

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁸ C01B 31/20 (2006.01)		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년02월22일 10-0554656 2006년02월16일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0082539 2002년12월23일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0056023 2004년06월30일
(73) 특허권자	한국전력공사 서울 강남구 삼성1동 167번지		
(72) 발명자	송광철 대전광역시유성구전민동460-1삼성푸른아파트108동1303호 엄희문 대전광역시유성구전민동460-1삼성푸른아파트109동1003호 이훈 대전광역시유성구궁동392번지대동빌리지B동2호 심재구 대전광역시유성구전민동460-1삼성푸른아파트110동401호 김준한 서울특별시송파구가락동104-1102호 윤상준 서울특별시서대문구북가좌동420-14		
(74) 대리인	이세진		

심사관 : 이종국

(54) 혼합가스로부터 이산화탄소를 분리하는 방법

요약

본 발명은 이산화탄소(CO₂), H₂S 등의 산가스를 흡수하는데 사용되는 알카놀아민 중 3차 아민 계열의 흡수제를 제공하기 위한 것이다.

본 발명에서 산가스, 특히 이산화탄소를 흡수하는데 사용하는 아민 수용액은 트라이소프로판올아민(TIPA)이며, 기존의 상용 흡수제인 모노에탄올아민(MEA), 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP) 및 N-메틸디에탄올아민(MDEA)를 대체하여 사용할 수 있다.

본 발명의 흡수제는 상온 근방의 온도에서 기존의 아민 흡수제 보다 높거나 유사한 흡수용량을 나타내며, 혼합가스 중에서도 이산화탄소를 적절한 수준의 흡수속도로 흡수하는 효과가 있다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 젖은 벽면 관을 이용한 이산화탄소 흡수속도 측정을 위한 장치의 개략도 이다.

도 2는 흡수제의 이산화탄소에 대한 흡수능을 압력 변화에 따라 나타낸 그래프이다.

-도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명-

1 : 가스 입구 2 : 질량 유량조절기

3 : 수증기 포화장치 4 : 관형 젖은 벽탑

5 : 기체 유량측정기 6 : 가스 출구

7 : 흡수제 입구 8 : 펌프

9 : 흡수제 출구 10 : 공기 향온조

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 혼합가스로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 방법에 관한 것으로, 특히 이산화탄소를 흡수하는데 사용하는 아민 수용액은 트리이소프로판올아민(TIPA)로서, 상온 근방의 온도에서 기존의 아민 흡수제보다 높거나 유사한 흡수용량을 나타낼 뿐 아니라 혼합가스 중에서도 이산화탄소를 적절한 수준의 흡수속도로 흡수할 수 있는 알카놀아민 중 3차 아민 계열의 흡수제를 이용하여 혼합가스로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 방법에 관한 것이다.

산업화가 시작된 19세기 초반부터 대기 중에 이산화탄소(CO_2), CH_4 , H_2S , COS 등의 산가스 농도가 증가하면서 20세기 중반 이후 급속하게 증가되었다. 이러한 산가스의 증가로 인한 지구 온난화 현상이 가속화되면서 배출 및 처리에 대한 규제가 엄격해지고 있다.

1992년 6월 브라질의 리우에서 열린 환경과 개발에 관한 UN회의를 통해 지구 온난화에 대한 국제적 관심이 점차로 높아지고 있으며, 미국과 일본을 포함한 선진국들은 2010년 지구 온실가스 배출량을 1990년 대비 5.2% 감축하기로 합의하는 등 산가스 저감방안에 대한 국제적 합의가 이루어지고 있다.

특히, 지구 온난화 현상을 야기하는 산가스 중 50% 정도를 차지하는 이산화탄소의 분리는 더욱 중요한 문제로 대두되었다. 그러므로, 이에 대한 사전대비 기술개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

산가스의 증가를 억제하기 위한 기술로는 배출감소를 위한 에너지 절약기술, 배출하는 산가스의 분리 및 회수기술, 산가스를 이용하거나 고정화시키는 기술, 산가스를 배출하지 않는 대체 에너지 기술 등이 있다.

