

특허정보를 활용한 CCS(CO₂ Capture and Storage) 기술동향 분석

이수진 · 이윤석* · 이정구 · 홍순직^a · 이종범^b

한국과학기술정보연구원, ^a공주대학교 신소재공학부, ^b한전 전력연구원 미래기술연구소

Technology Trend Analysis of CO₂ Capture and Storage by Patent Information

Su-Jin Lee, Yun-Seock Lee*, Jeong-Gu Lee, Soon-Jik Hong^a, and Joong-Beom Lee^b

^aKorea Institute of Science and Technology Information, 245, Daehangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-806, Korea

^bDivision of Advanced Materials Engineering, Kongju National University 275, Budae-dong, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea, Future Technology Research Laboratory,

^cKorea Electric Power Research Institute, 105 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-380 Korea

Abstract As recognized by all scientific and industrial groups, carbon dioxide(CO₂) capture and storage(CCS) could play an important role in reducing greenhouse gas emissions. Especially carbon capture technology by dry sorbent is considered as a most energy-efficient method among the existing CCS technologies. Patent analysis has been considered to be a necessary step for identifying technological trend and planning technology strategies. This paper is aimed at identifying evolving technology trend and key indicators of dry sorbent from the objective information of patents. And technology map of key patents is also presented. In this study the patents applied in Korea, Japan, China, Canada, US, EU from 1993 to 2013 are analyzed. The result of patent analysis could be used for R&D and policy making of domestic CCS industry.

Keywords: CCS, Carbon Capture and Storage, Dry solid sorbent, Patent trend

1. 서 론

최근, 전 세계는 온실가스 배출 감축의 중요성을 깊이 인식하고 있으며 기후 온난화로 인한 환경 재난을 막기 위해 다양한 노력들을 기울이고 있다[1]. 따라서, 이산화탄소 배출 제어에 대한 필요성은 과학계, 산업계 모두의 주요 관심이 되고 있다. 이산화탄소 배출 감축 및 저장 기술로는 에너지절약, 고효율 에너지 이용 기술, 신에너지 및 청정에너지와 같은 비화석연료 사용, 재생에너지 및 화석연료간의 전환 기술, CO₂ 포집 및 저장 기술(CCS; Carbon Capture and Storage), 산림 흡수원 등 생태 또는 생물학적 처리 기술 등이 있다[2].

이 중 CCS 기술은 에너지를 얻기 위해 사용되는 화석

연료를 연소 또는 처리하는 과정에서 발생하는 CO₂를 대기 중에 방출하지 않고 포집, 회수 하여 격리하는 모든 기술을 말한다. 즉, 산업 및 발전소 부문에서 배출되는 이산화탄소를 포집, 파이프라인 또는 전용 수송선을 이용하여 수송하고, 고갈된 가스전, 유전, 석탄층, 대염수층 등 지층에 저장하는 것으로, 비용 대비 효과적인 온실가스 감축 방안의 하나로 인정받고 있다. CCS 기술은 배출원으로부터 CO₂를 포집하는 포집 기술과 포집한 CO₂를 땅속 또는 해양에 저장하는 저장 기술로 크게 구분할 수 있으며 비용 측면에서 포집 기술 비용이 전체 CCS 비용의 약 70~80%를 차지한다[3].

특히, 철강산업은 세계 전체 에너지 소비의 2.8%, 제조업 에너지 소비의 12.1%의 비중을 차지하고 있으며, 우리

*Corresponding Author: Yun-Seock Lee, TEL: +82-42-869-0932, FAX: +82-42-869-0679, E-mail: lyseok@kisti.re.kr

나라는 생산액 기준 서구 선진국에 비해 제조업내 철강산업의 비중이 높아 철강산업의 에너지 소비량은 제조업 에너지 소비량의 20%이상을 차지하고 있다. 따라서, 철강산업은 석유화학과 함께 온실가스 배출이 가장 큰 산업으로 분류되고 있는데, 철강산업에서 발생하는 온실가스는 주로 일관제철 공정에서 철광석의 환원제로 쓰이는 석탄원료에서 주로 발생되고 있다[4].

본 논문에서는 이산화탄소 건식포집공정 분야의 기술을 개발함에 있어, 이산화탄소 건식포집공정 기술 분야인 흡수제 및 공정 분야의 기술을 포함하는 한국, 미국, 일본, 중국, 캐나다, 유럽의 출원(등록)된 특허정보를 체계적으로 분석함으로써, 국가별 관련기술의 출원현황, 특허수준, 분야별 기술의 다양성 등을 비교함으로써 이산화탄소 건식포집공정 분야의 최근 트렌드를 살펴보고, 최근 부상 기술 등을 도출하여 전략적인 연구개발 계획 수립에 활용할 수 있도록 객관적이고 체계적인 특허정보를 제공하는데 그 목적이 있다.

2. 이산화탄소 포집 및 건식흡수 기술

이산화탄소 포집기술은 연소 후(post-combustion), 연소 전(precombustion), 그리고 순산소연소(소 중, oxyfuel combustion)의 3가지 형태로 분류할 수 있다[1-2]. 연소 후 이산화탄소를 회수하는 방법에는 흡수법으로 습식법(wet scrubbing)과 건식법(dry scrubbing), 흡착법, 막분리법, 침냉법 등이 있다[5].

