국등록특허 제1291768호, 한국등록특허 제1318331호에서 확인할 수 있는 반투과성막을 해수와 담수사이에 설치하여 농도차에 의해 담수가 해수쪽으로 끌려들어가 대기압의 26배인 삼투압이 발생시켜 발전하는 압력지연삼투(PRO)방식 및 멤브레인으로 특정 이온만 선택적으로 통과시키는 역전기투석(RED)방식을 이용한 연구가 진행중이다.

[22] 그러나, 상기 이산화탄소 흡수탑을 이용하여 연소가스 중에 포함된 이산화탄소가 흡수된 흡수액을 해수와 담수를 이용한 이온발전기에 적용하여 전기를 생산하는 연구는 시도된 적이 없다.

[23] 보다 구체적으로 현재 이산화탄소 포집 공정 기술의 경우 화학 소재의 재생에 필요한 에너지를 낮추기 위하여 소재 성능 개량과 공정 효율 개량으로만 40년간 기술 개발이 집중되어 왔으며, 염분차 이용 이온발전 발전기술은 낮은 바닷물의 염농도(3.5%)로 인해 발생가능한 전기 생산량의 한계를 극복하기 위해 막의 성능 개량과 막 모듈 시스템 개량에 집중되어 왔다. 이 두 가지 기술의 개발난점을 해결하기 위해 이산화탄소 포집 기술과 염분차 이용 이온 발전기술의 조합을 통해 이산화탄소 포집 공정을 운전하면서 재생에 필요한 열에너지가 필요한 것이 아니라 이산화탄소 흡수액이 오히려 발전의 원료화가 되고, 고농도의 염분차로 인해 높은 전류량을 얻음으로써 양쪽의 문제가 극적으로 해결한다면 지구온난화를 해결하기 위한 기술 패러다임을 극복할 수 있을 것으로 사료된다.

[24] <선행기술 문헌>

[25] (특허문헌 1) 한국등록특허 제1157141호

[26] (특허문헌 2) 한국등록특허 제1316543호

[27] (특허문헌 3) 한국등록특허 제123938호

[28] (특허문헌 4) 한국등록특허 제712585호

[29] (특허문헌 5) 한국등록특허 제131136호

[30] (특허문헌 6) 한국등록특허 제1291768호

[31] (특허문헌 7) 한국등록특허 제1318331호

[32] (논문 1) H.V.M. Hamelers, et al., "Harvesting Energy from CO_2 Emissions", Environmental Science & Technology Letters, 2014, 1(1), pp 31-35

[33]

[34] 상기 이러한 선행문헌의 기재는 발명가의 발명행위가 수많은 선행기술 중 주어진 기술적 과제를 해결하는 최선의 조합을 도출하는 것과 다름 아니며, 수많은 선행기술 중 그러한 최선의 조합을 시현하는 선행기술을 추출하는 작업 자체가 중요한 발명행위라고 보고, 그 추출의 용이함도 진보성 판단에 고려되어야 하며 선행기술의 구성으로부터 해당 발명의 구성으로 변경하는 그 구성변경의 곤란성을 판단함에 있어서 사후고찰(hindsight)의 오류가 개입된다면, 그러한 오류를 감소하는 방안으로 비교적 객관적으로 평가, 측정될 수 있는 발명의 효과를 진보성 판단의 이차적 요소로 고려하여야 하며 기술발전 및 유사 기술의 특허 여부는 객관적 자료로서 그 객관적 자료를 살펴 유사 기술이 특허된 경우 해당 발명도 특허성을 인정할 수 있고, 해당 발명이 상대적으로 큰 진보를 시현한 경우 그 발명의 진보성이 인정될 수 있을 것이다.

[35]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[36] 본 발명은 상기와 같은 연구를 수행하기 위해 안출된 발명으로 본 발명의 목적은 이산화탄소 포집공정과 해수와 담수를 이용한 이온발전기 연계 기술을 적용하여 이산화탄소 포집용 액상 흡수 공정의 안정적 운전을 위해 포화 흡수제 재생용 에너지를 이온발전기의 전기에너지를 이용하여 자가발전 수단을 이용한 고효율의 이산화탄소 포집 장치 및 방법을 제공하는 데에 있다.

[37]

과제 해결 수단

[38] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 흡수제에 이산화탄소가 포함된 기체를 접촉 흡수시키는 흡수탑(1); 유동액이 이동하는 양이온 유로(7f) 및 음이온 유로(7g); 상기 양이온 유로와 상기 음이온 유로 사이를 이동하는 이산화탄소가 흡수된 흡수액이 이동하는 흡수액 유로(7e); 를 포함하고 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액의 농도와 상기 유동액의 농도차에 의한 전위차에 의해서 전기를 발생시키는 이온발전장치(7); 열원을 공급하여 이산화탄소 분리를 원할하게 하는 상기 이온발전장치에서 발생된 전기로 구동되는 재열기(22); 증발된 수증기와 이산화탄소가 수증기는 응축되고 이산화탄소는 냉각되어 배출되는 응축기(21);를 포함하고 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액은

상부로 유입되어 하부로 내려오면서 재생 흡수액을 분리시키는 재생탑(20); 상기 재생탑을 통과한 상기 재생 흡수액은 흡수탑으로 제2 액체수송 펌프(6b)에 의해 공급되는 폐루프를 형성하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치를 제공한다.

[39] 상기 양이온 유로와 상기 흡수액 유로 사이에 형성된 양이온 교환막(7a)과 상기 음이온 유로와 상기 흡수액 유로 사이에 형성된 음이온 교환막(7b)을 포함할 수 있다.

[40] 상기 양이온 교환막과 이격되어 대향 배치된 양이온 전극(7c)과 상기 음이온 교환막과 이격되어 대향 배치된 음이온 전극(7d)를 포함할 수 있다.

[41] 상기 흡수제는 용질로서 아민류(Amines), 알칼리 금속 중탄산염(alkali metal bicarbonates), 알칼리탄산염(alkali carbonates), 탄산염(carbonates), 수산화물(hydroxides), 붕산염(borates), 인산염(phosphates), 질산염(nitrate), 산(acid), 염화나트륨(sodium chloride)과 같은 수용성 전해질액과 프로필렌카보네이트(Propylene Carbonate, PC), 디에틸카보네이트(Diethyl Carbonate, DEC), 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran, THF)과 같은 유기성 전해질액 중에서 선택된 하나 이상인 것을 포함할 수 있다.

[42] 상기 아민류는 1급 아민, 2급 아민 및 암모니아일 수 있다. 이 아민류는 상온 상압에서 액체나 고체인 것도 좋고, 기체 중에서 증기압을 갖거나 또는 미스트상인 아민류이어도 좋다. 1급 아민으로는 메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민, 프로필아민, 부틸아민, 2-아미노에탄올 등의 포화 지방족 1급 아민, 알릴아민 등의 불포화 지방족 1급 아민, 시클로프로필아민 등의 지환식 1급 아민, 아닐린 등의 방향족 1급 아민을 들 수 있고, 2급 아민으로는 디메틸아민, 디에틸아민, 디이소프로필아민 등의 포화 지방족 2급 아민, 디알릴아민 등의 불포화 지방족 2급 아민, 메틸아닐린 등의 방향족 2급 아민 등을 들 수 있다.

[43] 또한 에틸렌아민(Ethyleneamine), MEA(Ethanolamine), BEA(N-N-Butylethanolamine), EDA(Ethylenediamine), DEA(Diethanolamine), DIPA(Diisopropanolamine), MDEA(N-Methyldiethanolamine), DGA(Diglycolamine), TEA(Triethanolamine), o-Methylhydroxylamine, Ethanimidamine, AEEA(N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine), DETA(Diethanoltriamine), DMMEA(N,N-Dimethylethlethanolamine), ADIP(2-4N diisopropanolamine, 2n methyldiethanolamine), Piperidine, Piperazine, Morpholine, Pyrrolidine, TMP(2,2,6,6, Tetramethyl-4-piperidinol), AMP(2-Amino-2-methylpropanol), MIPA(1-Amino-2-Propanol), MMEA(2-Methylaminoethanol), MPA(3-Amino-1-propanol), DEMEA(Diethylaminoethanol), DIPMEA(2-Diisopropylaminoethanol), DEAE(2-diethylaminoethanol), DIPAE(2-(Diisopropylamino)ethanol), DMAMP(2-(Dimethylamino)-2-methyl-propanol),

EDEA(N-ethyldiethanolamine),IPDEA(N-isopropyldiethanolamine), t
BDEA(N-tert-butyldiethanolamine), HEP(1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidine),
HEPD(1-(2-Hydroxyethyl)piperidine), 1M-2PPE(1-Methyl-2-piperidineethanol),
1E-3HPP(1-Ethyl-3-hydroxypiperidine),
DMAEMAE(2-{[2-(Dimethylamino)ethyl]methylamino}ethanol),
TKHEEDA(N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine),
DMAEE(2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethanol),
DAEE(Bis[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]ether), DMPZ(1,4-Dimethylpiperazine),
PMDETA(N,N,N′,N″,N″-Pentamethyldiethylenetriamine),
PMDPTA(N-Methyl-N,N-bis[3-(dimethylamino)propyl]amine),
BDEA(n-Butyldiethanolamine), TIPA(Triisopropanolamine),
HEM(4-(2-Hydroxyethyl)morpholine), HIPM(Hydroxyisopropylmorpholine
(N-(2-Hydroxypopyl)morpholine)), 2-DBAE(2-(Dibutylamino)ethanol),
HMNTE(2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2',2''-nitrilotriehanol),
MP(N-Methyl-4-piperidinol), HMTA(Hexamethylenetetramine),
DCHMA(N,N-Dicyclohexylmethylamine) 등을 들 수 있다.

