



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0159516
(43) 공개일자 2022년12월05일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C21B 13/00</i> (2006.01) <i>B01D 53/04</i> (2006.01)
 <i>B01D 53/047</i> (2006.01) <i>B01D 53/14</i> (2006.01)
 <i>B01D 53/22</i> (2006.01) <i>B01D 69/08</i> (2006.01)
 <i>B01D 71/26</i> (2006.01) <i>B01D 71/34</i> (2006.01)
 <i>B01D 71/36</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C21B 13/0073</i> (2013.01)
 <i>B01D 53/04</i> (2021.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0066737
 (22) 출원일자 2021년05월25일
 심사청구일자 2021년05월25일</p> | <p>(71) 출원인
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)</p> <p>(72) 발명자
 박유인
 대전광역시 유성구 가정로 141(장동)
 김성중
 대전광역시 유성구 가정로 141(장동)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 플러스</p> |
|--|--|

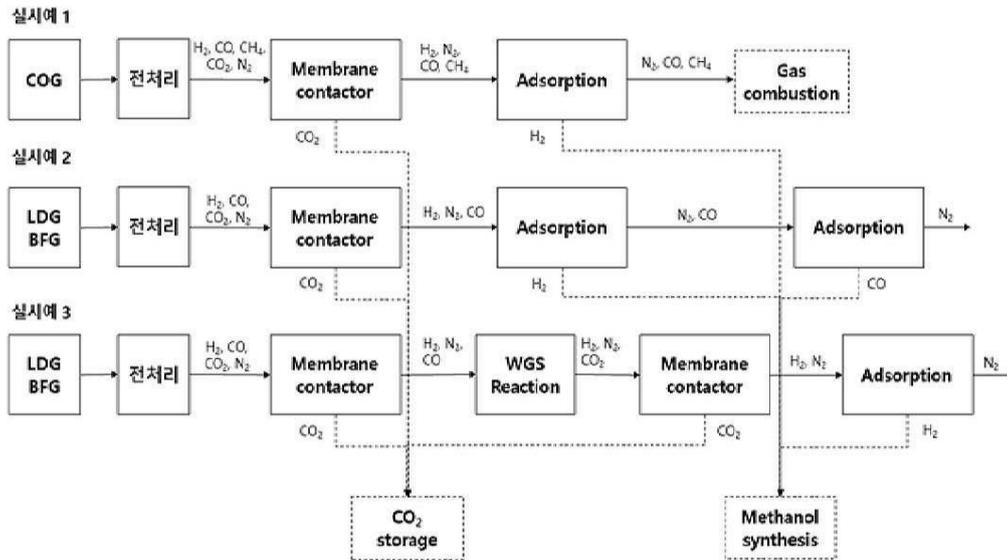
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 제철 부생가스로부터 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 방법

(57) 요약

본 발명의 일 구현예는 a) 제철 부생가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b) 상기 이산화탄소가 분리된 제철 부생가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하는, 제철 부생가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법을 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

- B01D 53/0462* (2013.01)
- B01D 53/047* (2013.01)
- B01D 53/1493* (2013.01)
- B01D 53/228* (2013.01)
- B01D 53/229* (2013.01)
- B01D 69/08* (2013.01)
- B01D 71/26* (2022.08)
- B01D 71/34* (2013.01)
- B01D 71/36* (2013.01)

(72) 발명자

박용기

대전광역시 유성구 가정로 141(장동)

박아름이

대전광역시 유성구 가정로 141(장동)

박선영

대전광역시 유성구 가정로 141(장동)

김기웅

대전광역시 유성구 가정로 141(장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134761
과제번호	KK2012-00
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국화학연구원
연구사업명	한국화학연구원연구운영비지원(R&D)
연구과제명	고유가 및 기후변화 대응 에너지 저감형 기초화학원료 생산기술 상용화
기여율	1/1
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 제철 부생가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및
- b) 상기 이산화탄소가 분리된 제철 부생가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하는, 제철 부생가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 a)공정의 제철 부생가스는 COG, LDG 및 BFG로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 제철 부생가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 막 접촉기는 하우징; 상기 하우징 내에 장착된 증공사 분리막; 및 상기 증공사 분리막을 구성하는 증공사 분리막 외측과 상기 하우징 내측에 의해 정의되는 흡수제 충전 공간;을 포함하고,

상기 증공사 분리막은 PTFE(Polytetrafluoroethylene), PP(Polypropylene) 및 PVDF(Polyvinylidene Fluoride)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는,

제철 부생가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법.

청구항 4

제3항에서,

상기 흡수제는 물, 메탄올, 에탄올, DEPG(Dimethyl ethers of polyethylene glycol), NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone), PC(Propylene carbonate), 술폴란(sulfolane), MDEA(Methyl diethanolamine), DEA(diethanolamine), MEA(Methyl ethanolamine) 및 TEA(Triethanolamine)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는,

제철 부생가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법.