지금까지 연구된 산가스 분리기술로는 흡수법, 흡착법, 막분리법, 침냉법 등이 현실성 있는 대안으로 제시되고 있다. 특히, 흡수법은 대용량의 가스를 처리하는데 용이하며, 저 농도의 가스분리에 적합하기 때문에 대부분의 산업체 및 발전소에 적용이 용이하여 ABB Lummus Crest사에서 제작한 모노에탄올아민(MEA)을 흡수제로 사용한 공정이 Trona(CA, USA)와 Shady Point(Oklahoma, USA)에서 운전되고 있다.

그러나, MEA를 이용한 위의 흡수공정은 산가스 분리에 다량의 에너지가 소모되고, 흡수액의 사용량이 많으며, 흡수액에 의한 분리시설의 부식문제가 있어서, 이를 해결해 줄 수 있는 새로운 첨가제 및 흡수제의 개발이 절실히 요구되고 있다.

알카놀아민 수용액과의 화학적 반응을 이용하여 제련 및 화력 발전소에서 배출되는 혼합가스 중 이산화탄소(CO₂), H₂S, COS 등의 산기체를 분리 및 회수하는 방법이 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔다.

기존에 널리 사용되던 알카놀아민은 1차, 2차, 3차 계열의 MEA, 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA) 및 N-메틸 디에탄올아민(MDEA) 등이 있다. 특히, MEA 및 DEA는 높은 반응속도를 갖는 장점 때문에 많이 사용되어 왔으나, 이의 높은 부식성, 높은 재생에너지 및 열화 등의 문제 때문에 많은 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 또한, MDEA는 부식성과 재생열이 낮은 반면 흡수속도가 낮다는 단점을 갖고 있다. 그러므로, 새로운 흡수제의 개발이 절실히 요구되어 왔다.

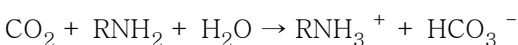
흡수제의 반응속도를 향상시키기 위한 첨가제의 개발 및 연구가 활발히 진행되고 있는데, 크게 두 흡수제를 혼합하여 사용하는 방법과 계면 활성제 및 촉매를 반응속도 향상 첨가제로 사용하는 방법으로 나뉜다. 반응속도가 빠른 반면 흡수용량이 적은 MEA와 반응속도는 낮으나 흡수용량이 큰 MDEA, 2-아민-2-메틸-1-프로판올(AMP) 등의 흡수제를 혼합하여 사용하는 방법은 두 특성의 중간 정도로 상호 보완적인 효과를 보인다. 첨가제를 사용하는 방법은 기존의 흡수용량이 큰 아민 수용액의 특성과 첨가제의 빠른 반응특성을 활용하는 것으로 많은 연구자들의 개발이 지속되고 있다.

이러한 연구들은 흡수용량이 큰 3차 아민 및 입체적 장애(sterically hindered) 아민의 기본적인 흡수력에 반응속도를 향상시키는 첨가제를 이용하여 반응특성을 향상시킨다. 곧 흡수용량이 큰 아민의 개발이 반응속도를 향상시키는 첨가제의 개발과 함께 매우 중요한 위치를 차지한다고 할 수 있다.

1, 2차 아민은 일반적으로 다음의 메커니즘을 따르며,



MDEA 등의 3차 아민 및 입체적 장애 아민의 경우



따라서, 이론적으로는 1, 2차 아민의 경우 하나의 이산화탄소를 흡수하는데 두 개의 아민이 필요한 반면, 3차 및 입체적 장애 아민의 경우 이산화탄소와 아민이 1 : 1로 반응하기 때문에 2배의 흡수용량을 보일 수 있다.

이러한 3차 아민의 기체 선택도는 환경규제가 엄격한 현대사회에서 매우 중요한 요건이며, 재생에 대한 특성은 에너지 절감 및 산가스 처리 공정의 총 운전비용을 감소시켜 준다. 반응속도는, 일반적으로 기존의 MEA, DEA 등의 1, 2차 아민 보다 낮지만 흡수용량은 높은 위치에 있다.

흡수 수용액을 사용하여 산가스를 흡수시키는 예를 살펴보면 다음과 같다.