[44] 또한 입체장애 아민류인 KS-1, KS-2, KS-3도 들 수 있다. 이에 더하여, 입체장애 시클릭 아민은 1-아미노-4메틸 피페라진, 1-(2-아미노에틸)-4메틸 피페라진, 1-(2-히드록시에틸)-4메틸 피페라진, 1-(2-아미노에틸)-피페라진, 1-(2-히드록시에틸)-피페라진, 2-아미노에틸-피페라진, 1-에틸-피페라진, 2,5-디메틸-피페라진, 시스 2,6-디메틸-피페라진, 1,4-디메틸-피페라진, 트랜스 2,5-디메틸-피페라진, 1-메틸 피페라진, 2-메틸 피페라진, 1-에틸 피페라진, 2-페페리딘에탄올, 3-페페리딘에탄올, 4-페페리딘에탄올, 2-아미노에틸-1-피페리딘 및 호모피페라진 등을 들 수 있다.

[45] 상기 알칼리탄산염은 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 중탄산 칼륨($KHCO_3$) 및 중탄산나트륨($NaHCO_3$) 등을 들 수 있다. 또한 Union Carbide사에서 개발한 Benfield 공정, Benfield 공정을 개량한 HIPURE 공정, Eickmeyer사의 Catacarb공정, Exxon사의 FLEXSOB HP 등에 화합물 등을 들 수 있다.

[46] 또한 상기 질산염은 질산나트륨($NaNO_3$) 일 수 있다. 또한 상기 산은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl) 일 수 있다.

[47] 상기 흡수제는 첨가제로서 부식방지제, 응집보조제, 산소억제제(antioxidants), 산소소거제(O_2 scanvenger), 소포제 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

[48] 상기 흡수제는 용매로서 물의 존재 형태인 순수, 담수, 기수, 염수, 또는 알코올과 물의 혼합매와 같은 수계 용매와 헥산 등의 지방족 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소고리 화합물 ;아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산메틸, 아크릴산메틸 등의 에스테르류; 디에틸렌트리아민,

N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류 ; 디에틸에테르, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로푸란 (THF) 등의 에테르류; N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폭사이드 등의 비프로톤성 극성 용매와 같은 유기계 용매 중에서 선택된 하나 이상인 것을 포함할 수 있다.

[49] 용매로는, 용질을 용해 또는 분산하는 것이 가능한 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 유기계 용매의 어느 쪽을 사용해도 된다.

[50] 수계 매체로는, 예를 들어, 물의 존재 형태인 순수(純水, pure water), 담수(淡水, fresh water), 기수(汽水, brackish water), 염수(鹽水, saline water), 또는 알코올과 물의 혼합매 등을 들 수 있다.

[51] 여기서, 자연계에 존재하는 물 중에서 바닷물이나 함수호(鹹水湖)의 물은 염수이고, 보통의 육수(陸水, inland water)는 담수이다. 육수는 순수한 H_2O가 아니고 반드시 약간의 염분을 함유하고 있어 순수와 구별된다. 담수·기수·염수의 차례로 염분의 함유량이 많아진다. 기수는 해안의 호소나 입강(入江) 등지에서 해수와 담수가 혼합되어 있는 물을 말한다. 염류농도 측면에서 보면 해수와 담수의 중간 정도를 지칭한다.

[52] 유기계 매체로는, 예를 들어, 헥산 등의 지방족 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소고리 화합물; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산메틸, 아크릴산메틸 등의 에스테르류; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류; 디에틸에테르, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로푸란(THF) 등의 에테르류; N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폭사이드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다.

[53] 상기 흡수제는 용매가 40~95wt%, 용질은 5~60wt%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 용매가 60~95wt%, 용질은 5~30wt% 일 수 있다. 보통 상용급 흡수제들은 물 70wt%, 아민계열 30wt% 이며 KIERSOL 역시 물 74wt%/용매 26wt%으로 혼합된다.

[54] 상기 첨가제는 1wt% 이하로 더 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1~0.5wt% 일 수 있다. 첨가제의 양은 일반적으로 흡수제로서 목적하는 효과를 얻을 수 있는 범위내에서 첨가된다.

[55] 또한, 상기 흡수제는 상기 용매, 용질 및 첨가제를 혼합하여 혼합 완료된 용액으로 사용할 수 있다.

[56] 또한, 상기 용매, 용질 및 첨가제가 혼합 완료된 용액의 pH 범위는 pH 2~12의 범위로 하는 것이 바람직하다.

[57] 상기 흡수액 유로에 공급되는 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액과 상기 양이온 유로 및 상기 음이온 유로에 공급되는 상기 유동액은 교번하여 공급될 수 있다.

[58] 상기 흡수액 유로와 상기 유동액 유로는 2 이상의 유로쌍으로 형성될 수

있으며, 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액과 상기 유동액은 각각 병렬로 공급될 수 있다.

[59] 상기 흡수액 유로와 상기 유동액 유로는 2 이상의 유로쌍으로 형성될 수 있으며, 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액과 상기 유동액은 각각 직렬로 공급될 수 있다.

[60] 상기 흡수액 유로와 상기 유동액 유로는 2 이상의 유로쌍으로 형성될 수 있으며, 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액과 상기 유동액은 각각 벌집(honey comb)구조로 공급될 수 있다.

[61] 상기 흡수액 유로를 통해 공급되는 상기 이산화탄소를 흡수한 흡수액은 상기 기체 중에 이산화탄소를 흡수하거나 흡수하지 않은 흡수액 일 수 있다.

[62] 상기 이온발전장치에 공급되는 이산화탄소가 흡수된 흡수액과 상기 유동액는 대향류 또는 평행류로 공급될 수 있다.

[63] 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액과 재생된 재생 흡수액이 통과하며 열교환되는 열교환기(5);를 더 포함될 수 있다.

[64] 상기 열교환기를 통과한 상기 재생 흡수액이 냉각되기 위한 재생 흡수액 응축기(23) 및 흡수액 보충장치(24)를 더 포함될 수 있다.

[65] 상기 이온발전장치는 상기 흡수탑과 재생탑 사이의 흡수액이 이동하는 어느 곳에 위치해도 가능할 수 있다.

[66] 상기 이산화탄소를 흡수한 흡수액이 재생탑에 유입되기 전에 가열하는 상기 이온발전장치에서 발생된 전기로 구동되는 예열기(25)를 더 포함할 수 있다.

[67] 상기 열교환기에 공급되는 이산화탄소가 흡수된 흡수액은 제1 액체수송 펌프(6a)에 의해서 공급되고, 재생된 재생 흡수액은 제2 액체수송 펌프(6b)에 의해 공급되며, 재생탑에 공급되는 이산화탄소가 흡수된 흡수액은 제3 액체수송 펌프(6c)로 공급될 수 있다.

[68] 상기 흡수탑 및 재생탑은 기체를 접속시키는 충전물(1a)을 포함할 수 있다.

