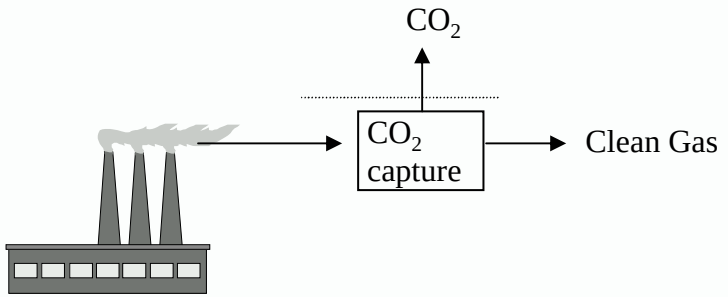
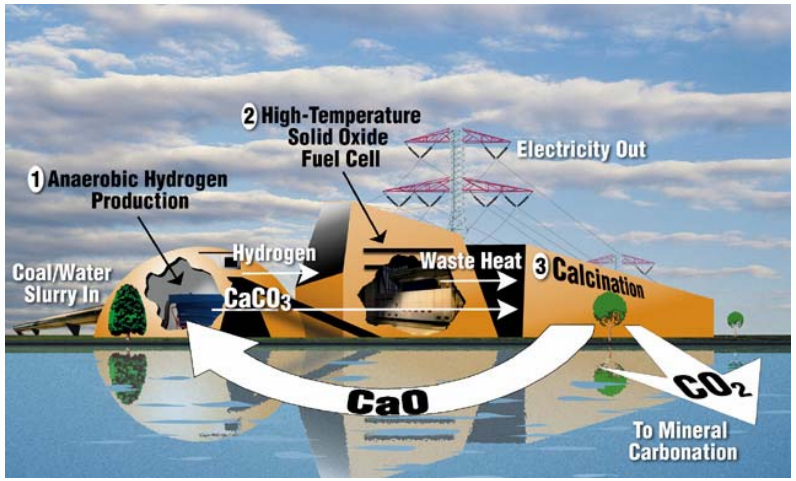
CO_2 회수기술

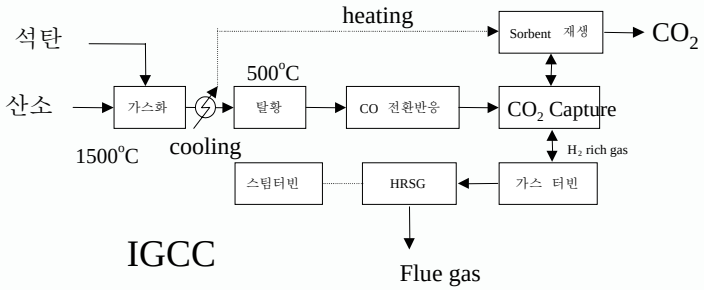
Post Combustion Capture
(화력발전, 석유화학, 제철, 시멘트 등의 배가스)

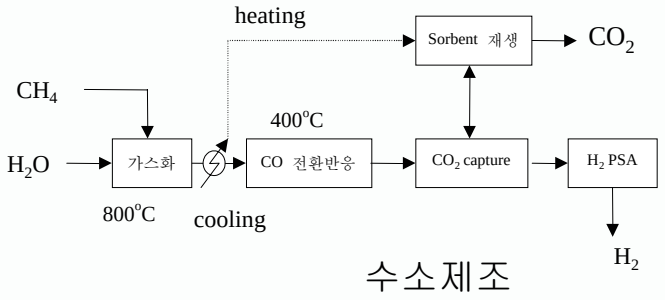


Pre Combustion Capture
(IGCC, NGCC, 수소제조 등의 CO_2 원천분리)