미국특허 제4,405,581호에서는 트리터셔리부틸아미노에탄올, 2-(터셔리부틸아미노)-1-프로판올, 2-(이소프로필아미노)-1-프로판올 등을, 미국특허 제4,961,873호에서는 비스(터셔리부틸아미노에톡시)-에탄(BTEE) 및 에톡시에톡시에탄올-터셔리부틸아민(EEETB)의 거대한 입체적 아민을 이용하여 혼합가스에서의 H₂S 및 이산화탄소를 선택적으로 흡수하는 방법을 제시하고 있으며, 미국특허 제4,112,051호에서는 입체적 장애 아민 계열인 2-피페라딘메탄올, 2-피페라딘에탄올 및 2-아미노-2-메틸-1-부탄올 등의 흡수제들을 사용한 산가스 내의 이산화탄소 제거에 대해 언급하고 있다.

또한, 미국특허 제6,051,161호에서는 2-아미노프로피온아미드, 2-아미노-2-메틸프로피온아미드, 2-아미노-2-메틸-N-메틸프로피온아미드 등을, 미국특허 제5,904,908호에서는 디에틸아미노아세트아미드, 2-디메틸아미노-N,N-디메틸

아세트아미드 및 2-(t-부틸아미노)아세트아미드의 아민 수용액을, 미국특허 제6,280,503호 및 제5,390,667호에서는 산화마그네슘, 수산화마그네슘 또는 수산화탄산 마그네슘 등의 마그네슘 화합물을 이용한 이산화탄소의 흡수 방법을 제시하고 있다.

그러나, 종래 기술들은 산가스의 흡수를 위해 입체적 장애가 큰 아민을 사용하는 경우 흡수용량은 높아질 수 있으나 흡수 속도가 매우 낮아진다는 단점을 갖고 있고, 마그네슘 화합물을 사용하는 경우 200℃ 이상의 높은 온도에서 조업을 해야 하는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 상온 근방의 온도에서 기존의 MDEA와 같은 아민 흡수제 보다 높거나 유사한 흡수용량과 흡수속도를 보이는 흡수제를 사용하여 혼합가스 중에서 이산화탄소를 적절한 수준으로 흡수할 수 있는 방법을 제공하는데 그 목적이 있는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 혼합가스 중에서 이산화탄소를 분리하기 위한 방법에 있어서, 상기 이산화탄소를 흡수탑 내에서 알카놀아민 중 3차 아민 계열의 흡수제를 함유하는 아민 수용액과 접촉시키는 것을 특징으로 한다.

본 발명에서, 상기 3차 아민 계열의 흡수제는 트리이소프로판올아민(TIPA)을 선택하여 사용하며, 상기 아민 수용액은 추가로 30중량% 이상의 물을 함유하게 된다.

상기 3차 아민의 농도는 5 내지 70중량%, 바람직하게는 10 내지 40중량%로 하는 것이 좋고, 상기 혼합가스로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 흡수공정의 흡수탑의 온도는 20 내지 60℃, 바람직하게는 30 내지 50℃, 이산화탄소의 압력을 0.05 내지 30기압, 바람직하게는 0.1 내지 10기압으로 설정하는 것이 좋다.

첨부 도면 중 도 1은 본 발명에서 사용하는 젖은 벽면 관을 이용한 이산화탄소 흡수속도 측정을 위한 장치를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 1의 장치에서, 부호 1은 가스 입구, 2는 질량 유량조절기, 3은 수증기 포화장치, 4는 관형 젖은 벽탑, 5는 기체 유량측정기, 6은 가스 출구, 7은 흡수제 입구, 8은 펌프, 9는 흡수제 출구, 10은 공기 항온조를 나타낸다.

먼저 가스 입구(1)를 통해서 유입되는 혼합가스는 질량 유량조절기(2)를 경유한 후, 수증기 포화장치(3)에서 물과 접촉한 후 관형 젖은 벽탑(4)으로 보내진다. 상기 관형 젖은 벽탑(4) 내에서 혼합가스는 상향으로 흐르고, 흡수제 입구(7)의 펌프(8)의 작동에 의해서 유입되는 일정한 농도를 갖는 흡수제는 하향으로 분무되어 이들이 중앙 부위에서 서로 접촉을 하고, 이 과정에서 혼합가스의 이산화탄소는 흡수제에 흡수되면서 제거된다. 이산화탄소를 흡수한 흡수제는 벽탑(4)의 하부에 모아져서 흡수제 출구(9)를 통해서 외부로 배출된다. 필요에 따라 이산화탄소를 흡수한 흡수제는 가열에 의해 이산화탄소를 제거한 후 재생하여 다시 사용될 수 있다. 이산화탄소가 제거된 혼합가스는 벽탑(4)의 상부에 위치하는 기체 유량측정기(5)와 가스 출구(6)를 통해서 배출된다. 상기 관형 젖은 벽탑(4)은 도 1에서와 같이 일정한 온도를 갖는 공기 항온조에 의해 둘러싸여져 있으므로 혼합가스에서 이산화탄소를 제거할 때 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 되어 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