[69] 또한 본 발명은 흡수제에 이산화탄소가 포함된 기체를 접촉 흡수시키는 기체 접촉단계;

[70] 유동액이 이동하는 양이온 유로(7f) 및 음이온 유로(7g); 상기 양이온 유로와 상기 음이온 유로 사이를 이동하는 이산화탄소가 흡수된 흡수액이 이동하는 흡수액 유로(7e); 를 포함하고 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액의 농도와 상기 유동액의 농도차에 의한 전위차에 의해서 전기를 발생시키는 단계; 열원을 공급하여 이산화탄소 분리를 원할하게 하는 상기 이온발전장치에서 발생된 전기로 구동되는 재열기(22); 증발된 수증기와 이산화탄소가 수증기는 응축되고 이산화탄소는 냉각되어 배출되는 응축기(21);를 포함하고 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액은 상부로 유입되어 하부로 내려오면서 재생 흡수액을 분리시키는 단계; 상기 재생탑을 통과한 상기 재생 흡수액은 흡수탑으로 제2 액체수송 펌프(6b)에 의해 공급되는 폐루프를 형성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법을 제공한다.

[71]

발명의 효과

[72] 본 발명을 통하여, 일차적으로 이산화탄소를 대량으로 발생하는 곳의 이산화탄소를 효율적으로 포집하여 지구온난화를 방지할 수 있으며, 부가적으로 이온발전 시스템을 이용하여 전기를 생산함으로써 이산화탄소를 에너지원으로 사용함과 동시에 흡수제를 재생하여 경제적으로 공정을 연속 운전할 수 있다.

[73] 이 과정에서 온실가스를 연속 포집 처리 시 외부로부터 공급해야 하는 흡수제의 재생 소요에너지가 전혀 없으며, 높은 이산화탄소 흡수속도로 인해 이산화탄소 포집비용을 절감할 수 있으며 염 생성 및 층 분리 현상이 발생하지 않아 흡수제를 보충할 필요가 없어서 공정효율을 정상상태로 유지할 수 있다는 장점이 있다.

[74] 또한 본 발명은 유동액과 흡수액의 농도차를 이용하여 전기를 생산하여 전력 사용량이 피크시 본 발명을 사용하여 농도차에 의한 발전을 통해 피크부하를 경감시킬 수 있는 전력저장장치로 활용할 수 있다.

[75] 이를 통해 향후 연소배가스 중 이산화탄소를 저비용으로 분리하기 위한 신 흡수제 공정에 그대로 적용하게 된다면 지구온난화에 대비한 온실가스 저감기술 확보 및 전력생산에 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

[76]

도면의 간단한 설명

[77] 도 1은 본 발명의 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치의 구성도이다.

[78] 도 2는 본 발명의 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치의 개념도이다.

[79] 도 3은 본 발명의 열교환기를 포함하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치의 구성도이다.

[80] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 전기생산이 가능한 이산화탄소 흡수장치의 개략도이다.

[81] 도 5는 실시예 1에 따른 전력밀도 및 폐회로 전압 결과이다.

[82] 도 6는 실시예 1에 따른 흡수액과 유동액의 pH 변화 결과이다.

[83] 도 7은 실시예 2에 따른 최대에너지, 전력밀도, 폐회로 전압 및 pH 변화 결과이다.

[84]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[85] 이하, 본 발명을 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 설명하기로 한다. 하기의 각 도면의 구성 요소들에 참조 부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하며, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[86] 본 발명은 크게 이산화탄소를 선택적으로 흡수하기 위한 흡수탑, 흡수액과 유동액의 농도차에 의하여 전기를 생산하는 이온발전장치, 및 이온발전장치의 에너지를 열원으로 이산화탄소가 흡수된 흡수액에서 재생 흡수액을 분리시키는 재생탑의 세 부분으로 구성되며 상기 발명의 구성도는 도 1에 나타내었다.

[87] 또한 본 발명은 크게 이산화탄소를 선택적으로 흡수하기 위한 흡수탑, 이산화탄소를 흡수한 흡수액과 이온발전기를 통과하여 재생된 흡수액이 열교환하는 열교환기, 흡수액과 유동액의 농도차에 의하여 전기를 생산하는 이온발전기의 및 이온발전장치의 에너지를 열원으로 이산화탄소가 흡수된 흡수액에서 재생 흡수액을 분리시키는 재생탑의 네 부분으로 구성되며 상기 발명의 구성도는 도 3에 나타내었다. 상기 발명의 구성요소에 대하여 설명한다.

[88] 먼저, 흡수탑(1)에 대하여 설명하면 본 발명의 흡수탑은 이산화탄소가 함유된 혼합가스(2)로부터 이산화탄소를 접촉 흡수하는 장치로서 흡수액을 흡수탑의 상부로 공급하고, 흡수탑의 하부로 이산화탄소가 흡수된 흡수액(4)을 열교환기(5)로 보내는 구성으로 이루어진다. 상기 흡수탑은 충전물을 포함할 수도 있으며 이산화탄소를 흡수한 흡수액은 액체수송 펌프를 통하여 열교환기로 이송될 수 있다.

[89] 상기 열교환기(5)는 이산화탄소를 흡수한 흡수액과 이온발전기를 통과하여 재생탑에서 재생된 재생 흡수액이 열교환이 이루어진다. 상기 열교환기에 유입되는 유체는 평형류 또는 대향류로 공급될 수 있다.

[90] 상기 이온 발전기는 도1에 도시된 바와 같이, 양이온 전극(7c)와 음이온 전극(7d) 사이에 형성된 공간이, 양이온 교환막(7a)와 음이온 교환막(7b)에 의해 구분된다. 즉, 상기 이온 발전기(7)는 상기 양이온 교환막(7a)와 상기 양이온 전극(7c)사이의 양이온 유로(7f), 상기 음이온 교환막(7b)와 상기 음이온 전극(7d)사이의 음이온 유로(7g), 및 상기 양이온 교환막(7a)와 상기 음이온 교환막(7b)사이의 흡수액 유로(7e)로 이루어진다.

[91] 상기 양이온 유로(7f)와 음이온 유로(7g)에는 유동액이 흐르며, 흡수액 유로(7e)에는 이산화탄소 흡수액이 흐른다.

[92] 상기 양이온 교환막(7a)은 흡수액 액체의 유통을 막고 양이온만 선택적으로 통과시키는 치밀막이고, 상기 음이온 교환막(7b)는 흡수액 액체의 유통을 막고 음이온만 선택적으로 통과시키는 치밀막이다.

[93] 상기 유동액은 NaCl, H_2SO_4, HCl, NaOH, KOH, Na_2NO_3등 수용성 전해질액과 프로필렌카보네이트(Propylene Carbonate, PC), 디에틸카보네이트(Diethyl Carbonate, DEC), 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran, THF)와 같은 유기성 전해질액을 포함할 수 있다.

[94] 특히, 상기 유동액으로써 순수, 담수, 기수, 염수, 또는 알코올과 물의 혼합메와 같은 수계 용매와 헥산 등의 지방족 탄화수소류 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소고리 화합물 ;아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류 ; 아세트산메틸,

아크릴산메틸 등의 에스테르류 ; 디에틸렌트리아민,
N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류 ; 디에틸에테르, 프로필렌옥사이드,
테트라히드로푸란 (THF) 등의 에테르류 : N-메틸피롤리돈 (NMP),
디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류 ;
헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폭사이드 등의 비프로톤성 극성 용매와 같은
유기계 용매 중에서 선택된 하나 이상인 것을 사용하는 것이 가능하다.

[95] 그리고 상기 흡수액 유로(7e)에는 흡수액이 이동하며, 상기 흡수제로는
아민류(Amines), 알칼리 금속 중탄산염(alkali metal bicarbonates),
알칼리탄산염(alkali carbonates), 탄산염(carbonates), 수산화물(hydroxides),
붕산염(borates), 인산염(phosphates) 중에서 선택된 하나 이상인 것을 포함할 수
있다.

[96] 아민류는 1급 아민, 2급 아민 및 암모니아일 수 있다. 이 아민류는 상온
상압에서 액체나 고체인 것도 좋고, 기체 중에서 증기압을 갖거나 또는
미스트상인 아민류이어도 좋다. 1급 아민으로는 메틸아민, 에틸아민,
이소프로필아민, 프로필아민, 부틸아민, 2-아미노에탄올 등의 포화 지방족 1급
아민, 알릴아민 등의 불포화 지방족 1급 아민, 시클로프로필아민 등의 지환식
1급 아민, 아닐린 등의 방향족 1급 아민을 들 수 있고, 2급 아민으로는
디메틸아민, 디에틸아민, 디이소프로필아민 등의 포화 지방족 2급 아민,
디알릴아민 등의 불포화 지방족 2급 아민, 메틸아닐린 등의 방향족 2급 아민
등을 들 수 있다.