청구항 5

제1항에서,

상기 흡착제 공정은 VSA, PSA, VPSA 및 TSA로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 공정인,

제철 부생가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법.

청구항 6

제1항에서,

상기 b)공정의 흡착제는 MOF, zeolite, activated carbon으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는,

제철 부생가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법.

청구항 7

- a1) COG에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및

b1) 상기 이산화탄소가 분리된 COG에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하는, COG로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법.

청구항 8

a2) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정;

b2) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정; 및

c2) 상기 수소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 일산화탄소를 분리하는 공정을 포함하는, LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스로부터 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 9

a3) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및

b3) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하고,

상기 a3)공정의 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스는 수성가스 전환(WGS; Water-Gas Shift) 공정이 수행된 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스이고,

상기 수성가스 전환이 수행된 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스는, 총 부피에 대하여 15 부피% 내지 50 부피%의 수소 및 20 부피% 내지 50 부피%의 이산화탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는,

LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제철 부생가스로부터 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제철소 생산 공정에서 발생하는 가연성 부생가스는 대부분 발전 시스템 열원으로 사용하고 있으며, 일부 부생가스는 대기 중으로 방출되고 있다. 이는 저부가가치 공정이며, 대기 중 부생가스 방출은 지구 온난화에 심각한 영향을 줄 수 있다. 따라서 효율적으로 제철 부생가스를 분리 및 회수하고, 고부가가치 탄소화합물을 제조하는 공정 활용이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명에서는 COG (Coke Oven Gas), LDG (Linz-Donawitz Gas), BFG (Blast Furnace Gas) 제철부생가스에 존재하는 수소, 이산화탄소, 메탄, 질소, 일산화탄소를 막접촉기, 흡착 기술을 활용하여 수소, 일산화탄소만 선택적으로 분리 및 회수할 수 있고, 이를 이용하여 메탄을 합성에 활용하는 일련의 공정을 제공한다.

[0004] 또한, 지구 온난화 가스 이산화탄소를 선택적으로 포집하여 저장하는 분리 기술을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 구현예는 a) 제철 부생가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b) 상기 이산화탄소가 분리된 제철 부생가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하는, 제철 부생가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법을 제공한다.

[0006] 상기 a)공정의 제철 부생가스는 COG, LDG 및 BFG로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0007] 상기 막 접촉기는 하우징; 상기 하우징 내에 장착된 증공사 분리막; 및 상기 증공사 분리막을 구성하는 증공사 분리막 외측과 상기 하우징 내측에 의해 정의되는 흡수제 충전 공간;을 포함하고, 상기 증공사 분리막은 PTFE(Polytetrafluoroethylene), PP(Polypropylene) 및 PVDF(Polyvinylidene Fluoride)로 이루어진 군에서 선

택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0008] 상기 흡수제는 물, 메탄올, 에탄올, DEPG(Dimethyl ethers of polyethylene glycol), NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone), PC(Propylene carbonate), 술폴란(sulfolane), MDEA(Methyl diethanolamine), DEA(diethanolamine), MEA(Methyl ethanolamine) 및 TEA(Triethanolamine)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0009] 상기 b) 흡착공정은 VSA, PSA, VPSA 및 TSA로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 b) 흡착공정의 흡착제는 MOF, zeolite, activated carbon으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 일 구현에는 a1) COG에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b1) 상기 이산화탄소가 분리된 COG에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하는, COG로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 일 구현에는 a2) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; b2) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정; 및 c2) 상기 수소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 일산화탄소를 분리하는 공정을 포함하는, LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스로부터 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 일 구현에는 a3) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b3) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하고, 상기 a3)공정의 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스는 수성가스 전환(WGS; Water-Gas Shift) 공정이 수행된 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스이고, 상기 수성가스 전환이 수행된 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스는, 총 부피에 대하여 15 부피% 내지 50 부피%의 수소 및 20 부피% 내지 50 부피%의 이산화탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는, LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 의하면 제철부생가스에 존재하는 수소, 이산화탄소, 메탄, 질소, 일산화탄소를 막접촉기 및 흡착 기술을 활용하여 수소, 일산화탄소만 선택적으로 분리 및 회수할 수 있고, 이를 이용하여 메탄올 합성에 활용할 수 있다.
- [0015] 또한, 지구 온난화 가스 이산화탄소를 선택적으로 포집하여 저장하는 분리 기술을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 실시예1 내지 3에 따른 제철부생가스로부터 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 공정의 모식도이다.
- 도 2는 비교예1 및 2에 따른 제철부생가스로부터 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 공정의 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 막접촉기 및 이산화탄소를 분리하는 공정의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0018] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를

