



- (51) 국제특허분류: *C10K 1/32* (2006.01) *C10K 1/14* (2006.01)
C10K 1/00 (2006.01) *C10L 3/00* (2006.01)
C10K 1/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/004196
- (22) 국제출원일: 2020 년 3 월 27 일 (27.03.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0076963 2019 년 6 월 27 일 (27.06.2019) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (**KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH**) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 백일현 (**BAEK, Il Hyun**); 35251 대전시 서구 문정로 131, 3-1107, Daejeon (KR). 남성찬 (**NAM, Sung Chan**); 35207 대전시 서구 청사로 254, 110-808, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 지담 (**JIDAM IP LAW FIRM**); 13494 경기도 성남시 분당구 대왕판교로 670, 유스페이스2 A-302, Gyeonggi-do (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

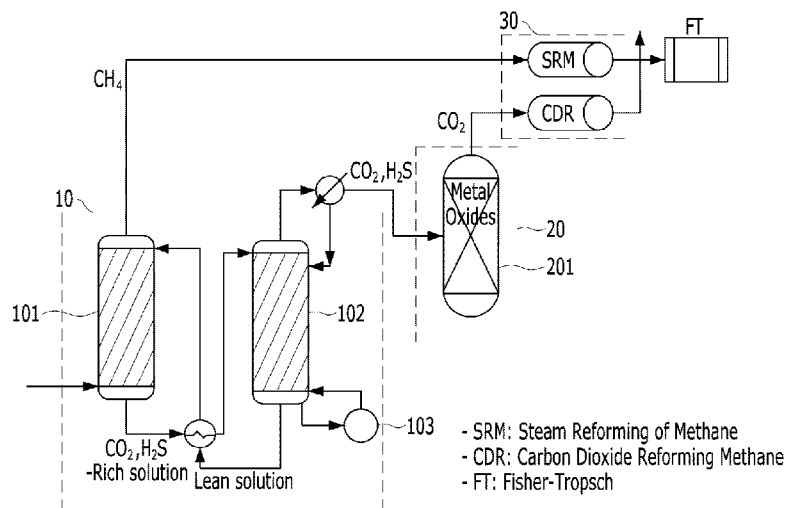
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

- (54) 발명의 명칭: 바이오가스 내 황화수소 흡착제 및 이를 이용한 바이오가스 정제 시스템



- (S7) Abstract:** Disclosed are an adsorbent for hydrogen sulfide in biogas, the adsorbent comprising a metal oxide, and a biogas purification system using same. The adsorbent for hydrogen sulfide in biogas simultaneously comprises a metal oxide, an additive, and a binder, and thus can adsorb hydrogen sulfide in biogas, with high efficiency. In addition, a biogas purification system using the adsorbent is able to perform an excellent process of converting biogas into clean fuel, and can operate at relatively low cost, and thus may be very economical.

- (57) **요약서:** 금속산화물을 포함하는 바이오가스 내 황화수소 흡착제 및 이를 이용한 바이오가스 정제 시스템이 개시된다. 상기 바이오가스 내 황화수소 흡착제는 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 동시에 포함함으로써 바이오가스 내 황화수소를 높은 효율로 흡착시키는 것일 수 있다. 또한, 상기 흡착제를 이용하는 바이오가스 정제 시스템은 우수한 바이오가스의 청정 연료화 공정을 가질 수 있으며, 비교적 적은 비용으로 운전이 가능하여 매우 경제적인 것일 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 바이오가스 내 황화수소 흡착제 및 이를 이용한 바이오가스 정제 시스템

기술분야

- [1] 본 발명은 바이오가스 내 황화수소 흡착제 및 이를 이용한 바이오가스 정제 시스템에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 인류가 가장 많이 사용하는 에너지인 화석연료는 그 매장량이 제한되어 있고, 연소 시 일산화탄소, 이산화탄소, 황 및 질소 산화물 등의 온실가스 방출로 인해 지구 온난화를 유발시킨다. 따라서 화석연료를 대체할 수 있는 청정에너지원에 대한 연구가 활발히 진행 중이며, 그 중 유기성 폐자원을 활용한 바이오가스가 주목 받고 있다.
- [3] 바이오가스를 고부가가치 상품인 합성석유, 전력, 메탄으로 전환하기 위해 고온 고압조건에서 바이오가스와 산소, 스팀을 반응시키는 가스화 반응으로 합성가스 H_2 와 CO 가스를 생산한 후 Fischer-Tropsch 공정 및 가스엔진 등의 다양한 후속공정에 주입하여 전환한다. 그러나 유기성 폐자원을 활용한 바이오가스는 불순물(H_2S , NH_3 , H_2O)이 포함되어 있으며, 이 중 황화수소는 리포밍 공정에서 사용되는 Ni 소재 촉매와 F-T공정에서 사용되는 Fe, Co 소재 촉매의 H_2S 에 의한 피독과 성능저하를 초래한다. 따라서 황화수소에 의한 리포밍 공정 및 F-T 공정 촉매의 피독과 성능저하를 방지하기 위해 H_2S 농도가 10 ppb 이하 수준으로 유지해야 하며, 바이오가스 내 황화수소의 고도정제 공정의 개발은 필수적이다.
- [4] 현재 일반적으로 일반적으로 황화수소를 제거하는 공정은 제올라이트, 산화철 분말, 첨착활성탄 등을 이용한 고체흡착제를 이용하는 방법, 클라우드공정, 아민흡수공정, 암모니아흡수공정, 알카리염 흡수공정, 미생물 및 효소를 이용한 공정, 액상촉매 산화환원법 등으로 분류할 수 있다. 그러나 기존 공정들은 대형화 설비, 흡착 및 흡수능 저하, 긴 제거시간 등의 단점이 있으며, 바이오가스 내 황화수소를 10 ppb 이하까지 제거하기 어렵다.
- [5] 대한민국 공개특허 2014-0044807 호는 바이오가스로부터 메탄을 분리 및 정제시키기 위한 방법 및 시스템에 관한 것으로, 스크러버 또는 흡착유닛에 바이오가스를 공급하여 황화수소를 제거하고 비 메탄유기화합물을 액상 및 기상에서 처리하는 바이오가스로부터 메탄을 정제하는 방법을 개시한다. 그러나 이는 바이오가스 내 황화수소를 고도로 제거하는 것이 불가능하며, 대용량의 설비추가 및 교체가 필요하다. 따라서 작은 규모의 장치로 설치가 용이하고 황화수소를 최대로 제거할 수 있는 바이오가스 정제 방법이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 전술한 문제를 해결하고자 안출된 것으로서, 본 발명의 일 실시예는 금속산화물을 포함하는 바이오가스 내 황화수소 흡착제를 제공한다.
- [7] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예는 상기 흡착제를 이용한 바이오가스 정제 시스템을 제공한다.
- [8] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 한정되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 전술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 일 측면은,
- [10] 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 포함하는 바이오가스 내 황화수소 흡착제를 제공한다.
- [11] 상기 금속산화물은 ZnO , Fe_2O_3 , CoO , CuO , NiO , Ni_2O_3 , NiO , ZrO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Ag_2O , MnO_3 , Mn_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , Li_2O , Rh_2O_3 , RhO_2 , K_2O , PdO , LiCoO_2 및 이들이 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [12] 상기 첨가제는 활성탄(active carbon), 베마이트(Boehmite), 제올라이트(Zeolite), 클레이(Clay), 제올라이트(Zeolite), 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [13] 상기 바인더는 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol, PVA), 벤토나이트(Bentonite), 메틸셀룰로오스(methyl cellulose), 당류(carbohydrate), 셀룰로오스계 고분자화합물(carboxylic methyl cellulose) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [14] 상기 흡착제는 펠릿 형태인 것일 수 있다.
- [15] 상기 바이오가스는 메탄(CH_4) 20 vol% 내지 50 vol%, 이산화탄소(CO_2) 5 vol% 내지 30 vol% 및 황화수소(H_2S) 5 ppm 내지 30,000 ppm을 포함하는 것일 수 있다.
- [16] 상기 흡착제는 25 mg $\text{H}_2\text{S/g}$ 내지 60 mg $\text{H}_2\text{S/g}$ 의 황화수소 흡착능을 가지는 것일 수 있다.
- [17]
- [18] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은,
- [19] 상기 흡착제를 이용한 바이오가스 정제 시스템으로서, 상기 시스템은 메탄(CH_4) 및 산가스를 포함하는 바이오가스를 생산하는 바이오가스 생산부; 및 상기 생산된 바이오가스의 산가스 내 황화수소(H_2S)를 제1항의 흡착제를 사용하여 제거하는 바이오가스 정제부;를 포함하는 것인 바이오가스 정제 시스템을 제공한다.

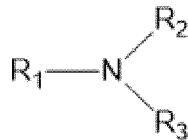
[20]

[21] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면은,

[22] 상기 흡착제를 이용한 바이오가스 정제 시스템으로서, 상기 시스템은 메탄(CH_4) 및 산가스를 포함하는 바이오가스를 생산하는 바이오가스 생산부; 상기 생산된 바이오가스 내 메탄 및 산가스를 흡수제를 이용하여 분리하고, 분리한 산가스를 제2 바이오가스 정제부로 공급하는 제1 바이오가스 정제부; 상기 제1 바이오가스 정제부에서 공급된 산가스를 제1항의 흡착제를 사용하여 상기 산가스 내 황화수소(H_2S)를 제거하고, 이산화탄소(CO_2)를 배출하는 제2 바이오가스 정제부; 및 상기 제1 바이오가스 정제부에서 배출되는 메탄 및 제2 바이오가스 정제부에서 배출되는 이산화탄소를 이용하여 합성가스를 생산하는 리포밍 공정부;를 포함하고, 상기 흡수제는 하기 화학식 1로 표시되는 3급 아민, 1급 또는 2급 아민; 및 용매;를 포함하는 것인 바이오가스 정제 시스템을 제공한다.

[23] [화학식 1]

[24]



[25] 상기 화학식 1에서, R_1 은 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C5 알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C2-C5 알케닐이고, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 말단이 히드록시기로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C10 알킬 또는 말단이 히드록시기로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C2-C10 알케닐이이고, 상기 R_2 및 R_3 중 적어도 어느 하나는 말단이 히드록시기로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C10 알킬 또는 말단이 히드록시기로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C2-C10 알케닐이다.

발명의 효과

[26] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 바이오가스 내 황화수소 흡착제는 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 동시에 포함함으로써 바이오가스 내 황화수소를 높은 효율로 흡착시키는 것일 수 있다.

[27] 또한, 상기 흡착제를 이용하는 바이오가스 정제 시스템은 우수한 바이오가스의 청정 연료화 공정을 가질 수 있으며, 비교적 적은 비용으로 운전이 가능하여 매우 경제적인 것일 수 있다.

[28] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 청정연료 생산을 위한 바이오가스 정제 시스템의 개략도이다.

[30] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 CO_2 및 H_2S 의 동시흡수 및 재생을 위한

실험장치를 나타낸 개략도이다.

- [31] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 MDEA 5 wt% 흡수제를 사용한 CO₂ (15 vol%)의 5회 사이클에 대한 흡수 및 재생 결과를 나타낸 그래프이다.
- [32] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 MDEA 5 wt% 흡수제를 사용한 CO₂ (15 vol%) 및 CO₂ (15 vol%) + H₂S (50 ppm) 혼합가스의 결과를 나타낸 그래프이다.
- [33] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 MDEA 5 wt% 흡수제를 사용한 혼합가스의 5회 사이클에 대한 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- [34] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 MDEA 5 wt% 흡수제와 CO₂, H₂S 혼합가스를 사용한 5회 사이클의 흡수 및 재생결과를 나타낸 그래프이다.
- [35] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 MDEA 4.5 wt % + PZ 0.5 wt % 흡수제를 사용한 혼합가스의 5회 사이클에 대한 흡수 및 재생 결과를 나타낸 그래프이다.
- [36] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 MDEA 4.5 wt % + PZ 0.5 wt % 흡수제와 CO₂, H₂S 혼합가스를 사용한 5회 사이클의 흡수 및 재생결과를 나타낸 그래프이다.
- [37] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 MDEA 5 wt%를 사용하여 재생온도에 따른 20회 사이클의 CO₂ 흡수 및 재생결과를 나타낸 그래프이다.
- [38] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 MDEA + 첨가제 블렌딩 흡수제를 사용한 혼합가스에서 CO₂ 사이클 용량을 측정한 그래프이다.
- [39] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합가스에서 각각의 흡수제에 대한 CO₂ 리치로딩 및 런로딩에 따른 사이클 용량을 나타낸 그래프이다.
- [40] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 MDEA + 첨가제 블렌딩 흡수제를 사용한 혼합가스에서 H₂S 사이클 용량을 측정한 그래프이다.
- [41] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합가스에서 각각의 흡수제에 대한 H₂S 리치로딩 및 런로딩에 따른 사이클 용량을 나타낸 그래프이다.
- [42] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합가스에서 흡수제에 의한 CO₂의 흡수속도를 나타낸 그래프이다.
- [43] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합가스에서 흡수제에 의한 CO₂의 재생속도를 나타낸 그래프이다.
- [44] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합가스에서 흡수제에 의한 H₂S의 흡수속도를 나타낸 그래프이다.
- [45] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합가스에서 흡수제에 의한 H₂S의 재생속도를 나타낸 그래프이다.
- [46] 도 18은 본 발명의 일 구현예에 따른 황화수소 흡착제 제조방법 및 제조에 사용되는 성형용 실린더형 펠레타이저이다.
- [47] 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 펠렛 형태의 흡착제 사진이다.
- [48] 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 황화수소 흡착제의 흡착능 성능평가 장치의 모식도이다.
- [49] 도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 ZnO와 AC 혼합 흡착제의 성능평가 결과 데이터이다((a) 파과곡선, (b,c) 흡착량 변화).

- [50] 도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 ZnO와 AC의 함량에 따른 혼합 흡착제의 성능평가 결과 데이터이다. (a)과과곡선, (b,c) 흡착량 변화
- [51] 도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 ZnO와 Boehmite의 함량에 따른 혼합 흡착제의 성능평가 결과 데이터이다. (a)과과곡선, (b,c) 흡착량 변화
- [52] 도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 Fe_2O_3 와 AC의 함량에 따른 혼합 흡착제의 성능평가 결과 데이터이다. (a)과과곡선, (b) 흡착량 변화
- [53] 도 25는 본 발명의 일 실시예에 따른 CoO-ZnO 혼합 흡착제의 성능평가 결과 데이터이다. (a)과과곡선, (b) 흡착량 변화
- [54] 도 26은 본 발명의 일 실시예에 따른 CuO 기반 혼합 흡착제의 성능평가 결과 데이터이다. (a)과과곡선, (b,c) 흡착량 변화
- [55] 도 27은 본 발명의 일 실시예에 따른 전체 흡착제의 황화수소 흡착제 흡착능의 성능평가 결과 데이터이다.
- [56] 도 28은 본 발명의 일 실시예에 따른 Cu/Zn/Al 기반 혼합 흡착제의 성능평가 결과 데이터이다(과과곡선).
- [57] 도 29는 본 발명의 일 실시예에 따른 Cu/Zn/Al 기반 혼합 흡착제의 성능평가 결과 데이터이다.
- [58] 도 30은 본 발명의 일 실시예에 따른 공지된 흡착제 및 본 발명에 따른 흡착제의 경제성을 분석한 그래프이다.
- [59] 도 31은 본 발명의 일 실시예에 따른 흡수제를 이용한 황화수소 흡수의 ASPEN 공정모사 결과 데이터이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [60] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[61]

[62] 실시예 1. 흡수제를 이용한 바이오가스 내 산가스의 분리

[63] 1. 물질

- [64] 흡수제는 MDEA(99%, Sigma-Aldrich)에 기초한 하기의 첨가제를 사용하였다. 모든 물질은 추가 정제 없이 사용되었다. 첨가제는 PZ (Sigma-Aldrich), AMP (99%, Sigma-Aldrich), TEPA (Sigma-Aldrich), DETA (Sigma-Aldrich), 1-디메틸아미노-2-프로판올 (1-dimethylamino-2-propanol, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), 비스(3-아미노프로필)아민 (bis(3-aminopropyl)amine, 98%, Sigma-Aldrich), 2-아미노-1-부탄올(2-amino-1-butanol, 97%, Sigma-Aldrich), 5-아미노-1-펜탄올(5-amino-1-pentanol, $>95\%$, TCI), 프로필에틸렌디아민 (propylethylenediamine)의 N- 12개 아민 (99%, Sigma-Aldrich), 1,4-디아미노부탄 (1,4-diaminobutane, 99%, Sigma-Aldrich) 및 디부틸아민 (dibutylamine, $\geq 99.5\%$,

Sigma-Aldrich)이 사용되었다. 실험에 사용된 가스는 CO₂ (99.9%), N₂ (99.9%) 및 H₂S (100 ppm + N₂ 밸런스) 가스이고; 모든 가스는 Korea Nano Gas에서 구입하였다. 흡수 및 재생 온도 조절에 사용된 실리콘 오일은 XIAMETER PMX-200 Dow Corning 이었다.

[65]

[66] **2. 실험장비**

[67] 실험에 사용된 흡수 및 재생 장치를 도 2에 나타내었다. 반응기는 흡수 및 재생 온도를 위해 250 mL 재킷 반응기로 구성되었다. 반응기 내에 흡수제 (100 g)가 실험에 투입되었다. 흡수 및 재생 온도를 유지하기 위해 반응기 재킷으로 유입되는 오일은 JeioTech 사의 2개의 RW-2025G 제품을 사용함으로써 유지되었다. 기본 실험의 초기 응축 실험에서 다량의 물이 휘발되는 것으로 확인되었다. 상기 문제를 해결하기 위해, 유리 응축기(condenser) 대신 쉘 및 튜브 타입의 스테인레스강 응축기를 제조하였다. 상기 제조된 쉘 및 튜브 응축기는 20 회 연속 실험(120 시간)의 흡수(35°C) 및 재생(80 내지 150°C)에서 0.1 내지 0.15 g/h의 증발속도를 나타내었다. 상기 반응기에서의 반응 후, 상기 가스는 쉘 및 튜브 응축기의 상부로 유입되었다. 상기 재생은 80 내지 150°C에서 수행되기 때문에, 응축기 온도는 사용된 응축용량보다 2°C 더 높은 열 듀티(duty)의 응축기에서 유지되었다. 응축기 상부 및 하부 온도와 재생 중의 반응기 내부 온도를 측정함으로써 응축 성능이 확인되었다. 가스 크로마토그래프(gas chromatograph) 내 처리 후 가스의 일정한 유속을 전달하기 위해, KNF(독일)의 LABOPORT N86KT를 사용하여 주입되었다.

[68]

[69] **3. 가스분석**

[70] 흡수 및 재생 실험 후, 상기 가스는 지속적으로 샘플링 펌프를 사용하여 분석 장비로 ±100 mL/min의 유속으로 이송되었다. 나머지 처리 후, 상기 가스는 벤트(vent) 되었다. 반응기에서 가스의 전체 조성 및 대기압을 동일하게 유지하기 위해, 진공펌프의 유입구 및 배출구를 연결하여 밸브가 제어되었고, 일정량의 농도로 분석장비로 이송되었다. 가스 분석을 위해, Agilent 7890A GC(Gas Chromatography) 펄스 불꽃 광 검출기(pulsed flame photometric detector) 및 열전도도 검출기(thermal conductivity detector)가 사용되었다. CO₂, N₂ 및 CH₄의 분석을 위해, Supelco Analytical Porapak N 컬럼이 사용되었다. H₂S의 분석을 위해, 30 m × 0.32 mm × 7 인치의 J&W GS-GasPro 컬럼이 사용되었다. CO₂ 액상 분석을 위해, Analytik Jena total organic carbon가 사용되었다.

[71]

[72] **3-1. CO₂ 및 H₂S 흡수**

[73] 본 실험예의 실험조건은 MDEA-기반 첨가제의 흡수 및 재생 성능을 비교하기 위해 수행되었다. 아민 흡수제에 산가스가 25°C, 35°C 및 45°C 간격으로 흡수된 경우, 25°C에서의 흡수 로딩값이 가장 높은 것으로 확인되었다. 일반적으로,

바이오가스 생산 온도는 35°C 내지 42°C이므로 바이오가스 생산 온도 기준인 35°C로 설정되었다. 상기 흡수제의 농도 설정은 매우 중요하다. 실험에 사용된 H₂S의 농도는 ppm 범위이며, 이는 CO₂ 농도와 비교하여 소량이였다. 흡수 농도가 높을 경우, CO₂의 흡수용량은 비교할 수 있으나, H₂S의 경향성을 확인하기는 어려움이 있었다. 물에 대한 용해도가 매우 높기 때문에 H₂S 단일 가스의 흡수용량은 매우 높았다. 따라서, 동일 조건 하에서 CO₂ 및 H₂S의 동시 흡수 및 재생 경향을 확인하기 위해 저농도 (5 wt%) 아민을 사용하였다. 아민 흡수제 총 조성물의 농도는 5 wt%로 고정되었고, 농도는 MDEA 4.5 wt% + 첨가제 0.5 wt%로 설정되었다. 상기와 같은 실험의 흡수 조건 하에서, 반응기 압력은 대기압으로 유지되었고, 가스 농도는 CO₂ (15 vol%) + N₂ 밸런스를 유지하였으며, 가스 유량은 200 mL/min 이었다. 혼합가스 사용 시, CO₂ (30 vol %) + N₂ 밸런스 또는 CO₂ (30 vol %) + CH₄ (70 vol %) 100 mL/min, H₂S (100 ppm) + N₂ 밸런스 100 mL/min, 200 mL/min에서 CO₂ (15 vol %), H₂S (50 ppm) 이었다. 가스는 반응기로 유입되는 가스의 혼화성(miscibility)을 위해 스테인레스강 가스 머플러(muffler)를 사용하여 주입되었다. 아민 용액은 반응기에서 온도를 유지하기 위해 500 rpm으로 유지되었다. 흡수 후 처리된 가스는 GC에서 분석되었다.

[74] V를 1 기압, T°C = (273.15 + T) K로 대체하고 이상기체 상태 방정식 $PV = nRT$ 에서 1 mol을 계산하면, 하기 수학식 1과 같이 계산되었다.