Zero emission power plant





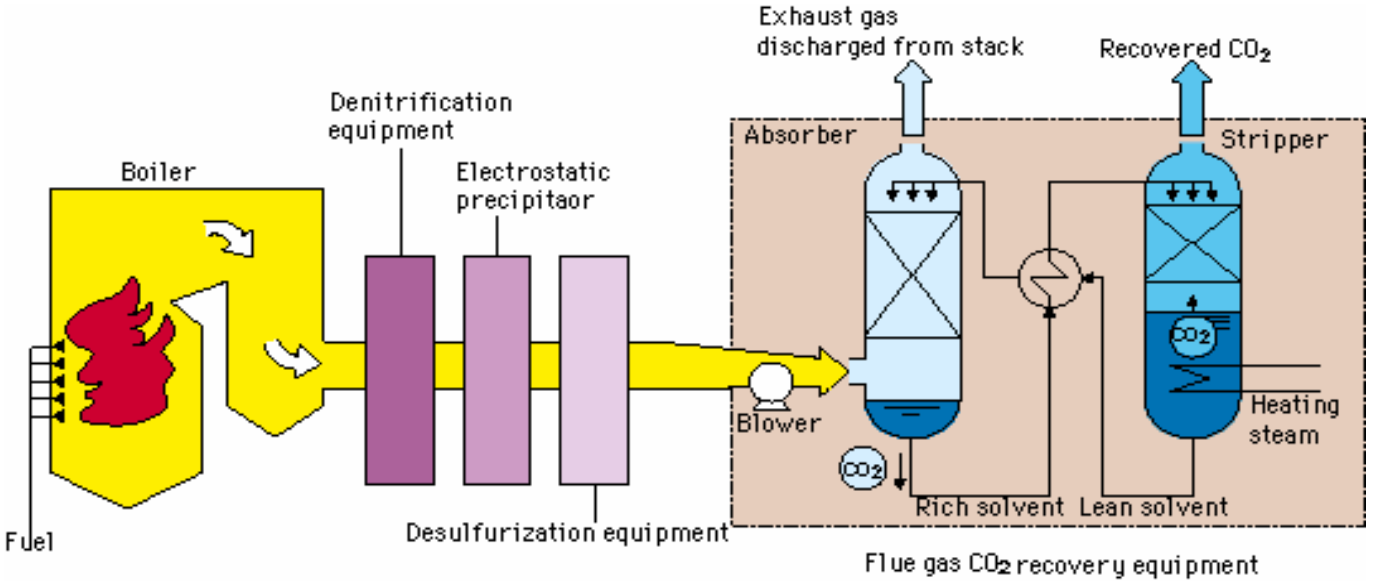
CO_2 회수기술 개발 현황

- 흡수분리
- 흡착분리
- 막분리
- 심냉분리
- 혼성분리
- 금속산화환원연소
- **O_2/CO_2** 순환 연소
- **CO_2 Hydrate**

흡수분리

- 원　　리
  - 물리 화학적으로 CO_2와 결합력이 있는 흡수제를 이용
  - 흡수-탈거의 반복공정으로 CO_2 를 선택적으로 분리

- 공정도



CO_2 회수

흡수분리의 문제점 및 기술개발방향

- 과다한 탈거열 및 흡수제의 열화
  - 탈거열의 최소화와 열화방지를 위한 흡수제 개선
- 흡수제에 의한 부식성
  - 흡수제(아민 또는 알카놀 아민)와 CO_2의 부산물에 의한 부식
  - 전기적 또는 기계적 특성(균열)에 의한 부식이 발생
- 비가역 반응물 생성
  - 비재생 반응 생성물에 의한 흡수효율 저하와 부식
  - amine thiosulfate/thiocyanate, amine carbonste 등
- 흡수제 증발 및 거품생성
  - 냉각/가열의 순환적인 공정에 의하여 흡수제의 증발
  - 부산물 또는 유기물에 의한 거품생성에 의한 공정의 효율저하