[97] 또한 에틸렌아민(Ethyleneamine), MEA(Ethanolamine),
BEA(N-N-Butylethanolamine), EDA(Ethylenediamine), DEA(Diethanolamine),
DIPA(Diisopropanolamine), MDEA(N-Methyldiethanolamine), DGA(Diglycolamine),
TEA(Triethanolamine), o-Methylhydroxylamine, Ethanimidamine,
AEEA(N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine), DETA(Diethanoltriamine),
DMMEA(N,N-Dimethylethlethanolamine), ADIP(2-4N diisopropanolamine, 2n
methyldiethanolamine), Piperidine, Piperazine, Morpholine, Pyrrolidine, TMP(2,2,6,6,
Tetramethyl-4-piperidinol), AMP(2-Amino-2-methylpropanol),
MIPA(1-Amino-2-Propanol), MMEA(2-Methylaminoethanol),
MPA(3-Amino-1-propanol), DEMEA(Diethylaminoethanol),
DIPMEA(2-Diisopropylaminoethanol), DEAE(2-diethylaminoethanol),
DIPAE(2-(Diisopropylamino)ethanol),
DMAMP(2-(Dimethylamino)-2-methyl-propanol),
EDEA(N-ethyldiethanolamine),IPDEA(N-isopropyldiethanolamine),
tBDEA(N-tert-butyldiethanolamine), HEP(1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidine),
HEPD(1-(2-Hydroxyethyl)piperidine), 1M-2PPE(1-Methyl-2-piperidineethanol),
1E-3HPP(1-Ethyl-3-hydroxypiperidine),
DMAEMAE(2-{[2-(Dimethylamino)ethyl]methylamino}ethanol),

TKHEEDA(N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine),
DMAEE(2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethanol),
DAEE(Bis[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]ether), DMPZ(1,4-Dimethylpiperazine),
PMDETA(N,N,N′,N″,N″-Pentamethyldiethylenetriamine),
PMDPTA(N-Methyl-N,N-bis[3-(dimethylamino)propyl]amine),
BDEA(n-Butyldiethanolamine), TIPA(Triisopropanolamine),
HEM(4-(2-Hydroxyethyl)morpholine), HIPM(Hydroxyisopropylmorpholine
(N-(2-Hydroxypopyl)morpholine)), 2-DBAE(2-(Dibutylamino)ethanol),
HMNTE(2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2',2''-nitrilotriehanol),
MP(N-Methyl-4-piperidinol), HMTA(Hexamethylenetetramine),
DCHMA(N,N-Dicyclohexylmethylamine) 등을 들 수 있다.

[98] 또한 입체장애 아민류인 KS-1, KS-2, KS-3도 들 수 있다. 이에 더하여, 입체장애 시클릭 아민은 1-아미노-4메틸 피페라진, 1-(2-아미노에틸)-4메틸 피페라진, 1-(2-히드록시에틸)-4메틸 피페라진, 1-(2-아미노에틸)-피페라진, 1-(2-히드록시에틸)-피페라진, 2-아미노에틸-피페라진, 1-에틸-피페라진, 2,5-디메틸-피페라진, 시스 2,6-디메틸-피페라진, 1,4-디메틸-피페라진, 트랜스 2,5-디메틸-피페라진, 1-메틸 피페라진, 2-메틸 피페라진, 1-에틸 피페라진, 2-페페리딘에탄올, 3-페페리딘에탄올, 4-페페리딘에탄올, 2-아미노에틸-1-피페리딘 및 호모피페라진 등을 들 수 있다.

[99] 상기 알칼리탄산염은 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 중탄산 칼륨($KHCO_3$) 및 중탄산나트륨($NaHCO_3$) 등을 들 수 있다. 또한 Union Carbide사에서 개발한 Benfield 공정, Benfield 공정을 개량한 HIPURE 공정, Eickmeyer사의 Catacarb공정, Exxon사의 FLEXSOB HP 등에 화합물 등을 들 수 있다.

[100] 특히, 상기 흡수액도 유동액과 마찬가지로 NaCl, H_2SO_4, HCl, NaOH, KOH, Na_2NO_3등 수용성 전해질액과 프로필렌카보네이트(Propylene Carbonate, PC), 디에틸카보네이트(Diethyl Carbonate, DEC), 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran, THF)와 같은 유기성 전해질액을 포함할 수 있다.

[101] 특히, 상기 흡수액으로써 순수, 담수, 기수, 염수, 또는 알코올과 물의 혼합매와 같은 수계 용매와 헥산 등의 지방족 탄화수소류 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류; 퀴놀린, 피리딘 등의 복소고리 화합물 ;아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산메틸, 아크릴산메틸 등의 에스테르류 ; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민 등의 아민류; 디에틸에테르, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로푸란(THF) 등의 에테르류; N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폭사이드 등의 비프로톤성 극성 용매와 같은 유기계 용매 중에서 선택된 하나 이상인 것을 사용하는 것이

가능하다.

[102] 상기 흡수액의 이동방향과 상기 유동액의 이동방향은 대향류 또는 평형류로 공급될 수 있다.

[103] 상기 양이온 전극(7c)과 음이온 전극(7d) 및 상기 양이온 교환막(7a)와 상기 음이온 교환막(7b)은 종래 유동상 전극 시스템(전지, 축전지 등)에 사용되어 오고 있는 것들이라면 어느 것이나 다 사용가능하며, 당해 기술분야에 속하는 통상의 전문가가 그 사용목적 및 조건에 따라 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[104] 상기 재생탑은 이산화탄소가 흡수된 흡수액이 상부로 유입되어 하부로 내려오면서 재생 흡수액으로 분리될 수 있도록 이온발전장치에서 생산된 전기에너지로 재열기를 구동하고 증발된 수증기와 이산화탄소가 수증기는 응축되고 이산화탄소는 냉각되어 배출되도록 재생탑을 구성한다.

[105] 다음으로 상기 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치를 이용한 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

[106] 도 3에서 도면부호 1은 흡수탑(1)을 도면부호 5는 열교환기(5)를 도면부호 7은 이온발전기(7)를 도면부호 20은 재생탑(20)을 지시한다.

[107] 상기 흡수탑(1)은 이산화탄소를 함유한 배가스(2)유로, 흡수탑을 통과한 배가스유로(3), 상기 열교환기(5) 통과하여 흡수탑에 공급되는 재생된 흡수액 유로(10) 및 흡수탑 하부로 배출되는 이산화탄소를 흡수한 흡수액유로(4), 흡수탑 내에서 기체를 접촉시키는 충전물(1a) 및 이산화탄소를 흡수한 흡수액을 열교환기로 보내주는 1차 펌프(6a)를 포함할 수 있다.

[108] 상기 열교환기(5)는 이산화탄소를 흡수한 흡수액과 재생탑을 통과한 재생된 재생액이 통과하면서 열교환되는 부분이다.

[109] 상기 이온발전기(7)은 양이온 전극(7c)와 음이온 전극(7d) 사이에 형성된 공간이, 양이온 교환막(7a)와 음이온 교환막(7b)에 의해 구분된다. 즉, 상기 이온발전기(7)는 상기 양이온 교환막(7a)와 상기 양이온 전극(7c)사이의 양이온 유로(7f), 상기 음이온 교환막(7b)와 상기 음이온 전극(7d)사이의 음이온 유로(7g), 및 상기 양이온 교환막(7a)와 상기 음이온 교환막(7b)사이의 흡수액 유로(7e)를 포함한다.

[110] 상기 재생탑(20)은 이산화탄소 흡수액을 예열하여 공급하는 예열기(25), 상기 이온발전장치에서 발생된 전기를 열원으로 하는 재열기(22), 증발된 수증기와 이산화탄소가 수증기는 응축되고 이산화탄소는 냉각되어 배출되는 응축기(21)를 포함한다.

[111] 또한 열교환기를 거친 재생된 흡수액이 흡수탑에 들어가기 전에 재생 흡수액 응축기(23)를 거칠 수 있으며, 부족한 흡수액을 보충해주는 재생 흡수액 보충장치(24)도 추가로 구성될 수 있다.

[112] 상기 흡수탑(1)에서는 상기 양이온 유로(7f) 및 음이온 유로(7g) 보다 농도가 높은 흡수액을 상기 이온발전기의 흡수액 유로(7e)에 공급하거나, 반대로 상기 양이온 유로(7f) 및 음이온 유로(7g)에 흐르는 유동액보다 농도가 낮은 흡수액을

흡수액 유로(7e)에 공급한다. 따라서 상기 흡수액 유로(7e)를 통과하는 흡수액은 이온농도가 낮아지거나 높아질 수 있다.

[113] 그리고 상기 이온발전기에는 전기에너지를 측정하는 계측기(8)가 연결돼서, 현재 상기 농도차에 의한 이온발전셀에서 생성된 전위차를 계측할 수 있다.

