



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월13일
(11) 등록번호 10-1296512
(24) 등록일자 2013년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/04 (2006.01) *B01J 20/284* (2006.01)

B01D 53/18 (2006.01) *B01J 19/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0011367

(22) 출원일자 2012년02월03일

심사청구일자 2012년02월03일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060079588 A

KR1020110108140 A

KR1020090006934 A

KR1020130073783 A

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)

(72) 발명자

강용태

서울특별시 서초구 서초4동 서초래미안아파트 104-905

이재원

경기도 수원시 영통구 영통동 992-11번지 101호

광창웨이

중국 후베이 셴닝 시 충양 현 판상촌

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 6 항

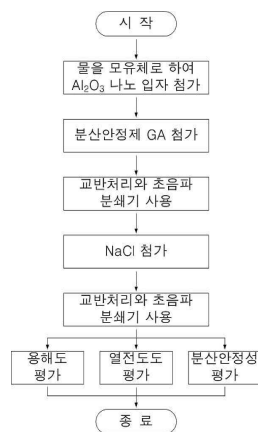
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 나노입자를 포함하는 이산화탄소 흡수제

(57) 요약

본 발명은 염화나트륨 수용액에 알루미늄 나노입자를 첨가하여 이산화탄소의 흡수율을 높인 이산화탄소 흡수제에 관한 것으로, 이산화탄소 제거 공정에 있어서 흡수제 사용량은 줄이면서 산업설비에서 배출되는 이산화탄소 회수량은 증가된 이산화탄소 흡수제를 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0029120

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 이성분 나노유체를 이용한 CO₂ 흡수/분리 성능촉진

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.09 ~ 2015.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

알루미나 나노입자를 포함하는 염화나트륨 수용액으로 이루어진 이산화탄소 흡수제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알루미나 나노입자는 크기가 40 내지 50 나노미터인 이산화탄소 흡수제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알루미나 나노입자는 염화나트륨 수용액의 0.005 내지 0.1 vol%가 첨가된 것인 이산화탄소 흡수제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡수제에 추가로 분산안정제를 첨가한 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡수제.

청구항 5

(a) 물에 알루미나 나노입자를 첨가하고 교반 및 초음파 분쇄하는 단계; (b) 염화나트륨 수용액을 첨가하고 교반 및 초음파 분쇄하는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

(a) 단계를 수행한 후에 추가로 분산안정제를 첨가하는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 염화나트륨 수용액에 알루미나 나노입자를 첨가하여 이산화탄소의 용해도를 향상시킨 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이산화탄소는 화학연료의 소비과정에서 필연적으로 배출되는 온실가스 중 하나로, 지구온난화 문제가 세계적인 관심사로 대두되면서 그 배출량 조절을 위한 기술이 요구되고 있으며, 기존의 산업설비에서 배출되는 이산화탄소를 포집하여 배출량을 줄이면서 포집된 이산화탄소를 다시 이용하려는 연구도 활발히 진행되고 있다.

[0003] 현재 제철소, 화학공장, 발전소, 대형 보일러의 배기가스 및 천연가스로부터 이산화탄소를 분리하는 방법으로는 흡수법, 흡착법, 분리막법 등이 쓰이고 있다. 특히 흡수법은 8 ~ 20 부피% 내외의 낮은 이산화탄소 배출농도 조건에서도 높은 이산화탄소 제거 효율을 가지면서 대유량의 배기가스 처리가 가능하므로, 흡착법이나 분리막법 등과 같은 타 회수 기술에 비하여 경제성이나 공정 적용 용이성이 높은 것으로 평가받고 있다.

[0004] 이산화탄소 흡수제로 알칸올 아민을 사용하는 공정은 오래 전부터 개발되어 왔는데, 1930년대에 미국에서 특허되어 초기에는 트리에탄올아민 (triethanolamine)을 흡수제로 사용하였으나, 그 후 많은 아민이 더 개발되었으며, 통상 20 ~ 50 중량%의 농도 범위에서 물과 같은 용매에 혼합하여 사용한다.

[0005] 그러나 이산화탄소와 아민계 흡수제와의 화학결합을 끊기 위해 높은 온도로 가열하여 흡수제를 재생하는 과정에서 높은 에너지를 필요로 한다. 또한 재생시 높은 온도로 인해 흡수제의 분해가 일어나 흡수제의 성능이 저하되

므로 전체 흡수 공정의 이산화탄소 흡수력을 일정하게 유지하기 위해서는 재생된 흡수제의 일정량을 신규 흡수제로 지속적으로 교환해주는 시스템을 필요로 한다.