건식흡수제(dry solid sorbent)를 이용한 이산화탄소 포집기술은 미국의 우주선과 국방사업을 중심으로 1960년대 말부터 연구가 시작되었다. 특히, 미국항공우주국(NASA)에서는 미국과 일본내의 연구기관과 함께 우주선과 잠수함과 같은 밀폐된 공간에서 승무원의 생명 유지를 위한 이산화탄소 포집처리용 보조장치 개발의 일환으로 건식흡수 기술이 연구되었으며, 건식아민, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 등의 다양한 건식재생용 흡수제가 개발되었다[6].

현재까지의 상용화 기술은 대용량의 배가스의 CO₂를 회수 또는 분리하는데 비용과 에너지 소모가 커서 기술의 혁신이 필요한 실정이다. 건식흡수기술을 통하여 습식흡

수기술의 단점인 아민 액체의 폐수처리 문제, 산소 분위기에서의 아민분해, 재생공정에서의 높은 에너지 소모 등의 문제점을 극복할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 건식흡수제 이용 기술은 기존의 습식용액 대신에 고체입자를 사용하여 CO₂와 반응하여 안정된 화합물로 변하고, 다른 조건에서 CO₂를 배출하고 원래의 화합물로 재생되는 원리를 갖고 있다. 건식흡수제 이용 기술은 상업적 기술로 정립되어 있지 않은 상태이지만 친환경적이며 에너지 소모가 적고 포집비용을 절감할 수 있는 새로운 기술로 인식되고 있다[7].

3. 특허정보 분석

3.1. 개요

CCS 건식포집 관련 특허정보 분석은 33개국 특허를 주 1회 업데이트하고 있는 글로벌 기술특허 분석플랫폼인 “KISTI G-PASS” 데이터베이스를 이용하여, 1994년 1월부터 2013년 12월까지 출원 공개된 CCS 건식포집 관련 특허를 기술분류에 따른 검색 키워드를 조합하여 검색하였다. 미국, 유럽, 일본, 한국, 중국, 캐나다 특허를 중심으로 분석하였으며, 분석방법은 한국과학기술정보연구원(KISIT)에서 개발한 계량정보 분석시스템(KITAS)을 이용하였다. 본 분석에서는 흡수제와 공정으로 기술을 분류하여 분석을 수행하였으며, 표 1과 같이 흡수제의 소재에 따라 유기물, 무기물, 하이브리드로 기술을 분류하였다.

기술 분류에 따라 주요 5개국의 특허를 검색한 결과 총 2,063건이 검색되었으며, 노이즈 특허 제거, 등록특허에 대한 공개특허 중복 제거, 우선권 일치 중복 특허는 제거하였다. 또한, 흡수제와 공정을 동시에 언급한 특허는 공정관련 특허로 분류하여 기술의 중복분류를 허용하지 않았다. 그 결과 건식포집 관련 특허는 노이즈 제거 및 등록/공개특허 중복 제거 시, 1,332건(출원국별 특허동향 파악), 우선권 일치 중복 특허 제거 시 890건(기술 중심 특허동향 파악)이었으며, 890건의 특허 중 흡수제 관련 특허가 222건(유기물 65건, 무기물 128건, 하이브리드 29건), 공정 관련 특허가 668건 이었다. 일반적으로 특허 출원 후 18개월이 경과된 후 특허가 공개되므로 미공개 상태의 특허

Table 1. Technology classification

대분류	중분류	소분류	비고
건식포집	흡수제	유기물	고분자, COP(Covalent Organic Polymer)
		무기물	Alloy, 활성탄소, 분자체탄소(carbon molecular sieves, CMS), 제올라이트(실리카계열 흡착제),알칼리금속 계열, 알칼리토금속 계열 화학흡수제, 하이드로탈사이트 등을 사용한 파우더 흡수제 등
		하이브리드	다양한 금속클러스터 및 유기리간드의 조합의 나노다공성물질인 흡수제(금속유기복합체), 아민을 실리카 지지체에 고정시킨 흡수제, 아민을 실리카 지지체에 공유결합한 흡수제 등
공정	건식흡수제를 이용한 건식흡수공정 (+ 유기물/무기물/하이브리드 흡수제 포함)		

가 존재하는 2012-2013년 자료는 유효하지 않다.

3.2. 특허 정량분석

이산화탄소 건식 포집에 대한 특허는 그림 1과 그림 2에서 보는 바와 같이 1990년대 초반 일본을 중심으로 특허가 출원되기 시작했으며, 2000년 중반부터 중국의 활발한 특허출원으로 전체적인 특허출원이 증가하는 추세에 있다. 이산화탄소 건식포집공정 관련 특허 점유율은 2000년 중 후반부터 특허 출원이 증가하기 시작한 중국이 326건(29%)로 가장 높은 비중을 차지하고 있다. 지구 온난화로 인한 기후변화 대응이 국제 및 국내의 최우선 의제로 부상한 2000년 중 후반 이후로 특허출원이 급속히 증가하기 시작하였으며, 한국의 경우 2000년 후반부터 관련 특허 출원이 증가하기 시작하여 최근에는 관련 기술에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있는 것으로 나타났다.