실시예 1

98% 이상의 순도를 갖는 시그마(Sigma)사의 TIPA와 3차 증류수를 혼합하여 30중량% TIPA의 아민 수용액을 흡수제로 제조하였다. 이 아민 수용액을 이용하여 60℃의 흡수탑 내에서 혼합가스와 접촉시켜서 이산화탄소에 대한 흡수능을 측정하였다.

아민 몰당 흡수된 이산화탄소 몰수를 다양한 압력에서 측정 및 비교한 결과를 도 2에 나타내었다.

흡수능 측정에 사용된 평형셀은 316 스테인레스 스틸로 약 250ml의 흡수제를 주입하여 실험할 수 있게 제작하였다. 셀 내부에는 마그네틱바를 넣고 회전시켜 흡수제와 이산화탄소 간에 상평형이 빨리 도달하도록 하였다.

셀 내부의 압력을 측정할 압력 게이지는 정확도가 $\pm 0.1\%$, 압력 측정범위가 0 내지 750psi인 HEISE 압력계를 사용하였다. 셀 내부의 온도는 정확도가 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 인 K-타입의 열전대(thermocouple)로 측정하였다. 이산화탄소의 분압이 대기압보다 낮은 경우의 흡수 평형 실험시 질소를 사용하여 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 항온조 내의 물의 온도는 제이오텍 RBC-20 냉온 순환조를 사용하여 조절하였다.

기상 성분의 분석을 위해 Hewlett-Packard, 5890 Series 가스크로마토그래피를 사용하였다. 가스크로마토그래피의 감지센서는 열전도도(TCD) 감지기이고, 분리칼럼은 PORAPAKQ 메쉬를 사용하였다.

비교예 1

상기 실시예 1에서 TIPA 대신에 MEA를 사용하여 아민 수용액의 흡수제를 제조하는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 하였다.

그 결과를 도 2에 나타내었다.

비교예 2

상기 실시예 1에서 TIPA 대신에 AMP를 사용하여 아민 수용액의 흡수제를 제조하는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 하였다.

그 결과를 도 2에 나타내었다.

비교예 3

상기 실시예 1에서 TIPA 대신에 MDEA를 사용하여 아민 수용액의 흡수제를 제조하는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 하였다.

그 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2에 의하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 TIPA 수용액을 동일한 온도, 압력 및 조성 조건에서 비교예 1로 나타낸 종래의 상용 흡수제인 MEA와 비교하였을 때, 상압 이상의 조건에서는 약 144% 이상의 이산화탄소 흡수능을 보였고, 비교예 2와 3의 AMP 및 MDEA 보다는 118% 이상의 우수한 흡수능을 보였다.

실시예 2

30°C 의 온도에서 1, 1.5, 2, $2.5\text{kmol}/\text{m}^3$ 의 TIPA 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수속도를 대기압 하에서 측정하였다. 아민 수용액의 농도에 따른 흡수된 이산화탄소의 몰유량을 기-액 접촉시간 및 표면적으로 나눈 흡수속도($\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$)로 환산한 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 4

상기 실시예 2에서 TIPA 대신에 3차 아민의 상용 흡수제인 MDEA를 사용하여 이산화탄소의 흡수속도를 측정하는 것 이외에는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하였다. 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[표 1]

흡수제의 농도 (kmol/m^3)	흡수속도 $\times 10^6$ ($\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$)	
	비교예 4	실시예 2
1	2.08	6.87
1.5	3.71	7.92
2	3.82	8.19
2.5	3.97	8.52

표 1에 의하면, 실시예 1의 TIPA 수용액의 이산화탄소 흡수속도가 비교예 4의 MDEA보다 모든 농도범위에서 3배 이상의 우수한 흡수속도를 보였다.