[0006] 이러한 아민계 흡수제의 단점을 극복하기 위한 방안으로 미국 공개특허 제 2005-0169825 호, 미국 등록특허 제 7,459,134 호 등에서는 휘발성이 없고 열적 안정성이 높으면서 100℃ 이하의 낮은 온도에서 액체상을 유지하는 이온성 액체(ionic liquid)를 이산화탄소 흡수제로 이용하려는 시도가 이루어지고 있다. 그러나 이들 이온성 액체 흡수제는 아민계 흡수제에 비해 저압에서 이산화탄소 흡수력이 낮으며 제조원가가 지나치게 높아 경제성이 떨어진다.

[0007] 흡수법을 이용한 또 다른 이산화탄소 공정에는 렉티솔(Rectisol) 공정이 있는데, 이는 흡수제의 물리적 흡수법을 이용한 것으로 메탄올을 사용하며, 여기에 CO₂를 주입할 경우 메탄올이 CO₂의 기포를 흡수함으로써 정제하는 공정으로 운영된다. 이런 물리적 흡수법을 이용한 공정들은 헨리의 용해도 법칙에 따라 합성가스는 고압으로 배출되기 때문에 물리적 흡수 방식에 이점이 있으나, 원하는 효율만큼의 CO₂를 제거하기 위해서는 마찬가지로 온도가 내려갈수록 기체 흡수율이 증가하는 헨리의 용해도 법칙을 이용하여 저온의 흡수제를 사용해야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 제 2005-0169825 호

(특허문헌 0002) 미국 등록특허 제 7,459,134 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 산화금속 수용액에 나노입자를 첨가하여 산화금속 수용액의 이산화탄소 용해도를 향상시킨 이산화탄소 흡수제를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 알루미늄 나노입자를 포함하는 염화나트륨 수용액으로 이루어진 이산화탄소 흡수제를 제공한다.

[0011] 본 발명은 물에 알루미늄 나노입자를 첨가하고 교반 및 초음파 분쇄하는 단계; 염화나트륨 수용액을 첨가하고 교반 및 초음파 분쇄하는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명은 이산화탄소 흡수제에 분산성능이 뛰어난 나노입자를 첨가함으로써 이산화탄소의 용해도 및 흡수율을 향상시켜 흡수제 사용량은 줄이면서 산업설비에서 배출되는 이산화탄소 회수량은 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소 흡수제의 제조방법을 나타낸 것이다.

도 2는 이성분 유체의 제조 단계를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 흡수제의 이산화탄소 용해도를 테스트하기 위한 실험장치 도면이다.

도 4는 알루미늄 농도에 따른 흡수제에서의 이산화탄소 용해과정에서 압력 변화를 나타내는 도면이다.

도 5은 알루미늄 농도에 따른 용해도를 나타내는 도면이다.

도 6은 알루미늄 농도에 따른 용해도 유효비를 나타내는 도면이다.

도 7은 이성분 유체의 열전도도 측정에 사용되는 장치를 나타내는 개략적인 도면이다.

도 8는 알루미늄 농도와 염화나트륨 첨가에 따른 흡수제의 열전도도를 나타내는 도면이다.

도 9은 알루미늄 농도에 염화나트륨 첨가에 따른 흡수제의 열전도도 증가율을 나타내는 도면이다.

도 10은 본 발명에 따른 흡수제를 32일 동안 안정성 테스트를 한 사진이다.

도 11는 알루미늄 농도에 따른 이성분 유체에 분산된 입자의 크기를 나타낸 도면이다.

도 12은 알루미늄 농도 0.01 vol%에서의 시간에 따른 분산된 입자의 크기를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 알루미늄(Al_2O_3) 나노입자를 포함하는 염화나트륨(NaCl) 수용액으로 이루어진 이산화탄소 흡수제를 제공한다.

[0015] 상기 나노입자는 분산능력이 뛰어나 염화나트륨 수용액의 유체 입자들이 나노입자의 대류에 의해 흡수성이 향상되고, 상기 나노입자가 이산화탄소 기포와 충돌하여 기포를 파쇄시킴으로써 기포의 크기를 작게 하여 흡수율을 향상시킬 수 있다.

[0016] 본 발명에서는 전해질이 첨가된 이성분 유체에서는 나노입자의 분산 안정성이 유지되지 않는 바닷물의 주성분인 염화나트륨 수용액을 이용한 흡수제를 연구하였고, 알루미늄 나노입자를 포함하는 염화나트륨 용액의 분산성능을 밝혀내었다. 이를 이용하여 바닷물을 이용한 흡수제를 제공할 수 있으므로 재료 공급이 쉬워 경제적이다.

[0017] 본 발명은 상기 알루미늄 나노입자의 크기가 40 내지 50 나노미터인 이산화탄소 흡수제를 제공한다.

[0018] 알루미늄 나노입자의 크기가 50 나노미터를 초과하면 입자의 분산이 활발하게 이루어지지 않게 되고, 40 나노미터 미만이면 흡수제의 점도가 너무 높아져 오히려 흡수제의 유체 유동현상을 악화시키는 문제가 생길 수 있다.