그림 3은 연도별-세부기술별 특허동향을 나타내고 있다. 연도별-세부기술별 특허동향을 살펴보면, 흡수제의 경우 2000년 이전 무기물 기반의 물질 특허가 주종을 이루었으나 2000년 이후 유기물질에 의한 특허 출원과 2005년 이

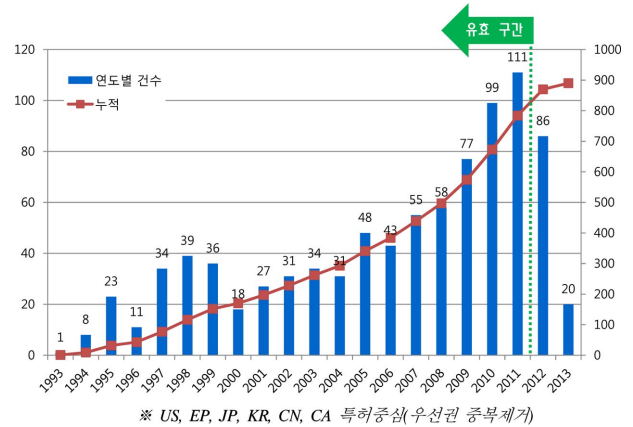


Fig. 2. Patent trend by year.

후 유기-무기 하이브리드 또는 복합 흡수제에 대한 특허가 특징적으로 나타나고 있다. 이를 통해 흡수제의 성능 향상과 포집 또는 제거비용 저감, 내구성 및 재생성 향상을 위한 소재 기술 개발 변화 추이를 볼 수 있다. 흡수제 특허 출원 후 뒤이어 공정 특허가 시간차를 두고 나타나는 양상을 보였으나 최근에는 물질과 공정 특허를 동시에

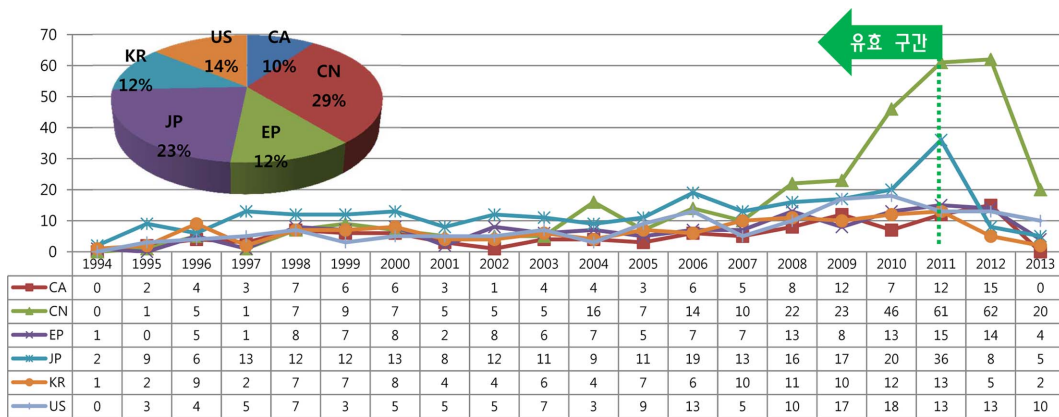


Fig. 1. Patent trend by year and nationality.

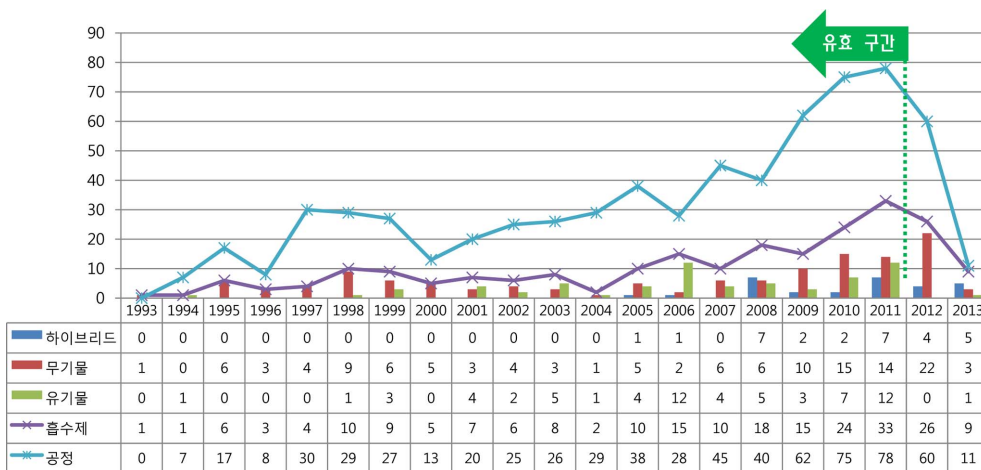


Fig. 3. Patent trend by year and technology.