[75] [수학식 1]

[76] $V = nRT/P = 1 \text{ (mol)} \times 0.08206 \text{ (amtL/molK)} \times (273.15 + T) \text{ K} / 1 \text{ atm} = 22.4 \text{ L (at } 0^\circ\text{C)}$

[77] CO₂ 배출가스 x (1 mol/22.4 L) = CO₂ mol

[78]

[79] 3-2. CO₂ 및 H₂S 탈착

[80] 일반적으로, 바이오가스 생산 온도는 35°C 내지 42°C이므로, 바이오가스 생산 온도 기준인 35°C로 설정되었다. 재생 온도는 흡수 평형상태의 흡수제를 사용하여 80°C로 설정되었고, 흡수가 완료되었다. 재생 실험은 170 mL/min N₂를 주입하여 CO₂의 농도(15 vol%)를 보정하였다. 80°C에서 MDEA + 첨가제 흡수제의 재생이 비교되었다. CO₂를 포함한 MDEA 5 wt% 아민 흡수제의 흡수 및 재생은 105°C에서 완전히 재생되었고, 4 가지 온도에 따른 실험이 80, 90, 95 및 105°C에서 수행되었다.

[81]

[82] **4. 사이클 용량(Cyclic Capacity) 측정**

[83] MDEA-기반 첨가제 중, CO₂ 및 H₂S의 동시 흡수에 우수한 흡수 및 재생 능력을 갖는 흡수제가 선택되었다. 흡수가 완료될 때, 흡수 평형을 리치(풍부)로딩(rich loading)이라 하고, 재생 평형을 린로딩(lean loading)이라 하며, 그 차이를 사이클 용량(cyclic capacity)으로 지칭하였다(하기 수학식 2).

사이클 용량을 사용하여 흡수기의 흡수 및 재생 성능을 확인하였다.

[84] [수학식 2]

[85] 사이클 용량 = 리치로딩($\text{mol}_{\text{gas}}/\text{mol}_{\text{amine}}$) - 린로딩($\text{mol}_{\text{gas}}/\text{mol}_{\text{amine}}$)

[86]

[87] 5. 화학적 반응

[88] 바이오가스 흡수 및 재생 공정에서 아민-기반 흡수제를 사용한 CO_2 , H_2S 및 CH_4 화학적 흡수 및 분리 반응은 하기 식으로 나타난다. CO_2 가 2차 아민 흡수제에서 수용액으로 흡수될 때, 반응이 일어나는 주요 반응은 하기와 같으며, 여기서 R은 알킬이고, R'은 1차 아민의 경우 수소이고 2차 아민의 경우 알킬이다.

[89] <카바메이트(carbamate) 형성>

[90] [반응식 1]

[91] $2\text{RR}'\text{NH} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{RR}'\text{NH}_2^+ + \text{RR}'\text{NCOO}^-$

[92] <바이카보네이트(bicarbonate) 형성>

[93] [반응식 2]

[94] $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

[95] [반응식 3]

[96] $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

[97] [반응식 4]

[98] $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$

[99] [반응식 5]

[100] $\text{RR}'\text{NH}_2 + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow [\text{RR}'\text{NH}_2^+][\text{HCO}_3^-]$

[101] [반응식 6]

[102] $\text{RR}'\text{NCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RR}'\text{NH} + \text{HCO}_3^-$

[103] 카바메이트 및 바이카보네이트의 형성에 덧붙여, 양쪽성이온 메커니즘은 1차 및 2차 아민에 대한 카바메이트를 형성하는 것으로 나타났으며, 이 경우 중간 매개체인 양쪽성이온 ($\text{RR}'\text{NH} + \text{COO}^-$)을 형성하였다. 상기 양쪽성이온 반응은 하기 반응식을 따른다.

[104] [반응식 7]

[105] $\text{CO}_2 + \text{RR}'\text{NH} \leftrightarrow \text{RR}'\text{NH}^+\text{COO}^-$

[106] [반응식 8]

[107] $\text{RR}'\text{NH} + \text{COO}^- + \text{RR}'\text{NH} \leftrightarrow \text{RR}'\text{NCOO}^- + \text{RR}'\text{NH}_2^+$

[108] 3차 아민-흡수제와 CO_2 의 반응은 하기와 같이 나타낼 수 있다; 카르바메이트 형성없이 반응식 9와 같이 반응하고, 3차 아민에서 MDEA는 반응식 10과 같이 나타낼 수 있다.

[109] [반응식 9]

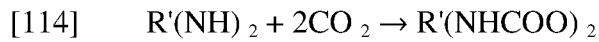
[110] $\text{R}_3\text{N} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{R}_3\text{NH}^+ + \text{HCO}_3^-$

[111] $\text{R}_2\text{NCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{R}_2\text{N} + \text{HCH}_3 + \text{HCO}_3^-$

[112] AMP는 입체장애 아민이며, 1차 아민과 동일한 반응 메커니즘으로 CO_2 와

반응하였다. 첨가제로 사용되는 AMP의 경우, 3차 아민보다 빠른 흡수 속도가 예상되었다. 첨가제로서 주입된 PZ는 하기 반응식 11과 같이 CO_2 와 반응하여 생성된 중간 생성물 $\text{R} + (\text{NHCOO})_2$ 와 반응하여 하기 반응식 12와 같이 빠르게 반응하고 재생될 수 있었다. 이때, R은 $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{OH}$ 이고 R'은 $(\text{CH}_2)_4$ 이었다.

[113] [반응식 11]

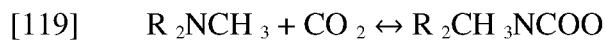


[115] [반응식 12]



[117] 따라서, PZ의 첨가는 상기 반응식 11 및 12에 의해 빠른 반응 및 재생을 가능하게 할 것으로 예상될 수 있었다. 전술한 바와 같이, MDEA가 아민-아민 반응을 통해 AMP에 첨가될 때 발생할 수 있는 상호작용의 효과는 하기와 같이 예상될 수 있었다.

[118] [반응식 13]

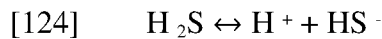


[120] [반응식 14]

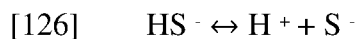


[122] 1차 및 2차 아민-흡수제의 수용액을 사용하여 H_2S 를 흡수할 때, 이는 하기 반응식 15 및 16에 나타낸 바와 같이 해리되고; 주요반응은 하기 반응식 17과 같이 나타낼 수 있었다.

[123] [반응식 15]



[125] [반응식 16]



[127] [반응식 17]



[129] 3차 아민-흡수제 수용액에서도 H_2S 는 하기와 같이 반응하였다.

[130] [반응식 18]



[132]

[133] 6. 가스 선택도(Gas Selectivity)

[134] 선택계수(selectivity coefficient)는 기상의 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 함량보다 액상의 H_2S 에 대한 아민 용매의 선택성이 더 높은 경향이 있다. 선택계수는 H_2S 선택성을 기반으로 하였다. 선택계수의 값은 액상의 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 와 기상의 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 의 비율과 동일하였다.

[135] [수학식 3]

[136]
$$S = \frac{x_{\text{H}_2\text{S}}/x_{\text{CO}_2}}{y_{\text{H}_2\text{S}}/y_{\text{CO}_2}}$$

[137] 선택계수에는 제한이 없으며, x 는 액체 벌크에서 성분 i 의 몰분율이었다.

[138]

[139] 7. 결과분석

[140] 7-1. 단일 가스 및 혼합물 가스 흡수 및 재생

[141] 바이오 부산물 가스의 CO_2 흡수 및 재생 능력을 평가하기 위해, 산성의 CO_2 단일 가스 및 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 혼합 가스를 MDEA 5 wt% 흡수제로 각각 5회 흡수 및 재생시켰다. 첨가제를 사용한 블렌딩 흡수제는 반응성이 높아 흡수 용량이 증가하였다. CO_2 단일 가스와 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 혼합 가스의 동시 흡수 및 재생이 확인되었다. 도 3에 MDEA 5 wt% 흡수제를 사용한 CO_2 흡수 및 재생의 5 가지 실험에서 배출 가스에 대한 GC 분석 결과를 나타내었다. 흡수 및 재생이 CO_2 (15 vol%) 및 N_2 밸런스 가스를 사용하여 확인되었다. 동일한 흡수 및 재생 조건 하 5 가지 연속 실험에서 CO_2 (15 vol%) 흡수 평형 및 탈착 평형이 확인되었다.

[142] MDEA 5 wt% 흡수제를 사용하여 CO_2 (15 vol%) 및 H_2S (50 ppm) + N_2 밸런스 가스의 분석결과가 확인되었다. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 혼합가스 및 CO_2 단일가스에 대해 동일한 경향이 관찰되었다. 도 4에 MDEA (5 wt%)를 사용한 CO_2 단일가스와 CO_2 (15 vol%) + H_2S (50 ppm) 혼합가스의 5회 연속 실험 결과를 나타내었다. 35°C의 흡수온도와 80°C의 재생온도에서 동일하게 유지될 때, 흡수온도로 인한 리치로딩 값은 동일한 로딩값을 갖지만, 베이스 라인(base line)은 낮은 재생 온도로 인해 완전히 재생되지 않기 때문에 상승하였다. 3 사이클 이상의 재생온도 결과 린로딩은 일정하였다. 리치로딩은 흡수제의 증발 및 성능저하로 인해 낮은 것으로 확인되었다. 배출가스 분석 결과를 비교할 때, CO_2 단일가스 및 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 혼합가스의 경향은 유사하였으나, 흡수평형은 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 혼합가스의 MDEA 5 wt%를 사용함으로써 흡수 실험에서 흡수되었다. 차이에 도달한 것으로 보였다. CO_2 (15 vol%) 단일가스와 CO_2 (15 vol%) + H_2S (50 ppm)의 흡수 및 재생의 로딩값을 비교할 때, CO_2 로딩의 흡수 및 재생은 동일한 로딩값을 나타내었다. CO_2 단일가스 및 혼합가스의 흡수 측면에서, H_2S (50 ppm)는 CO_2 (15 vol%)에 영향을 미치지 않았다.

[143]

[144] 7-2. MDEA에서 혼합가스 흡수 및 재생

[145] 동시흡수 및 재생 실험이 MDEA 5 wt% 흡수제를 사용한 CO_2 (15 vol %), H_2S (50 ppm), CH_4 (35 vol %), 및 N_2 밸런스 조성물의 혼합가스를 사용하여 5회 수행되었다. 도 5에 가스 처리 후 배출가스에 대한 GC 분석 결과를 나타내었다. CO_2 및 H_2S 는 흡수제에 용해성이 있으며 흡수 및 재생이 이루어졌다. CH_4 및 N_2 는 아민 흡수제에 결합되지 않았다. 흡수 및 재생 후 CO_2 (15 vol %) 및 H_2S (50 ppm) 평형상태에서 CH_4 (35 vol %) 및 N_2 는 분석결과로부터 흡수 및 분리되지 않았다. 동일한 온도, 압력 하에서 H_2S 의 용해도는 CO_2 의 용해도보다 높았으며, CO_2 흡수 후에도 H_2S 의 흡수평형에 도달하는데 더욱 많은 시간이 소요되었다. 혼합가스에서 흡수성능은 동일한 경향을 5번 나타내었다. 도 6에 MDEA 5 wt%

흡수제를 사용한 혼합가스의 5회 연속 흡수 및 재생 결과를 나타내었다. CO_2 의 리치로딩 및 린로딩의 차이로 인해, 사이클 용량은 $0.04 \text{ mol CO}_2/\text{mol amine}$ 이었다. 80°C 의 상대적으로 낮은 재생온도에서 불완전한 재생으로 인해 린로딩의 베이스라인이 점점 높아졌다. 동시에 H_2S 또한 흡수 및 재생이 가능하였다. H_2S 는 또한 80°C 에서 불완전한 재생으로 인해 베이스라인을 증가시켰다. 사이클 용량이 혼합가스 내 CO_2 및 H_2S 의 동시 흡수 및 재생에 의해 확인되었다.

[146]

[147] 7-3. MDEA + PZ에서 혼합가스의 흡수 및 재생

[148] N_2 밸런스 가스를 사용하여 MDEA 5 wt%가 사용된 CO_2 , H_2S 및 MDEA 4.5 wt% / PZ 0.5 wt%가 사용된 CO_2 (15 vol%), H_2S (50 ppm), CH_4 (35 vol %)의 연속 흡수 및 재생 비교가 5번의 흡수 및 재생 실험으로 수행되었다. 도 7에 처리 후 배출가스의 GC 분석 결과를 나타내었다. 흡수평형 및 재생평형이 MDEA 5 wt% 흡수제와 동일한 조성의 가스를 사용하여 확인되었다. CO_2 (15 vol %) 및 H_2S (50 ppm) 조성의 흡수가 평형 분석에 의해 확인되었다. CH_4 및 N_2 의 경우, 흡수제가 흡수되지 않고 분리됨을 확인할 수 있었다(도 8). MDEA 5 wt% 흡수제와 비교함으로써 동일한 방법으로 MDEA/PZ의 흡수 및 재생이 MDEA와 비교되었다. 동일한 흡수 및 재생이 지속적으로 발생한다는 것이 확인되었다. 분석 결과, MDEA/PZ는 $0.01 \text{ mol CO}_2/\text{mol amine}$ 의 높은 사이클 용량을 나타내었으나, H_2S 의 낮은 로딩을 나타내었다. MDEA 5 wt%와 비교할 때 흡수성능은 더욱 높았고, 재생성능은 베이스라인에 기초하여 더욱 낮았다. 이는 흡수용량의 차이로 분석되었으며, 흡수제의 재생온도에 따라 흡수성능의 차이는 나타나지 않았다. 그러나, 단일 아민 및 혼합 아민 흡수제의 CO_2 흡수 및 재생은 낮은 흡수제에서 상이하다는 것이 확인되었다.

[149] 탈착속도는 로딩된 아민으로부터 얼마나 쉽게 탈착되는가가 중요하였다.

흡수온도에 따른 재생성능을 확인하기 위해 도 9에 나타낸 바와 같이, CO_2 단일 가스가 MDEA 5 wt% 흡수제를 사용하여 20 사이클 동안 35°C 에서 연속적으로 흡수되었고, 80 , 90 , 95 및 105°C 에서 재생되었다. 린로딩 부분은 80°C 에서 완전한 재생으로 인해 지속적으로 상승하였으며, 90 및 95°C 에서는 불완전한 재생으로 인해 10 회 후에 재생 평형이 발생하였다. 이는 흡수제의 흡수 및 재생을 위한 20 사이클 동안의 흡수 성능이 확인된 것이었다. 원활한 재생을 위해, 재생온도는 100°C 를 유지하여야 했으며, 이는 흡수제의 주성분인 물의 영향 때문이었다.

[150] 도 4 및 6에 나타낸 바와 같이 흡수제가 완전히 재생될 수 없기 때문에 린로딩의 베이스라인이 증가하였고, 도 8 및 9는 불완전한 재생으로 인한 린로딩의 베이스라인 증가를 나타내고 있다. 100°C 미만의 온도에서 불완전한 재생은 또한 베이스라인을 증가시켰고, 105°C 이상의 온도에서 재생이 완료되었다. 이는 완전히 재생되지 않은 상태에서 흡수되었다; 흡수 및 재생이 연속적으로 발생함에 따라 베이스라인은 점차 증가했으나, 흡수제의 성능 때문에 베이스라인은 증가없이 유지되었다. 흡수제의 농도가 낮기 때문에 완전한

재생이 수행되었고, 온도에서 재생실험이 수행된 이유는 불완전한 재생 및 완전한 재생이 수행되었음을 설명하기 위한 것이었다.

[151]

[152] 7-4. MDEA + 첨가제의 혼합가스를 사용한 흡수 및 재생

[153] 하기 부분은 12가지 첨가제에 따른 MDEA 4.5 wt% + 첨가제 0.5 wt%의 블렌딩 흡수제를 사용한 CO₂ (15 vol %) 및 H₂S (50 ppm)의 흡수 및 재생 실험 결과를 나타낸 것이다. 흡수 및 재생속도의 비교도 이루어 졌는데 이는 각각의 아민 시스템 또는 블렌드의 반응성을 반영하는 중요한 요소였다.

[154]

[155] (1) CO₂ 흡수 및 탈착

[156] CO₂ (15 vol %)와 H₂S (50 ppm) 및 MDEA + 첨가제 블렌딩 흡수제를 사용하여 동시 흡수를 수행하였다. 도 10에 시간에 따른 MDEA + 첨가제 블렌딩 흡수제를 사용한 CO₂ 흡수 및 재생 결과를 나타내었다. 블렌딩된 아민의 특성에 의한 CO₂ 흡수 및 재생 성능이 비교되었고, 흡수속도 및 재생속도가 확인되었다. 흡수속도 및 재생속도가 높을수록 로딩값이 우수하였다.

[157] 도 11에 혼합가스에서 우수한 CO₂ 흡수 및 재생 능력을 갖는 흡수제를 선택하기 위해 각각의 첨가제의 리치로딩, 린로딩 및 사이클 로딩을 나타내었다. 흡수제를 블렌딩한 CO₂ 리치로딩은 DETA, TEPA, APA, PZ 및 AMP에서 우수하였다. 상기 블렌딩 흡수제는 셔틀 효과(shuttle effect)에 의해 MDEA 흡수 용량의 활성화제로서 반응성을 향상시켰다. 각각의 첨가제에 대한 CO₂ 리치로딩의 결과, DETA, TEPA 및 APA는 2차 아민이었다. 상업용 흡수제인 MDEA/PZ는 MDEA보다 높은 CO₂ 흡수를 나타내었으며, CO₂ 리치로딩은 AMP에서 우수한 입체장애 아민이었다. CO₂ 및 H₂S의 혼합물을 사용하는 흡수제의 첨가제에 따른 CO₂ 흡수 및 재생의 우수한 순환 용량(circulation capacity)을 나타내는 첨가제는 다음과 같았다: APA > DEP > TEPA > AMP > DETA > AB > PZ > AP > PED > DAB > MDEA > DBA. 실험결과, 첨가제는 활성제로서 우수하였으나, PED의 경우 CO₂ 흡수 첨가제로서의 성능이 확인되었다. DEP, PED의 린로딩 결과는 낮게 나타났으나, APA가 흡수 및 재생 결과의 차이로 인해 사이클용량이 가장 높게 나타났다.

[158]

[159] (2) H₂S 흡수 및 탈착

[160] CO₂ (15 vol %), H₂S (50 ppm)의 혼합가스 및 MDEA + 첨가제 블렌딩 흡수제를 사용하여 동시 흡수가 수행되었다. 도 12에 시간에 따른 MDEA + 첨가제 블렌딩 흡수제를 사용한 H₂S 흡수 및 재생 결과를 나타내었다. 동시 흡수 및 재생 실험은 CO₂ (15 vol %) 및 H₂S (50 ppm)가 동시에 흡수되었음을 나타내었다. H₂S는 CO₂와 달리 긴 흡수시간을 가졌다. H₂S의 경우, 물에 대한 용해도가 높았으나, 동일한 조건 하에서 첨가제에 따라 로딩값이 상이하였다. MDEA 5 wt%에 기반한 DEP, AMP 및 PZ는 MDEA 5 wt% 보다 더욱 높은 CO₂ 흡수를

나타내었으나, 낮은 H_2S 흡수를 나타내었다.

- [161] 도 13에 혼합가스에서 H_2S 의 우수한 흡수 및 재생을 갖는 흡수제를 선택하기 위해 각각의 첨가제의 리치로딩, 린로딩 및 사이클 로딩을 나타내었다. CO_2 흡수능력이 우수한 TEPA, DETA 및 APA는 $APA > DETA > TEPA$ 의 순서로 높은 H_2S 흡수 로딩값을 나타내었다. 그러나, CO_2 흡수능력이 높은 PZ 및 AMP는 H_2S 흡수능력이 낮았다. CO_2 및 H_2S 의 혼합물을 사용하는 흡수제의 첨가제에 따른 H_2S 흡수 및 재생 순환능력이 우수한 첨가제는 다음과 같았다: $DETA > APA > TEPA > AB > DBA > DAB > AP > MDEA > PED > DEP > AMP > PZ$. 도 13에 나타낸 바와 같이, APA 첨가제는 가장 높은 리치로딩을 나타내었다. DETA 및 DAB는 가장 낮은 린로딩을 나타내었다. 따라서, DETA는 가장 높은 순환용량을 나타내었다. APA, DETA 및 TEPA 첨가제는 PZ 및 AMP와 같은 CO_2 흡수능력이 비교적 낮으며, anti- H_2S 결합은 CO_2 와 반응하여 형성된 카바메이트 및 바이카보네이트의 형성을 방해할 것으로 예상되었다. 이는 CO_2 단일가스 및 H_2S 단일가스의 흡수 및 재생과 혼합가스에서 선택적 흡수의 결과로 볼 수 있었다.

[162]

[163] 7-5. MDEA + 첨가제를 사용한 CO_2 및 H_2S 의 흡수 및 재생속도

[164] (1) 혼합가스를 사용한 CO_2 흡수 및 탈착속도

- [165] 흡수속도 및 재생속도는 접촉시간 및 에너지, 1차 흡수제가 MDEA인 첨가제-특정(additive-specific) 흡수제의 로딩용량과 관련하여 중요하였다. 도 14는 PZ가 시간당 가장 많이 흡수되었고, AMP 및 TEPA는 또한 혼합기체를 사용하여 각 흡수제의 겉보기 속도(apparent velocity)를 비교할 때 MDEA 보다 우수함을 나타낸다. CO_2 로딩은 MDEA 보다 우수하였으나, PZ, TEPA 및 AMP를 제외한 모든 첨가제는 겉보기 흡수속도(apparent absorption rate)에서 낮은 흡수속도를 나타내었다.