흡수분리 기술의 국외 현황

- 1930년대부터 적용된 기술로 석유화학공업의 발전으로 크게 진보
  - ⇨ 전세계적으로 알카놀 아민 분리공정 1,000기 이상 가동 중
  - ⇨ EOR용으로 연소 배가스로 부터 1,200톤- CO_2/일 분리('80년대초)

- 에너지 소비절약 및 흡수효율 개선을 위한 기술개발 추진
  - ⇨ 미국의 관련기업 고성능 흡수제 개발 추진결과

    (Dow chemical사 FS-1흡수제 = Fluor Daniel사 Econamine FG 공정)

- 일본의 경우 1990년대부터 적극적으로 흡수공정 기술개발 추진
  - ⇨ 관서전력/미쓰비시 중공업 ; 신흡수제 개발 국외 상용공정 적용
  - ⇨ 동경전력/히다찌제작소 ; 내SOx용 아민계 흡수제 개발 추진

CO_2 회수

흡수분리 기술의 국내 현황

- 1994년 말부터 연소 배가스의 CO_2 흡수분리 기술개발 착수

  ⇨ 흡수제 성능평가, 첨가제영향 분석 및 설계기술개발 추진

  ⇨ 실험실적 기반기술 확보

- 화력발전소용 CO_2 흡수분리 Demo-plant 설치

  (한전-KIER-KAIST)

  ⇨ 2000년부터 2002년까지

  LNG연소 발전소용 흡수분리설비 설치

  규모: 2 톤- CO_2 /일 (40 Nm^3- CO_2 /hr, 알카놀 아민 이용)