Table 2. Main applicants by nationality

출원인	한국			일본			중국			미국			유럽		
	출원수	등록특허	출원인	출원수	등록특허	출원인	출원수	등록특허	출원인	출원수	등록특허	출원인	출원수	등록특허	출원인
KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH	29	17	MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES LTD	24	8	SOUTHEAST UNIVERSITY	21	2	AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC	69	52	AIR LIQUIDE(FR)	22	8	
KOREA ELECTRIC POWER CORP	22	7	TOSHIBA CORP	16	5	CHENGDU TIANLI CHEMICAL ENGINEERING TECHNOLOGY CO LTD	7	7	PRAXAIR TECHNOLOGY INC	26	13	ALSTOM TECHNOLOGY LTD(CH)	20	4	
SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD	7	0	HITACHI LTD	13	0	SHAOXING UNIVERSITY	7	0	BOC GROUP INC	22	9	LINDE AG(DE)	13	5	
KOREA EAST WEST POWER CO LTD	5	1	KANSAI ELECTRIC POWER CO INC	13	3	NORTH CHINA ELECTRIC POWER UNIVERSITY	6	1	EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEE RING COMPANY	15	2	SIEMENS AG(DE)	12	1	
KOREA MIDLAND POWER CO LTD	5	1	TAIYO NIPPON SANSO CORP	11	7	TSINGHUA UNIVERSITY	6	2	OHIO STATE UNIVERSITY	10	1	UNION ENGINEERING AS(DK)	9	4	
KOREA SOUTH EAST POWER CO LTD	5	1	JFE STEEL CORP	8	1	SINOPEC CORP RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING	5	2	UOP LLC	10	2	CSIC(ES)	7	1	
KOREA WESTERN POWER CO LTD	5	1	SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD	7	1	ZHEJIANG UNIVERSITY	5	1	EISENBERGER PETER	8	1	CECA SA(FR)	5	2	
DOOSAN HEAVY INDUSTRIES CONSTRUCTION CO LTD	4	2	NIPPON SANSO CORP	6	2	BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY	4	0	GENERAL ELECTRIC COMPANY	7	0	BASF SE(DE)	4	1	
KOREA SOUTH POWER CO LTD	4	1	TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO	6	0	CHINA HUANENG GROUP CLEANING ENERGY TECHNOLOGY RES INST CO LTD	4	1	GLOBAL RESEARCH TECHNOLOGIES LLC	7	0	SIEMENS VAI METALS TECH GMBH(AT)	3	0	
ANYTECH	2	2	IHI CORP	5	1	HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE TECHNOLOGY	3	1	CORNING INC	5	0	THYSSENKRUPP UHDE GMBH(DE)	3	0	

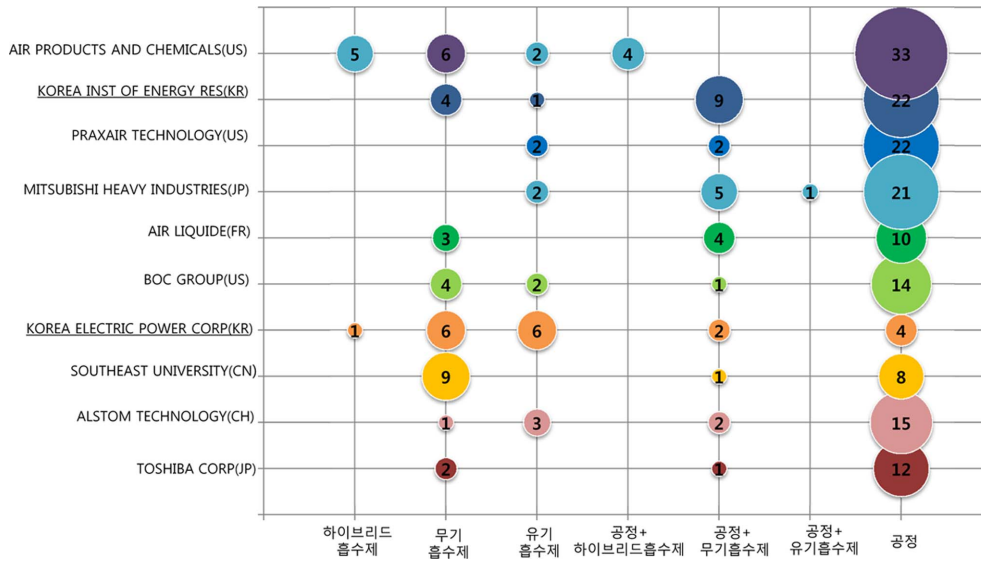


Fig. 4. Technology portfolio by main entities.

2005년 이후 점진적으로 흡수소재 특허 출원에 비해 공정 특허가 크게 증가하는 경향은 확보한 원천기술의 사업화를 대비한 권리 확보에 집중하고 있음을 알 수 있다.

표 2는 US, EP, JP, KR, CN, CA 특허 중심 국적별 주요 출원인을 나타내고 있다. 한국의 경우 한국에너지기술연구원과 전력연구원에서 공정중심, 흡수제 중심으로 특허를 활발히 출원하고 있는 것으로 나타났다. 한국 국적의 출원인을 살펴보면 한국에너지기술연구원과 한국전력공사(한국전력연구원)에서 활발한 출원활동이 이루어지고 있으며 두 기관은 각각 공정중심, 흡수제 중심으로 공동연구가 활발히 진행되고 있다. 미국 국적 출원인은 Air Products & Chemical, Praxair, 유럽 국적 출원인은 Air Liquide, Alstom, 일본 국적 출원인은 미쓰비시중공업, 도시바 등에서 활발히 출원을 하고 있으며 가스처리 및 가공 등 화학회사 중심으로 세계 주요 CCS 관련 실증사업을 맡아 진행하고 있다.

주요 기관별 기술 개발 포트폴리오는 그림 4와 같다. 주요 기관 중 한국의 에너지기술연구원은 공정 중심, 전력연구원은 흡수제 중심으로 이산화탄소 건식포집 기술을 개발하고 있는 것으로 나타났다. 전반적으로 Air Products & Chemical(미국), 한국에너지기술연구원(한국), Praxair(미국), 미쓰비시중공업(일본) 등의 기관에서 기술개발이 활발히 이루어지고 있으며, 기술사업화를 대비하여 흡수제를 포함한 공정 중심의 기술개발이 이루어지고 있음을 알 수 있다.