[0019] 상기 나노입자들은 입자가 작고 비중이 낮아 분산력이 더욱 우수할 뿐 아니라 표면적도 매우 커서 반응성이 향상된다.

[0020] 입자가 커지게 되면, 입자의 침전, 관내의 압력강하 증가, 막힘 현상, 큰 입자의 운동량에 의한 장치의 마모 등 많은 문제점을 야기한다. 그러나 입자의 크기가 줄어들수록 입자의 체적에 대한 표면 면적의 비가 증가하여 열전도도가 증가한다.

[0021] 본 발명은 상기 알루미늄 나노입자가 염화나트륨 수용액 기준으로 0.005 내지 0.1 vol%가 첨가된 것인 이산화탄소 흡수제를 제공한다.

[0022] 나노 입자의 농도가 0.005 vol% 미만인 경우에는 나노 유체 내에 포함되는 나노 입자의 수가 너무 적어서 용해도 향상 등 면에서 개선효과가 미미하고, 0.1 vol%를 초과하는 경우에는 나노 입자가 결집, 응집되어 입자가 안정적으로 분산이 되지 않는다.

[0023] 본 발명은 상기 이산화탄소 흡수제에 추가로 분산안정제를 첨가한 이산화탄소 흡수제를 제공한다.

[0024] 첨가된 분산 안정제는 나노 입자를 둘러싸게 되고, 그 결과 강전해질인 염화나트륨과의 직접적인 접촉이 방지된다.

[0025] 분산안정제는 폴리머계열의 아라비아검(Arabic gum), PVA(Poly Vinly Alcohol)일 수 있다.

[0026] 본 발명은 물에 알루미늄 나노입자를 첨가하고 교반 및 초음파 분쇄하는 단계; 염화나트륨을 수용액에 첨가하고

교반 및 초음파 분쇄하는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제의 제조방법을 제공한다.

[0027] 상기 제조방법에서, 물 대신 친수성 용매를 사용할 수 있다.

[0028] 상기 교반 처리는 막대, 교반 봉 등을 이용하여 수용액을 휘젓는 것을 말한다. 이러한 처리에 따라 나노입자는 침전되지 않고 수용액 내에서 분산력이 극대화되어 수용액이 효과적으로 이산화탄소를 흡수할 수 있도록 하기 위한 것이다.

[0029] 교반 처리과정에서 흡수제의 온도는 10~30℃로 유지하며, 초음파 분쇄 사용시간 동안 사용할 수 있다. 교반 속도는 600~800 rpm일 수 있다.

[0030] 상기 초음파 분쇄는 수용액에 초음파를 조사 처리하여 나노입자의 분산을 활성화 시켜 수용액의 이산화탄소 흡수율을 극대화할 수 있다.

[0031] 초음파 분쇄 처리는 나노 입자와 분산안정제가 첨가된 흡수제에 60~120 분 동안 교반 처리를 하며 사용하며, 파워는 500~1000 W, 주파수는 10~40 kHz일 수 있다. 처리 시간은 총 60~120분으로 하며, 유체의 온도는 10~30℃로 유지할 수 있다.

[0032] 또한 본 발명은 상기 제조방법에서 (a)단계를 수행한 후에 추가로 분산안정제를 첨가하는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제 제조방법을 제공한다.

[0033] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0034] <실시예1> 이산화탄소 흡수제 제조

[0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 염화나트륨 수용액의 이성분 유체 흡수제 제조 단계를 설명하는 순서도이다. 순수한 물에 알루미늄 나노 입자와 분산안정제인 아라비아검을 첨가하였다. 수용성 폴리머 분산 안정제인 아라비아검은 첨가된 나노 입자에 1:1 중량비로 첨가하였다. 초음파 처리하기 전의 유체는 입자가 가라앉지 않도록 마그네틱바를 이용하여 교반처리 하였다. 초음파를 사용하면 유체의 온도가 올라가기 때문에 냉각수를 이용하여 유체의 온도가 상승하지 않도록 하였다. 초음파 분쇄기를 40분 동안 사용 후에 염화나트륨을 첨가한 후 다시 40분 동안 초음파 분쇄하였다. 도 2는 이성분 유체의 제조단계를 나타낸 것이다. 알루미늄 나노 입자는 Alfa Aesar, 아라비아검과 염화나트륨은 대정시약으로부터 구입하였다.

[0036] <실시예2> 용해도 평가

[0037] 도 3은 제조된 흡수제의 이산화탄소 용해도를 테스트하기 위한 실험장치이고 아래 표 1은 용해도실험에서의 실험조건을 나타낸 것이다.