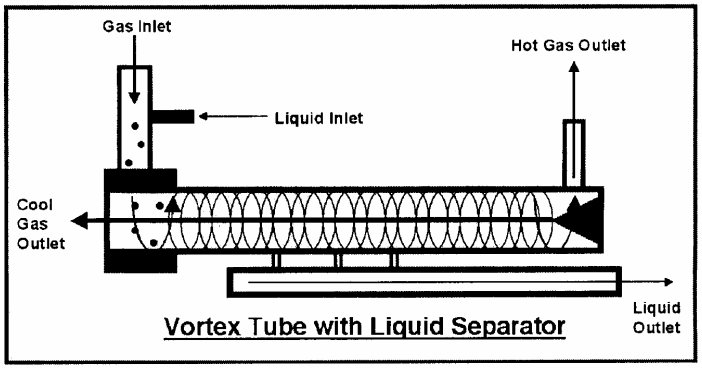
  미국 설계기술 도입

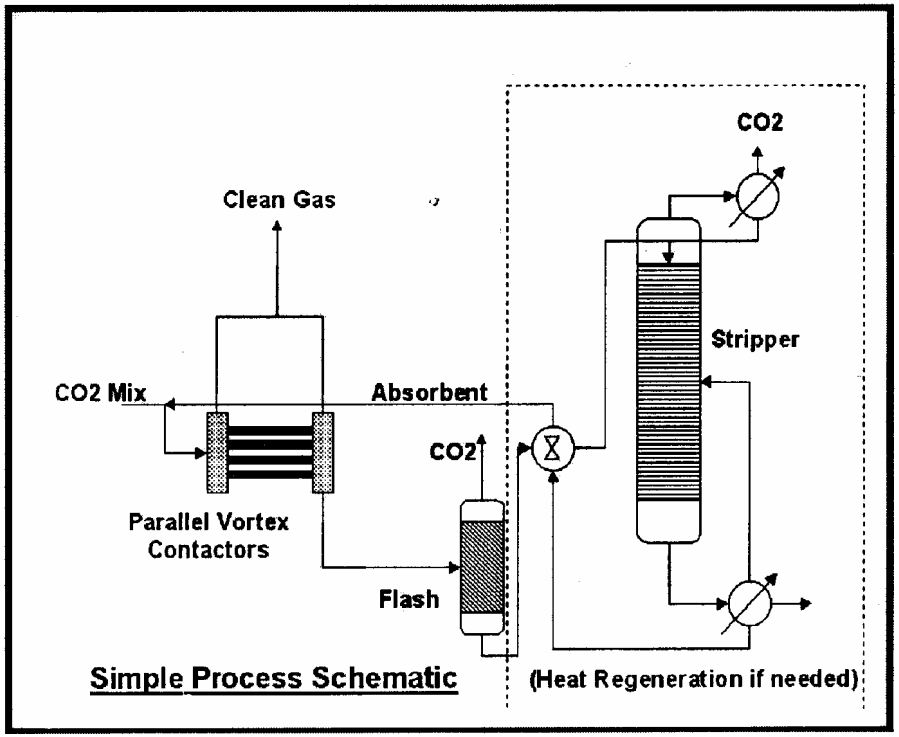
❒ 흡수제, 흡수탑, 탈거탑 및 공정 최적화 등과 같은 흡수관련

요소기술의 지속적인 연구개발 결과의 적용과 설계기술

흡수분리 (Vortex contactor)

- Purpose :
  - To improve gas/solvent mixing
  - To increase absorption rate

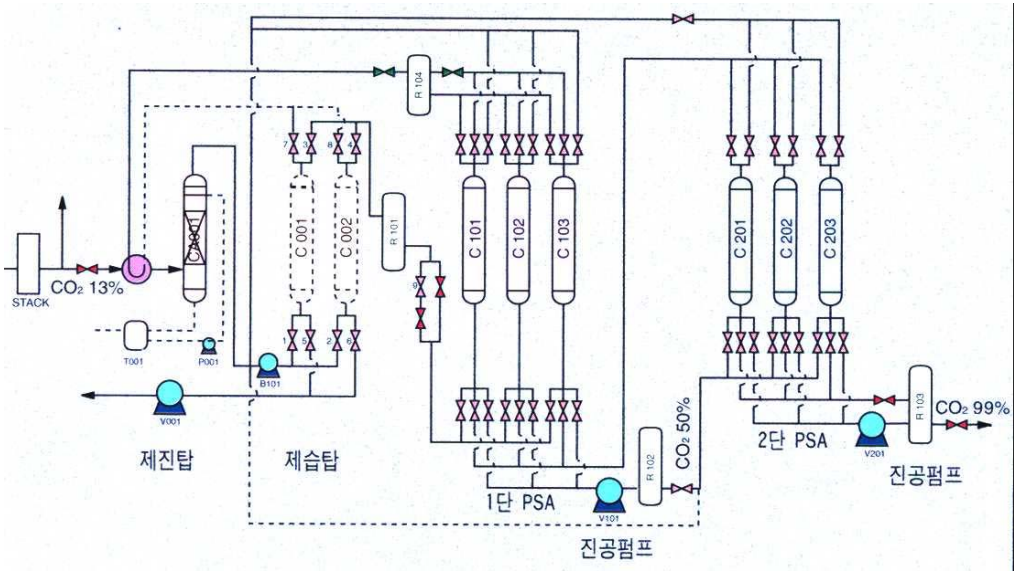




CO_2 회수

흡착분리

- 연소배가스 (CO_2, N_2, O_2 등) 중에서 CO_2 선택 흡착제 사용
- 흡착제: 제올라이트, 활성탄
- 압력변동흡착법: **Pressure Swing Adsorption (PSA)**
  - 화력발전소, 보일러 배가스 CO_2 농도 **15%** 이하: **2단 PSA**
  - 제철소 배가스 **25%** 이상: **1단 PSA**