- [166] 흡수제의 재생속도는 재생 열 에너지(regenerative heat energy)에 중요한 요소였다. 이는 연속 순환 공정으로부터 린로딩이 흡수탑으로 재순환되기 때문이었다. 도 15에 첨가제에 의한 로딩된 CO_2 의 겉보기 재생 속도를 나타내었다. 빠른 흡수속도를 가진 PZ는 $80^\circ C$ 재생에서 다른 첨가제에 비해 우수한 재생성능을 나타내었다. 카바메이트의 형성과 함께, 빠른 흡수속도로 인해 CO_2 탈착 속도가 우수하였다.

[167]

[168] (2) 혼합가스를 사용한 H_2S 흡수 및 탈착속도

- [169] 혼합가스에서 H_2S 의 동시 흡수 및 재생속도가 각각의 첨가제에 대해 비교되었다. 도 16에 혼합가스에서 H_2S 의 흡수속도를 나타내었다. 첨가제 AMP 및 DEP는 MDEA 단일 흡수제보다 H_2S 흡수용량은 낮았으나, 흡수속도는 더 높았다. 첨가제 TEPA, DETA 및 APA는 동시에 높은 흡수용량을 나타내었으나, 흡수속도는 MDEA의 흡수속도와 유사하였다.

- [170] 도 17에 혼합가스에서 흡수 첨가제에 의한 H_2S 의 재생속도를 나타내었다. AMP, APA, AB 및 DEP는 CO_2 재생속도와 다른 MDEA 단일 흡수제보다 더욱 빠른 재생성능을 나타내었다.
- [171]
- [172] **8. 결론**
- [173] CO_2 및 H_2S 의 동시흡수가 12개의 상이한 첨가제가 블렌딩된 MDEA를 사용하여 수행되었다. MDEA/PZ 혼합물의 상업적인 흡수제에 대한 대안으로서, 우수한 로딩값을 가지며, 낮은 에너지를 사용하여 재생효율, 흡수속도 및 재생속도를 측정함으로써 최적의 흡수제를 비교하여 선택되었다.
- [174] ● 혼합가스의 CO_2 흡수용량은 흡수제 중 MDEA/DETA에서 가장 높았으나, 순환용량은 MDEA/APA에서 가장 높았다. H_2S 흡수용량은 MDEA/APA에서 가장 높았으나, 순환용량은 MDEA/DETA에서 가장 높았다.
- [175] ● 혼합가스에서 CO_2 의 걸보기 흡수속도는 MDEA/PZ에서 가장 빨랐으며, 또한 걸보기 재생속도는 MDEA/PZ에서 가장 빨랐다. H_2S 의 걸보기 흡수속도는 MDEA/AMP에서 가장 빨랐고, 또한 걸보기 재생속도는 MDEA/AMP에서 가장 빨랐다.
- [176] ● MDEA/PZ 및 MDEA/AMP는 각각 CO_2 및 H_2S 에서 걸보기 흡수속도 및 걸보기 재생속도가 우수하였다. 이는 PZ 및 AMP와 산가스의 조합이 구조적인 이유로 우수한 탈착성능을 나타낸다는 것을 의미하는 것이었다.
- [177]
- [178] 4.5 wt% 농도 기준 MDEA가 0.5 wt% 첨가제와 혼합되었다. MDEA/TEPA 및 MDEA/DETA는 복수개의 아미노기로 인해 높은 로딩값을 가졌으나, 3개의 아민기를 가진 MDEA/APA 혼합 흡수제는 CO_2 및 H_2S 의 동시흡수 용량에서 우수한 성능을 나타내었다. 본원에서 MDEA/APA의 CO_2 흡수 및 재생 용량이 대체 흡수제로서 우수함을 확인하였으며, H_2S 및 CO_2 의 우수한 흡수 및 재생이 연속적인 실험을 통해 흡수제로서 재사용될 수 있음을 확인하였다.
- [179]
- [180] **실시예 2. 금속산화물 흡착제를 이용한 황화수소 분리**
- [181] 1. 실험방법
- [182] 본 발명의 흡착제를 이용한 황화수소 고도처리를 수행하기 위해 기본물질로 금속산화물(ZnO , Fe_2O_3 , CuO , etc), 및 바인더(AC, boehmite, PVA)를 사용하여 바이오가스 내 황화수소 분리용 흡착제를 제조하였다. 고정층 반응기를 이용한 바이오가스 중 황화수소를 분리하기 위한 것으로, 반응기 내에 장착이 용이한 성형화된 흡착제를 제조하였다. 성형 흡착제는 도 19와 같이 실린더 형태로 제조하였으며, 이는 금속산화물 및 바인더를 혼합하여 슬러리로 제조한 후 이를 Pelletizer에 주입하여 제조하였다. 상기 실린더 형태의 흡착제(이하 펠렛)는 지름이 1.5, 3 mm 형태로 제조하였으며, 1회에 200 g의 성형 흡착제를 제조하였다. 흡착제는 성형 후 $850^\circ C$ 에서 5시간을 유지하면서 소성하였다.

- [183] 흡착제 성능평가 장치는 도 20과 같이 고정층 반응기, 반응기 제어기 및 분석장치로 구성하였다. 고정층 반응기는 하단에 유리섬유를 충전한 후 상단에 3 g의 흡착제를 장착한 후 실험을 수행한 다음 배출되는 황화수소의 농도를 측정하여 파과곡선 실험을 수행하였다. 고정층 반응기를 이용한 황화수소 파과실험은 온도 25°C, 압력 1.4 bar, 충전 흡착제 3 g(bulk density: 0.48g/cm³), 모사가스 유량 100 cc/min, 모사가스 농도 100 ppm (H₂S balanced with N₂) 조건으로 수행하였다.
- [184]
- [185] **2. 실험결과**
- [186] 본 발명의 성형 흡착제를 이용한 황화수소 흡착량 계산 방법에는 3가지 방법이 이용하였으며, [Chem. Eng. Journal, 304, p399-407, 2016]의 방법을 이용하여 계산하였다.
- [187] **2-1. ZnO 기반의 흡착제**
- [188] 도 21은 ZnO 기반의 AC(Activated Carbon) 및 PVA(Polyvinyl Alcoho, binder) 함유 흡착제의 파과곡선(a), 황화수소 흡착량(b) 및 흡착제의 총 황화수소 흡착량(c)을 나타내는 것으로, 파과곡선을 통해 일정한 시간 동안에 황화수소가 완전히 흡착 되는 것을 확인하였다. 비표면적으로는 ZnO 펠렛은 10.98 m²/g이며, ZnO 및 AC 혼합 펠렛은 35.72 m²/g으로 측정되었으며, 황화수소의 파과곡선의 경향은 ZnO펠렛 < AC < ZnO분말 < ZnO 및 AC 혼합 펠렛 순으로 나타난 것을 확인하였다. ZnO 및 AC 혼합 펠렛의 3 g의 파과시간은 7,900 sec(2.19 hr)을 나타냈다. 본 발명의 금속산화물 ZnO와 바인더 AC 기반 흡착제의 총 황화수소 흡착량은 ZnO 펠렛 1.3 mmol, AC 2.2mmol, ZnO 분말 2.8 mmol, ZnO 및 AC 혼합 펠렛 3.2 mmol로 측정되었으며, AC 첨가시 비표면적의 증가로 인해 황화수소 흡착능이 향상되는 것으로 판단되었다.
- [189] 도 22는 금속산화물 ZnO에 AC의 변화에 따른 흡착제의 황화수소 흡착능에 관한 그래프로 AC 함량 변화에 따른 파과곡선(a) 및 황화수소 흡착량(b,c)를 나타낸다. ZnO의 AC 함량을 7.5%에서 15%, 30%로 증가시키에 따라서 흡착능은 감소하는 것으로 나타났으며, 특히 30% 함유시 AC를 혼합하지 않을 때보다 더 낮은 흡착능을 보이는 것을 확인하였다. AC 함량 변화에 따른 황화수소 흡착량은 ZnO에 AC 7.5%를 혼합할 경우에 최대 흡착량을 보이는 것으로 나타났으며, ZnO에 AC 함량변화에 따른 황화수소 흡착량으로는 AC의 함유량이 7.5%에서 30%로 증가함에 따라 흡착량은 74%가 감소하는 것으로 나타났다. 따라서, AC는 7.5% 함유량이 가장 최적화된 흡착효율을 보이는 것으로 판단되었다.
- [190] 도 23은 ZnO에 Boehmite 함량 변화에 따른 황화수소 흡착능 및 AC 함량과 비교한 그래프로, 파과곡선(a), 황화수소 흡착량(b) 및 황화수소 흡착량 변화(c)를 나타낸다. ZnO에 Boehmite를 각각 7.5%, 15%를 혼합하여 측정하였고, 이를 AC를 혼합시와 황화수소 흡착능을 비교하였다. 도 23(a)를 참조하면 황화수소

파과곡선으로 AC 함량이 7.5%일 때 7,900 sec이나, Boehmite 7.5%일 경우에는 6,300 sec를 나타내고 있어 동일 함량 혼합에서 AC가 Boehmite 보다 높은 흡착능을 보이고 있는 것으로 나타났다. 또한 (b) 및 (c)에서도 ZnO에 Boehmite 첨가 시 동일 함량의 AC 첨가 시보다 낮은 황화수소 흡수능을 가지고 있어, ZnO 흡착제에는 AC 혼합이 황화수소 분리에 더욱 유리한 것으로 판단되었다.

[191]

[192] 2-2. Fe₂O₃ 기반의 흡착제

[193] Fe₂O₃에 AC를 10%, 25%, 40% 첨가에 따른 황화수소 흡착능을 측정하였다. 그 결과로 도 24에 파과곡선(a) 및 흡착능(b)이 기재되어 있다. AC를 10% 첨가할 경우에는 최고의 흡착능을 가지고 있으며 함량을 증가할수록 흡착능은 감소하는 것으로 나타났다. AC 40%일 경우에는 Fe₂O₃ 단독의 흡착제보다 낮은 흡착능을 보이고 있으며 이는 황화수소와의 반응소재가 낮기 때문에 흡착능 저하를 보이고 있는 것으로 판단된다. AC를 혼합하지 않은 흡착제의 황화수소 흡착능은 1.9 mmol이나, AC 10% 혼합할 경우에 흡착능은 3.1 mmol로 증가하였다. 그러나 AC 함량을 증가할수록 황화수소 흡착능은 감소하였으며, AC 40%일 경우에 0.9 mmol로 10%일 때보다 72%의 흡착능이 저감되는 것으로 나타났다.

[194]

[195] 2-3. Co-Zn 기반 혼합 흡착제

[196] 본 발명의 황화수소 흡착제로 금속산화물 CoO 및 ZnO를 혼합한 흡착제의 황화수소 흡착능을 측정하였다. 그 결과를 도 25의 파과곡선(a) 및 흡착능(b)으로 나타냈다. CoO 단독으로 사용할 경우 가장 높은 황화수소 제거 효율을 가지는 것으로 나타났으며, ZnO의 단독은 가장 낮은 효율을 나타내는 것으로 확인되었다. Co-Zn(100:0, 3g)의 혼합 흡착제는 11.3 mmol의 황화수소 흡착능을 보였으며, AC 흡착제의 2.2 mol의 흡착능 보다 높은 흡착능을 나타냈다. 그러나 ZnO 함량이 증가할수록 흡착능은 낮아지는 것으로 확인되었다. 특히 CoO 흡착제는 파과시간이 29,000 sec으로 Zn+AC의 7,900 시간보다 3.67배의 높은 흡착능을 보이는 것으로 나타났다. ZnO 흡착제의 흡착능은 0.6 mmol로 CoO의 11.3 mmol의 5.3%의 낮은 흡착능을 보였다. 따라서 CoO 기반의 흡착제는 황화수소 분리용으로 활용이 가능한 것을 확인하였다.

[197]

[198] 2-4. CuO 기반 흡착제

[199] 본 발명의 황화수소 흡착제로 금속산화물 CuO 기반의 흡착제의 황화수소 흡착능을 측정하였다. 그 결과를 도 26의 파과곡선(a), 흡착량(b,c) 그래프로 나타냈다. 성형 CuO 흡착제는 단독으로 사용한 경우 낮은 황화수소 흡착능을 보이며 이는 낮은 비표면적으로 인해 기인된 것으로 판단되었다. CuO와 첨가제를 혼합할 경우 CuO의 함량이 낮아질수록 황화수소 흡착능이 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 혼합제에 CuO가 잘 분산되었기 때문으로 판단된다.

특히, CuO 10% + Boehmite인 경우는 CuO 100% 흡착제보다 황화수소 흡착능이 733% 증가함을 보였으며, 이는 파과곡선에 파과점이 38,000 sec을 나타냈다. CuO에 AC와 Boehmite 혼합시 황화수소 흡착능은 CuO:Boehmite(10:90) > CuO:Boehmite(20:80) > CuO:AC:Boehmite(20:20:60) > CuO:AC:Boehmite(33:33:34) 순으로 나타났다.

[200]

[201] 2-5. 성형 황화수소 흡착제의 흡착능 비교/평가

[202] 전술한 성형 흡착제들의 흡착능을 비교 평가한 결과를 도 27에 나타냈다. 평가된 흡착제군 중 2-1 및 2-2 흡착제군의 AC, ZnO, Zn+AC, Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{AC}$ 보다 2-3 및 2-4의 흡착제군 CuO, Co-Zn, CuO + Boehmite이 황화수소 흡착능이 400~750% 증가한 것으로 나타났으며 CuO는 낮은 흡착성능을 보이고 있으나, Boehmite나 AC 혼합시 매우 높은 황화수소 흡착능을 나타냈다. 특히, CuO + Boehmite (10% + 90%)인 경우에는 황화수소 흡착능이 15.8 mmol, 파과곡선에서 파과점이 38,000 sec(10.5hr) 로 매우 우수한 흡착능이 측정되었다. 따라서 본 발명의 흡착제는 저온(25°C), 저농도(100 ppm, H_2S)에서 고도 황화수소 분리용으로 활용이 가능하다고 판단되었다.

[203]

[204] 2-6. CuO-ZnO- Al_2O_3 기반 흡착제

[205] 본 발명의 황화수소 흡착제로 금속산화물로서 CuO-ZnO- Al_2O_3 혼합물 기반의 흡착제의 황화수소 흡착능을 측정하였으며, 이의 파과곡선 결과를 도 28에 나타내었다. 도 28에 나타낸 바와 같이, 파과곡선을 통해 일정한 시간 동안에 황화수소가 완전히 흡착 되는 것을 확인하였다.

[206] 또한, 상기 흡착제의 황화수소 흡착능을 공지된 흡착제 및 상기 2-3, 2-4의 흡착제와 비교하여 도 29에 나타내었으며, 각각 흡착제의 조성을 하기 표 1에 나타내었다. 도 29에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 제조한 흡착제가 기존 공지된 흡착제 대비 높은 황화수소 흡착능을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 특히 CuO-ZnO- Al_2O_3 혼합물 기반의 흡착제가 더욱 높은 흡착능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, CuO-ZnO- Al_2O_3 혼합물 기반의 흡착제 중에서도 CuO의 함량이 높을수록 높은 황화수소 흡착능을 가짐을 확인할 수 있었다(CuO 80 wt% 일때 황화수소 흡착능 55.3 mg H_2S /g).

[207]

[표 1]

Ref. #	Sorbent	H ₂ S conc.(ppm)	Temp (°C)	Reference
1	Z10/S16	800	25	J. Hazard. Mat. 2016, 311, 142-150.
2	Z20/S16	800	25	J. Hazard. Mat. 2016, 311, 142-150.
3	Z30/M48	800	25	J. Hazard. Mat. 2016, 311, 142-150.
4	Z30/K6	800	25	J. Hazard. Mat. 2016, 311, 142-150.
5	MnO ₂ :AC (0.5:1)	20	40	Res. Chem. Intermed. 2015, 41, 6087-6104.
6	MnO ₂ :AC (1:1)	20	40	Res. Chem. Intermed. 2015, 41, 6087-6104.
7	Cu ₀ Zn ₁ /AC	3,000	30	Chem. Eng. J. 2016, 304, 399-407.
8	Cu _{0.1} Zn _{0.9} /AC	3000	30	Chem. Eng. J. 2016, 304, 399-407.
9	ZnO/MCM-41	200	25	Chem. Eng. J. 2012, 188, 222-232.
10	ZnO/KIT 6	200	25	Chem. Eng. J. 2012, 188, 222-232.
11	ZnO/SiO ₂	8,000	30	AIChE J. 2010, 56, 2898-2904.
12	CuO/SiO ₂ -MSU- 1	50,000	25	Microp. Mesop. Mater. 2013, 168, 111-120.
13	ZnO/SiO ₂ -MSU- 1	50,000	25	Microp. Mesop. Mater. 2013, 168, 111-120.
14	KOH/AC	200	30	Int. J. Hyd. Energy. 2014, 39, 21753-21766.
15	TiO ₂ /zeolite	1,000	40	Fuel, 2015, 157, 183-190.
16	ZnO (commercial)	10,000	20	Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 8388-8396.
17	5 wt. % Mn/ γ -Al ₂ O ₃	10,000	500	Chemosphere. 2005, 58, 467-474.
18	5 wt. % Zn/ γ -Al ₂ O ₃	10,000	700	Chemosphere. 2005, 58, 467-474.
19	Cu-Mn-O	10,000	627	Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 5221-5226.
20	CoO	100	25	실시예

	(synthesized)			
21	CuO-Boehmite (20/80)	100	25	실시예
22	CuO-Boehmite (10/90)	100	25	실시예
23	CuO-Boehmite (8/92)	100	25	실시예
24	CuO (synthesized)	100	25	실시예
25	Cu-Zn-Al(Cu: 30 wt%)	100	25	실시예
26	Cu-Zn-Al(Cu: 45 wt%)	100	25	실시예
27	Cu-Zn-Al(Cu: 60 wt%)	100	25	실시예
28	Cu-Zn-Al(Cu: 80 wt%)	100	25	실시예

[208] 2-7. 황화수소 흡착제의 경제성 분석

[209] 상기 표 1에 따른 본 발명에 따른 흡착제와 공지된 흡착제의 경제성을 분석하여 도 30에 나타내었다. 도 30에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 흡착제는 공지된 흡착제에 비해 가격 측면에서 우수한 경제성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 즉, 본 발명에 따른 흡착제는 기존 공지된 흡착제에 비해 우수한 황화수소 흡착능을 가질 뿐 아니라, 경제성 또한 우수하여 황화수소 흡착제로서 활용 가치가 높음을 확인할 수 있었다.

[210]

[211] 실시예 3. 황화수소 분리를 위한 흡수 및 흡착 공정 분석

[212] 3-1. 흡수공정 분석

[213] 상기 실시예 1에 따른 흡수제를 이용한 ASPEN 모사를 수행한 결과, 흡수공정을 이용할 경우에 바이오가스의 황화수소 농도 100ppm를 99.99%까지 제거하여 10ppb까지 낮출 수 있는 것으로 나타났다(도 31).

[214] 하기 표 2와 같이 Case별 바이오가스 정제를 위한 황화수소 분리 모사결과로 case 2에서 L/G ratio에 있어 MDEA+PZ는 6.13이며, MDEA+APA는 5.73보다 낮음을 나타내고 있어 공정 효율이 높음을 나타냈다.

[215] **[표 2]**

[216]

CASE 1:	CASE 2:
Key features: Solvent: α-MDEA (MDEA 40%, PZ 5%) Target: 10ppb H ₂ S in outgas L/G ratio: 6.13	Key features: Solvent: MDEA 40%, APA 5% Target: 10ppb H ₂ S outgas L/G ratio: 5.73

[217]

[218] 본 발명의 흡수제는 바이오가스 중 황화수소를 제거를 위한 기존 흡수제보다 높은 분리 효율을 가지고 있으며, 더불어 본 발명의 최종 생성물인 청정연료 생산을 위한 바이오가스 정제 기술로 활용이 가능함을 시사한다.

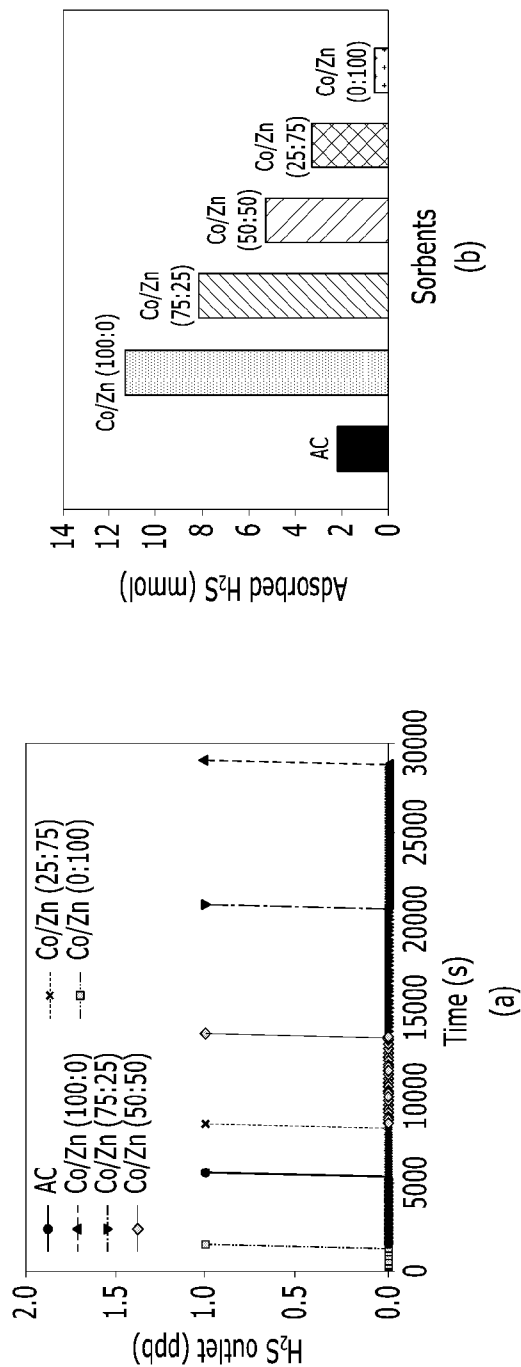
[219]

[220] 3-2. 흡착공정 분석

[221] 본 발명의 실시예 2에 따른 흡착제를 이용해 고정층 반응기에서 황화수소 파과곡선 실험결과를 이용해 바이오가스로부터 황화수소를 분리할 때 소모되는 흡착제 및 공정 크기를 계산하였다. 흡착 공정 분석에서 개발한 흡착제의 2개의 경우를 나누어 계산하였다. Case I로 ZnO+AC 흡착제 (파과시간: 2.2hr)이며, Case II로 CuO + Boehmite 흡착제 (파과시간: 10.5hr)를 계산하였다. 흡착 공정에서는 2단계 실증 공정을 대상으로 한 흡착제 소모량과 더불어 공정 크기를 계산하였으며, 150 kg food waste/day를 혐기성 발효시 생성되는 바이오가스를 기준으로 계산하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타냈다. 개발된 흡착제 중 우수한 성능을 가진 Case II (CuO+Boehmite)의 경우에는 바이오가스 중 황화수소의 농도가 100 ppm를 100 ppb 이하로 처리할 경우에 71.42 g sorbent/day가 소요되는 것으로 나타났으며, 이는 2단계 실증 공정에서 연간 흡착제 소요량 25.7 kg이며, 부피는 53.5 L(bulk density: 0.48g/cm³)인 것으로 확인하였다. 본 발명의 황화수소 흡착제는 바이오가스 중 황화수소를 제거를 위한 저온 영역(25°C)에서 저농도인 100 ppm에서 10 ppb 이하로 황화수소를 제거할 수 있는 것으로, 중소형 공정에서 최종 생성물인 청정연료 생산을 위한 효율적인 바이오가스 정제 기술인 것으로 판단된다.