[114] 따라서, 상기 이온발전기에 상대적으로 농도가 높은 흡수액과 상대적으로 농도가 낮은 유동액을 보내면, 농도가 낮은 유동액이 흐르는 양이온 전극(7c)와 음이온 전극(7d)로 상기 양이온 교환막(7a)와 음이온 교환막(7b)를 통해 각각 양이온과 음이온이 이동하게 되고, 이동된 양이온과 음이온에 의해서 전위차가 발생하게 된다.

[115] 반대로, 상기 이온발전기에 상대적으로 농도가 낮은 흡수액과 상대적으로 농도가 높은 유동액을 보내면, 농도가 높은 양이온 유로(7f)와 음이온 유로(7g)로부터 양이온 교환막(7a)와 음이온 교환막(7b)를 통해 각각 양이온과 음이온이 흡수액 측으로 이동하게 되고 이 결과 전위차가 발생하게 된다.

[116] 본 발명의 개념도는 도 2에 나타내었다. 본 발명의 흡수공정은 온도 범위 5~80℃, 압력범위 상압~20기압, 액체/가스 몰 유속비 2.0~10의 범위에서 운전된다. 또한 본 발명의 이온발전기의 이온교환막 공정도 온도 범위 5~80℃, 압력범위 상압~20기압의 범위에서 운전되며 부피유속비는 염수:담수:전해액이 2:1.0~2.0:2의 범위에서 운전된다. 이산화탄소를 포함한 가스가 흡수탑에서 흡수액에 흡수되고, 농도가 높은 이산화탄소를 흡수한 흡수액과 농도가 낮은 담수가 농도차 이온발전기에 투입되고 이온만을 선택적으로 투과하는 이온발전기에서 전위차가 발생하여 전기를 생성하고 이온발전기에서 생성된 전기를 열원으로 재생탑에서 흡수제를 재생하는데 필요한 에너지를 적용하는 개념으로 배기가스 중의 이산화탄소를 제거하여 온실가스 저감효과도 갖으면서 이산화탄소를 흡수한 흡수제를 농도차에 의한 이온발전기에 투입하여 전위차를 발생시켜 전기도 생산하고 생산된 전기를 재생에너지로 활용하여 외부에너지 공급없이 시스템이 운영되는 효과를 얻을 수 있다.

[117]

발명의 실시를 위한 형태

[118] <실시예 1>

[119] 본 발명의 실시예 1은 도 4에 구성된 전기생산이 가능한 이산화탄소 흡수장치의 개략도로서 미세유로를 갖는 직사각형의 양극 및 음극 전극(Graphite electrode), 사이에 각각 5쌍의 양이온 교환막(Fumatech 및 Astom사) 및 음이온 교환막(Fumatech사), 스페이서, 흡수액(KIERSOL: K_2CO_3 15wt%, 2 Methyl Piperazine 10wt%, 나머지는 물이 혼합)과 이산화탄소가 반응하는 교반기가 설치된 베슬(10mL/min, 200rpm, 40℃), 담수 투입용 베슬(10mL/min), 전해액 순환 베슬(페로시안화물과 NaCl의 혼합용액 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 50mM, 20mL/min)로 구성된 전기생산이 가능한 이산화탄소 흡수장치를 제작하였다.

[120] 발생된 총에너지는 0.05W이며, 전압은 0.5 ~ 0.54 V, 그리고 최대 전력밀도는 교환막 단위면적당 0.8W/m^2으로 측정되었다. 도 5에서는 반응시간에 따른 전력밀도와 폐회로 전압값을 나타내었다. 전력밀도 값은 측정시간 내에서 0.7~0.8W/m^2의 값을 나태내는 것을 확인할 수 있었다. 흡수제인 KIERSOL에 대한 단위셀 기준 생성 에너지는 300kJ/ton KIERSOL로 나타났다.

[121] 도 6에서 확인할 수 있는 이온반응기를 통과한 담수의 pH값은 통과전에 pH 8.0에서 pH 7.2로 낮아졌으며, 흡수제인 KIERSOL은 통과전 pH 7.9에서 pH 8.4로 높아진 것을 확인할 수 있어 이온 교환막을 통해 HCO_3^-와 H^+ 이온이 전달되어 흡수액은 재생되어 염기성으로 유동액은 재생하여 산성으로 변화된 것을 나타낸다.

[122]

[123] <실시예 2>

[124] 도 7을 검토하면 전기생산이 가능한 이산화탄소 포집장치의 실험결과를 확인할 수 있다. 실험조건은 Fumatech사의 선택적 이온교환막(0.0071m^2), 그래파이트 전극, 5개 스택, 스페이서(0.2mm), 염수(10mL/min), 담수(5mL/min), 전해액(10mL/min) 조건으로 실험을 수행하였다.

[125] KIERSOL용액의 경우 전압은 0.3~0.4 V를 나타내었고, 전력밀도 값은 0.3~0.4 W/m^2으로 측정되었다. KIERSOL용액에 이산화탄소가 흡수된 경우는 0.5 V의 전압을 나타내었고, 전력밀도는 0.7~0.8 W/m^2으로 측정되었다.

[126] 상기와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않은 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 흡수제에 이산화탄소가 포함된 기체를 접촉 흡수시키는 흡수탑(1);
유동액이 이동하는 양이온 유로(7f) 및 음이온 유로(7g); 상기 양이온 유로와 상기 음이온 유로 사이를 이동하는 이산화탄소가 흡수된 흡수액이 이동하는 흡수액 유로(7e); 를 포함하고 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액의 농도와 상기 유동액의 농도차에 의한 전위차에 의해서 전기를 발생시키는 이온발전장치(7);
열원을 공급하여 이산화탄소 분리를 원활하게 하는 상기 이온발전장치에서 발생된 전기로 구동되는 재열기(22); 증발된 수증기와 이산화탄소가 수증기는 응축되고 이산화탄소는 냉각되어 배출되는 응축기(21); 를 포함하고 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액은 상부로 유입되어 하부로 내려오면서 재생 흡수액을 분리시키는 재생탑(20);
상기 재생탑을 통과한 상기 재생 흡수액은 흡수탑으로 제2 액체수송 펌프(6b)에 의해 공급되는 폐루프를 형성하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 양이온 유로와 상기 흡수액 유로 사이에 형성된 양이온 교환막(7a)과 상기 음이온 유로와 상기 흡수액 유로 사이에 형성된 음이온 교환막(7b)을 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 양이온 교환막과 이격되어 대향 배치된 양이온 전극(7c)과 상기 음이온 교환막과 이격되어 대향 배치된 음이온 전극(7d)를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 흡수제는 용질로서 아민류(Amines), 알칼리 금속 중탄산염(alkali metal bicarbonates), 알칼리탄산염(alkali carbonates), 탄산염(carbonates), 수산화물(hydroxides), 붕산염(borates), 인산염(phosphates), 질산염(nitrate), 산(acid), 염화나트륨(sodium chloride)으로 이루어진 수용성 전해질액 군과
프로필렌카보네이트(Propylene Carbonate, PC),
디에틸카보네이트(Diethyl Carbonate, DEC),
테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran, THF)으로 이루어진 유기성 전해질액 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 흡수제는 첨가제로서 부식방지제, 응집보조제, 산소억제제(antioxidants), 산소소거제(O_2 scanvenger),

소포제 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 흡수제는 용매로서 물의 존재 형태인 순수, 담수, 기수, 염수, 또는 알코올과 물의 혼합매로 이루어진 수계 용매 군 또는 헥산으로 이루어진 지방족 탄화수소군; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌으로 이루어진 방향족 탄화수소군; 퀴놀린, 피리딘으로 이루어진 복소고리 화합물군; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논으로 이루어진 케톤군; 아세트산메틸, 아크릴산메틸으로 이루어진 에스테르군; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민으로 이루어진 아민군; 디에틸에테르, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로푸란(THF)으로 이루어진 에테르군; N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드로 이루어진 아미드군; 헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폭사이드로 이루어진 비프로톤성 극성 용매군; 으로 이루어진 유기계 용매 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 7] 제4항 또는 제6항에 있어서, 상기 흡수제는 용매가 40~95wt%, 용질은 5~60wt%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 용매가 60~95wt%, 용질은 5~30wt%인 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 8] 제5항에 있어서, 상기 첨가제는 1wt% 이하로 더 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1~0.5wt%로 더 포함되는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 9] 제 7항 내지 8항에 있어서, 상기 용매, 용질 및 첨가제가 혼합 완료된 용액의 pH 범위는 pH 2~12 인 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 흡수액 유로를 통해 공급되는 상기 이산화탄소를 흡수한 흡수액은 상기 기체 중에 이산화탄소를 흡수하거나 흡수하지 않은 흡수액인 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액과 재생된 재생 흡수액이 통과하며 열교환 되는 열교환기(5)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 열교환기를 통과한 상기 재생 흡수액이 냉각되기 위한 재생 흡수액 응축기(23) 및 흡수액 보충장치(24)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 이온발전장치는 상기 흡수탑과 재생탑 사이의 흡수액이 이동하는 어느 곳에 위치해도 가능한 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 이산화탄소를 흡수한 흡수액이 재생탑에 유입되기 전에 가열하는 상기 이온발전장치에서 발생된 전기로 구동되는 예열기(25)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집장치.