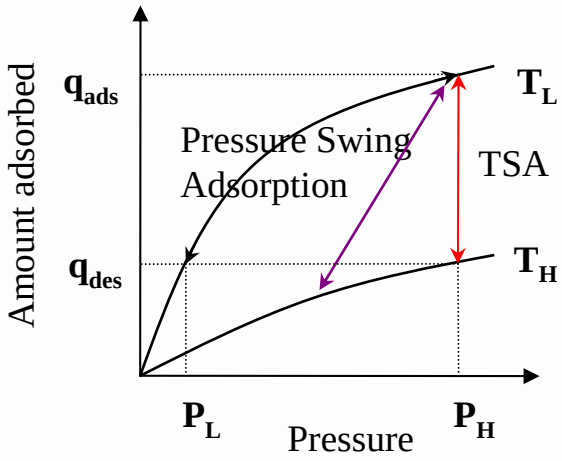
CO_2 회수

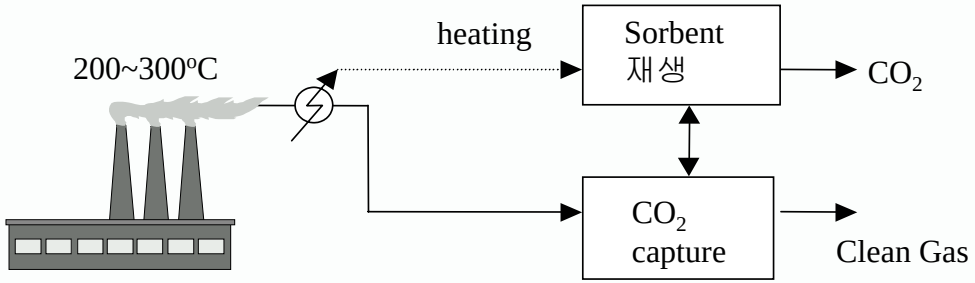
흡착분리

- 국외 현황
  - 일본: 동경전력, 동북전력, 북륙전력 등
  - **1000Nm^3/h** 처리 **pilot plant, 99%CO_2, 90%**회수율, **1.01 kWh/Nm^3**
    (1단 TSA + 2단 PSA) 연구, 목표 **0.3 kWh/Nm^3** 이하
  - 신일철, **NKK: BFG/LDG, 99% CO_2, 2700~3400Nm^3/h** 생산, 상업화
- 국내 현황
  - 중유 화력발전소 배가스 처리 **2단 PSA Pilot Plant** 현장실증 실험 완료
    110 Nm^3/h, 99% CO_2, 회수율 **90%, 1.26 kWh/Nm^3**
    (1단 PTSA + 2단 PSA) 공정 성능 개선연구 **- 0.6 kWh/Nm^3** 한국에너지기술연구원
  - 제철소 배가스 처리 **1단 PSA** 공정 개발:
    배가스 처리량 **7.5 Nm^3/h, 99% CO_2,** 회수율 **90% (KIER+RIST)**
    CO_2 40 Nm^3/h 생산 파이롯트 연구 **(RIST)**

CO_2 회수

흡착분리 연구





$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow 2KHCO_3$$
$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow 2NaHCO_3$$
$$Li_2ZrO_3 + CO_2 \Leftrightarrow Li_2CO_3 + ZrO_2$$

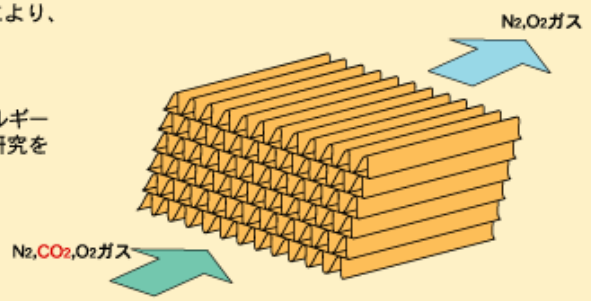
ベンチプラント（ハニカム吸着剤）

研究開始：平成9年10月

- ●処理ガス量：10 Nm3／h
- ●機器構成：2塔1段式
- ●吸着温度：40~50℃
- ●吸着圧力：1.1~1.2 atm
- ●脱着温度：50~100 ℃
- ●脱着圧力：0.1~0.3 atm