제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

- [0020] 본 발명의 일 구현예는 제철 부생가스로부터 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법을 제공한다.
- [0021] 상기 방법은 a) 제철 부생가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b) 상기 이산화탄소가 분리된 제철 부생가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함한다.
- [0022] 상기 a)공정은 제철 부생가스에서 이산화탄소를 분리하기 위한 것으로, 막 접촉기(membrane contactor)를 이용하여 선택적으로 이산화탄소를 분리할 수 있다.
- [0023] 막접촉기 분리 공정은 소수성 소재로 제조된 다공성 증공사막을 이용하여 제철 부생가스와 흡수제를 접촉시킨 후 용해도가 높은 이산화탄소를 선택적으로 흡수체에 흡수시켜 분리하는 기술이다. 이에, 이산화탄소 분리 공정이 단순하여 소형화할 수 있고, 설치비와 운전비용이 낮다는 장점이 있다.
- [0024] 상기 막접촉기는 하우징; 상기 하우징 내에 장착된 증공사 분리막; 및 상기 증공사 분리막을 구성하는 증공사 분리막 외측과 상기 하우징 내측에 의해 정의되는 흡수제 충전 공간;을 포함한다.
- [0025] 상기 증공사 분리막은 PTFE(Polytetrafluoroethylene), PP(Polypropylene) 및 PVDF(Polyvinylidene Fluoride)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 흡수제는 물, 메탄올, 에탄올, DEPG(Dimethyl ethers of polyethylene glycol), NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone), PC(Propylene carbonate), 술폴란(sulfolane), MDEA(Methyl diethanolamine), DEA(diethanolamine), MEA(Methyl ethanolamine) 및 TEA(Triethanolamine)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 막접촉기를 통한 이산화탄소 분리 공정은 상기 흡수 모듈(막접촉기)의 흡수제 충전 공간으로 흡수제를 공급하는 단계(단계1); 수소 및 이산화탄소를 포함하는 제철 부생가스를 증공사(hollow fiber) 분리막의 증공사 내부로 주입하는 단계(단계2); 제철 부생가스 중 이산화탄소가 선택적으로 흡수체에 용해될 수 있도록 상기 흡수 모듈 내의 압력을 조절하는 단계(단계3); 및 흡수제 충전 공간의 이산화탄소가 용해된 흡수제와 증공사 내부의 수소를 포함하는 가스를 각각 흡수 모듈 외부로 분리 배출하는 단계(단계4);를 포함할 수 있다.
- [0028] 이때, 도 3에 본 발명에 따른 막접촉기 및 이산화탄소를 분리하는 공정의 일 예를 모식도를 통해 개략적으로 나타내었으며, 이하, 도 3을 참조하여 본 발명에 따른 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집 및 분리 방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0029] 상기 단계 1에서는 흡수제를 흡수 모듈(100)의 흡수제 충전 공간(102)으로 공급하여, 제철 부생가스와 흡수제와 기체-액체 접촉을 할 수 있도록 한다. 상기 흡수제가 공급되는 유량은 공급되는 제철 부생가스의 유량에 대응하여, 흡수제 공급부 내 펌프(미도시)를 통해 유량을 변화시키는 것이 바람직하다. 상기 흡수제는 흡수 모듈(100)의 하단에서 공급되어 상기 흡수제 충전 공간(102)을 흐른 후 상기 흡수 모듈의 상단으로 배출되는 것이 바람직하나, 상기 흡수 모듈을 수평하게 설계하거나, 흡수 모듈을 통과하는 흡수제가 반대 방향으로 공급 및 배출할 수도 있어, 이에 제한하는 것은 아니다. 이때, 상기 흡수제는 흡수 모듈의 증공사 분리막(101)의 내부로 통과하지 못하며, 단지 증공사 분리막 내부의 기체와 접촉할 수 있다.
- [0030] 상기 단계 2에서는 증공사 분리막(101)의 증공사 내부로 수소와 이산화탄소를 포함하는 제철 부생가스를 공급하여, 상기 단계 1에서 공급한 흡수제와 기체-액체 접촉을 할 수 있도록 한다. 상기 공급되는 제철 부생가스는 가스 공급부(미도시)를 통해 증공사 분리막(101) 내부로 공급되며, 이렇게 공급된 제철 부생가스는 증공사 분리막의 기공으로 확산되며, 흡수제 충전 공간(102)으로 유입되는 흡수제와 접촉하고, 대부분 제철 부생가스의 이산화탄소만 선택적으로 용해된다. 용해되지 않은 나머지 가스는 흡수 모듈(100) 외부로 배출된다.
- [0031] 상기 단계 2에서 제철 부생가스와 흡수제의 유량비(제철 부생가스 유량/흡수제 유량)는 0.01 내지 1일 수 있고, 0.05 내지 1일 수 있으며, 0.1 내지 1인 것이 바람직하나, 제철 부생가스와 흡수제가 효율적으로 접촉할 수 있는 유량비라면 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0032] 상기 단계 3에서는 상기 흡수 모듈(100) 내의 압력을 조절하여, 이산화탄소가 효과적으로 흡수제로 용해될 수 있도록 한다. 이때, 흡수 모듈 내 제철 부생가스의 압력은 0.1 atm 내지 15 atm일 수 있고, 바람직하게는 0.5 atm 내지 10 atm 일 수 있으나, 이산화탄소가 효과적으로 흡수체에 용해될 수 있는 압력이라면 이에 제한하는