표 1

[0038]

CO ₂		
	Purity	99.999 %
	Inlet volume flux	100 ccm
	Inlet pressure	5 bar
NaCl aqueous solution		
	Concentration	3.5 wt %
	Temperature	20 °C
Particle		
	Al ₂ O ₃	Size : 40 ~ 50 nm
		Concentration : 0.005~0.1 vol%
Test section		

Diameter	100 mm
Height	260 mm

[0039] 테스트 섹션에 제조한 흡수제를 채우고, 항온조를 이용하여 일정한 온도로 유지 시켰다. 이산화탄소 용기로부터 유량조절기(MFC)와 압력조정기를 이용하여 일정한 압력과 유량의 이산화탄소를 테스트섹션에 담긴 흡수제로 지속적으로 공급하였다. 흡수제가 담긴 테스트섹션 내부의 온도와 압력이 원하는 실험 조건에 평형을 이룰 때까지 이산화탄소를 공급하고 평형상태를 이루었을 때, 용해한 시간 동안 공급된 이산화탄소의 양을 적산하여 흡수제의 질량으로 나누어서 용해도를 구하였다. 다음 식은 용해도를 구하는 식이다.

$$S = \frac{\int \dot{m}_{inlet} dt}{m_{sol}}$$

[0040]

[0041] 상기 수식으로 구한 용해도를 순수 염화나트륨 수용액에서의 용해도로 나누어서 용해도 유효비를 구하였다.

$$R_{eff} = \frac{S_{n,f}}{S_{b,f}}$$

[0042]

[0043] 도 4는 알루미늄 농도에 따른 흡수제에서의 이산화탄소 용해과정에서 압력 변화를 나타내는 도면이다. 나노 입자가 첨가 되었을 시에 순수 모유체에서보다 용해가 잘 되어 압력의 상승이 더 느린 것을 볼 수 있다.

[0044] 도 5, 6은 알루미늄 나노입자의 농도에 따른 용해도와 용해도 상승률을 나타내는 도면이다. 그 결과 0.01 vol% $Al_2O_3/NaCl$ 수용액에서 12.5%의 용해도 향상을 나타내었다.

[0045] <실시예3> 열전도도 평가

[0046] 도 7은 이성분 유체의 열전도도 측정에 사용되는 장치를 나타내는 개략적인 도면이다. 이성분 유체의 열전도도 측정을 위하여 이성분 유체의 열전도도 측정에 일반적으로 이용되는 Carslaw & Jaeger식을 기반으로 하는 비정상 열선법(Transient hot wire method)을 사용하였다. 제조한 흡수제를 비정상 열선법 테스트 섹션에 채운 후 흡수제의 온도를 20℃로 일정하게 유지시키고, 회로에 공급 전압을 입력하여 열선에 발생하는 저항의 전압강하를 DAQ sytem(Data Acquisition System)으로 측정하여 열전도도를 구하였다.

[0047] 도 8, 9은 이성분 유체에 알루미늄 나노 입자를 첨가한 이성분 유체의 열전도도와 열전도도 증가율을 나타내는 도면이다. 도 10에 있어서, 이성분 유체의 열전도도 촉진비(k/k_0)가 도시되어 있으며, 각 농도에 있어서 측정된 이성분 유체의 열전도도 증가율의 오차 범위가 상하방향으로 도시되고 있다. 여기에서 k_0 는 나노입자가 첨가되지 않은 이성분 모유체인 염화나트륨 수용액의 열전도도를 의미한다.

[0048] 도 8, 9을 통해 이성분 유체에 알루미늄이 첨가된 경우, 첨가되지 않은 경우에 비해 유체의 열전도도가 증가됨을 나타내고 있다. 또한 알루미늄을 0.01 vol% 첨가한 경우에 비해 0.1 vol% 첨가한 경우, 열전도도가 더 크게 증가한 것을 알 수 있다.

[0049] <실시예4> 분산안정성 평가

[0050] 입도의 측정에는 전기영동 광산란법을 이용한 오즈카 전자의 제타 전위 입경측정 시스템 ELS-Z(Otsuka, Japan)를 사용하였으며 이성분 유체의 제조 직후와 시간에 따라 측정하였다.