[222] [표 3]

[223]



[224]

발명의 실시를 위한 형태

[225] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 의해 정의될 뿐이다.

[226] 덧붙여, 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명의 명세서

전체에서 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[227]

[228] 본원의 제 1 측면은,

[229] 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 포함하는 바이오가스 내 황화수소 흡착제를 제공한다.

[230]

[231] 이하, 본원의 제 1 측면에 따른 바이오가스 내 황화수소 흡착제를 상세히 설명한다.

[232]

[233] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흡착제는 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 포함하는 것일 수 있으며, 물질 선택성, 높은 비표면적, 내구성 및 장기운전시 성형성을 유지할 수 있는 장점을 가지는 것일 수 있다. 즉, 상기 흡착제는 상기 물질들을 모두 포함함으로써 높은 황화수소 흡착능을 가지는 것일 수 있다.

[234] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물은 ZnO , Fe_2O_3 , CoO , CuO , NiO , Ni_2O_3 , NiO , ZrO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Ag_2O , MnO_3 , Mn_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , Li_2O , Rh_2O_3 , RhO_2 , K_2O , PdO , LiCoO_2 및 이들이 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속산화물을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 첨가제는 활성탄(active carbon), 베마이트(Boehmite), 제올라이트(Zeolite), 클레이(Clay), 제올라이트(Zeolite), 알루미나(Al_2O_3), 실리카(SiO_2) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있고, 상기 바인더는 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol, PVA), 벤토나이트(Bentonite), 메틸셀룰로오스(methyl cellulose), 당류(carbohydrate), 셀룰로오스계 고분자화합물(carboxylic methyl cellulose) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[235] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흡착제는 흡착이 용이한 조성, 형태를 구현하기 위해 상기 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 혼합-혼련-압출-건조-소성 단계를 거쳐 성형된 흡착제로 제조하는 것일 수 있으며, 상기와 같이 제조된 성형된 흡착제는 펠릿 형태인 것일 수 있다. 즉, 본 발명에서는 상기 흡착제의 황화수소 흡착에 최적화된 성형화를 위해 바인더 첨가 및 소성조건을 도출하였으며, 상기와 같은 펠릿 형태, 구체적으로 연속적인 실린더 형태의 성형 흡착제를 구현함으로써 황화수소의 높은 흡착성능을 하기 실시예를 통해 입증하였다. 상기와 같이 제조된 흡착제는 $25 \text{ mg H}_2\text{S/g}$ 내지 $60 \text{ mg H}_2\text{S/g}$ 의 황화수소 흡착능을 가지는 것일 수 있다.

[236] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 첨가제의 적절한 함량은 상기 금속산화물의 종류에 따라 상이해지는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속산화물이 ZnO 일 경우, 상기 첨가제의 적절한 함량은 상기 흡착제 전체 100 중량부 대비 7.5

중량부 내지 15 중량부일 수 있으며, 상기 금속산화물이 Fe_2O_3 일 경우, 상기 첨가제의 적절한 함량은 상기 흡착제 전체 100 중량부 대비 10 중량부 내지 20 중량부일 수 있다. 또한, 상기 금속산화물이 CuO 일 경우, 상기 첨가제의 적절한 함량은 상기 흡착제 전체 100 중량부 대비 20 중량부 내지 90 중량부일 수 있다. 상기 금속산화물이 CuO 일 경우, 더욱 구체적으로, 상기 첨가제는 활성탄(active carbon) 및/또는 베마이트(Boehmite)를 사용하는 것일 수 있으며, 베마이트(Boehmite) 단독으로 사용하는 경우 상기 베마이트(Boehmite)의 함량은 상기 흡착제 전체 100 중량부 대비 80 중량부 내지 90 중량부인 것일 수 있다. 또한, 상기 첨가제로서 활성탄(active carbon) 및 베마이트(Boehmite)를 동시에 사용하는 경우, 상기 활성탄(active carbon)의 함량은 상기 흡착제 전체 100 중량부 대비 20 중량부 내지 33 중량부일 수 있으며, 상기 베마이트(Boehmite)의 함량은 상기 흡착제 전체 100 중량부 대비 34 중량부 내지 60 중량부일 수 있다. 즉, 상기 금속산화물 및 첨가제의 종류에 따라 적절한 중량혼합 비율을 채택함으로써 상기 흡착제가 우수한 황화수소 흡착능을 가지는 것일 수 있다.

[237] 한편, 상기 금속산화물 중, 2종의 금속산화물만을 혼합하여 흡착제로서 사용하는 것일 수도 있으며, 이 경우 예를 들어, 상기 2종의 금속산화물은 CoO 및 ZnO 인 것일 수 있다. 이때, 상기 CoO 및 ZnO 의 중량혼합 비율은 1: 0.1 내지 3인 것일 수 있으며, CoO 단독으로 사용가능한 것일 수도 있다.

[238] 또한, 가장 바람직하게, 상기 흡착제는 금속산화물로서 CuO , ZnO 및 Al_2O_3 의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으며, 이 경우, 상기 CuO 의 함량은 상기 혼합물 전체 100 중량부 대비 30 중량부 내지 80 중량부일 수 있으며, 바람직하게 45 중량부 내지 80 중량부일 수 있고, 더욱 바람직하게 60 중량부 내지 80 중량부일 수 있다. 즉, 상기 금속산화물의 조성 중, CuO 의 함량이 증가할수록 상기 흡착제의 황화수소 흡착능이 증가하는 것일 수 있다. 한편, 상기와 같이 금속산화물로서 CuO , ZnO 및 Al_2O_3 의 혼합물을 사용하는 경우, 바람직하게 첨가제는 베마이트(Boehmite)를 사용하고, 바인더는 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol, PVA)을 사용하는 것일 수 있다. 이때, 상기 금속산화물 혼합물의 함량은 상기 흡착제 전체 100 중량부 대비 5 중량부 내지 95 중량부일 수 있으며, 상기 첨가제의 함량은 상기 흡착제 전체 100 중량부 대비 5 중량부 내지 95 중량부인 것일 수 있다. 즉, 상기와 같은 중량혼합 함량 범위를 가지게 될 때 상기 흡착제가 우수한 황화수소 흡착능을 가지는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 CuO , ZnO 및 Al_2O_3 의 혼합물을 포함하는 흡착제는 35 mg $\text{H}_2\text{S/g}$ 내지 60 mg $\text{H}_2\text{S/g}$ 의 황화수소 흡착능을 가지는 것일 수 있다.

[239] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바이오가스는 메탄(CH_4) 및 산가스를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 산가스는 이산화탄소(CO_2), 황화수소(H_2S), 이산화황(SO_2) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가스를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 바이오가스는 메탄(CH_4) 20 vol% 내지 50 vol%, 이산화탄소(CO_2) 5 vol% 내지 30 vol% 및 황화수소(H_2S) 5 ppm 내지

30,000 ppm와 기타 가스들을 포함하는 것일 수 있다.

[240]

[241] 본원의 제 2 측면은,

[242] 상기 본원의 제 1 측면에 따른 흡착제를 이용한 바이오가스 정제 시스템으로서, 상기 시스템은 메탄(CH_4) 및 산가스를 포함하는 바이오가스를 생산하는 바이오가스 생산부; 및 상기 생산된 바이오가스의 산가스 내 황화수소(H_2S)를 제1항의 흡착제를 사용하여 제거하는 바이오가스 정제부;를 포함하는 것인 바이오가스 정제 시스템을 제공한다.

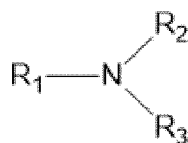
[243]

[244] 또한, 본원의 제 3 측면은,

[245] 상기 본원의 제 1 측면에 따른 흡착제를 이용한 바이오가스 정제 시스템으로서, 상기 시스템은 메탄(CH_4) 및 산가스를 포함하는 바이오가스를 생산하는 바이오가스 생산부; 상기 생산된 바이오가스 내 메탄 및 산가스를 흡수제를 이용하여 분리하고, 분리한 산가스를 제2 바이오가스 정제부로 공급하는 제1 바이오가스 정제부; 상기 제1 바이오가스 정제부에서 공급된 산가스를 제1항의 흡착제를 사용하여 상기 산가스 내 황화수소(H_2S)를 제거하고, 이산화탄소(CO_2)를 배출하는 제2 바이오가스 정제부; 및 상기 제1 바이오가스 정제부에서 배출되는 메탄 및 제2 바이오가스 정제부에서 배출되는 이산화탄소를 이용하여 합성가스를 생산하는 리포밍 공정부;를 포함하고, 상기 흡수제는 하기 화학식 1로 표시되는 3급 아민; 1급 또는 2급 아민; 및 용매;를 포함하는 것인 바이오가스 정제 시스템을 제공한다.

[246] [화학식 1]

[247]



[248] 상기 화학식 1에서, R_1 은 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C5 알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C2-C5 알케닐이고, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 말단이 히드록시기로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C10 알킬 또는 말단이 히드록시기로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C2-C10 알케닐이이고, 상기 R_2 및 R_3 중 적어도 어느 하나는 말단이 히드록시기로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C10 알킬 또는 말단이 히드록시기로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C2-C10 알케닐이다.

[249]

[250] 이하, 본원의 제 2 측면 및 제 3 측면에 따른 바이오가스 정제 시스템을 도 1을 참조하여 상세히 설명한다. 도 1은 상기 바이오가스 정제 시스템을 개략적으로 나타낸 개략도이다.

[251]

[252] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바이오가스 정제 시스템은 상기 바이오가스

생산부에서 생산되는 바이오가스를 정제하는 것일 수 있다. 상기 바이오가스 생산부는 유기성 폐자원을 활용하여 메탄을 생성하는 혐기성 소화조에서 바이오가스가 생산되는 것일 수 있다. 상기 혐기성 소화조에서 생성된 바이오가스는 메탄 외에 이산화탄소, 황화수소 등을 포함하는 산가스 등의 불순물을 포함하는데 본 발명에 따른 상기 바이오가스 정제 시스템은 상기 바이오가스 내 산가스 특히, 황화수소를 고도로 정제하기 위한 시스템인 것일 수 있다. 상기 혐기성 소화조에서 생성되는 일반적인 바이오가스는 이산화탄소 25-50%, 메탄 50-75%, 황화수소 0-0.5%, 암모니아 0.05%, 수증기 1-5%의 농도로 구성되어 있으나, 본 발명에서는 황화수소를 고도로 정제하기 위해 혐기성 소화조를 개선함으로써 바이오가스 생산부에서 생성되는 바이오가스가 메탄 10 내지 70 중량%, 이산화탄소 1 내지 30 중량% 및 황화수소 5 내지 30,000 ppm를 포함하며, 바람직하게 황화수소 100 ppm을 포함하는 것일 수 있다. 일 구현예에서 상기 혐기성 소화조에 사용되는 기질은 황화수소 제거 기술로 황환원균(*Sulfatereducing bacteria*)과 산발효균의 공생관계를 활용하여 황화수소를 전처리한 기질을 사용할 수 있다. 상기 황환원균의 빠른 성장속도와 높은 기질 친화도 특성을 이용하여 황환원균 우점 전처리 반응조에서 황산염을 환원시켜 황화수소가 발생되는데 이를 미리 제거하여 뒤따르는 혐기성 소화조에서 안정적 탈황된 바이오가스를 생산할 수 있다. 상기 혐기성 소화조에서 생산된 바이오가스는 본 발명의 제1 바이오가스 정제부(10)로 공급되는 것일 수 있다.

[253] 본원의 일 구현예에 있어서, 제1 바이오 가스 정제부(10)는 공급된 바이오가스 내의 메탄과 그 외 산가스를 분리하는 것일 수 있다. 즉, 상기 제1 바이오가스 정제부(10)는 액상의 흡수제를 이용하여 메탄 외 산가스인 황화수소 및 이산화탄소 등을 제거하는 공정을 수행하는 것이며, 흡수탑(101) 및 재생탑(102)을 포함하는 것일 수 있다. 상기 제1 바이오가스 정제부(10)의 흡수탑(101)에서는 주입되는 바이오가스 내에 함유된 황화수소 및 이산화탄소 등을 화학적으로 흡수하고 메탄은 외부로 배출하며, 재생탑(102)에서는 황화수소 및 이산화탄소 등을 흡수한 흡수제 용액이 공급되어 흡수제가 재생되는 것일 수 있다. 이때, 분리된 메탄은 흡수탑 상부로 배출되며 리포밍 공정부(30)로 공급될 수 있다. 상기 흡수탑(101)은 이산화탄소 및 황화수소 등을 액상의 흡수제를 사용하여 흡수하는 장치로서, 예를 들면 액상의 흡수제를 흡수탑 상부에서 분사하면서 하부로 공급되는 바이오가스 중 이산화탄소와 황화수소와 같은 산가스를 흡수하는 것일 수 있다.

[254] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흡수제는 상기 화학식 1로 표시되는 3급 아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있으며, 상기 3급 아민은 상기 산가스 내 황화수소 또는 이산화탄소 등을 직접적으로 화학적 결합에 의해 흡수하는 역할을 수행하는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게 상기 화학식 1에서 R1은 직쇄의 C1-C3 알킬 또는 직쇄의 C2-C3 알케닐이고, R2 및 R3은 각각

독립적으로 말단이 히드록시기로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C5 알킬 또는 말단이 히드록시기로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C2-C5 알케닐인 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게 상기 화학식 1에서 R1은 직쇄의 C1-C3 알킬이고, R2 및 R3은 각각 독립적으로 말단이 히드록시기로 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C5 알킬인 것일 수 있고, 본원의 일 실시예에 의하면 상기 화학식 1로 표시되는 3급 아민은 메틸 디에탄올아민(methyl diethanolamine, MDEA)인 것일 수 있다.

- [255] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바이오가스 내 산가스 흡수제는 상기 화학식 1로 표시되는 3급 아민 이외에, 1급 아민 또는 2급 아민을 첨가제로서 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, 상기 1급 또는 2급 아민은 상기 흡수제의 산가스 흡수 속도를 증진시키는 역할을 수행하는 것일 수 있다. 한편, 상기 1급 아민 또는 2급 아민은 예를 들어, AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol), TEPA(tetraethylenepentamine), DETA(diethylenetriamine), APA(bis(3-aminopropyl)amine), DAB(1,4-diaminobutane), DBA(dibutylamine), AB(2-amino-1-butanol), AP(5-amino-1-pentanol), PED(N-propylethylenediamine), DEP(1-dimethylamino-2-propanol), PA(1-proanamine), DPA(N-propyl-proanamine), BA(1-butanamine), IBA(2-methyl-1-propanamine), SBA(2-butanamine), PZ(piperazine), 1,2-dimethylpropylamine, 3-methyl-2-butanamine, hexylamine, allylamine, diallylamine, 3-methoxy propylamine, 3-ethoxyl propylamine, 3-propoxypropylamine, 3-isopropoxy propylamine, 3-butoxyl propylamine, 3-decyloxypropylamine, 3-lauryloxy propylamine, dimethylamino ethylamine, ethylaminoethylamine, 1,2-diaminopropane, 1,3-diamino propane, N,N-diethyl-1,3-propanediamine, dibutylamino propylamine, bis-(3-aminopropyl) ether, 1,2-diaminobutane, 1,4-diaminobutane 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 것일 수 있다.

- [256] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 1급 또는 2급 아민의 함량은 상기 3급 아민 100 중량부 대비 5 중량부 내지 50 중량부인 것일 수 있으며, 바람직하게 5 중량부 내지 30 중량부인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게 8 중량부 내지 15 중량부인 것일 수 있다. 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 1급 또는 2급 아민의 중량 대비 상기 3급 아민의 중량 비율은 1:9인 것일 수 있다. 상기 1급 또는 2급 아민의 함량이 상기 3급 아민 100 중량부 대비 5 중량부 미만일 경우 상기 첨가제로서의 1급 또는 2급 아민의 함량이 상대적으로 적어 바이오가스 내 산가스의 흡수속도가 저하되는 것일 수 있으며, 50 중량부 초과일 경우 흡수제로서의 주물질인 3급 아민의 함량이 상대적으로 적어 바이오가스 내 산가스의 흡수효율이 저하되는 것일 수 있다. 즉, 상기 1급 또는 2급 아민과 3급 아민의 중량혼합 비율을 상기와 같이 적절히 혼합시킴에 따라 본 발명에 따른 흡수제가 우수한 바이오가스 내 산가스 흡수속도 및 흡수효율을 가지는 것일 수 있다.

- [257] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3급 아민의 함량은 상기 흡수제 전체 100 중량부 대비 1 중량부 내지 85 중량부인 것일 수 있으며, 바람직하게 3 중량부 내지 65 중량부인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게 4 중량부 내지 55 중량부인 것일 수 있다. 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 3급 아민의 함량은 상기 흡수제 전체중량 대비 40 wt%인 것일 수 있다. 상기 3급 아민의 함량이 상기 흡수제 전체 100 중량부 대비 1 중량부 미만일 경우 3급 아민의 함량이 상대적으로 너무 적어 바이오가스 내 산가스의 흡수효율이 저하되는 것일 수 있으며, 85 중량부 초과일 경우에는 흡수제의 점도가 높아 산성가스와 흡수제간의 물질전달 낮아져 흡수효율이 저하되며, 또한 열교환기에서 열전달이 낮아져 사용하는 열을 효율적으로 이용할 수 없어 에너지 소비가 증가하는 문제가 발생할 수 있다.
- [258] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 크게 제한은 없으나, 바람직하게 물인 것일 수 있으며, 상기 용매의 함량은 상기 흡수제 전체 100 중량부 대비 10 중량부 내지 99 중량부인 것일 수 있고, 일 실시예에 있어서, 상기 용매의 함량은 상기 흡수제 전체 100 중량부 대비 약 95 중량부인 것일 수 있다.
- [259] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바이오가스는 메탄(CH_4) 및 산가스를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 산가스는 이산화탄소(CO_2), 황화수소(H_2S), 이산화황(SO_2), 삼산화황(SO_3), 카보닐 설파이드(carbonyl sulfide, COS), 이황화탄소(carbon disulfide, CS_2), 메르캡탄(mercaptan, RSH) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가스를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 바이오가스는 메탄(CH_4) 20 vol% 내지 50 vol%, 이산화탄소(CO_2) 5 vol% 내지 30 vol% 및 황화수소(H_2S) 5 ppm 내지 30,000 ppm와 기타 가스들을 포함하는 것일 수 있다.
- [260] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흡수제의 이산화탄소에 대한 사이클 용량(cyclic capacity)은 $0.05 \text{ mol CO}_2/\text{mol amine}$ 내지 $0.07 \text{ mol CO}_2/\text{mol amine}$ 인 것일 수 있으며, 황화수소에 대한 사이클 용량(cyclic capacity)은 $0.2 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{mol amine}$ 내지 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{mol amine}$ 인 것일 수 있다. 이때, 상기 사이클 용량은 리치로딩(rich loading)과 린로딩(lean loading) 값의 차이를 의미하는 것일 수 있으며, 상기 리치로딩은 산가스의 흡수가 완료될 때, 흡수평형을 의미하는 것이고, 상기 린로딩은 재생평형을 의미하는 것일 수 있다. 즉, 상기 리치로딩 값이 높고, 린로딩 값이 낮을수록 상기 흡수제의 산가스 흡수효율이 우수한 것일 수 있으며, 따라서, 상기 값의 차이인 사이클 용량이 높을수록 상기 흡수제가 우수한 흡수효율을 나타내는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 흡수제의 이산화탄소에 대한 리치로딩 값은 $0.05 \text{ mol CO}_2/\text{mol amine}$ 내지 $0.08 \text{ mol CO}_2/\text{mol amine}$ 일 수 있으며, 린로딩 값은 $0.001 \text{ mol CO}_2/\text{mol amine}$ 내지 $0.02 \text{ mol CO}_2/\text{mol amine}$ 인 것일 수 있다. 또한, 상기 흡수제의 황화수소에 대한 리치로딩 값은 $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{mol amine}$ 내지 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{mol amine}$ 일 수 있으며, 린로딩 값은 $0.25 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{mol amine}$ 내지 $0.75 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{mol amine}$ 인 것일 수 있다. 한편, 상기 흡수제는 산가스에 대한 흡수속도 및 재생속도 또한 우수한 것일 수 있다. 구체적으로,

상기 흡수제의 이산화탄소에 대한 흡수속도는 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2/\text{min}$ 내지 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2/\text{min}$ 일 수 있으며, 바람직하게 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2/\text{min}$ 내지 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2/\text{min}$ 일 수 있다. 또한, 상기 흡수제의 이산화탄소에 대한 재생속도는 $0.1 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2/\text{min}$ 내지 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2/\text{min}$ 일 수 있으며, 바람직하게 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2/\text{min}$ 내지 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2/\text{min}$ 일 수 있다. 한편, 상기 흡수제의 황화수소에 대한 흡수속도는 $0.5 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 내지 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 일 수 있으며, 바람직하게 $0.75 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 내지 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 일 수 있다. 또한, 상기 흡수제의 황화수소에 대한 재생속도는 $0.25 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 내지 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 일 수 있으며, 바람직하게 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 내지 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 일 수 있다.