것은 아니다. 또한, 흡수 모듈(100) 내 흡수제의 압력은 0.1 atm 내지 15 atm일 수 있고, 바람직하게는 0.5 atm 내지 10 atm일 수 있으나, 이산화탄소가 효과적으로 흡수제에 용해될 수 있는 압력이라면 이에 제한하는 것은 아니다. 이와 같이 흡수 모듈(100) 내 압력을 증가시키더라도 이산화탄소를 제외한 부생가스 내 다른 기체들은 흡수제에 용해되지 않으므로, 이산화탄소가 제철 부생가스로부터 효과적으로 분리될 수 있다. 다만, 흡수 모듈(100) 내 압력이 15 atm 을 초과하면, 증공사 분리막(101)이 붕괴될 우려가 있고, 0.1 atm 미만이면 이산화탄소가 효과적으로 용해되지 않을 수 있다.

- [0033] 상기 단계 4에서는 흡수제에 용해되지 않고, 수소가 포함된 가스와 흡수제를 분리 배출하여 용이하게 수소, 일산화탄소 및 메탄을 회수할 수 있도록 한다.
- [0034] 상기 단계 4에서 분리된 흡수제는 흡수제 탈기 탱크(미도시)로 이송되어 저장될 수 있고, 이때 흡수제 탈기 탱크 내의 압력 및 온도는 상압 또는 진공 및 상온일 수 있으나, 흡수제 내 이산화탄소가 탈기될 수 있는 압력 및 온도라면 이에 제한하는 것은 아니다. 이때, 일부 흡수제에 용해된 이산화탄소를 탈기시킬 수 있으며 재생된(탈기된) 흡수제를 흡수 모듈(100)의 증공사 분리막(101) 내부로 재공급할 수 있다.
- [0036] 상기 b)공정은 이산화탄소가 분리된 제철 부생가스에서 수소를 분리하기 위한 것으로, 흡착제를 이용하여 선택적으로 수소를 분리할 수 있다. 구체적으로, 막접촉기 공정 후 남아있는 수소, 질소, 일산화탄소, 메탄 혼합 기체에서 흡착 공정을 통해 수소를 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0037] 상기 b) 흡착공정은 VSA(Vacuum Swing Adsorption), PSA(Pressure Swing Adsorption), VPSA(Vacuum Pressure Swing Adsorption), TSA(Thermal Swing Adsorption) 등을 포함할 수 있다.
- [0038] 이때, 상기 b) 흡착공정의 흡착제는 MOF(metal organic framework), 제올라이트, 활성탄, 메조포러스 카본, 알루미나, 실리카 및 실리카 겔로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있고, 상기 b) 흡착공정은 상기 흡착제를 포함하는 흡착탑에서 수행될 수 있다.
- [0039] 상기 흡착탑을 통한 수소 분리 공정은 이산화탄소가 분리된 제철 부생가스를 상기 흡착제를 포함하는 흡착탑에 공급하는 단계(단계1); 수소를 제외한 기체가 선택적으로 흡착제에 흡착될 수 있도록 상기 흡착탑의 온도 및 압력을 조절하는 단계(단계2); 및 상기 수소를 제외한 기체가 흡착된 흡착제와 흡착탑 내부의 수소를 포함하는 가스를 각각 흡착탑 외부로 분리 배출하는 단계(단계3)를 포함할 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 a)공정의 막접촉기에서 이산화탄소를 먼저 분리한 이후에 b)공정에서 수소를 분리한다는 점에서, b) 흡착 공정의 흡착탑에 도입되는 원료가스의 조성이 종래 기술 대비 상이하고, 고 흡착성 이산화탄소를 먼저 제거함으로써 타 기체(메탄, 질소 등)에 대한 높은 흡착성을 가지는 흡착제 활용이 가능하여 수소 분리 효율을 향상시킬 수 있다. 또한 흡착 공정에서 수소를 분리하는데 에너지 및 비용 절감이 기대된다. 반면 수소 흡착 공정을 먼저 진행하면 흡착성이 우수한 이산화탄소가 먼저 분리되기 때문에 흡착제 및 흡착 공정에 대한 비용 증가 및 흡착 효율성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0041] 상기 b) 흡착 공정의 단계1에서는 이산화탄소가 분리된 제철 부생가스와 흡착탑의 흡착제가 기체-고체 접촉을 할 수 있도록 하며, 이 때 흡착탑은 통상의 기술자에 의해 공지된 것을 적용할 수 있다. 종래기술인 기체분리막을 통한 수소 분리 공정은 흡착공정에 비해 원료가스의 처리량이 상대적으로 적으며, 분리막의 막 면적 증가와 함께 시스템 규모가 커지는 문제가 있다. 또한, 요구되는 조건에서 높은 분리 성능을 가지는 고사양의 분리막 개발이 요구되어 설치 및 운영 비용 증가의 문제가 있다.
- [0042] 상기 단계2에서는 제철 부생가스 중 수소를 제외한 기체가 선택적으로 흡착제에 흡착될 수 있도록 상기 흡착탑 내의 온도 및 압력을 조절하는 단계이다.
- [0043] 이때, 흡착탑 내 제철 부생가스의 압력은 0.1 atm 내지 50.0 atm일 수 있고, 바람직하게는 0.1 atm 내지 10 atm 일 수 있으나, 수소를 제외한 기체가 효과적으로 흡착제에 흡착될 수 있는 압력이라면 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 50 atm을 초과하면 기체 흡착 선택성이 증가할 수 있고, 0.1 atm 미만이면 수소를 제외한 기체가 효과적으로 용해되지 않을 수 있다.
- [0044] 또한, 흡착탑 내 흡착제의 온도는 0 °C 내지 100 °C일 수 있고, 바람직하게는 20 °C 내지 60 °C일 수 있으나, 수소를 제외한 기체가 효과적으로 흡착제에 흡착될 수 있는 온도라면 이에 제한하는 것은 아니다. 다만, 100 °C 를 초과하면 수소가 효과적으로 용해되지 않을 수 있고, 0 °C 미만이면 수소를 제외한 기체가 효과적으로 용해