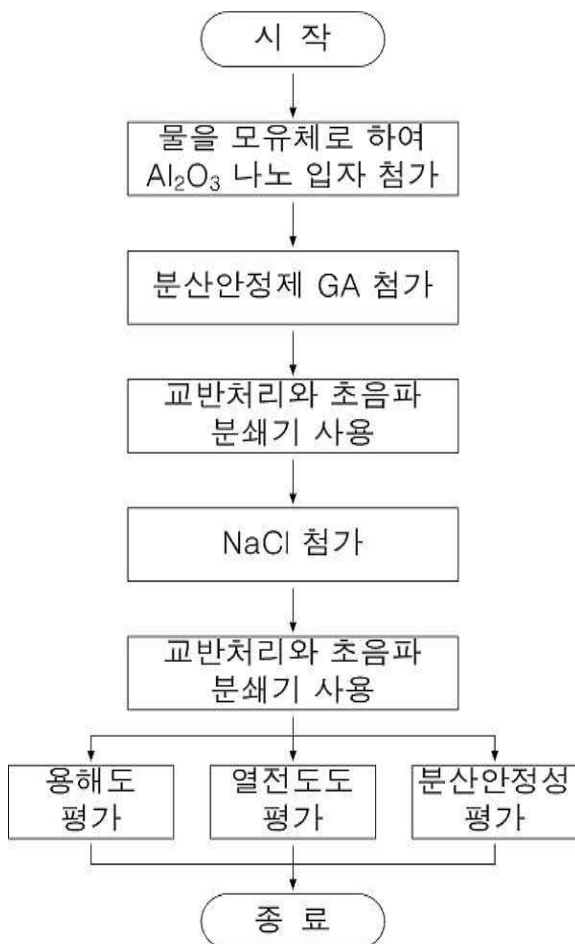
[0051] 도 10은 제조된 흡수제의 32일 동안의 안정성 테스트를 한 사진이다. 알루미늄의 농도를 왼쪽부터 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 (vol%)의 샘플을 제조하고 제조 직후, 1일 후, 7일 후, 32일 후에 관찰하였다. 0.005 내지 0.1 vol% 농도 조건에서 32일 후에도 분산안정성이 유지됨을 확인하였다.

[0052] 도 11는 알루미늄 농도에 따른 이성분 유체에 분산된 입자의 크기를 나타낸 도면이다. 농도에 따라 평균 입자의 크기 차이가 약간 있지만 전체적으로 120 ~ 150 나노미터로 나타났다.

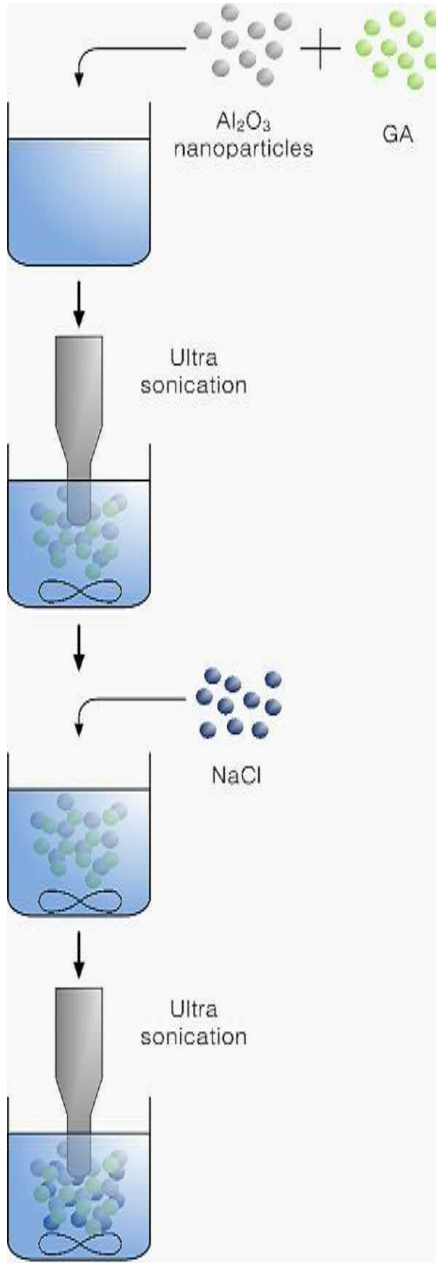
[0053] 도 12는 알루미늄 농도 0.01 vol%에서의 시간에 따른 분산된 입자의 크기를 나타낸 도면이다. Non은 제조 후 교반처리를 하지 않은 것이며, Stirring은 교반 후 입자의 크기를 측정한 결과이다. Non의 경우 28일 이후로는 대부분의 입자가 침전되어 더 이상 측정이 불가하였으나, 교반을 한 경우(stirring)에는 28일 후에도 제조 직후와 같이 균일한 입자 크기를 유지하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 나노 입자의 응집 현상은 거의 발생하지 않았다는 것을 의미한다.