[261]

[262] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흡수탑(101)에서 황화수소 및 이산화탄소를 흡수한 흡수제는 재생탑(102)으로 공급되어 탈거되며, 탈거된 황화수소 및 이산화탄소 등은 외부로 배출되어 포집되고 재생된 흡수제는 흡수탑(101)으로 재공급되어 재사용 가능한 것일 수 있다. 한편, 상기 재생탑(102) 하부는 리보일러와 연결되어 고온의 수증기를 공급받아 재생탑(102) 내부로 공급되는 이산화탄소와 황화수소 등을 흡수한 흡수제를 재생시키는 것일 수 있다. 상기 재생된 흡수제는 흡수탑(101)으로 재공급되며, 재생탑(102)에서 탈거된 황화수소 및 이산화탄소를 포함하는 처리가스는 하기의 제2 바이오가스 정제부(20)로 공급되는 것일 수 있다.

[263] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제2 바이오가스 정제부(20)는 흡착탑(201)을 포함하며, 상기 흡착탑(201)의 고정층 반응기에 구비된 흡착제로 처리가스를 공급하여 황화수소를 제거하고, 이산화탄소를 배출하는 공정을 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 흡착제는 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 흡착제는 물질 선택성, 높은 비표면적, 내구성 및 장기운전시 성형성을 유지할 수 있는 장점을 가지는 것일 수 있다.

[264] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물은 ZnO , Fe_2O_3 , CoO , CuO , NiO , Ni_2O_3 , NiO , ZrO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Ag_2O , MnO_3 , Mn_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , Li_2O , Rh_2O_3 , RhO_2 , K_2O , PdO , LiCoO_2 및 이들이 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속산화물을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 첨가제는 활성탄(active carbon), 베마이트(Boehmite), 제올라이트(Zeolite), 클레이(Clay), 제올라이트(Zeolite), 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있고, 상기 바인더는 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol, PVA), 벤토나이트(Bentonite), 메틸셀룰로오스(methyl cellulose), 당류(carbohydrate), 셀룰로오스계 고분자화합물(carboxylic methyl cellulose) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[265] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흡착제는 흡착이 용이한 조성, 형태를

구현하기 위해 상기 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 혼합-혼련-압출-건조-소성 단계를 거쳐 성형된 흡착제로 제조하는 것일 수 있으며, 상기와 같이 제조된 성형된 흡착제는 펠릿 형태인 것일 수 있다. 즉, 본 발명에서는 상기 흡착제의 황화수소 흡착에 최적화된 성형화를 위해 바인더 첨가 및 소성조건을 도출하였으며, 상기와 같은 펠릿 형태, 구체적으로 연속적인 실린더 형태의 성형 흡착제를 구현함으로써 황화수소의 높은 흡착성능을 하기 실시예를 통해 입증하였다. 상기와 같이 제조된 흡착제는 25 mg H₂S/g 내지 60 mg H₂S/g의 황화수소 흡착능을 가지는 것일 수 있다. 한편, 상기 제2 바이오가스 정제부(20)에서 황화수소가 제거된 이산화탄소를 포함하는 가스는 리포밍 공정부(30)로 주입되는 것일 수 있다.

- [266] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리포밍 공정부(30)는 제1 바이오가스 정제부(10)에서 배출되는 메탄 및 제2 바이오가스 정제부(20)에서 배출되는 이산화탄소를 이용하여 합성가스를 생산할 수 있다. 예를 들면, 수증기 개질 방법(Steam reforming of methane, SRM) 및 메탄의 이산화탄소 개질방법(Carbon dioxide reforming of methane, CDR)으로 합성가스를 제조할 수 있다. 상기 수증기 개질방법은 700-850°C, 1-40 atm, 공간속도 3,000-6,000 hr⁻¹의 조건에서 메탄과 수증기를 반응시켜 일산화탄소 및 수소를 생성할 수 있다($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\Delta H^\circ = 206 \text{ kJ/mol}$). 상기 메탄의 이산화탄소 개질방법은 700-850°C, 1-10 atm 조건에서 메탄과 이산화탄소를 반응시켜 일산화탄소 및 수소를 생성할 수 있다($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H^\circ = 247 \text{ kJ/mol}$). 상기 제조된 합성가스는 자체로 사용하거나 F-T(Fisher-Tropsch) 반응 공정부를 통해 고부가가치의 화합물질을 생산할 수 있다. F-T 공정은 합성가스로부터 합성연료를 제조하는 기술로 철 또는 코발트 촉매 하에 200-350°C의 반응 온도와 10-30 기압의 압력에서 하기 4개의 주요 반응으로 이루어진다. 본 발명의 바이오가스로부터 생성된 메탄 및 이산화탄소는 가스 내에 황화수소를 고도로 정제함으로써 F-T 반응에 사용되는 촉매의 성능저하를 방지할 수 있다.

- [267] (a) Chain growth in FT synthesis
 [268] $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ΔH (227°C) = -165kJ/mol
 [269] (b) Methanation
 [270] $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ΔH (227°C) = -215kJ/mol
 [271] (c) Water gas shift reaction
 [272] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ΔH (227°C) = -40kJ/mol
 [273] (d) Boudouard reaction
 [274] $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ΔH (227°C) = -134kJ/mol
 [275]

- [276] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바이오가스 정제 시스템에서 제1 바이오가스 정제부(10) 및 제2 바이오가스 정제부(20)를 거쳐 합성가스를 합성하는 공정은 제1 바이오가스 정제부(10)에서 바이오가스의 약 70%를 차지하는 메탄을

분리해내고 적은 규모의 처리가스만을 제2 바이오가스 정제부(20)의 흡착탑(201)을 통해 황화수소를 제거함으로써 고도의 황화수소 처리와 공정자체의 크기 및 공정수명을 연장할 수 있는 효과가 있다.

[277]

[278] 한편, 본 발명의 또 다른 측면은 청정연료 생산을 위한 바이오가스 정제방법으로, 상기 방법은 혐기성 소화조에서 바이오가스를 생산하는 단계; 상기 바이오가스를 제1 바이오가스 정제부(10)로 공급하여 액상 흡수제로 황화수소 및 이산화탄소 등을 포함하는 산가스를 분리하고 메탄 및 산가스를 각각 배출하는 단계; 상기 제1 바이오가스 정제부(10)에서 배출된 산가스를 제2 바이오가스 정제부(20)로 공급하여 흡착제로 황화수소를 제거하는 단계; 및 상기 제1 바이오가스 정제부(10)에서 배출되는 메탄 및 제2 바이오가스 정제부(20)에서 배출되는 이산화탄소를 리포밍 공정부(30)로 공급하여 합성가스를 생산하는 단계를 포함한다. 상기 제1 바이오가스 정제부(10)는 흡수제로 산가스를 흡수하는 흡수탑(101) 및 산가스를 흡수한 흡수제가 재생되는 재생탑(102)을 포함하는 것일 수 있다. 상기 흡수제는 3급 아민과 1급 아민 또는 2급 아민을 포함하고, 상기 흡착제는 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 포함하는 것일 수 있다. 상기 바이오가스의 조성, 흡수제 및 흡착제 물질 등은 전술한 각 조건을 동일하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 방법은 리포밍 공정부(30)에서 생성된 합성가스를 F-T(Fisher-Tropsch) 공정부로 주입하여 연료 및 화합물을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 바이오가스 정제방법은 바이오가스 내 황화수소를 고도로 정제함으로써 황화수소를 10ppb 이하로 포함함에 따라 리포밍을 통하여 F-T 반응에 사용할 경우 반응에 사용되는 촉매의 성능저하를 방지하여 고부가가치 화합물 생성에 효과적인 것일 수 있다.

산업상 이용가능성

[279] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 바이오가스 내 황화수소 흡착제는 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 동시에 포함함으로써 바이오가스 내 황화수소를 높은 효율로 흡착시키는 것일 수 있다.

[280] 또한, 상기 흡착제를 이용하는 바이오가스 정제 시스템은 우수한 바이오가스의 청정 연료화 공정을 가질 수 있으며, 비교적 적은 비용으로 운전이 가능하여 매우 경제적인 것일 수 있다.

[281] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[282]

청구범위

- [청구항 1] 금속산화물, 첨가제 및 바인더를 포함하는 바이오가스 내 황화수소 흡착제.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속산화물은 ZnO , Fe_2O_3 , CoO , CuO , NiO , Ni_2O_3 , NiO , ZrO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Ag_2O , MnO_3 , Mn_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , Li_2O , Rh_2O_3 , RhO_2 , K_2O , PdO , LiCoO_2 및 이들이 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속산화물을 포함하는 것인 바이오가스 내 황화수소 흡착제.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 첨가제는 활성탄(active carbon), 베마이트(Boehmite), 제올라이트(Zeolite), 클레이(Clay), 제올라이트(Zeolite), 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 바이오가스 내 황화수소 흡착제.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 바인더는 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol, PVA), 벤토나이트(Bentonite), 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose), 당류(carbohydrate), 셀룰로오스계 고분자화합물(carboxylic methyl cellulose) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 바이오가스 내 황화수소 흡착제.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 흡착제는 펠릿 형태인 것인 바이오가스 내 황화수소 흡착제.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 바이오가스는 메탄(CH_4) 20 vol% 내지 50 vol%, 이산화탄소(CO_2) 5 vol% 내지 30 vol% 및 황화수소(H_2S) 5 ppm 내지 30,000 ppm을 포함하는 것인 바이오가스 내 황화수소 흡착제.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 흡착제는 25 mg $\text{H}_2\text{S/g}$ 내지 60 mg $\text{H}_2\text{S/g}$ 의 황화수소 흡착능을 가지는 것인 바이오가스 내 황화수소 흡착제.
- [청구항 8] 제1항의 흡착제를 이용한 바이오가스 정제 시스템으로서,
상기 시스템은 메탄(CH_4) 및 산가스를 포함하는 바이오가스를 생산하는 바이오가스 생산부; 및
상기 생산된 바이오가스의 산가스 내 황화수소(H_2S)를 제1항의 흡착제를 사용하여 제거하는 바이오가스 정제부;
를 포함하는 것인 바이오가스 정제 시스템.
- [청구항 9] 제1항의 흡착제를 이용한 바이오가스 정제 시스템으로서,
상기 시스템은 메탄(CH_4) 및 산가스를 포함하는 바이오가스를 생산하는

바이오가스 생산부;

상기 생산된 바이오가스 내 메탄 및 산가스를 흡수제를 이용하여
분리하고, 분리한 산가스를 제2 바이오가스 정제부로 공급하는 제1
바이오가스 정제부;

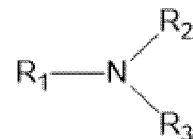
상기 제1 바이오가스 정제부에서 공급된 산가스를 제1항의 흡착제를
사용하여 상기 산가스 내 황화수소(H_2S)를 제거하고, 이산화탄소(CO_2)를
배출하는 제2 바이오가스 정제부; 및

상기 제1 바이오가스 정제부에서 배출되는 메탄 및 제2 바이오가스
정제부에서 배출되는 이산화탄소를 이용하여 합성가스를 생산하는
리포밍 공정부;

를 포함하고,

상기 흡수제는 하기 화학식 1로 표시되는 3급 아민; 1급 또는 2급 아민; 및
용매;를 포함하는 것인 바이오가스 정제 시스템:

[화학식 1]



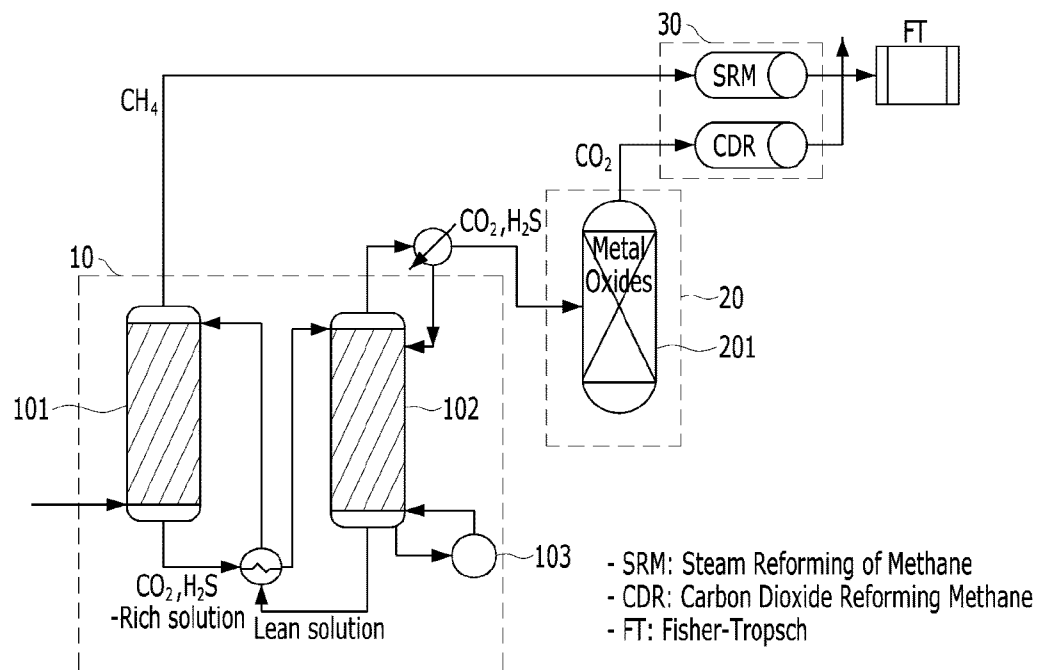
(상기 화학식 1에서,

R_1 은 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C5 알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C2-C5
알케닐이고,

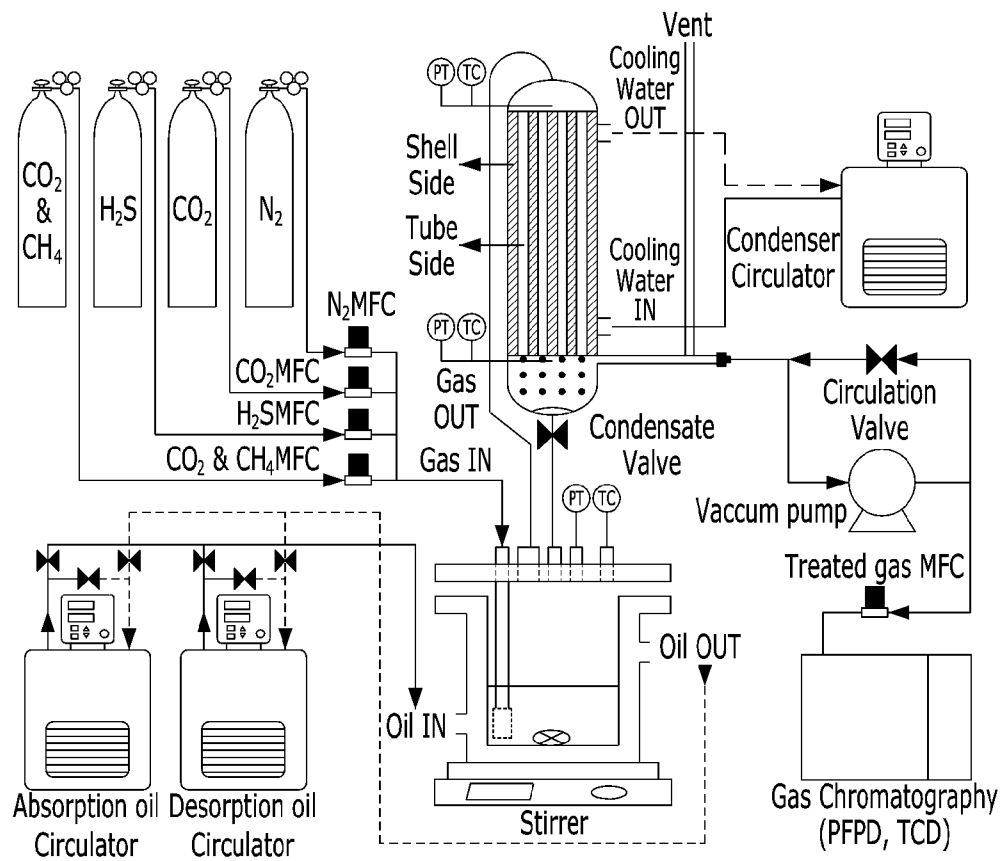
R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 말단이 히드록시기로 치환 또는 비치환된
직쇄 또는 분지쇄의 C1-C10 알킬 또는 말단이 히드록시기로 치환 또는
비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C2-C10 알케닐이이고,

상기 R_2 및 R_3 중 적어도 어느 하나는 말단이 히드록시기로 치환된 직쇄
또는 분지쇄의 C1-C10 알킬 또는 말단이 히드록시기로 치환된 직쇄 또는
분지쇄의 C2-C10 알케닐이다.)

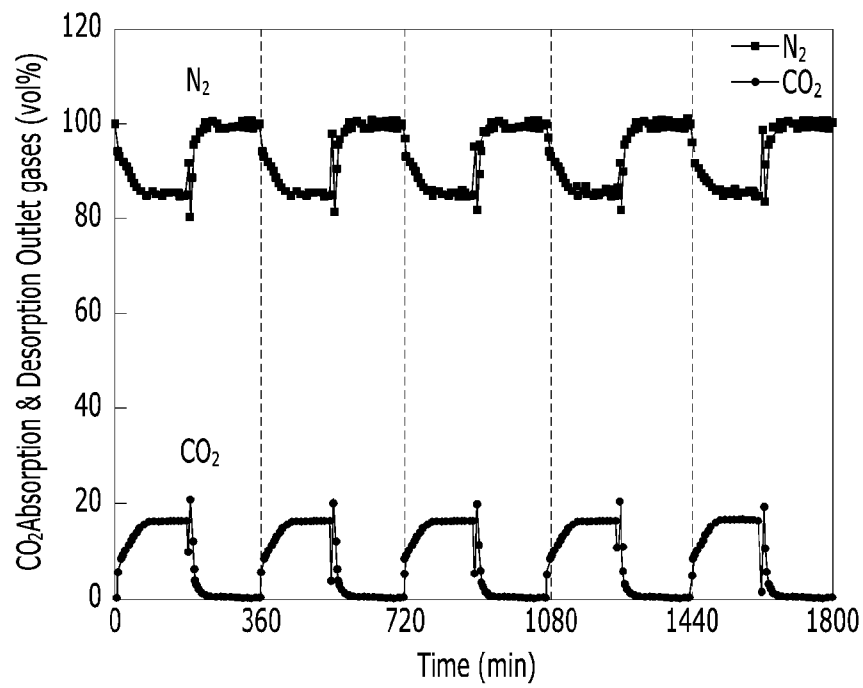
[도 1]



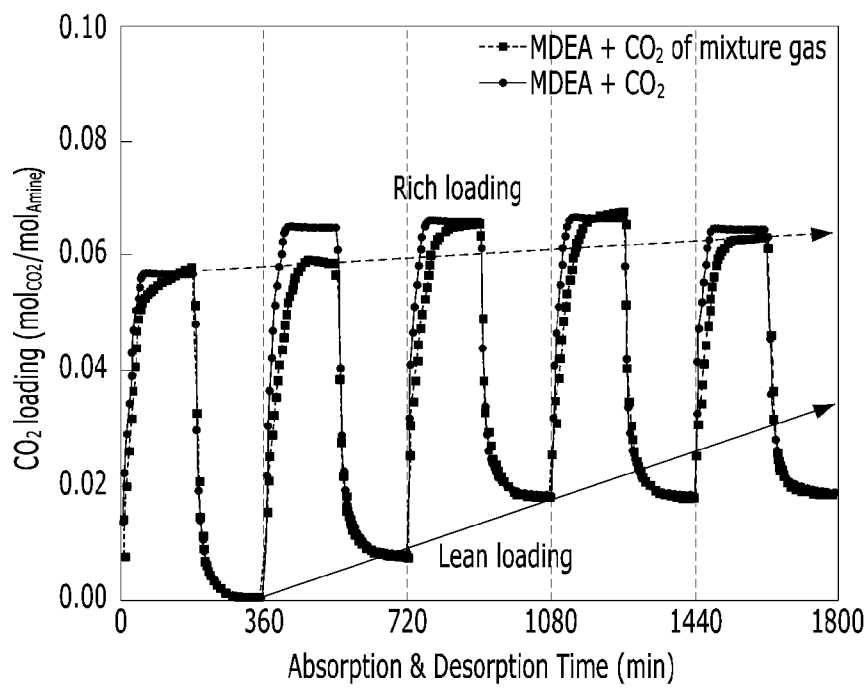
[도 2]