[청구항 15] 흡수제에 이산화탄소가 포함된 기체를 접촉 흡수시키는 기체 접촉단계;
유동액이 이동하는 양이온 유로(7f) 및 음이온 유로(7g); 상기 양이온 유로와 상기 음이온 유로 사이를 이동하는 이산화탄소가 흡수된 흡수액이 이동하는 흡수액 유로(7e); 를 포함하고 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액의 농도와 상기 유동액의 농도차에 의한 전위차에 의해서 전기를 발생시키는 단계;
상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액의 농도와 상기 유동액의 농도차에 의한 전위차에 의해서 전기를 발생시키는 이온발전장치(7); 열원을 공급하여 이산화탄소 분리를 원할하게 하는 상기 이온발전장치에서 발생된 전기로 구동되는 재열기(22); 증발된 수증기와 이산화탄소가 수증기는 응축되고 이산화탄소는 냉각되어 배출되는 응축기(21); 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액은 상부로 유입되어 하부로 내려오면서 재생 흡수액을 분리시키는 재생탑(20); 을 포함하고 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액은 상부로 유입되어 하부로 내려오면서 재생 흡수액을 분리시키는 단계;
상기 재생탑을 통과한 상기 재생 흡수액은 흡수탑으로 제2 액체수송 펌프(6b)에 의해 공급되는 폐루프를 형성하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 양이온 유로와 상기 흡수액 유로 사이에 형성된 양이온 교환막(7a)과 상기 음이온 유로와 상기 흡수액 유로 사이에 형성된 음이온 교환막(7b)을 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 17] 제16항에 있어서, 상기 양이온 교환막과 이격되어 대향 배치된 양이온 전극(7c)과 상기 음이온 교환막과 이격되어 대향 배치된 음이온 전극(7d)를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 18] 제15항에 있어서, 상기 흡수제는 용질로서 아민류(Amines), 알칼리 금속 중탄산염(alkali metal bicarbonates), 알칼리탄산염(alkali

carbonates), 탄산염(carbonates), 수산화물(hydroxides), 붕산염(borates), 인산염(phosphates), 질산염(nitrate), 산(acid), 염화나트륨(sodium chloride)으로 이루어진 수용성 전해질액 군과 프로필렌카보네이트(Propylene Carbonate, PC), 디에틸카보네이트(Diethyl Carbonate, DEC), 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran, THF)으로 이루어진 유기성 전해질액 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 19] 제15항에 있어서, 상기 흡수제는 첨가제로서 부식방지제, 응집보조제, 산소억제제(antioxidants), 산소소거제(O_2 scanvenger), 소포제 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 20] 제15항에 있어서, 상기 흡수제는 용매로서 물의 존재 형태인 순수, 담수, 기수, 염수, 또는 알코올과 물의 혼합매로 이루어진 수계 용매 군 또는 헥산으로 이루어진 지방족 탄화수소군; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸나프탈렌으로 이루어진 방향족 탄화수소군; 퀴놀린, 피리딘으로 이루어진 복소고리 화합물군; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논으로 이루어진 케톤군; 아세트산메틸, 아크릴산메틸으로 이루어진 에스테르군; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노프로필아민으로 이루어진 아민군; 디에틸에테르, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로푸란(THF)으로 이루어진 에테르군; N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드로 이루어진 아미드군; 헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폭사이드로 이루어진 비프로톤성 극성 용매군; 으로 이루어진 유기계 용매 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 21] 제18항 또는 제20항에 있어서, 상기 흡수제는 용매가 40~95wt%, 용질은 5~60wt%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 용매가 60~95wt%, 용질은 5~30wt%인 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 22] 제19항에 있어서, 상기 첨가제는 1wt% 이하로 더 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1~0.5wt%로 더 포함되는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 23] 제 21항 내지 22항에 있어서, 상기 용매, 용질 및 첨가제가 혼합 완료된 용액의 pH 범위는 pH 2~12 인 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 24] 제15항에 있어서, 상기 흡수액 유로를 통해 공급되는 상기

이산화탄소를 흡수한 흡수액은 상기 기체 중에 이산화탄소를 흡수하거나 흡수하지 않은 흡수액인 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

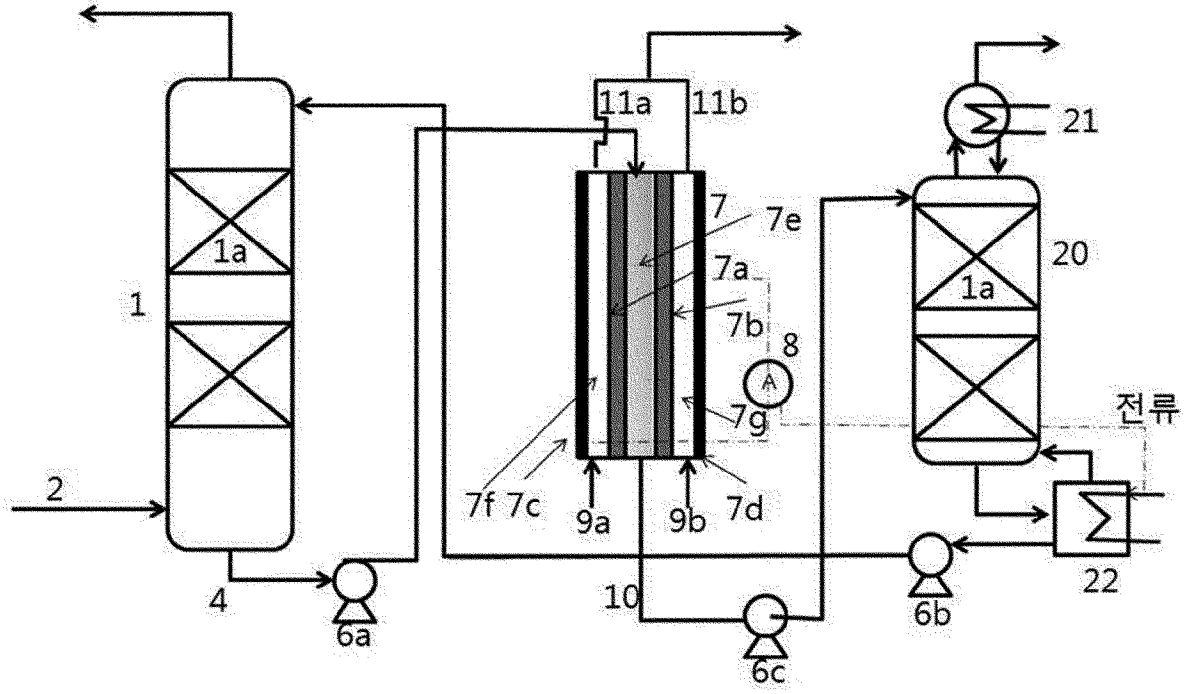
[청구항 25] 제15항에 있어서, 상기 이산화탄소가 흡수된 흡수액과 재생된 재생 흡수액이 통과하며 열교환 되는 열교환기(5)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 26] 제25항에 있어서, 상기 열교환기를 통과한 상기 재생 흡수액이 냉각되기 위한 재생 흡수액 응축기(23) 및 흡수액 보충장치(24)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