도면

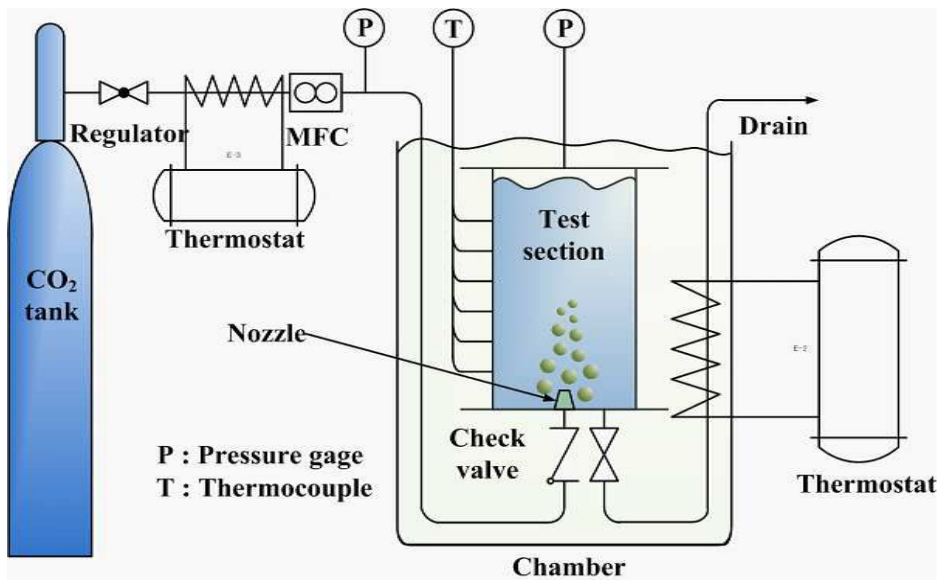
도면1



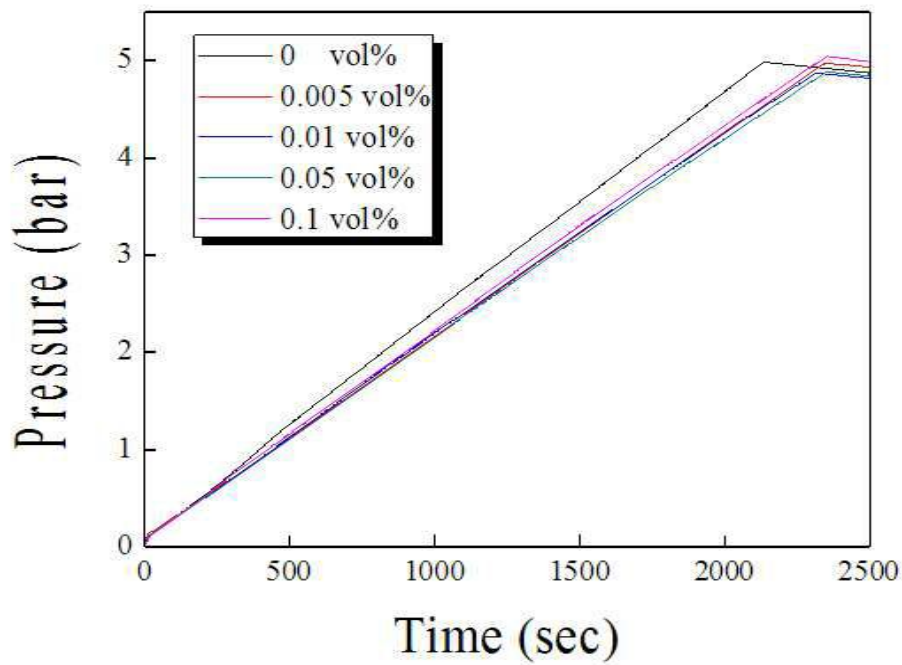
도면2



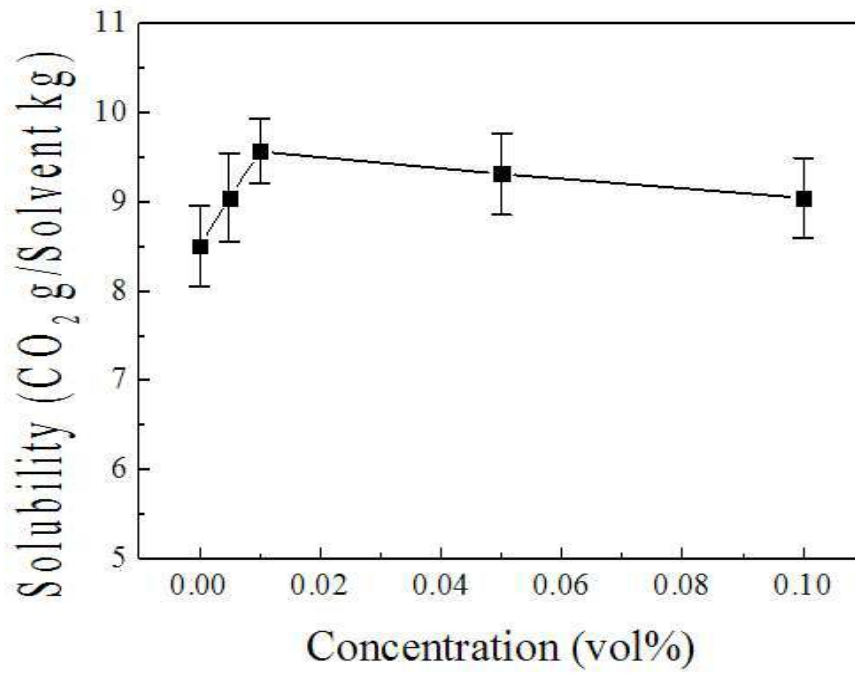
도면3