3.3. 특허 정성분석

이산화탄소 건식포집 관련 기술동향, 핵심기술지표, 핵심특허의 기술전개 추세를 파악하기 위해 미국 특허를 대상으로 특허의 정성분석을 실시하였으며 그 결과를 표 3

에 나타내었다. 기술동향 및 핵심기술지표로 개발핵심 요인, 개발 목표, 개발방향 및 이와 관련된 특허들에 대해 분석하였다. 이산화탄소 건식포집의 개발핵심은 포집비용 저감으로 크게 소재와 공정구성, 에너지 효율 향상으로 분류될 수 있다. 소재 관련 기술의 경우 흡수제의 성능, 내구성과 관련된 이산화탄소 포집 흡수능 향상, 재생성 향상, 흡수-재생 반복사용에 의한 물질의 효율적 활용과 내구성 향상을 목표로 하고 있으며, 공정구성 기술의 경우 포집 효율 향상을 위한 단위공정, 단위공정 혼용, 유동층 공정 등, 에너지 효율 향상 측면에서는 전체 포집공정 시스템의 에너지 비용 저감 및 효율성 향상을 목표로 기술개발이 진행되고 있다.

2000년 이전의 특허는 주로 응용분야에서 크게 산소분리기(Air Separation Unit)와 관련된 CO₂ 분리 및 제거에 초점이 맞춰져 있으며, 사용 기술도 무기물질을 이용한 물리적 흡착법이나 극저온 냉각법 관련 특허가 많이 출원되었다. 산소 사용을 위한 CO₂ 제거 방법으로 PSA 또는 TSA에 의한 분리기술과 이 기술에 사용하기 위한 물질로서 알루미늄나 또는 제올라이트, 알루미늄나-제올라이트 혼합물질, 수정된 알루미늄나 등이 주로 사용되었다.

2000년 이후에는 산업적인 응용 분야 중 하나인 천연가스 정제 또는 수소 생산을 위한 천연가스 개질 반응과 연계한 합성가스 중 수소와 CO₂ 분리는 PSA, TSA, VSA 등 흡착과 탈착 방법을 달리하는 다단의 단위공정이나 2개 이상의 서로 다른 기술의 Hybrid를 통해 분리 또는 제거 효율의 향상 시키는 특허들이 출원되었다. 관련 특허에 대한 기술요약은 다음과 같다; US6379430(00)과 US6387337(00) 특허는 각각 PSA-TSA Hybrid 공정에서 무기물 흡착제의 성능 향상을 위해 K₂O, NaO가 활성 증진을 위해 사용된 예

Table 3. Technology trend and key indicator of dry solid sorbent

개발 핵심 요인	개발 목표	개발 방향	관련 특허
① 소재-흡수능 향상			
무기물	흡수능 향상	활성성분의 효율적 활용을 위한 담지, 구성물질의 복합체(Composite)	US7820591(2005), US20080233029(2006), US8500856(2010), US20130174739(2011)
유기물	에너지 소모 저감	고체 다공성 아민	US6547854(2001) US7452406(2005)
유-무기 Hybrid	저에너지 고내구성 흡수제 개발	넓은 비표면적의 무기물질에 유기물질 결합	US20110126708(2006), US7795175(2007) US20120288429(2012), US20130296568(2013), US20130260990(2013)
② 소재-재생성 향상			
재생 첨가제 사용	포집 CO ₂ 의 재생성 향상	재생 첨가제로 다양한 산화물 등 재생 증진제 (TiO ₂ , ZrO ₂ 등) 활용	US7608134(1999), US7820591(2005) US20100212495(2009), US7896951(2009)
재생 방법	효율적 재생	2개 또는 4개의 다단 반응기 활용에 따른 재생성 향상, 환원가스 또는 마이크로웨이브를 이용한 재생 효율성 제고	US6387337(2000), US8500856(2010) US20130062883(2012)
내구성 향상	물리적 강도 및 오염원 영향 최소화	수분 저항성 부여를 위한 Hydrophobicity 부여 등	US20130174739(2011)
③ 제조방법			
구조 제어	구조 또는 기능 부여를 통한 효율성 제고	입자 modify, 구조체, 침강법, egg-shell, 복합 Composite 등에 의한 구조 제어 및 기능성 부여	US6387337(00), US20060211571(06) US8298986(06), US20130247757(13) US20130199373(13) US7820591(05)
대량생산 용이성	제조 수율 향상	분무건조 방법	
④ 공정 구성			
PSA, TSA, VSA 단독	분리 효율 향상	압력, 온도, 진공 변위 단독공정에 의한 분리	US5989314(97), US6322612(99) US5846295(97)
다단 반응기	제거효율 또는 순도 향상	2단 이상의 다단 공정에 의한 분리효율 향상	US7452406(05), US20130062883(12) US20120288429(12)
PSA-TSA	분리효율 향상	압력과 온도 변위를 이용한 분리 효율 향상	US6379430(00), US7413595(05)
Hybrid 공정 (PSA-TSA-VSA)	분리 효율(성능) 향상, 재생효율 향상, 재생효율향상	압력변위, 온도변위, 진공법을 혼용한 공정	US20100224061(09) US7608134(99), US7608134(99)
유동층 반응기	대량처리 및 연속조업	두 개 이상의 유동층 반응기로 구성	US7820591(04), US20110088557(08) US20130174739(11) US20130152794(12)
막분리-흡착	분리효율 향상	유기물 기반 막 또는 Sheet를 이용한 효율향상	US7077891(03), US20110281721(09)
직접 CO ₂ Split	직접 탄소와 산소로 전환	회전체에서 유도전기 및 전해질에 의한 탄소 및 산소 전환	US20110290661(08)
CO ₂ 동시분리	시스템 효율적 운전	수분 또는 타 오염물 동시 분리를 통한 시스템 효율 향상	US8282715(12)
⑤ 시스템 에너지 효율 향상	전체 CO ₂ 포집비용 저감 및 효율성 향상	시스템 Heat Integration을 통한 에너지 비용 저감	US8557205(09), US20130062883(12) US20130152794(12) US20130087047(12) US20130333391(13)