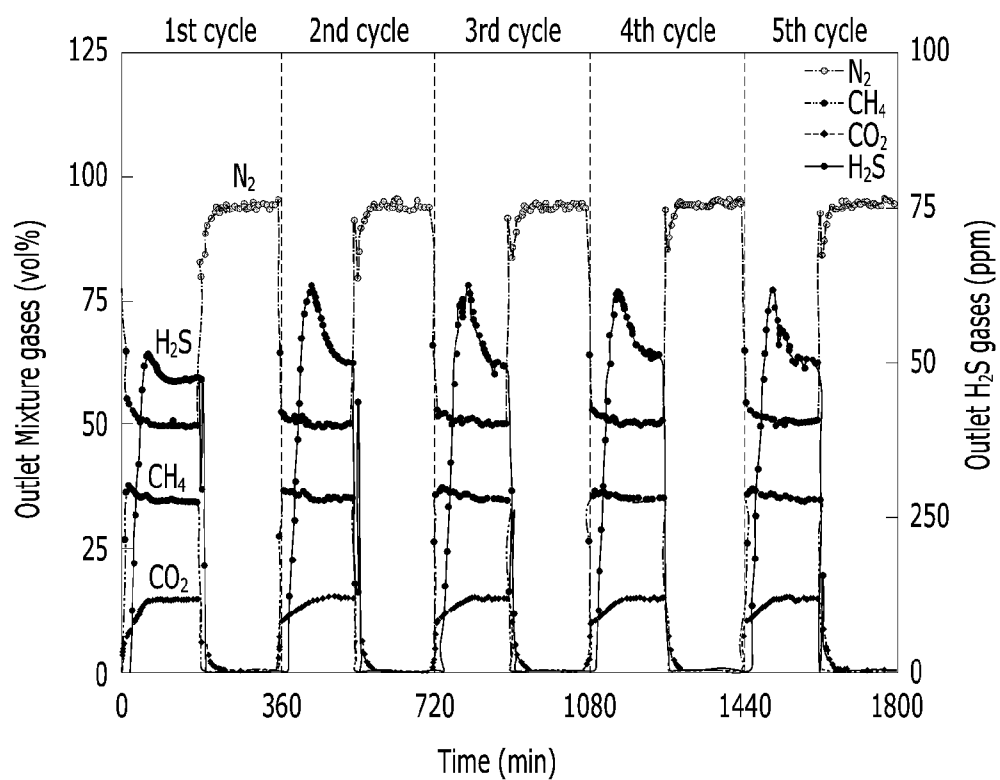
[도3]



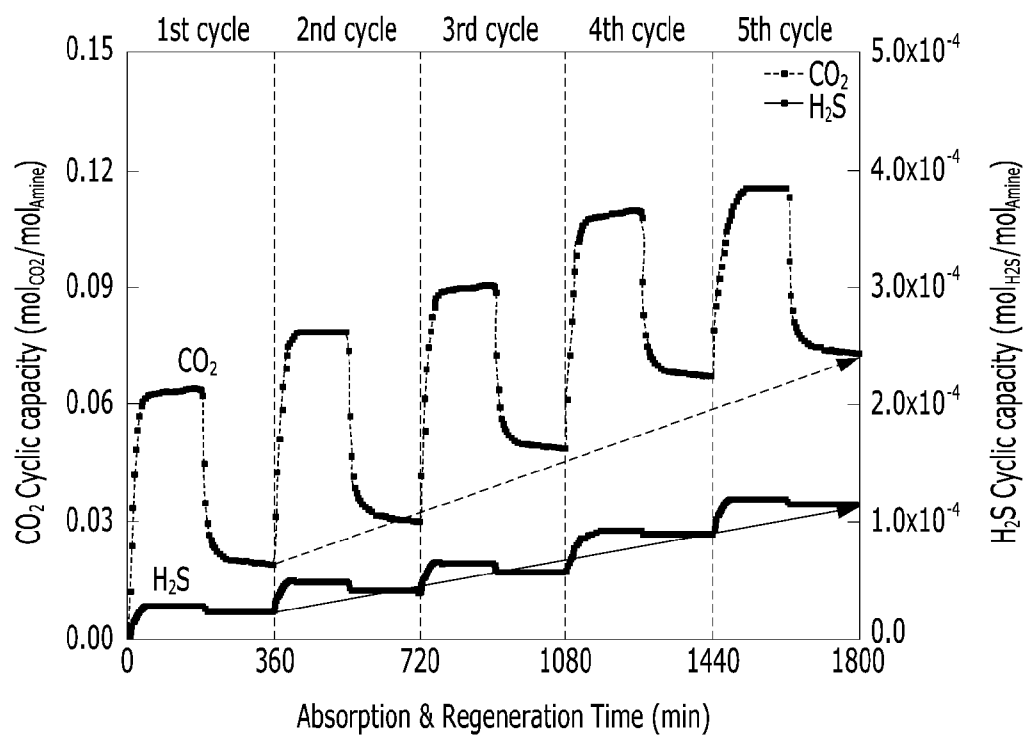
[도4]



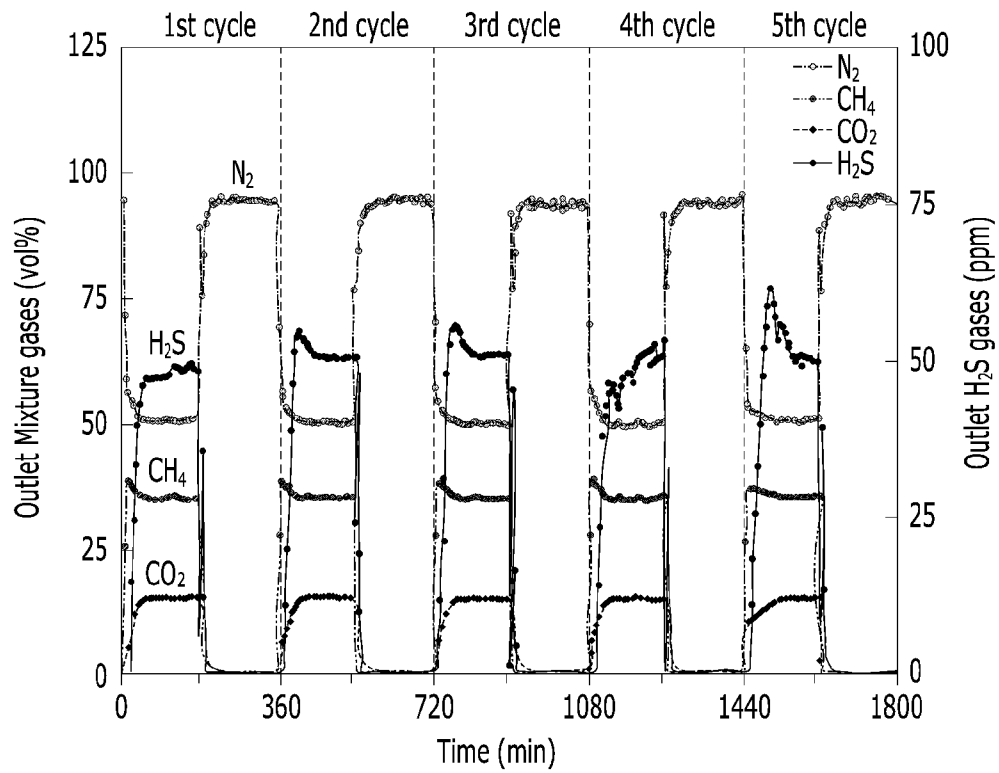
[도5]



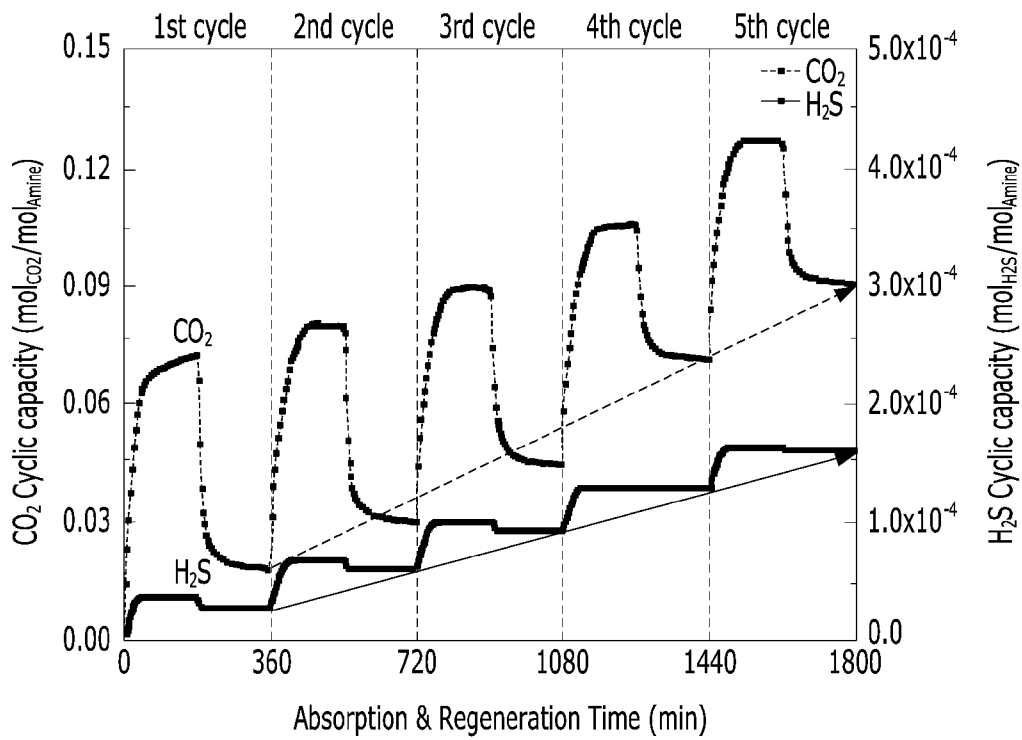
[도6]



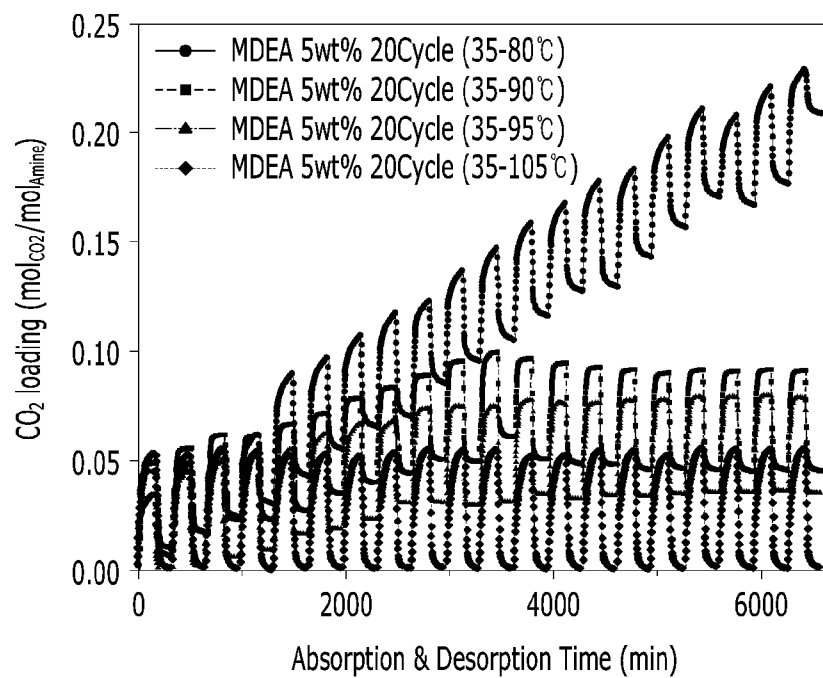
[도7]



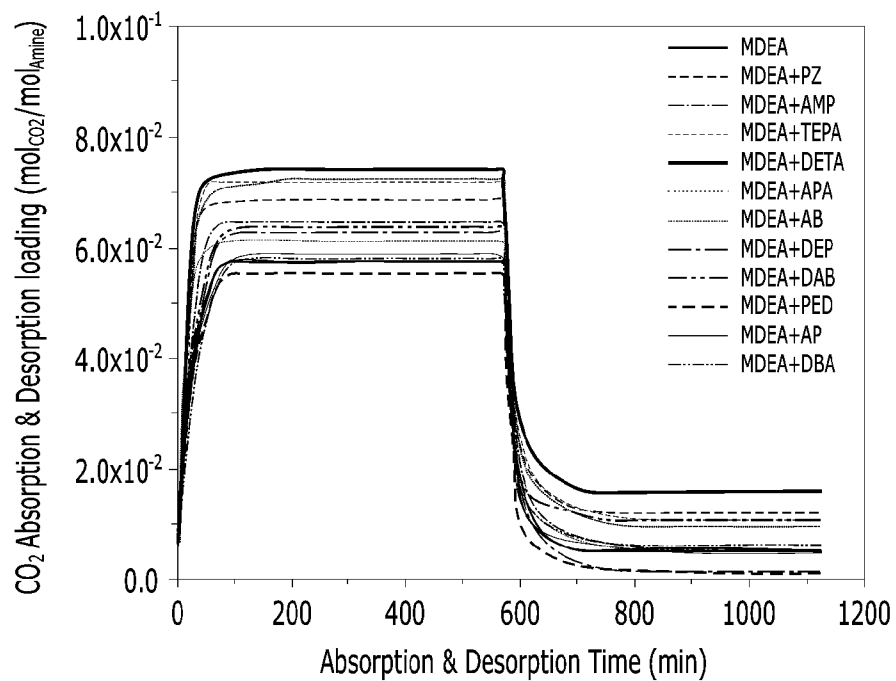
[도8]



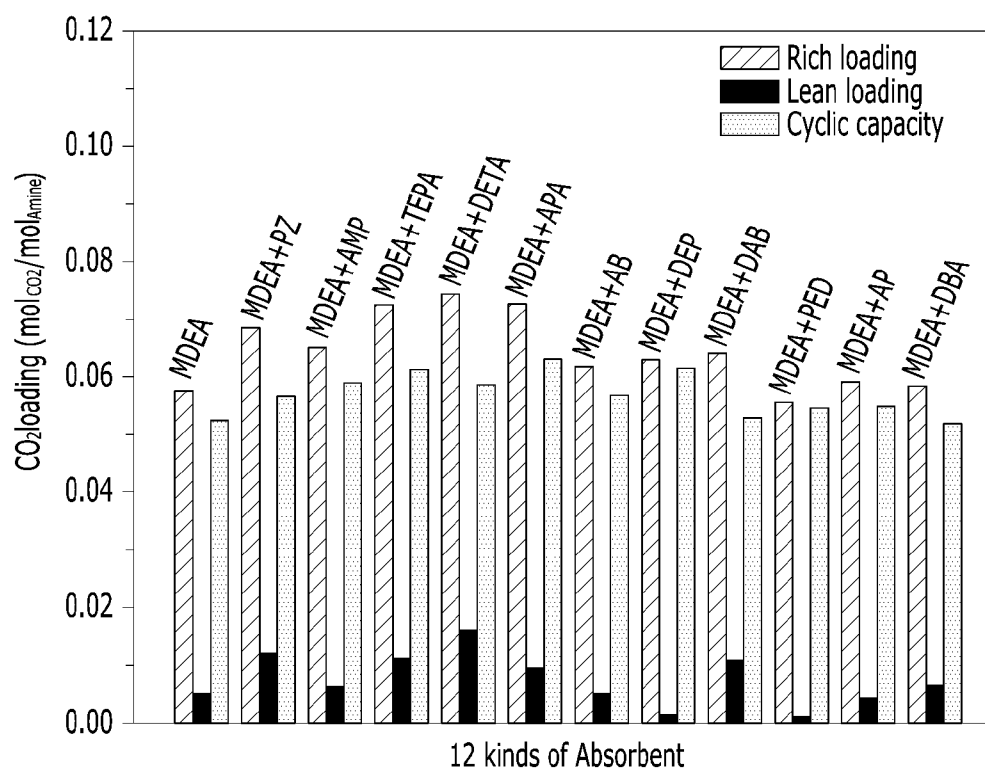
[도9]



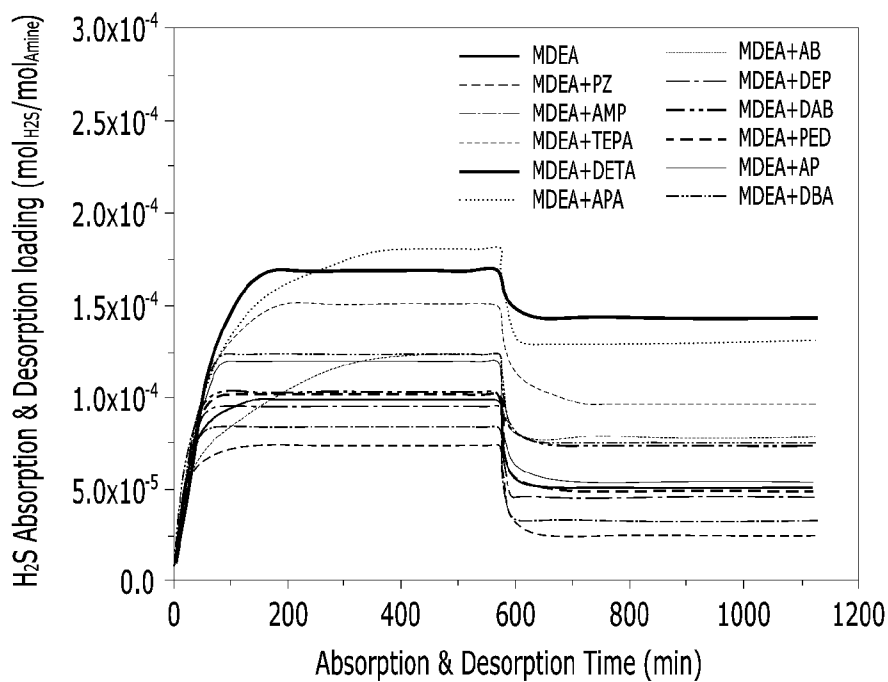
[도10]



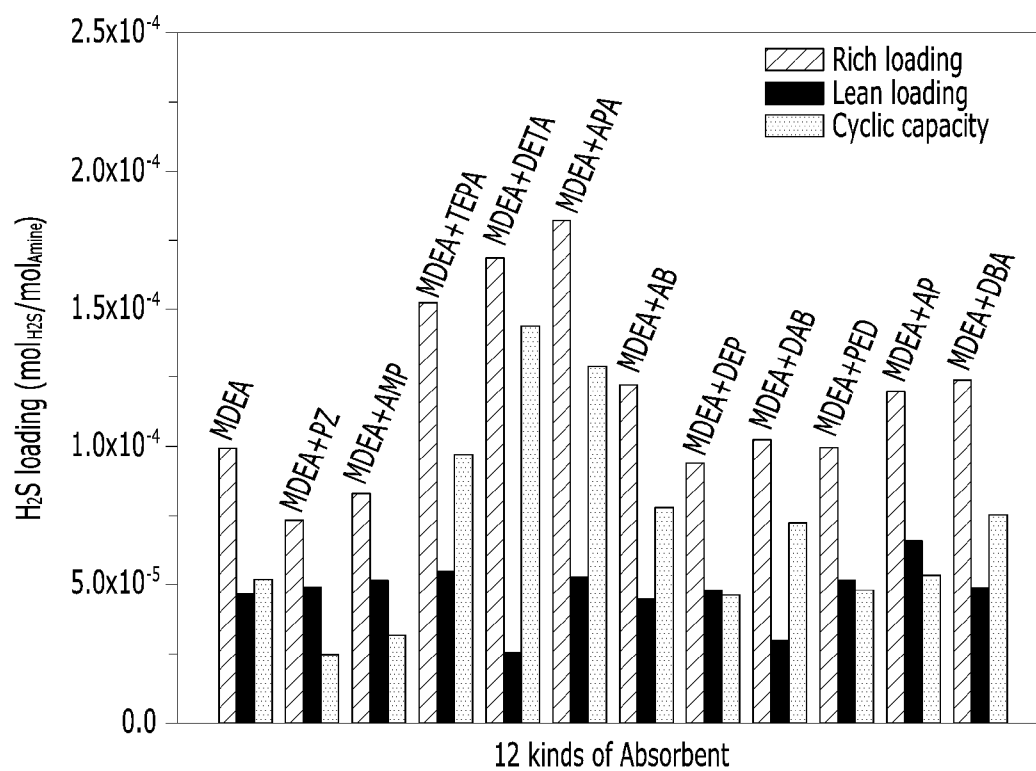
[도 11]



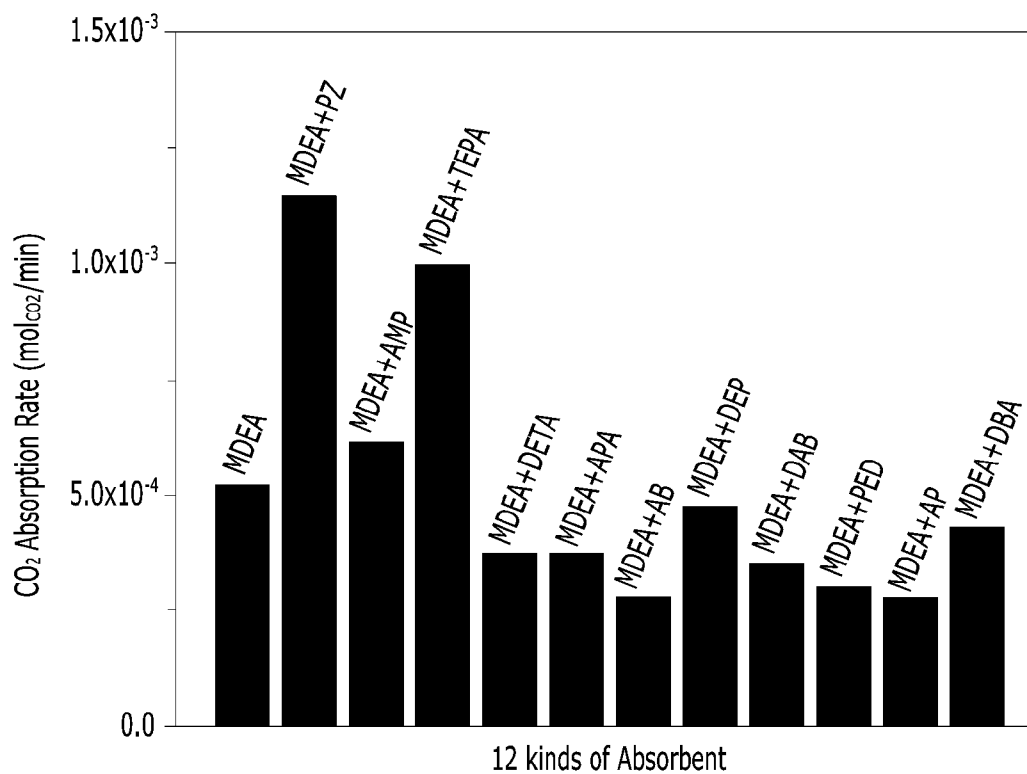
[도 12]