ハニカム吸着剤の構造模式図

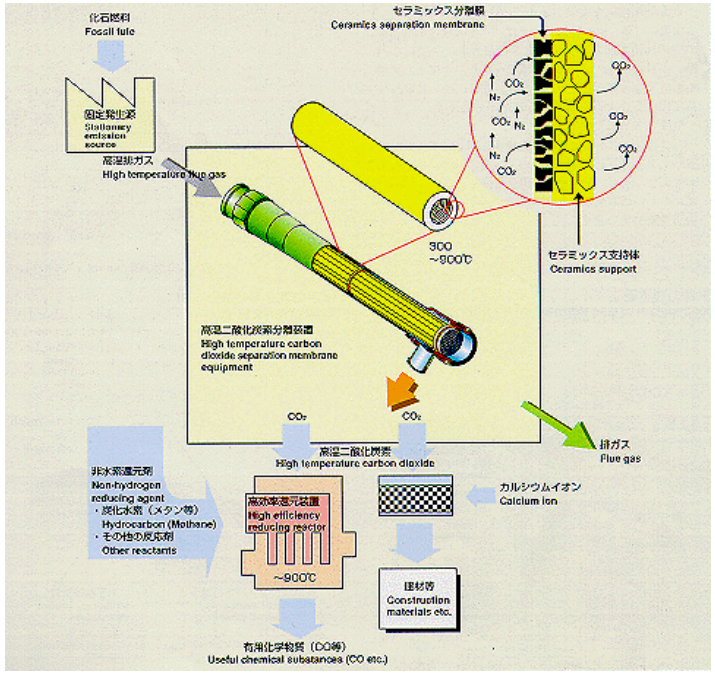
■ハニカム吸着剤とは
蜂の巣（Honeycomb）状に成型することにより、
次のような特徴を有する吸着剤を指す。
・圧力損失が極めて小さい。
・脱着速度を大きく取れる。
●ハニカム吸着剤により、さらに回収エネルギー低減の可能性があり、それに向けての研究を進めています。



CO_2 회수

막분리

- 연소배가스 중에서 CO_2 만을 선택적으로 투과시키는 막 사용
- 막소재개발, 모듈개발, 분리시스템개발
- CO_2 투과도와 CO_2/N_2 분리계수가 크고, 수분/산성가스 영향 없고, 내열성과 기계적 강도가 좋고, 제조가격 저렴한 막 연구 중
- 막소재: 고분자막, 무기막 (Pd, 세라믹, 제올라이트 등), 복합막, 촉진수송막



무기막을 이용한
고온 CO_2 분리
일본 (NEDO)

막분리

- 국외 현황
  - 교세라, 몬산토, 엑손, 우베, 공업기술원 등
  - 고분자막 (폴리이미드, 폴리설폰 등), 세라믹막, 촉진수송막, 금속막, 실리콘계 복합막 연구
  - **CO_2** 투과도 **100~260 barrers, CO_2/N_2** 선택도 **10~50** 투과도 높으면 선택도 낮고, **vice versa**
  - 상용화 경계치: 선택도 > **50**, 투과도 > **100**
- 국내현황
  - **6FDA-TrMPD** 폴리이미드 막. 투과도 **300 barrers**, 선택도 **20** 중공사막 제조, 막모듈화 연구 중 (한국화학연구원)
  - 탄소체복합막, 액막 등이 학교, 출연연에서 연구 중

CO_2 회수

막분리

- 고온 고분자막 개발
  - **Los Alamos National Laboratory**
  - **polybenzimidazole (PBI) film on a sintered metal support**
  - **glass transition temp. 450^{o}C**

- **CO_2** 선택성 세라믹 막반응기 개발
  - 수소 생산시 **pre-combustion capture**
  - 수성가스반응: **$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$**
  - 석탄가스화와 연계