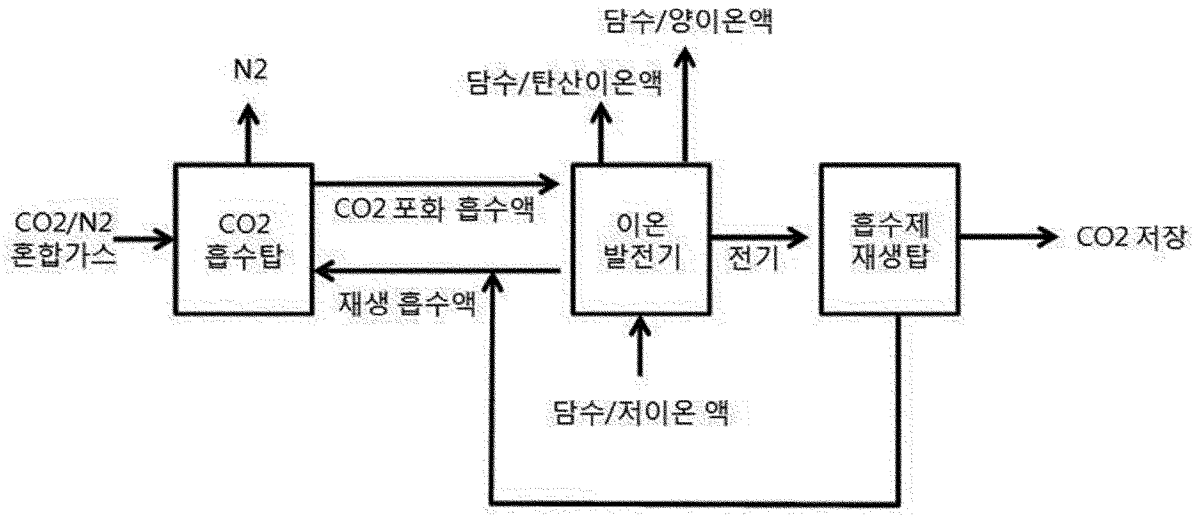
[청구항 27] 제15항에 있어서, 상기 이온발전장치는 상기 흡수탑과 재생탑 사이의 흡수액이 이동하는 어느 곳에 위치해도 가능한 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

[청구항 28] 제15항에 있어서, 상기 이산화탄소를 흡수한 흡수액이 재생탑에 유입되기 전에 가열하는 상기 이온발전장치에서 발생된 전기로 구동되는 예열기(25)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자가발전수단을 이용한 이산화탄소 포집방법.

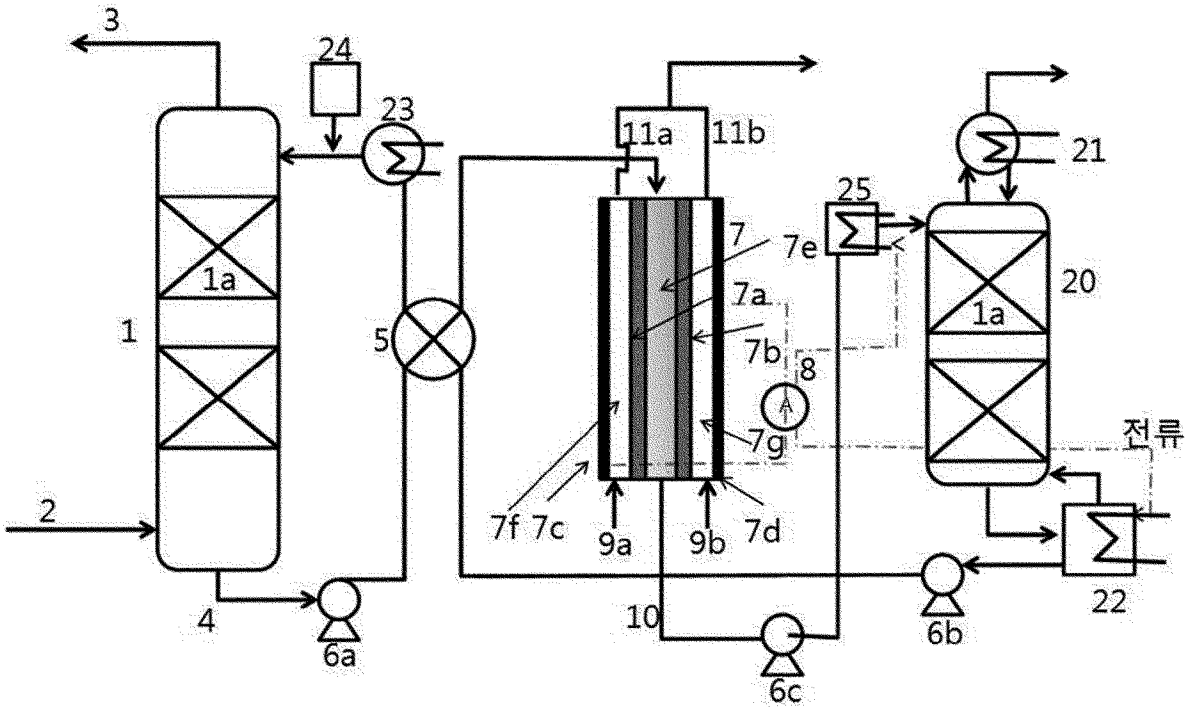
[도1]


11a
11b
21
7
7e
7a
7b
8
20
1a
1
1a
전류
2
7f 7c
9a
9b
7d
7g
22
4
6a
10
6b
6c

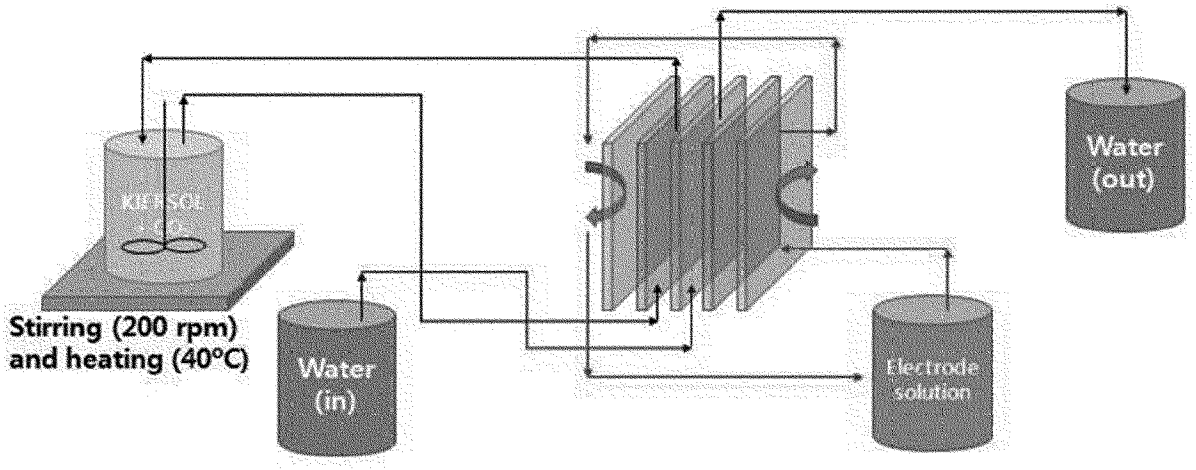
[도2]


담수/양이온액
N2
담수/탄산이온액
CO2/N2
혼합가스
CO2
흡수탑
CO2 포화 흡수액
이온
발전기
전기
흡수제
재생탑
CO2 저장
재생 흡수액
담수/저이온 액

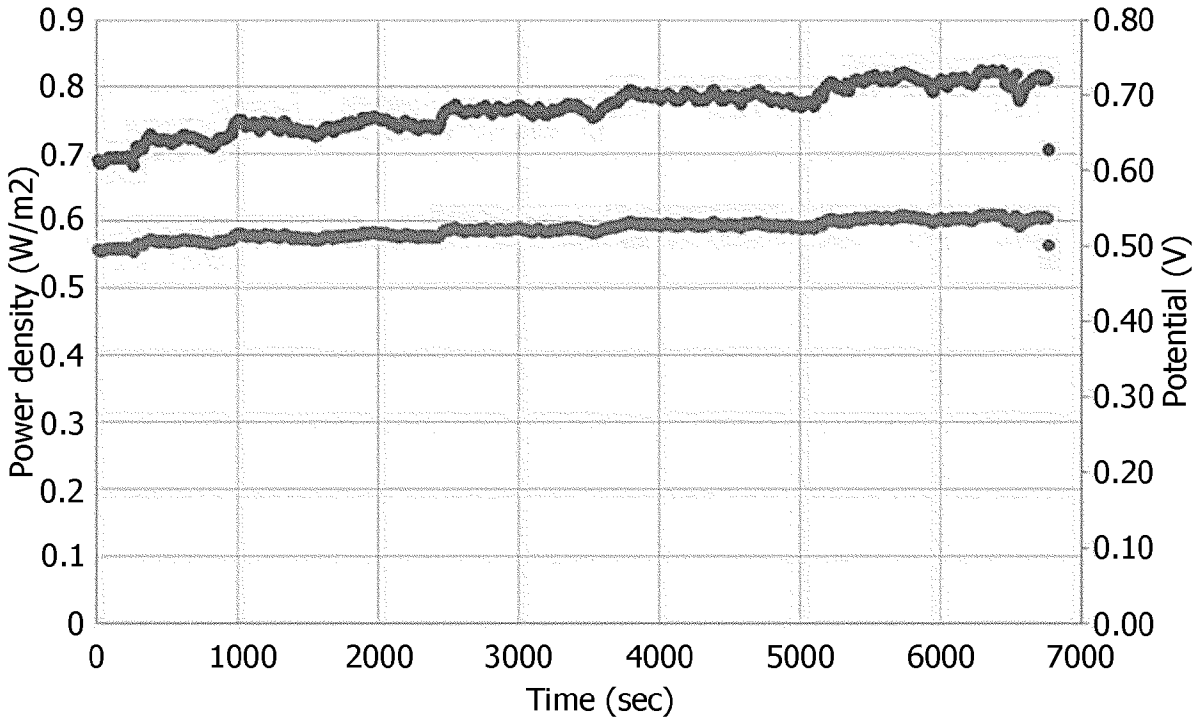
[도3]