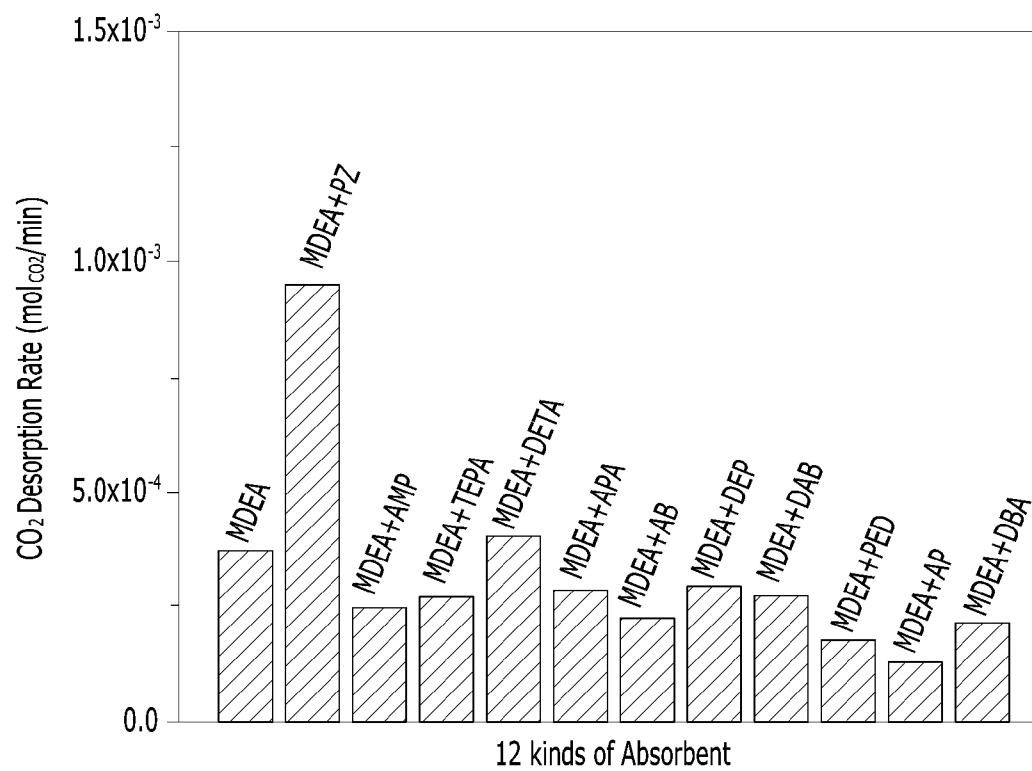
[도 13]



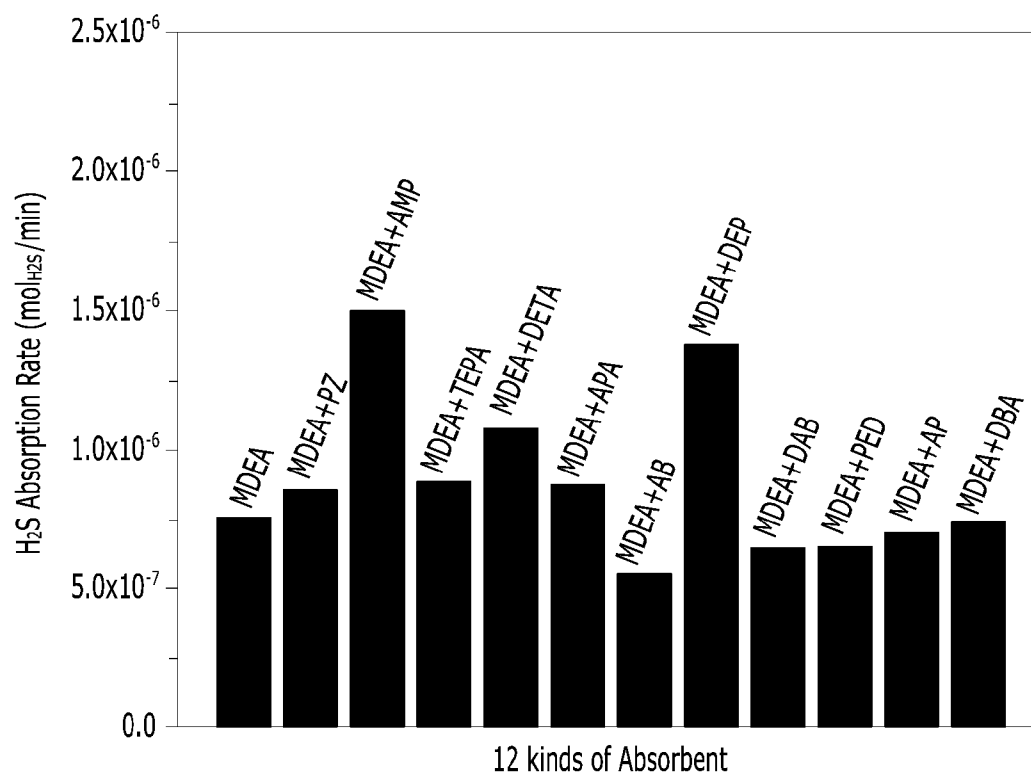
[도 14]



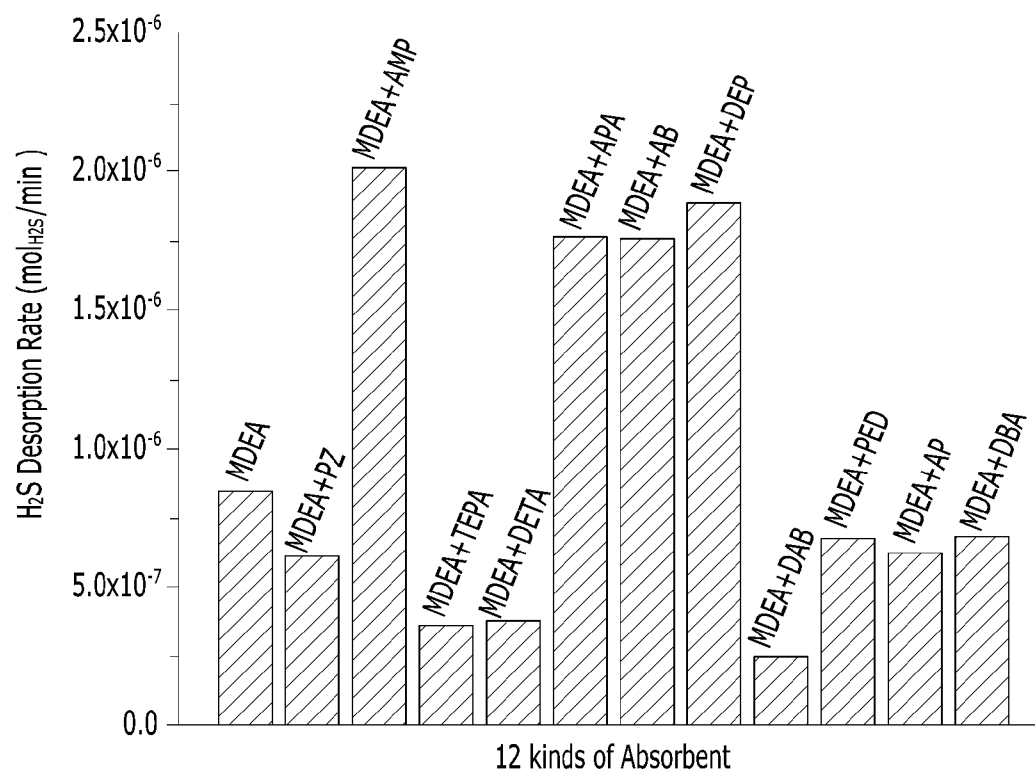
[도 15]



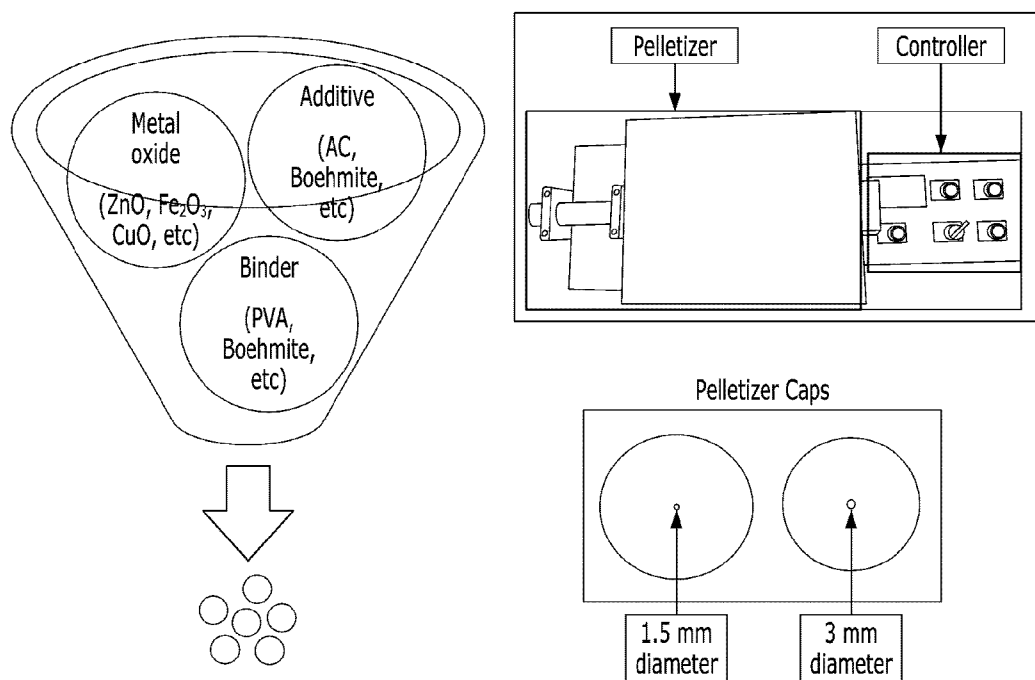
[도 16]



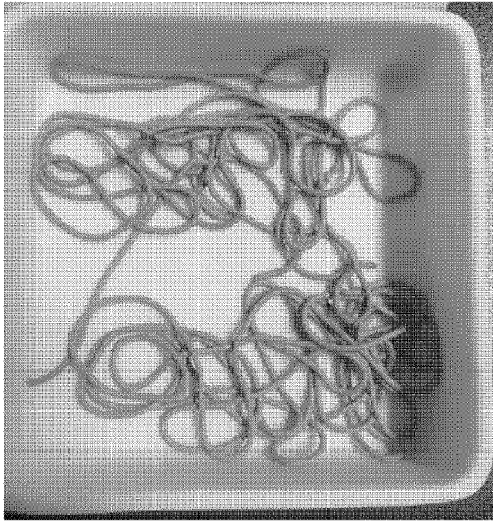
[도17]



[도18]



[도19]

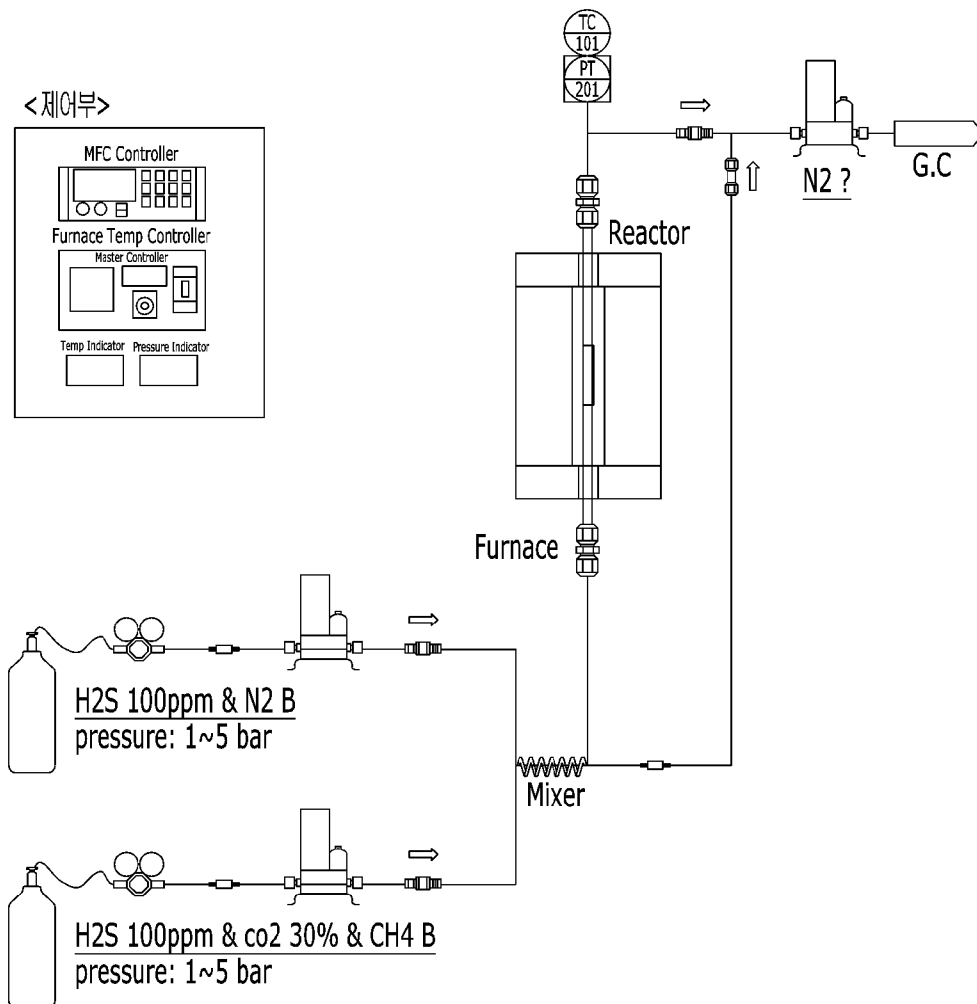


Before calcination
(ZnO + AC + Binder)

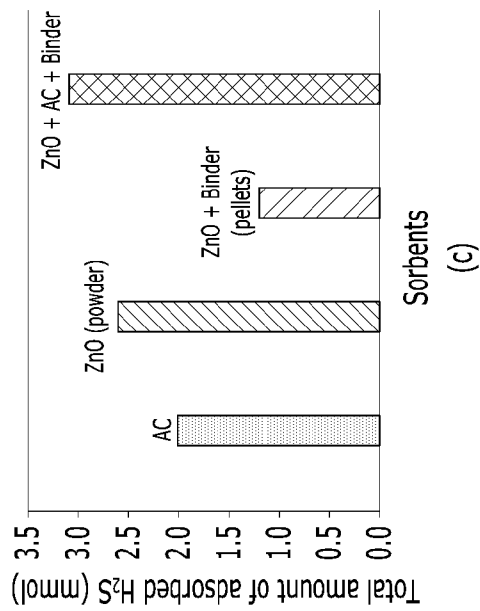
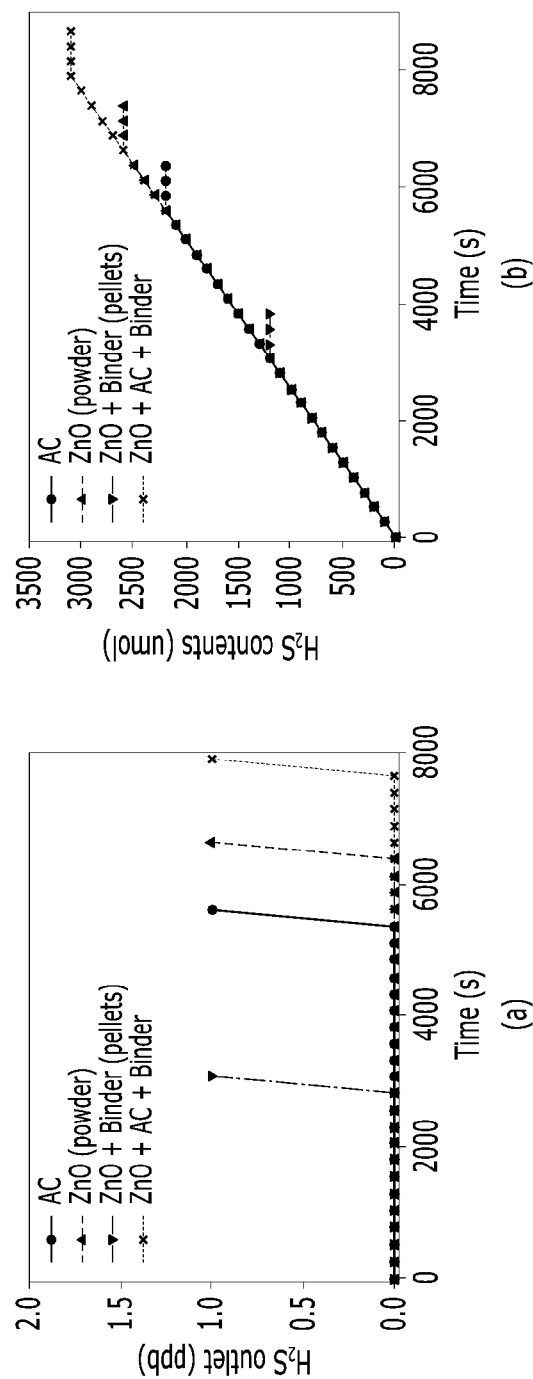


After calcination at 850 °C

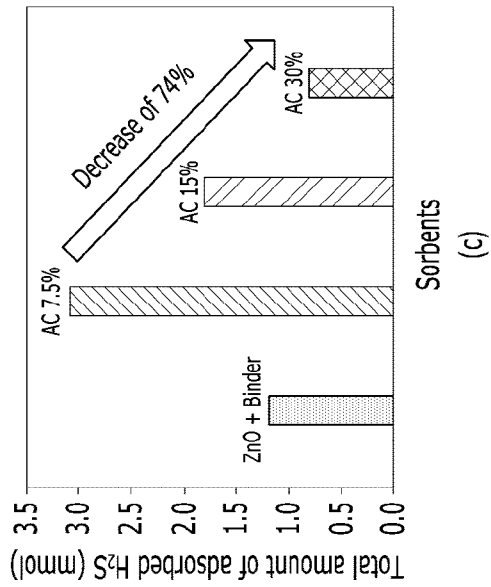
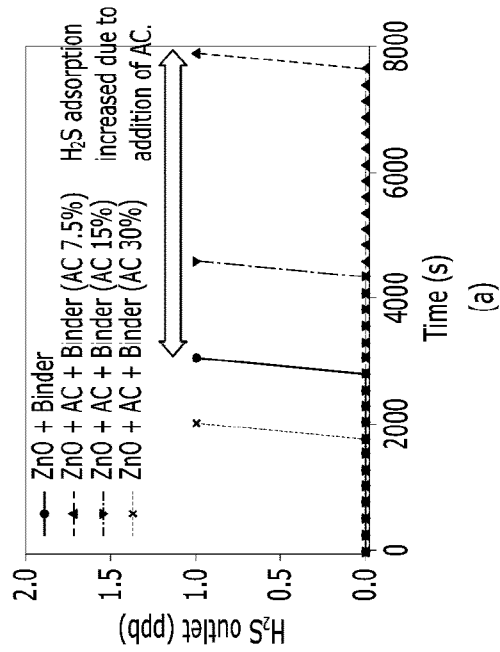
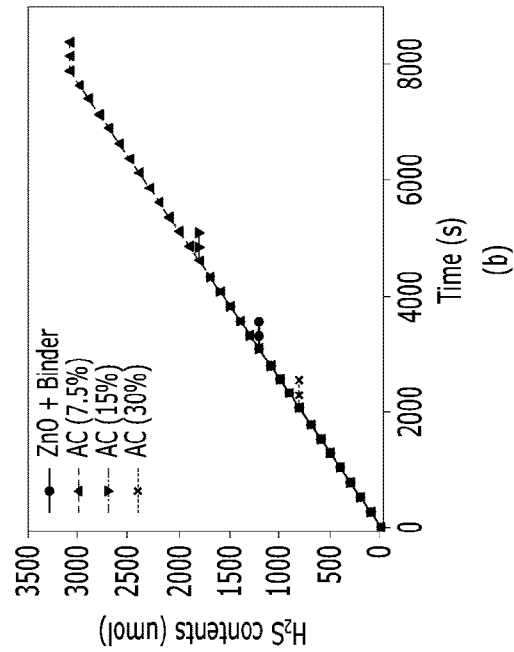
[도20]



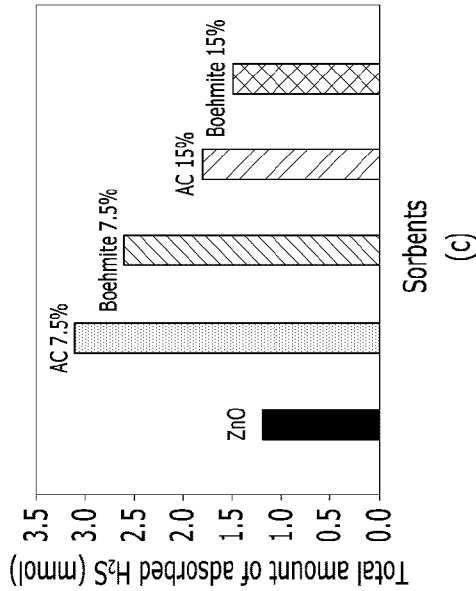
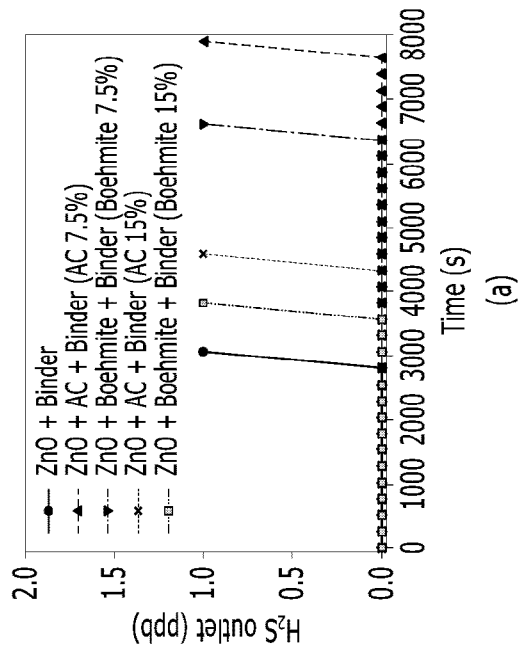
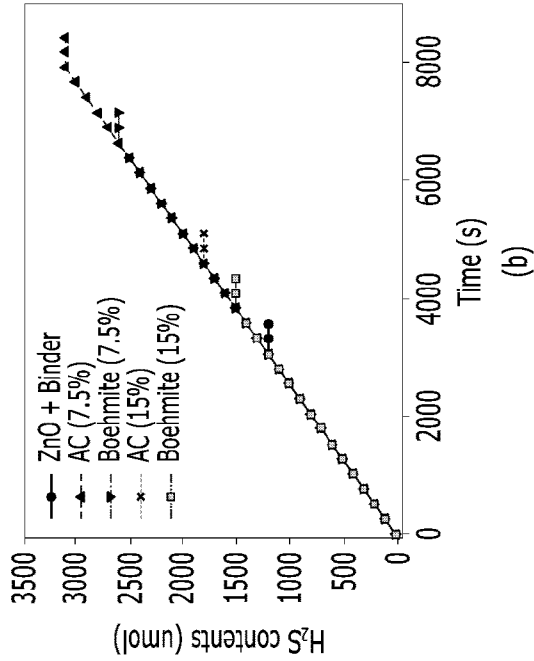
[도21]