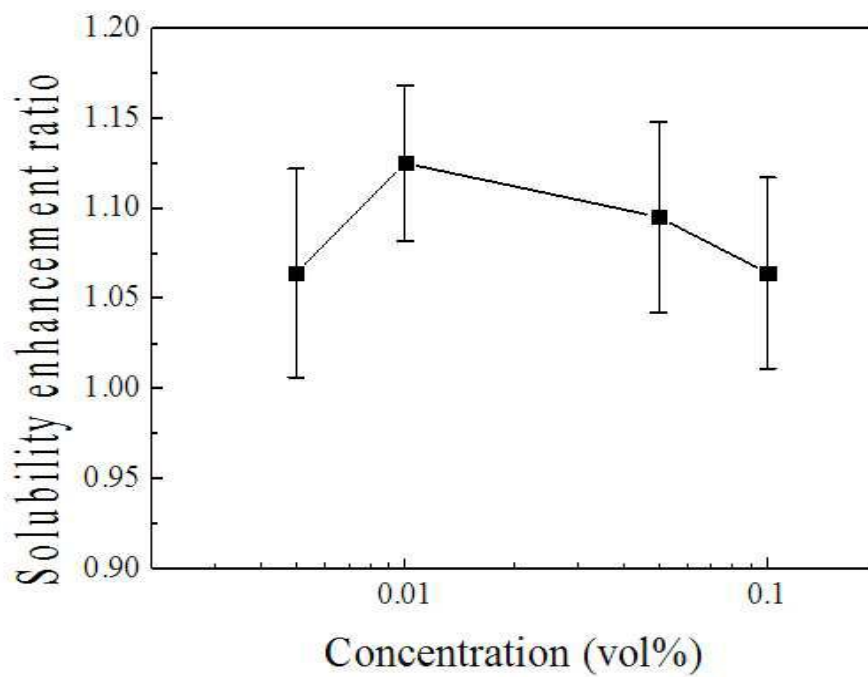
도면4



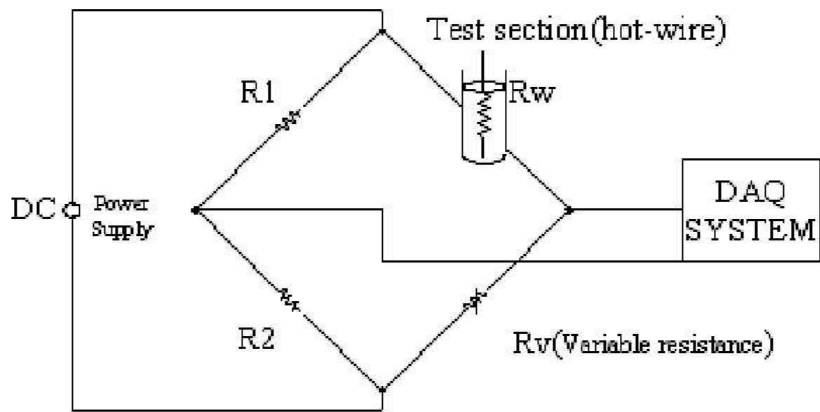
도면5



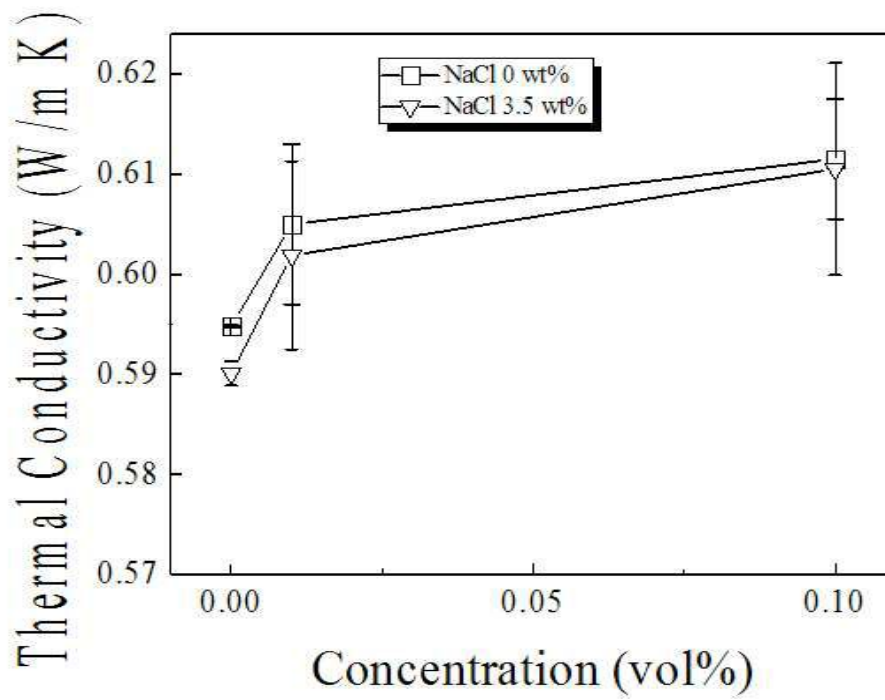
도면6



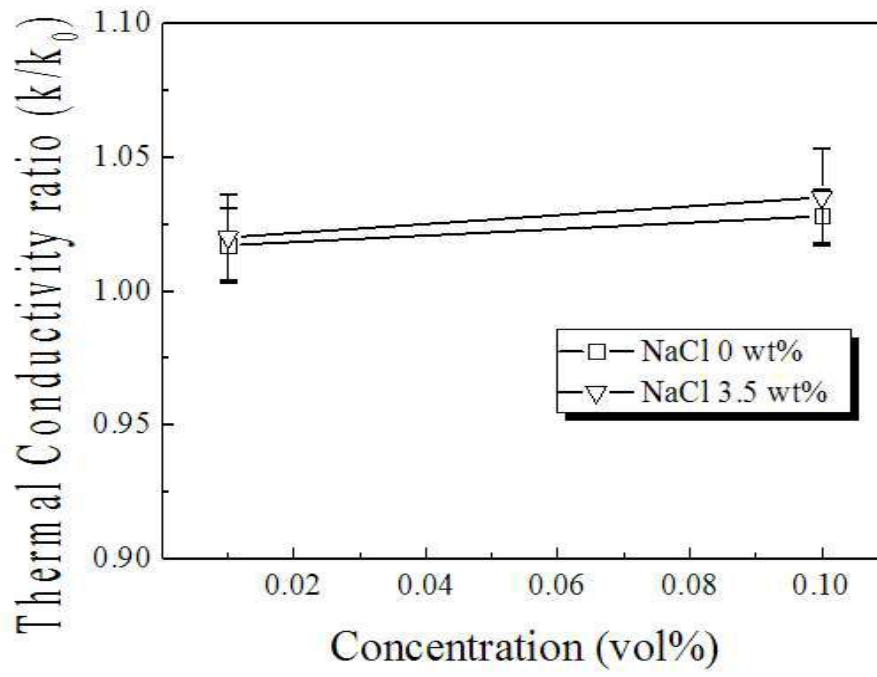