와 2단의 고정층 반응기를 이용하여 흡수와 재생 개념을 도입한 기술이다.

US6547854(01)는 흡수제의 성능과 포집 또는 제거비용 저감을 위해 시도된 고체 아민을 이용한 기술로 이후 유기-무기 하이브리드 기술이 나타나는 계기가 되는 특허로 의미가 있으며, 500°C 이상 고온 영역에서 활용 가능한 물질 특허는 CaO와 Li계 물질이 주로 사용되며 고온에서 흡수와 더 높은 온도에서 재생하는 방법이 US7618606(05)에 제시되었다. US7820591(05)는 1, 2족의 알칼리 또는 알칼리 토금속 기반의 탄산염을 활성물질로, meso porous 한 물질을 지지체로 사용하고, 흡수와 재생 반복 사용 측면에서 재생 증진제를 포함하고 있는 조성물과 유동층 공정의 활용을 위한 분무건조 기술로 흡수제를 제조하는 방법 등을 포함하는 특허로 대상 공정이 유동층으로 하고 있어 대규모 산업 적용이 용이하다는 특징을 강조하고 있는 특허이다.

US8298986(06)는 MCM-41과 같은 비표면적과 기공구조가 발달된 구조체에 아민을 담지시키는 새로운 제법의 유기 복합소재에 대한 조성과 방법을 제시하고 있으며 특히 조업 조건으로 25~65°C에서의 흡수와 재생 선별 결과를 제시하고 있으며, US7795175(07)은 재생 가능한 아민 담지 고체흡수제(아민/폴리올 콤포지트)를 사용하여 선택도와 성능향상 결과를 제시하고 있으며 유기물질로 흡수/재생 반복사용 가능한 PEI를 다양한 나노실리카 담체에 담지하여 흡수 27~85°C, 재생 80~110°C 실험 결과 흡수능 10.7 wt% 성능을 보고하고 있는 대표적 유기-무기 흡수제에 대한 특허이다. US20110088557(08)와 US20130152794(12)는 유동층 공정의 구성에 대한 것으로 기본적인 흡수탑, 싸이클론, 재생탑 공정의 구성과 재생 반응기의 일정한 hold-up 등의 제어 인자 유지 방법과 재생 효율 향상을 위한 다단의 재생 공정 등을 포함하고 있다. US8557205(09)는 고체 흡수제를 이용한 CO₂ 포집기술에서 흡수/재생 중 재생과정의 열효율 향상을 위한 열회수 관련 장치와 방법 특허로 재생에너지 2.3 GJ/tCO₂를 제시하고 있어 전체 포집에 소모되는 에너지 저감 측면에서 의미 있다고 볼 수 있다.

US20130174739(11)는 수분에 저항을 갖는 고체 CO₂ 흡수제를 이용하여 내연기관과 이동 배출원 모두에 적용 가능한 흡수제 조성으로 지르코늄, 하이드로탈사이트 또는 알칼리토지르코니아, 리튬 지르코네이트 등을 제시하고 있으며 조업 온도는 흡수 400~700°C, 재생 450~700°C으로 비교적 높은 온도에서 사용 가능한 물질 조성 2개의 고정층 반응기의 스위칭을 통한 흡수/재생 방법을 포함하고 있다. US20130062883(12)는 화력발전의 배가스에 적용할 목적으로 4개의 컬럼으로 구성된 packed-bed를 이

용한 고체 흡수제 CO₂ 포집공정을 포함하는 보일러에서 열회수 방법을 제시하고 있으나 흡수제에 대한 제한은 없으며, 단지 회수비용 측면에서 열사용에 대한 효율성 제고를 통한 비용 저감과 관련된 특허이다.