3
24
23
11a
11b
21
25
7
7e
1a
20
1
5
7a
1a
7b
8
전류
7g
2
7f 7c
9a
9b
7d
22
4
10
6b
6a
6c

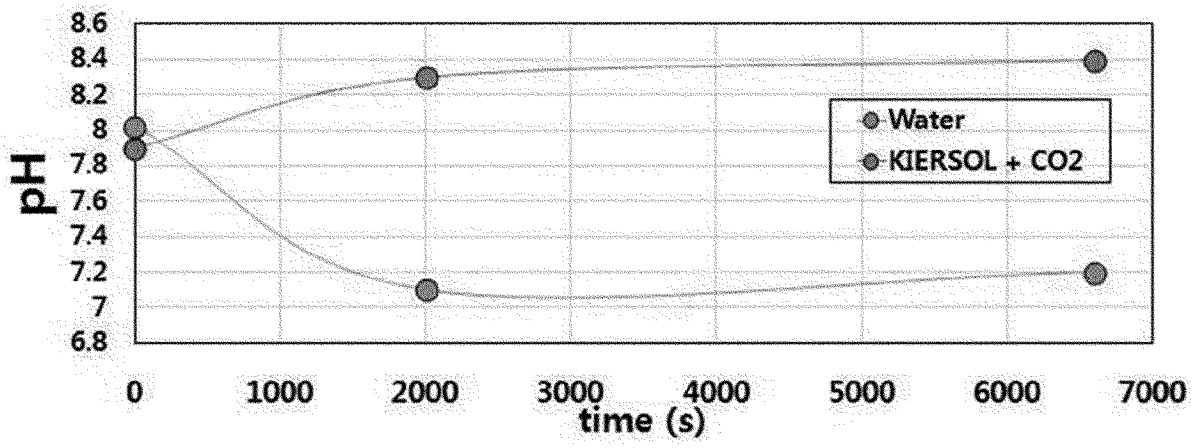
[도4]


Water
(out)
Stirring (200 rpm)
and heating (40°C)
Water
(in)
Electrode
solution

[도5]



[도6]



[도7]

No		Power density (W/m^2 of membrane)	Potential (V)	pH_in,KIERSOL	pH_out,KIERSOL	pH_out,water
1	KIERSOL | water	0.3~0.4	0.3~0.4	13.1	12.8	11.2
2	KIESOL + CO_2 | water	0.7~0.8	0.5	8.02	7.2	8.4

* Conditions :
- Membranes : Fumatech membranes (AEM, CEm)
- Electrode : Graphite electrodes (Anode, Cathode)
- Stacked numbers : 5 staked
- Spacer thickness : 0.2mm
- Effective area per membrane : 0.0071m^2
- Flow rate : 10 mL/min (saline water), 5mL/min (Fresh water), 10mL/min (Electrode soluton)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/001809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 53/62(2006.01)i, B01D 53/14(2006.01)i, B01D 53/96(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; H01M 8/04; C01B 31/20; F01K 17/02; H01M 8/00; G01N 33/20; G01N 1/16; B01D 53/14; B01D 53/96

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: carbon dioxide, capturing, absorbing tower, ion generating device, recycling tower

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3000118 B2 (UNYUSHO SENPAKU GIJUTSU KENKYUSHO) 17 January 2000 See the entire document	1-8,10-22,24-28
A	KR 10-1318831 B1 (WOOJIN ELECTRO-NITE INC.) 16 October 2013 See the entire document	1-8,10-22,24-28
A	JP 2006-213580 A (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD. et al.) 17 August 2006 See the entire document	1-8,10-22,24-28
A	JP 2012-087723 A (TOSHIBA CORP.) 10 May 2012 See the entire document	1-8,10-22,24-28

☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 MAY 2015 (06.05.2015)	**06 MAY 2015 (06.05.2015)**

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

International application No.
PCT/KR2015/001809

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: **9, 23**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No.
PCT/KR2015/001809

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 3000118 B2	17/01/2000	JP 6-203845 A	22/07/1994
KR 10-1318831 B1	16/10/2013	KR 10-2013-0077635 A	09/07/2013
JP 2006-213580 A	17/08/2006	AU 2006-200510 A1	24/08/2006
		AU 2006-200510 B2	04/03/2010
		CA 2535331 A1	07/08/2006
		CA 2535331 C	18/08/2009
		DE 602006021353 D1	01/06/2011
		EP 1688173 A2	09/08/2006
		EP 1688173 A3	23/08/2006
		EP 1688173 B1	20/04/2011
		JP 4875303 B2	15/02/2012
		US 2006-0248890 A1	09/11/2006
		US 7488463 B2	10/02/2009
JP 2012-087723 A	10/05/2012	AU 2011-239324 A1	10/05/2012
		AU 2011-239324 B2	21/11/2013
		CA 2755595 A1	21/04/2012
		CA 2755595 C	26/11/2013
		CN 102451599 A	16/05/2012
		EP 2444599 A2	25/04/2012
		JP 5637809 B2	10/12/2014
		US 2012-0096863 A1	26/04/2012
		US 8707700 B2	29/04/2014

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2015/001809

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 53/62(2006.01)i, B01D 53/14(2006.01)i, B01D 53/96(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 53/62; H01M 8/04; C01B 31/20; F01K 17/02; H01M 8/00; G01N 33/20; G01N 1/16; B01D 53/14; B01D 53/96

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: 이산화탄소, 포집, 흡수탑, 이온발전장치, 재생탑

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 3000118 B2 (UNYUSHO SENPAKU GIJUTSU KENKYUSHO) 2000.01.17 전문 참조	1-8,10-22,24-28
A	KR 10-1318831 B1 (우진 일렉트로나이트(주)) 2013.10.16 전문 참조	1-8,10-22,24-28
A	JP 2006-213580 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD 외 1명) 2006.08.17 전문 참조	1-8,10-22,24-28
A	JP 2012-087723 A (TOSHIBA CORP) 2012.05.10 전문 참조	1-8,10-22,24-28

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2015년 05월 06일 (06.05.2015)	2015년 05월 06일 (06.05.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관
민병육
전화번호 +82-42-481-5618

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2015/001809

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. ☒ 청구항: 9, 23
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에 관한 기재

☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/001809

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 3000118 B2	2000/01/17	JP 6-203845 A	1994/07/22
KR 10-1318831 B1	2013/10/16	KR 10-2013-0077635 A	2013/07/09
JP 2006-213580 A	2006/08/17	AU 2006-200510 A1	2006/08/24
		AU 2006-200510 B2	2010/03/04
		CA 2535331 A1	2006/08/07
		CA 2535331 C	2009/08/18
		DE 602006021353 D1	2011/06/01
		EP 1688173 A2	2006/08/09
		EP 1688173 A3	2006/08/23
		EP 1688173 B1	2011/04/20
		JP 4875303 B2	2012/02/15
		US 2006-0248890 A1	2006/11/09
		US 7488463 B2	2009/02/10
JP 2012-087723 A	2012/05/10	AU 2011-239324 A1	2012/05/10
		AU 2011-239324 B2	2013/11/21
		CA 2755595 A1	2012/04/21
		CA 2755595 C	2013/11/26
		CN 102451599 A	2012/05/16
		EP 2444599 A2	2012/04/25
		JP 5637809 B2	2014/12/10
		US 2012-0096863 A1	2012/04/26
		US 8707700 B2	2014/04/29