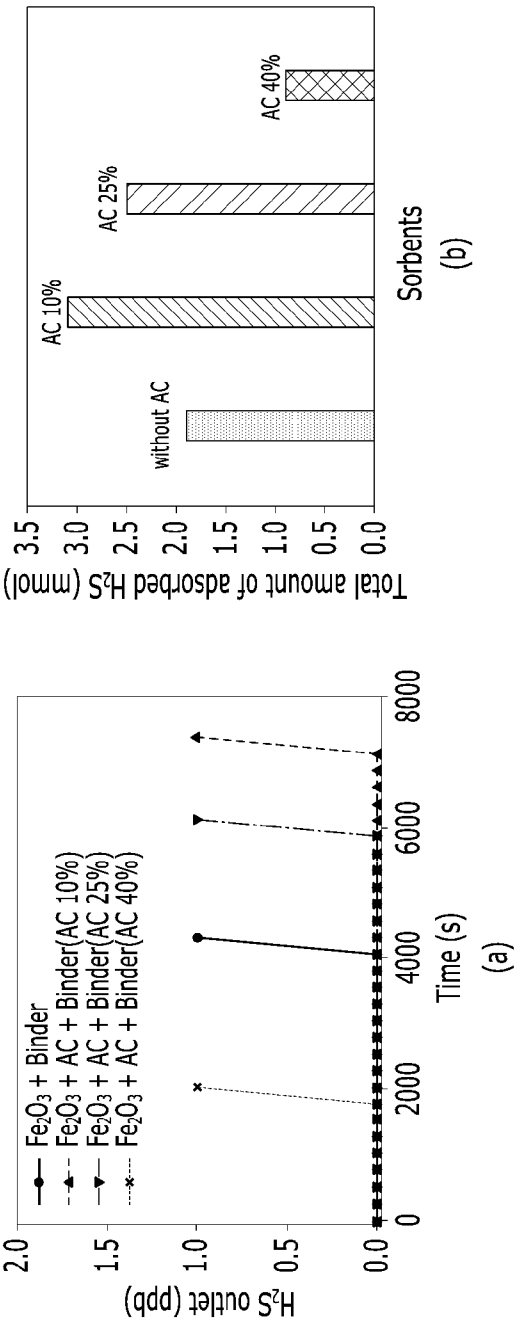
[도22]



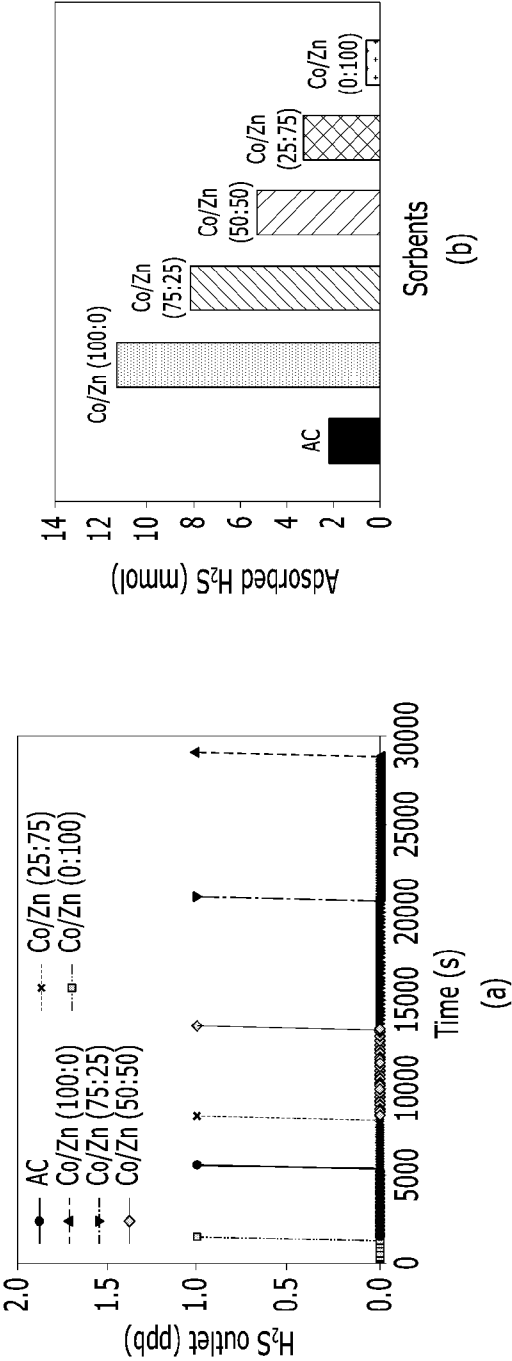
[도23]



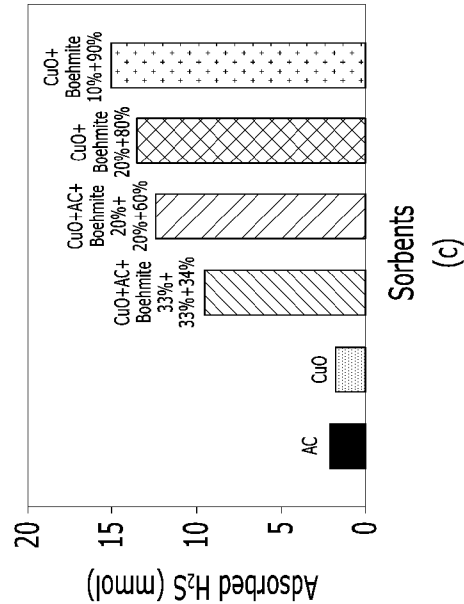
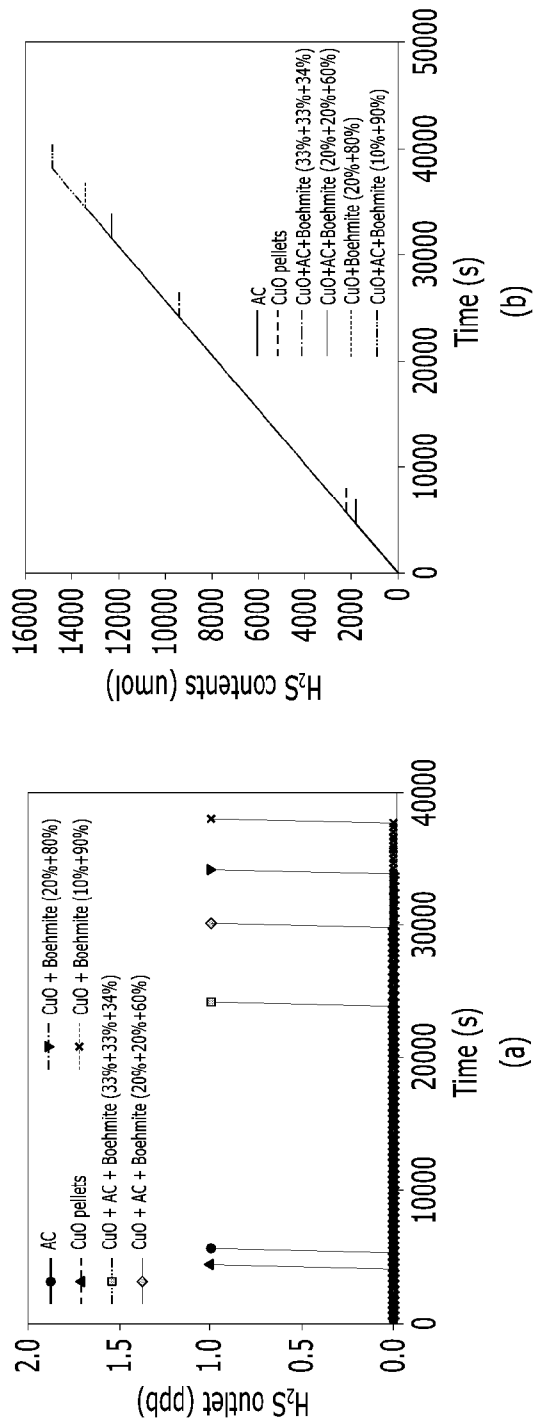
[도24]



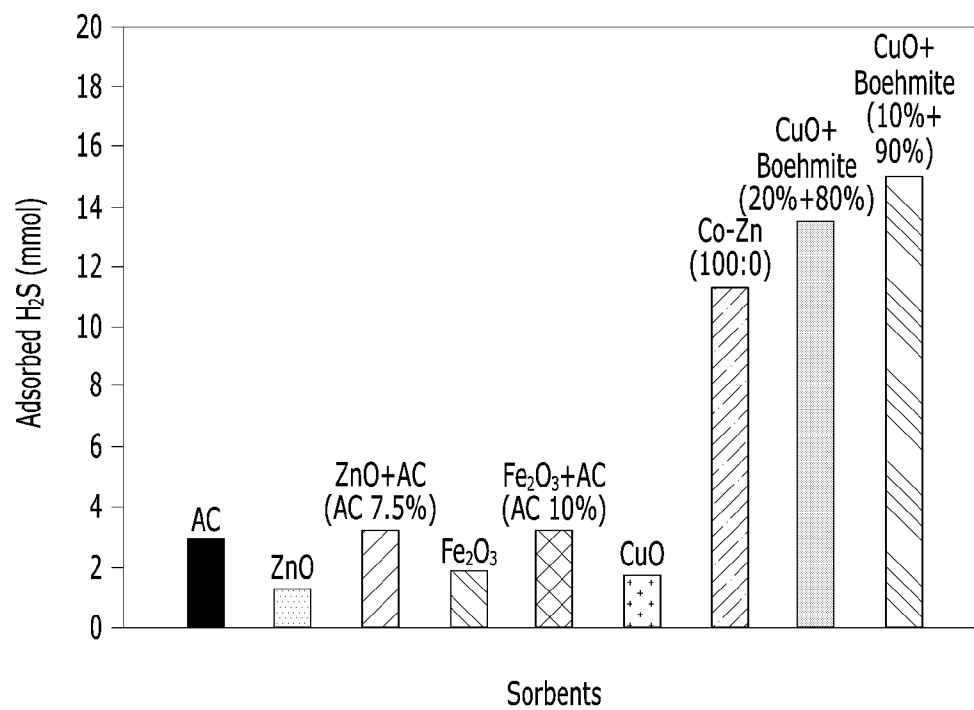
[도25]



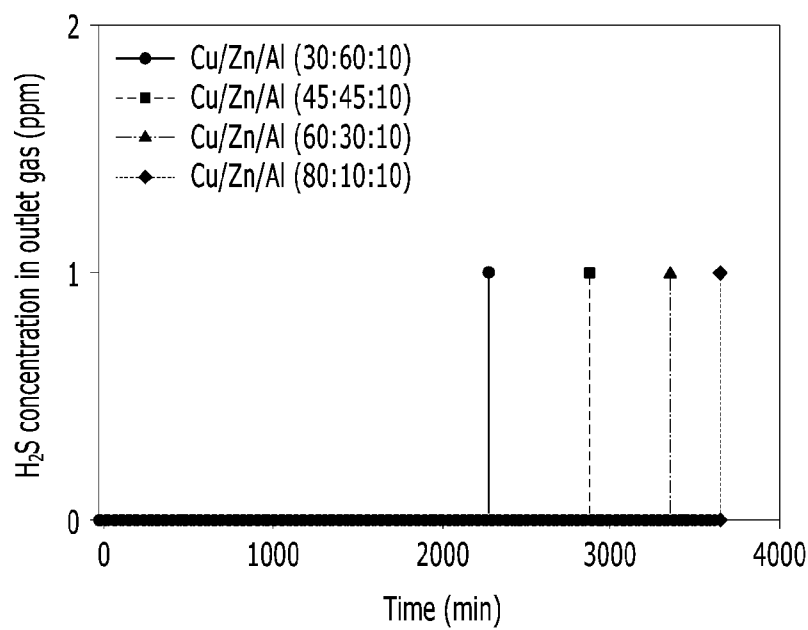
[도26]



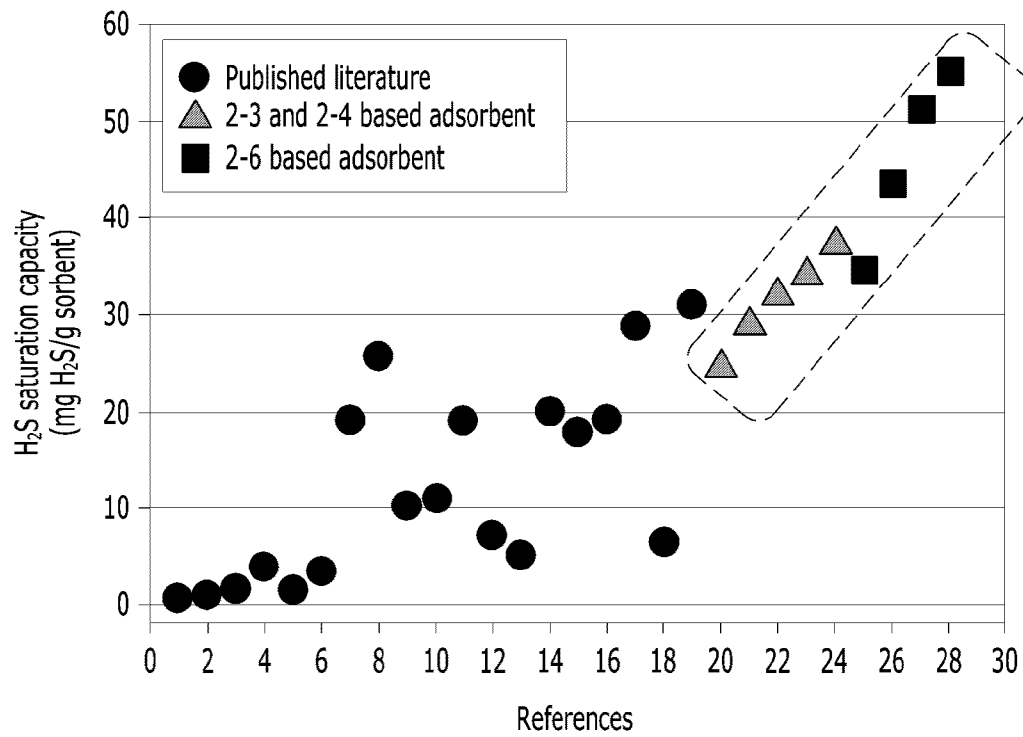
[도27]



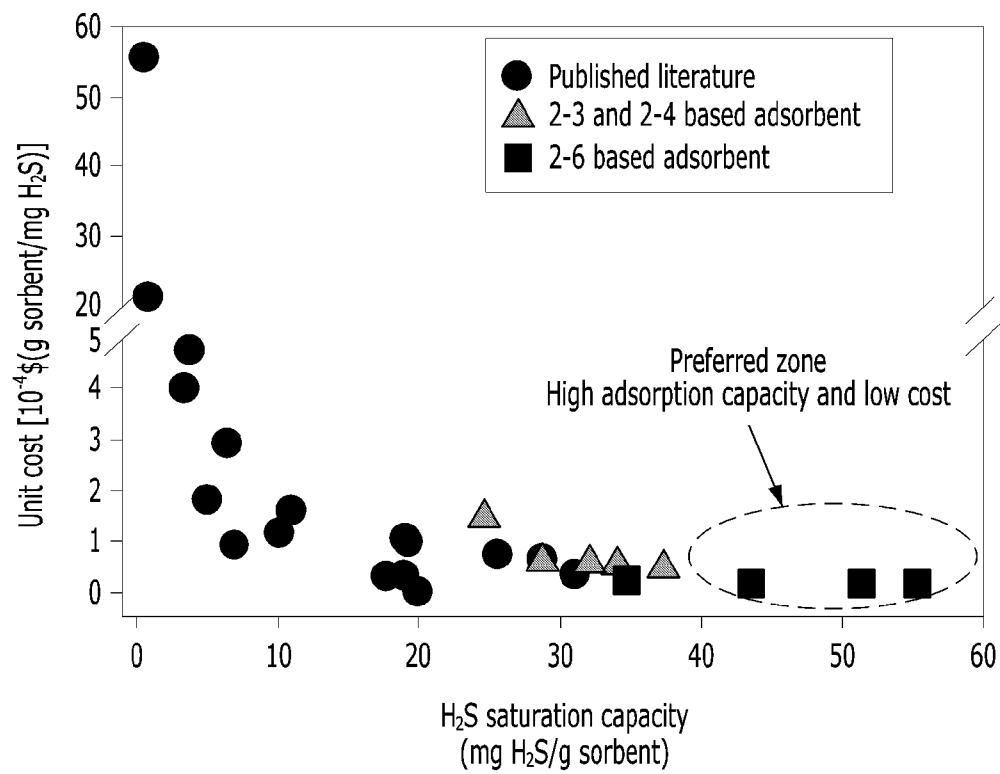
[도28]



[도29]



[도30]



[도31]

Start Page ×		Main Flowsheet ×		Results Summary - Streams ×		MDEA-IN (MATERIAL) - Input ×		ABSORBER Specific	
Material	Heat	Load	Work	Vol. % Curves	Wt. % Curves	Petro. Curves	Poly. Curves	Solids	
Display: All streams ▾		Format: FULL ▾		Stream Table		Copy All			
▶				GAS-IN ▾		GAS-IN ▾		MDEA-IN ▾	RICH ▾
▶	Substream: MIXED								
▶	Mole Flow kmol/hr								
▶	N2		0		0		0		0
▶	H2O		0		0.0843803		354.015		353.93
▶	H2S		0.00097247		1.01112e-06		0		0.000976679
▶	MDEA		0		4.47536e-06		38.9238		59.9229
▶	PZ		0		0		0		0
▶	CH4		6.80729		1.59937		0		5.20792
▶	CO2		2.91644		0.000244979		0		2.91619

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/004196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10K 1/32(2006.01)i, C10K 1/00(2006.01)i, C10K 1/10(2006.01)i, C10K 1/14(2006.01)i, C10L 3/00(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)

C10K 1/32; B01D 53/00; B01D 53/02; B01D 53/34; B01J 20/20; B01J 20/30; C10L 3/10; C12M 1/02; C12M 1/107; C10K 1/00; C10K 1/10; C10K 1/14; C10L 3/00

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: biogas, hydrogen sulfide, absorbent, tertiary amine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1870134 B1 (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 25 June 2018 See claims 1-5 and 10-11; paragraphs [0061] and [0087]-[0091]; and table 1.	1-7
Y		8-9
Y	CN 102242059 A (QINGDAO TIANREN ENVIRONMENT CO., LTD.) 16 November 2011 See claims 1-7; and paragraphs [0046]-[0048].	8-9
A	KR 10-0985911 B1 (HANSOL EME CO., LTD.) 08 October 2010 See the entire document.	1-9
A	CN 102559316 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 11 July 2012 See the entire document.	1-9
A	KR 10-2019-0046555 A (MADI) 07 May 2019 See the entire document.	1-9



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

10 JULY 2020 (10.07.2020)

Date of mailing of the international search report

10 JULY 2020 (10.07.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/004196

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1870134 B1	25/06/2018	None	
CN 102242059 A	16/11/2011	None	
KR 10-0985911 B1	08/10/2010	None	
CN 102559316 A	11/07/2012	CN 102559316 B	13/11/2013
KR 10-2019-0046555 A	07/05/2019	KR 10-2012003 B1	19/08/2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C10K 1/32(2006.01)i, C10K 1/00(2006.01)i, C10K 1/10(2006.01)i, C10K 1/14(2006.01)i, C10L 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C10K 1/32; B01D 53/00; B01D 53/02; B01D 53/34; B01J 20/20; B01J 20/30; C10L 3/10; C12M 1/02; C12M 1/107; C10K 1/00; C10K 1/10; C10K 1/14; C10L 3/00

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), STN(Registry, Caplus), Google & 키워드: 바이오가스(biogas), 황화수소(hydrogen sulfide), 흡착제(adsorbent), 3차아민(tertiary amine)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1870134 B1 (한국지질자원연구원) 2018.06.25 청구항 1-5, 10-11; 단락 [0061], [0087]-[0091]; 표 1	1-7
Y		8-9
Y	CN 102242059 A (QINGDAO TIANREN ENVIRONMENT CO., LTD.) 2011.11.16 청구항 1-7; 단락 [0046]-[0048]	8-9
A	KR 10-0985911 B1 (한솔이엠이(주)) 2010.10.08 전체 문헌	1-9
A	CN 102559316 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 2012.07.11 전체 문헌	1-9
A	KR 10-2019-0046555 A (주식회사 마디) 2019.05.07 전체 문헌	1-9

☐ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 07월 10일 (10.07.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 07월 10일 (10.07.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1870134 B1	2018/06/25	없음	
CN 102242059 A	2011/11/16	없음	
KR 10-0985911 B1	2010/10/08	없음	
CN 102559316 A	2012/07/11	CN 102559316 B	2013/11/13
KR 10-2019-0046555 A	2019/05/07	KR 10-2012003 B1	2019/08/19