되지 않을 수 있다.

- [0045] 이와 같이 흡착탑 내 압력을 증가시키고 온도를 감소시키더라도 수소는 흡착제에 흡착되지 않으므로, 수소를 제철 부생가스로부터 효과적으로 분리할 수 있다. 한편 흡착 분리 공정을 통해 얻어진 수소는 메탄올 합성 공정에서 사용할 수 있으나 본 발명에 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 단계3는 수소를 제외한 기체가 흡착된 흡착제와 흡착탑 내부의 수소를 포함하는 가스를 각각 흡착탑 외부로 분리 배출하는 단계이다.
- [0047] 상기 단계3에서 분리된 흡착제는 흡착제 재생탑으로 이송되어 저장될 수 있다. 이때, 흡착제에 흡착된 기체를 탈착시킬 수 있으며 재생된 흡착제를 흡착탑 내부로 공급하여 재사용할 수 있다.
- [0049] 다음으로 c) 상기 흡착제에 흡착된 수소를 제외한 기체를 탈착한 후, 일산화탄소를 분리하기 위한 공정을 더 수행할 수 있으며, 상기 공정은 흡착제를 이용하여 선택적으로 일산화탄소를 분리하는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 흡착공정은 VSA(Vacuum Swing Adsorption), PSA(Pressure Swing Adsorption), VPSA(Vacuum Pressure Swing Adsorption), TSA(Thermal Swing Adsorption) 등을 포함할 수 있고, 이때, 상기 흡착공정은 MOF(metal organic framework), 제올라이트, 활성탄, 메조포러스 카본, 알루미늄, 실리카 및 실리카 겔로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 흡착제를 포함하는 흡착탑을 포함할 수 있다. 이때 일산화탄소 분리에 사용되는 흡착제 및 흡착탑은 통상의 기술자에 의해 공지 발명된 것을 사용할 수 있다.
- [0051] 한편, 분리된 일산화탄소는 메탄올 합성 공정에 사용될 수 있으나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 본 발명의 다른 일 구현예는 COG에서 이산화탄소 및 수소를 분리하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 a1) COG에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b1) 상기 이산화탄소가 분리된 COG에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0054] 상기 a1)공정 및 b1)공정은 상술된 이산화탄소를 분리하는 공정 및 수소를 분리하는 공정과 동일하다.
- [0055] 이때, 상기 이산화탄소가 분리된 코크스로 가스(COG; Coke Oven Gas)는 총 100 부피%에 대하여 일산화탄소 1~15 부피%, 질소 1~15 부피%, 메탄 10~45 부피% 및 수소 45~85 부피%를 포함하는 것일 수 있고, 총계는 총 100 부피%에 대하여 일산화탄소 1~10 부피%, 질소 1~10 부피%, 메탄 20~35 부피% 및 수소 50~80 부피%를 포함할 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 수소가 분리된 COG는 총 100 부피%에 대하여 일산화탄소 10~40 부피%, 질소 5~30 부피% 및 메탄 40~85 부피%를 포함하는 것일 수 있고, 총계는 총 100 부피%에 대하여 일산화탄소 15~35 부피%, 질소 10~25 부피% 및 메탄 45~70 부피%를 포함할 수 있다.
- [0057] 이때, 제철 부생가스의 각 가스 조성에 따라 활용 분리 기술이 상이하하며, 후 분리 공정 및 분리된 기체 활용을 다르게 적용할 수 있는 장점이 있다.
- [0058] 한편, 상기 COG는 b) 공정에서 수소를 분리하고 남아있는 질소, 일산화탄소 및 메탄을 포함하는 기체에서 일산화탄소 등을 따로 분리하지 않고 연소시켜 발전하는데 사용할 수 있다. 구체적으로 COG는 일산화탄소의 함량이 낮고 메탄의 함량이 높기 때문에 가장 높은 발열량을 가지고 있어 일산화탄소 분리 공정 없이 바로 연소시켜 발전에 사용할 수 있는 장점이 있다.
- [0060] 본 발명의 다른 일 구현예는 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 a2) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b2) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정; 및 c2) 상기 수소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 일산화탄소를 분리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0061] 상기 a2)공정, b2)공정 및 c2)공정은 상술된 a)이산화탄소를 분리하는 공정, b)수소를 분리하는 공정 및 c)일산화탄소를 분리하는 공정과 동일하다.
- [0062] 이때, 상기 이산화탄소가 분리된 전로가스(LDG; Linz-Donawitz Converter Gas), 상기 이산화탄소가 분리된 고로