물질 제법상의 변화는 단순한 침강법, 압출법, 펠렛 성형법 등이 사용되었으나 2000년 중반 이후 다양한 Hybrid 기술이 도입되면서 egg-shell[US20060211571(06)] 형태의 금속-유기물 hybrid 물질에 의한 고온에서 CO₂ 제거 기술과 hyperbranched hybrid sorbent[US20110179948A1(11)]와 같이 실리카-금속산화물-폴리머 레진을 활용하는 기술들이 소개되고 있다. US20130260990(13)는 Polymer에 1가 또는 2가 금속의 composite에 대한 것으로 특히 double layered clay(HT)를 근간으로 사용하여 중온(>200°C) 영역의 연소전 CO₂ 포집 적용이 가능하며 핵심기술로 HT의 Modify를 통한 성능향상을 예로 들 수 있고, 그 예로 200°C에서 17~24%의 CO₂ 흡수능을 제시하고 있다. US20130247757(13)과 US20130199373(13)는 2가 또는 3가 이상의 금속산화물 나노입자를 비표면적이 넓은 무기물질과 결합하여 Composite을 제조하는 방법을 제시하고 있으며 흡수제의 조성 2가 제법상의 변화를 엿볼 수 있다. US20130296568(13), US20130259792(13) 등 최신 특허는 유기-무기 hybrid 물질 특허로 더 낮은 공정온도와 물리, 화학적 성능에서의 시너지 효과를 통한 전체적인 포집 비용을 줄이기 위한 시도들로 이해할 수 있다.

최근 특허들의 주종은 물질 특허에서뿐만 아니라 공정 구성 및 운영면에서 열회수 또는 전체 시스템 열에너지 Integration을 통한 포집비용을 저감하려는 노력[US20130333391(13)]이 이루어지고 있으며 오염원과 CO₂ 포집을 연계한 통합 공정 구현으로 비용을 저감하려는 노력[US20130333391A1(13)]들이 특징적으로 나타나고 있다.

기타 동시 제거 기술은 US8282715(12)와 같이 배가스에 포함된 CO₂를 탈황과 탈질을 연계하여 동시에 제거할 목적으로 무기물질과 PSA 방법을 제시하고 있으며 US8551229(12)는 유기-무기 복합흡수제를 이용한 수소 흐름에서의 황화수소와 CO₂ 분리 방법과 소재 제법에 대한 특허가 있는 것으로 나타났다.

2000년 이후 핵심특허를 기반으로 개발의 핵심 요인을 크게 조성, 제법, 공정, 효율로 나눠 요약한 기술흐름도는 그림 5와 같다. 소재 조성의 경우, 2000년대 초반 무기물 흡착제의 성능향상을 목적으로 주기율표 1,2족의 알칼리 또는 알칼리 토금속의 탄산염 관련 기술 등이 개발되었으며, 2000년 중후반에는 재생성 향상을 위해 재생증진제를 포함하는 탄산염에 다양한 고비표면적 무기물을 혼합하는 기술이 개발되었다. 2010년 이후에는 유기-무기 하이브리드,

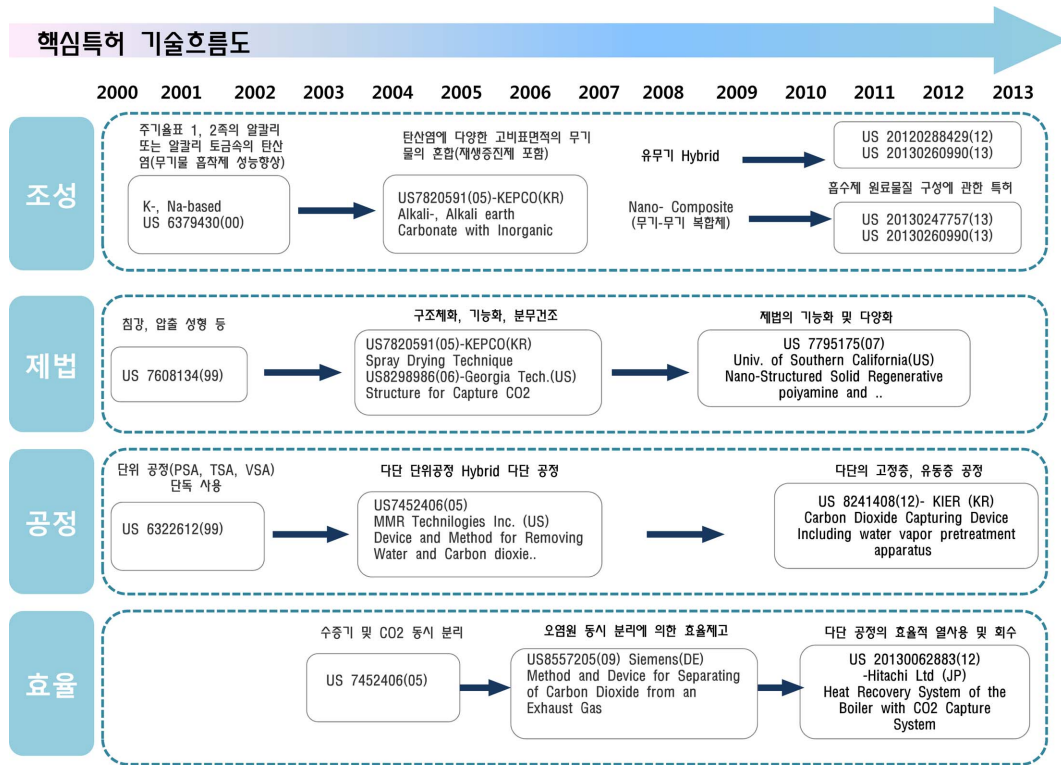


Fig. 5. Technology map of key patent.