실시예 3

30℃의 온도에서 1 kmol/m³의 TIPA 수용액에 대한 혼합기체 내 이산화탄소의 흡수속도를 질소의 양을 조절하여 서로 다른 이산화탄소의 부분압 하에서 측정하였다. 흡수된 이산화탄소의 몰 유량을 기-액 접촉시간 및 표면적으로 나눈 흡수속도(kmol/m³ · sec)로 환산한 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

비교예 5

상기 실시예 3에서 TIPA 대신에 상용 흡수제인 AMP를 사용하여 이산화탄소의 흡수속도(kmol/m³ · sec)를 측정하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하였다. 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

이산화탄소 부분압 (kPa)	흡수속도 × 10 ⁶ (kmol/m ³ · sec)	
	비교예 5	실시예 3
5	1.56	0.33
7	2.15	0.47
10	3.09	0.72
15	4.62	1.12

상기 표 2에 의하면, 본 발명의 실시예 3의 TIPA 수용액의 이산화탄소 흡수속도가 비교예 5의 AMP보다 낮으나, 이 결과로 TIPA 수용액 또한 혼합가스 내 낮은 이산화탄소 부분압에서도 이를 흡수할 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 흡수제는 상온 근방의 온도에서 기존의 아민 흡수제보다 높거나 유사한 흡수용량을 나타내며, 혼합가스 중에서도 이산화탄소를 적절한 수준의 흡수속도로 흡수하는 효과가 있다.

따라서, 본 발명의 흡수제는 기존의 상용 흡수제인 모노에탄올아민(MEA), 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP) 및 N-메틸디에탄올아민(MDEA)를 대체하여 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

혼합가스 중에서 이산화탄소를 분리하기 위한 방법에 있어서,

상기 이산화탄소를 흡수탑 내에서 알카놀아민 중 3차 아민 계열의 흡수제를 함유하는 아민 수용액과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 혼합가스 중에서 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 3차 아민 계열의 흡수제는 트라이소프로판올아민 (TIPA)인 것을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 혼합가스 중에서 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아민 수용액은 30중량% 이상의 물을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 혼합가스 중에서 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 3차 아민의 농도는 5 내지 70중량%인 것을 특징으로 하는 혼합가스 중에서 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 상기 3차 아민의 농도는 10 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 혼합가스 중에서 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 6.

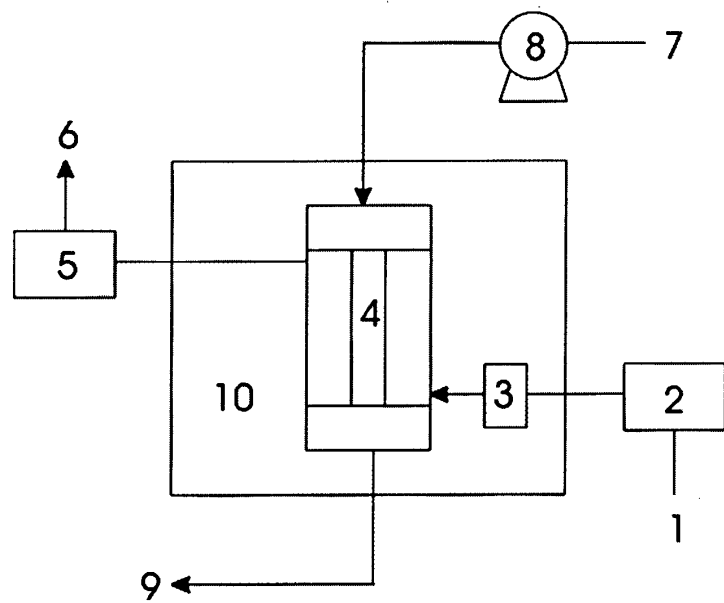
제1항에 있어서, 상기 혼합가스로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 흡수공정의 흡수탑의 온도를 20 내지 60℃, 이산화탄소의 압력을 0.05 내지 30기압으로 설정하는 것을 특징으로 하는 혼합가스 중에서 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 혼합가스로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 흡수공정의 흡수탑의 온도를 30 내지 50℃, 이산화탄소의 압력을 0.1 내지 10기압으로 설정하는 것을 특징으로 하는 혼합가스 중에서 이산화탄소를 분리하는 방법.

도면

도면1



도면2