가스(BFG; Blast Furnace Gas) 또는 상기 이산화탄소가 분리된 이들의 혼합가스는 총 100 부피%에 대하여 일산화탄소 20~80 부피%, 질소 10~70 부피%, 및 수소 0.1~10 부피%를 포함하는 것일 수 있고, 총계는 총 100 부피%에 대하여 일산화탄소 20~75 부피%, 질소 20~65 부피% 및 수소 0.5~8 부피%를 포함할 수 있다.

[0063] 또한, 상기 수소가 분리된 전로가스(LDG; Linz-Donawitz Converter Gas), 상기 수소가 분리된 코로가스(BFG; Blast Furnace Gas) 또는 상기 수소가 분리된 이들의 혼합가스는 총 100 부피%에 대하여 일산화탄소 20~50 부피% 및 질소 50~80 부피%를 포함하는 것일 수 있고, 총계는 총 100 부피%에 대하여 일산화탄소 25~45 부피% 및 질소 55~75 부피%를 포함할 수 있다.

[0064] 이때, 제철 부생가스의 각 가스 조성에 따라 활용 분리 기술이 상이하하며, 후 분리 공정 및 분리된 기체 활용을 다르게 적용할 수 있는 장점이 있다.

[0066] 본 발명의 다른 일 구현예는 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 a3) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b3) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하고, 상기 b3)공정의 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스는 수성가스 전환(WGS; Water-Gas Shift) 공정이 수행된 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스이고, 상기 수성가스 전환이 수행된 LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스는 15 부피% 내지 50 부피%인 수소 및 20 부피% 내지 50 부피%인 이산화탄소를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이때, 제철 부생가스의 각 가스 조성에 따라 활용 분리 기술이 상이하하며, 후 분리 공정 및 분리된 기체 활용을 다르게 적용할 수 있는 장점이 있다.

[0067] 상기 a3)공정 및 b3)공정은 상술된 a)이산화탄소를 분리하는 공정 및 b)수소를 분리하는 공정과 동일하다.

[0069] 본 발명의 다른 일 구현예는 제철 부생가스로부터 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 a1) COG에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b1) 상기 이산화탄소가 분리된 COG에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정; a2) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; b2) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정; c2) 상기 수소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 일산화탄소를 분리하는 공정; a3) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b3) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하고, 상기 a1)공정에서 분리된 이산화탄소, 상기 a2)공정에서 분리된 이산화탄소 및 상기 a3)공정에서 분리된 이산화탄소로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상의 이산화탄소를 포집 및 저장하는 것을 특징으로 한다. 이때, 제철 부생가스의 각 가스 조성에 따라 활용 분리 기술이 상이하하며, 후 분리 공정 및 분리된 기체 활용을 다르게 적용할 수 있는 장점이 있다.

[0071] 본 발명의 다른 일 구현예는 제철 부생가스로부터 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소를 분리하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 a1) COG에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b1) 상기 이산화탄소가 분리된 COG에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하고, a2) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b2) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정; 및 c2) 상기 수소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 일산화탄소를 분리하는 공정을 포함하고, a3) LDG, BFG 또는 이들의 혼합가스에서 막 접촉기를 통해 이산화탄소를 분리하는 공정; 및 b3) 상기 이산화탄소가 분리된 가스에서 흡착제를 통해 수소를 분리하는 공정을 포함하고, 상기 b1)공정에서 분리된 수소, 상기 b2)공정에서 분리된 수소, 상기 c2)공정에서 분리된 일산화탄소 및 상기 b3)공정에서 분리된 수소는 메탄올 제조 물질로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0072] 상기 메탄올 제조란, 상기 제철 부생가스로부터 분리된 수소 및 일산화탄소를 금속 산화물 또는 금속 촉매하에 반응시켜 메탄올을 생성하는 공정이고 반응식은 하기와 같으며, 상기 공정은 통상의 기술자에 의해 공지 발명된 것을 적용할 수 있다.