무기-무기 복합체와 같이 흡수제 원료물질 구성에 관한 기술들이 개발되고 있다. 흡수제의 제법에 관한 기술 트렌드의 변화를 보면 2000년 초반 침강, 압출 성형 등의 기술 개발에서 2000년 중후반에는 구조체화, 기능화, 분무건조, 2010년 제법의 기능화 및 다양화가 이루어지고 있다. 공정의 경우, 2000년 초반 PSA(Pressure Swing Adsorption), TSA(Thermal swing Adsorption), VSA(Vacuum Swing Adsorption) 등 단위공정의 단독 사용 기술에서 2000년 중반 다단 단위공정, 하이브리드 다단공정 형태로 기술이 개발되었으며, 2010년 이후 다단의 고정층, 유동층 공정으로 기술 트렌드의 변화 추이를 볼 수 있다. 2000년대 후반부터 전체 포집공정 시스템의 에너지 비용 저감 및 효율성 향상을 목표로 오염원 동시 분리에 의한 효율 제고 기술, 다단 공정의 효율적 열사용 및 회수를 위한 기술 등이 개발되고 있다.

4. 결 론

이산화탄소 건식포집 특허에 대한 정량 분석 결과, 소재 조성은 알칼리 또는 알칼리토금속에 집중되었던 출원이 2000년 중반 이후 유-무기 복합소재, 또는 무기-무기 Composite으로 발전되고 있는 것으로 분석되었다. 공정개발 추이는 물리적 흡착에 근거한 PSA에서 화학적 반응을

동반하는 TSA 단독 또는 다단 공정이 2000년 중반까지 주로 나타나고 있으나 이후 대규모 산업체 적용을 전제로 다단 고정층 공정 또는 유동층 공정이 출현되고 있으며, 특히, 재생 가능한 포집 공정 구성에 대한 특허가 증가하고 있는 것으로 나타났다. 최근 특허의 경향은 전체 포집 공정의 비용 저감을 위한 방법에 초점이 맞춰주고 있음을 알 수 있으며 특히 전체 공정 구성의 효율적 에너지 이용 방법에 대한 특허가 현저히 증가하고 있음을 확인할 수 있다.

이산화탄소 건식포집 특허에 대한 정성 분석 결과, 소재 부분의 인용 또는 출원건수가 가장 많은 부분은 알칼리 및 알칼리 토금속 기반의 흡수제가 주종을 이루고 있으며, 무기 흡수제의 단점을 극복하기 위한 방안으로 유기 아민 등을 고비표면적의 무기물질에 담지 등의 방법으로 고정화하여 유기, 무기 흡수제의 장점을 활용함으로써 포집 및 재생 시 에너지 소모를 줄이고 내구성을 향상시키는 방향으로 특허 출원이 증가하고 있다. 제조방법으로는 침강법, 담지법 등 단순한 기술에서 구조체화하거나 기능을 붙이는 방법, 분무건조방법 등으로 진화하고 있고, 공정은 효율 향상을 위해 단순 공정에서 복합공정으로 진화하고 있다. 소재 개발은 흡수능 향상 및 재생성 향상, 재생에너지 저감이 핵심이며, 공정의 경우 효율 향상을 위한 다단 또는 복합 공정으로 진화, 응용기술 측면에서는 포집효과

가 큰 대규모 산업으로 진전되는 경향이 있는 것으로 분석되었다.

특허 기반 기술분석을 통한 기술의 전략적인 부분을 살펴보면, 2000년 중반 이후 CO₂포집 기술에 대한 관심 고조로 학계 및 연구소를 중심으로 초기 단계의 유-무기 복합소재 및 나노기술을 활용한 무기-무기 복합체 기술이 발전하고 있으나, 공정에 적합한 수준의 대량생산(mass product)에는 한계가 있으며 이 부분에 집중할 필요가 있다. 또한 대규모 산업에 적용 가능한 포집공정 개발 및 적용을 위해서 연속처리가 가능한 유동층 또는 이동층 반응기에 대한 연구가 필요하며, 특히 재생성 향상을 통한 비용 저감을 위해 다단 재생 반응기 구성 및 효과적인 에너지 사용 방안에 대한 구상이 필요하다. 포집비용 저감은 소재의 성능, 공정의 구성, 열원의 활용과 사용 후 열원의 시스템 통합 등 복합적이며, 개발 기술의 산업체 적용 여부는 포집비용 저감과 기술의 신뢰성에 달려 있으므로 이 부분을 고려한 개발이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터(KCRC)로부터 지원받아 수행된 연구의 일부임.

References

- [1] I. H. Na and B. H. Cheon: A Economic Study on Greenhouse Gas Emissions Trading Scheme, Journal of the Korean Institute of Mineral and Energy Resources Engineers, **48** (2011) 786 (Korean).
- [2] K. H. Kim: KISTI, KISTI MARKET REPORT, (2013) (Korean).
- [3] S. D. Park: Carbon Capture and Storage Technology, Physics and High Technology, (2009) 19 (Korean).
- [4] M. S. Lee: Domestic Counterplan Status of Greenhouse gas emissions in Steel Industry, KDB Research, Industry Issue (2010) (Korean).
- [5] C. K. Lee: Advances of Post-combustion Carbon Capture Technology by Dry Sorbent, Korean Chemical Engineering Research, **48** (2010) 140 (Korean).
- [6] J. C. Kim, J. M. Kim, H. S. Kim, etc.: Carbon Capture, Storage and Conversion Technology, Cheong Moon Gak (2013), 81 (Korean).
- [7] D. P. Harrison: The Role of Solids in CO₂ Capture: a Mini Review, Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies Vancouver, Canada (2004) 1101.