CO_2 회수

심냉분리

- 원료가스를 가압 냉각하여 **CO_2**를 액화 분리
- **90%** 이상의 고농도 **CO_2** 함유가스에 적용
- 심냉분리만으로 연소배가스에서 **CO_2** 회수 어려움
- **PSA**나 흡수법 등과 연계

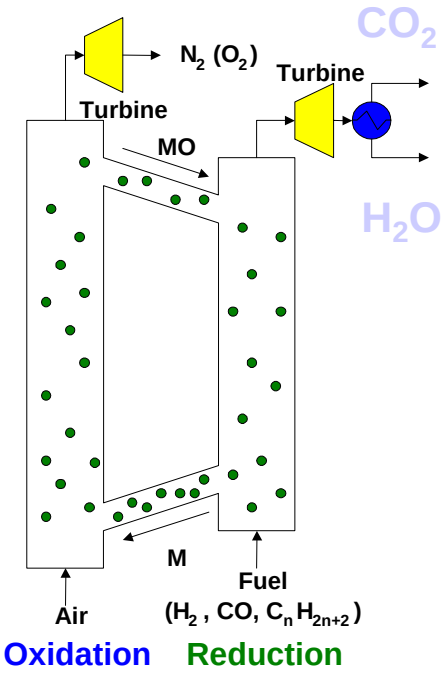
혼성분리

- 막/흡수, 막/**PSA, PSA**/심냉분리 등
- 소수성 막과 흡수법을 결합한 막/흡수 접촉기 연구 활발
- 국외: 노르웨이 **KOG, 85% CO_2 90Nm^3/h** 생산 실험설비 가동 **(1998)**
- 국내: 막/흡수 접촉기 **(KRICT-**충남대**)**
  막/**PSA (KIER-KRICT-**서울대, 현대중공업**)**

CO_2 회수

금속산화환원연소 (chemical-looping combustion)

- 기술개요



- Oxidation Reaction : exothermic, 800-1300°C

$$M + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MO$$

- Reduction Reaction : endothermic, 400-800°C

$$CH_4 + 4MO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4M$$

M : metal, MO : metal oxide

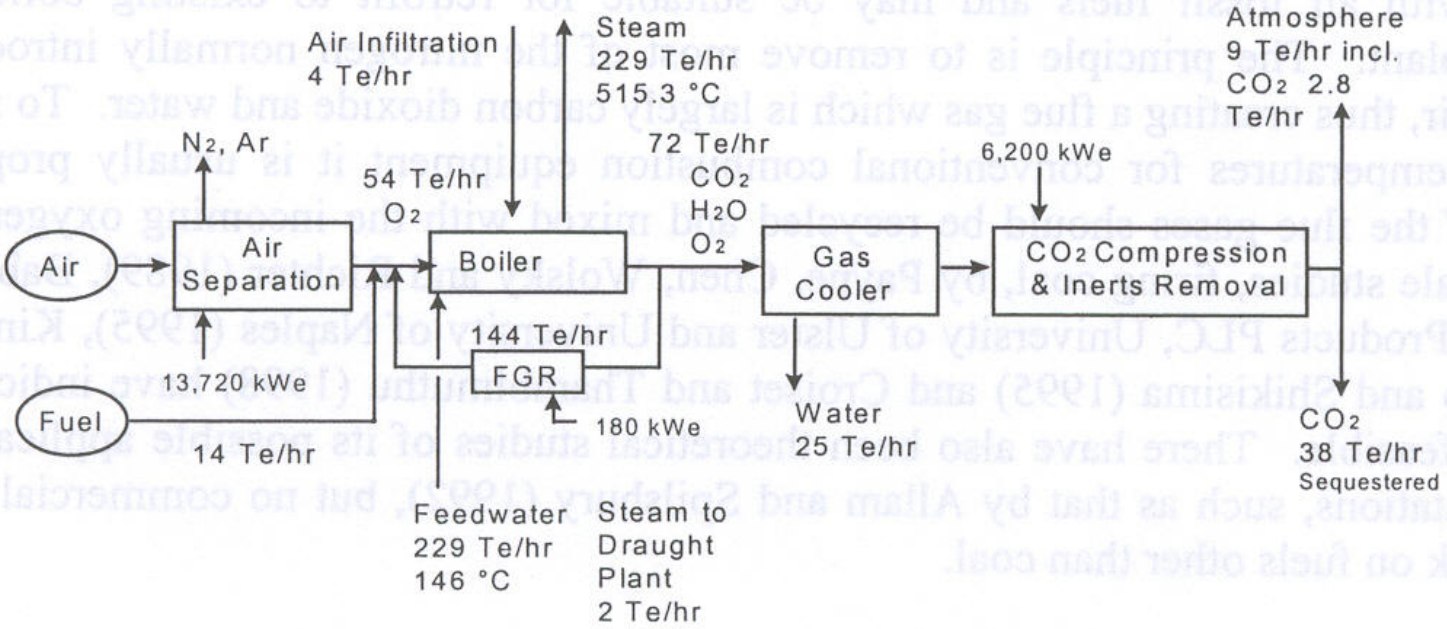
Advantages :