[0073] <반응식>

[0074] $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$

[0076] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0077] **실시예**

[0078] **실시예1. COG 분리 및 회수 공정**

[0079] COG 내에는 많은 양의 수소 (56.6%)와 메탄 (25.8%)이 포함되어 있어 선택적으로 수소를 분리하여 사용할 수 있으며, 남아있는 고농도 메탄 혼합물을 연소시켜 발전에 활용할 수 있다. 먼저, 부생가스 내 존재하는 먼지, 수분, 황 등을 여과기와 응축기, 탈황공정을 통해 제거할 수 있으며, 전처리 공정은 이에 제한되지는 않는다. 전처리된 가스로부터 막접촉기를 이용하여 이산화탄소를 선택적으로 분리할 수 있다. 막접촉기는 공정이 단순하여 소형화할 수 있고, 설치비와 운전비용이 낮다는 장점이 있다. (등록 특허 참조: KR 10-1759101, 제철 부생가스로부터 이산화탄소 포집, 수소 회수 방법 및 장치) 막접촉기 분리 공정은 소수성 소재로 제조된 다공성 증공사막을 이용하여 혼합 기체와 흡수제 (액체)를 접촉시킨 후 용해도가 높은 이산화탄소를 선택적으로 흡수제에 흡수시켜 분리하는 기술로써, 소수성 소재로써 PTFE(Polytetrafluoroethylene), PP(Polypropylene), PVDF(Polyvinylidene Fluoride) 등이 사용될 수 있으며, 흡수제는 물리적 흡수제 (물, 메탄올, DEPG(Dimethyl Ethers Of Polyethylene Glycol), NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone) 등), 화학적 흡수제 (MDEA(Methyl diethanolamine), DEA(diethanolamine), MEA(Methyl ethanolamine), TEA(Triethanolamine) 등)가 사용될 수 있다. 분리된 이산화탄소는 포집 및 저장함으로써 온실가스 발생량을 감축시킬 수 있다. 막접촉기 공정 후 남아있는 수소, 질소, 일산화탄소, 메탄 혼합 기체는 흡착 공정을 통해 수소를 선택적으로 분리할 수 있다. 적용 가능한 흡착공정은 VSA, PSA, VPSA, TSA 등이 있으며, 흡착제로써 MOF, zeolite, activated carbon 등이 사용될 수 있다. 분리된 고순도의 수소는 LDG, BFG 공정에서 흡착을 통해 분리된 일산화탄소와 함께 메탄올 제조 물질로 활용된다. 수소 분리 후 남아있는 혼합 기체는 약 63%의 메탄으로 구성되며, 연소시켜 발전 시스템 열원으로 사용할 수 있다.

[0081] **실시예2. LDG, BFG 분리 및 회수 공정**

[0082] LDG, BFG는 많은 양의 일산화탄소를 포함하고 있으며, 막접촉기, 흡착 공정을 통해 분리할 수 있다. 먼저, 부생가스 내 존재하는 먼지, 수분, 황 등을 여과기와 응축기, 탈황공정을 통해 제거할 수 있으며, 전처리 공정은 이에 제한되지는 않는다. 전처리된 가스로부터 이산화탄소는 막접촉기 기술을 이용하여 분리하고 포집하여 저장할 수 있다. 막접촉기 공정 후 남아있는 수소, 질소, 일산화탄소 혼합물은 흡착 공정을 이용하여 수소를 선택적으로 분리한다. 그 후 남아있는 질소, 일산화탄소 혼합물에서 흡착법을 이용하여 일산화탄소를 선택적으로 분리한다. 분리된 일산화탄소는 앞서 얻어진 수소 또는 COG 공정에서 분리된 수소와 함께 메탄올 제조 물질로 활용할 수 있다. 일산화탄소 분리를 위한 흡착법은 VSA, PSA, VPSA, TSA 등 공정을 활용할 수 있으며 흡착제로써 MOF, zeolite, activated carbon 등이 사용될 수 있다.

[0084] **실시예3. LDG, BFG 분리 및 회수 공정**

[0085] LDG, BFG는 WGS (Water Gas Shift reaction) 반응을 통해 일산화탄소로부터 수소와 이산화탄소를 생산할 수 있다. 먼저, 부생가스 내 존재하는 먼지, 수분, 황 등을 여과기와 응축기, 탈황공정을 통해 제거할 수 있으며, 전처리 공정은 이에 제한되지는 않는다. 전처리된 가스로부터 이산화탄소는 막접촉기 기술을 이용하여 분리하고 포집하여 저장할 수 있으며, 이 공정은 생략할 수 있다. 막접촉기 공정 후 남아있는 일산화탄소는 WGS 반응으로 수소와 이산화탄소를 생산할 수 있고, 막접촉기를 이용하여 이산화탄소를 분리하여 저장한다. 남아있는 수소, 질소 혼합물은 흡착 공정을 이용하여 수소를 선택적으로 분리한다. 분리된 수소는 실시예2에서 얻어진 일산화탄소와 함께 메탄올 제조 물질로 활용할 수 있다.