도면7



도면8



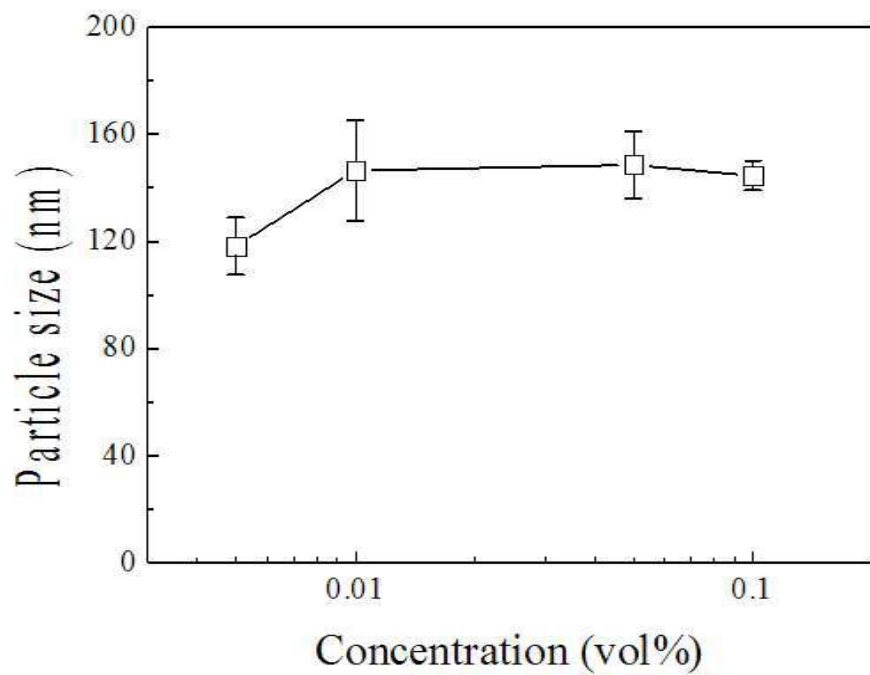
도면9



도면10

④	Concentration (vol%)④
④	0.005 / 0.01 / 0.05 / 0.1④
0④	
1④	
7④	
32④	

도면11



도면12