환원반응기에서 배출되는 기체는 CO_2와 H_2O
(응축에 의해 쉽게 고농도의 CO_2 원천분리 가능)
LNG 사용 기존 연소기에 비해 열효율 60%이상 향상
산화반응기에서 화염이 없으므로 thermal NOx 발생없음

- 국외연구현황: 일본 (NIRE) : 반응기초연구, 유동층공정 모델링, 열이용 공정해석, 경제성검토
  스웨덴 : 반응기초연구, 열이용공정해석
- 국내연구현황: 한국에너지기술연구원, 2000년부터 연구 중

CO_2 회수

O_2/CO_2 순환 연소



- 카나다, 미국 연구
- **KAIST-대학-KIER (ERC로 연구시작 2000)**

CO_2 회수

CO_2 Hydrate

- **$CO_2 + nH_2O \Leftrightarrow CO_2 \cdot nH_2O$, (273~283K, 1.22 MPa 이상)**
- **미국: Los Alamos National Lab., Nextant, SIMTECHE**
- **KAIST 연구 중**

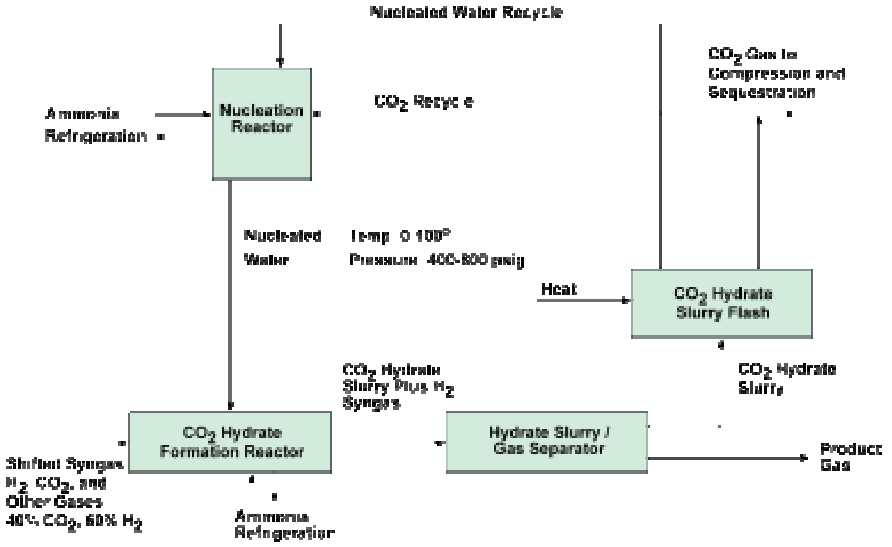



Figure 4.
Conceptual Process Block Flow Diagram of a CO_2 Hydrate Process