[0087] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나

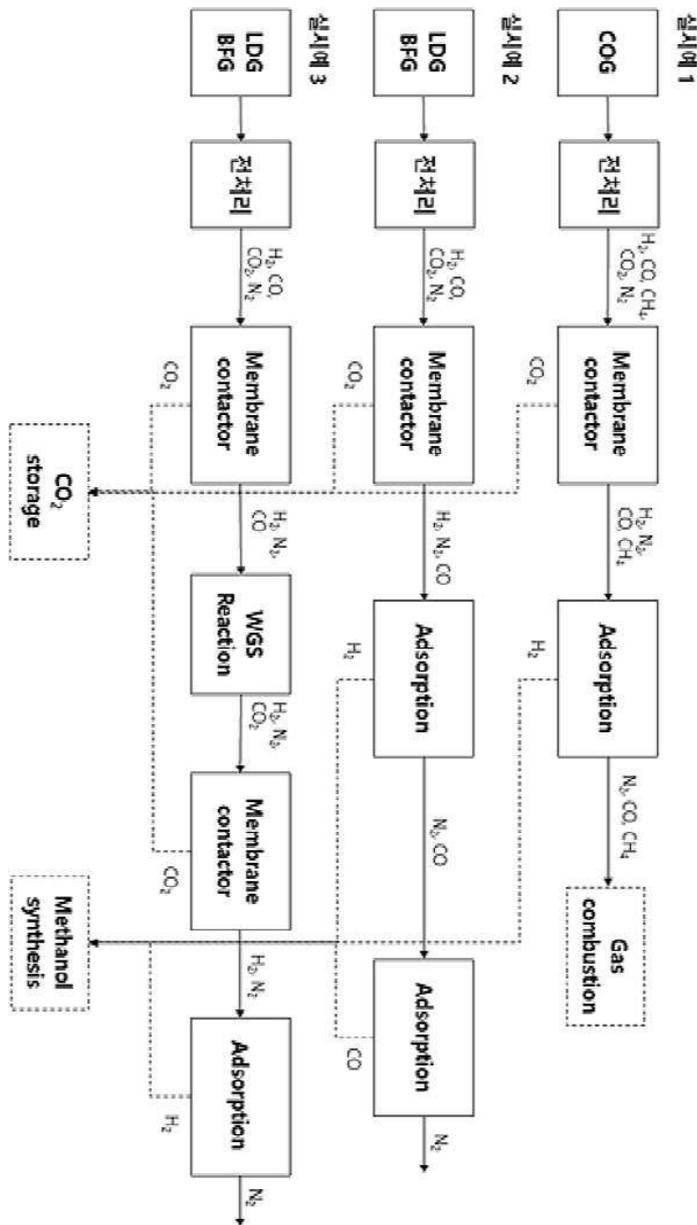
필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

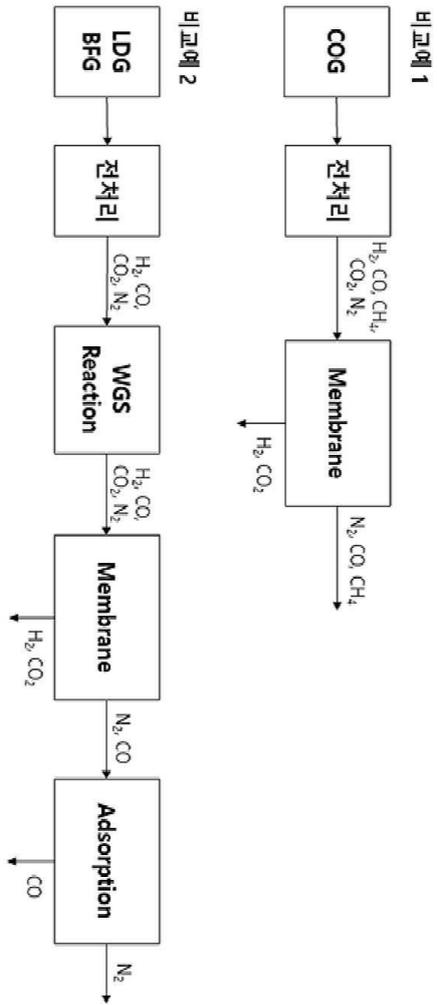
- [0088] 100: 흡수 모듈 (막접촉기)
- 101: 흡수 모듈의 중공사 분리막
- 102: 흡수 모듈의 흡수제 충전 공간

도면

도면1



도면2



도면3

