



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월26일
 (11) 등록번호 10-1532169
 (24) 등록일자 2015년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2006.01) **F25J 1/00** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0030387
 (22) 출원일자 2014년03월14일
 심사청구일자 2014년03월14일
 (65) 공개번호 10-2014-0128862
 (43) 공개일자 2014년11월06일
 (30) 우선권주장
 1020130047655 2013년04월29일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130020745 A*
 KR1020110091954 A
 US7658784 B2
 US20110138999 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
황영규
 대전광역시 유성구 가정로 43, (신성동, 삼성한울아파트) 110-1406
장종산
 대전시 중구 수침로 138, (태평동, 유등마을아파트)103동 204호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
곽현규, 이성하

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이소영

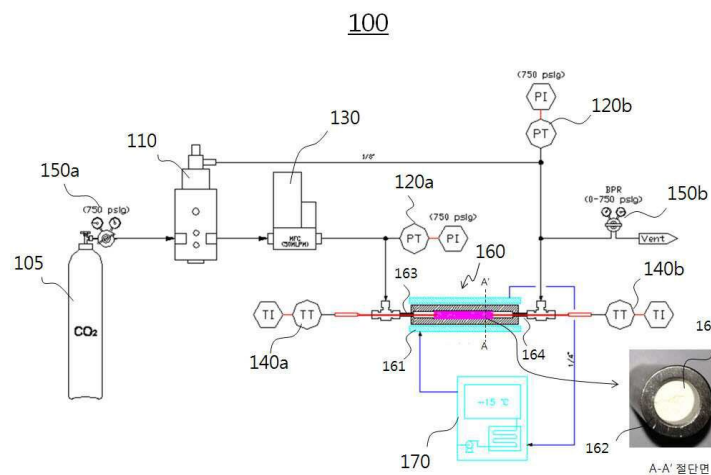
(54) 발명의 명칭 **나노세공체 유무기 복합체**

(57) 요약

나노세공체 분말을 고분자 중합용 원료에 투입하여 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 교반하여 상기 나노세공체 분말을 상기 고분자 중합용 원료 중에 분산하는 단계; 상기 고분자 중합용 원료를 중합하여 나노세공체 유무기 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 나노세공체 유무기 복합체를 가스의 유입구 및 유출구를 구비한 액화 셀 내에 적재하는 단계를 포함하는 가스 액화용 셀의 제조방법이 제공된다.

대표도



(72) 발명자

박용기

서울특별시 강남구 남부순환로 3032, 미도아파트
103-606

황동원

대전광역시 유성구 배울2로 61, 1013동 1304호

이우황

대전광역시 중구 목동로22번길 16, (목동, 더샵아
파트) 107동 1505호

이수경

대전광역시 유성구 가정로 65, 109-1306

홍도영

경기도 용인시 처인구 지삼로 590번길 9, 203동
1101호

진해룡

대전광역시 중구 동서대로1235번길 48

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031982

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 거대과학연구개발사업

연구과제명 저온 CO2 액화 및 흡착용 다공성 유무기 하이브리드 흡착체개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.10.31 ~ 2020.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

가스의 출입이 가능하도록 유입구 및 유출구를 구비한 액화 셀;

상기 액화 셀 내에 적재되는 몰드; 및

상기 몰드 내에 충전되는 나노세공체 유무기 복합체를 포함하되,

상기 나노세공체 유무기 복합체는 고분자 및 상기 고분자에 분산된 나노세공체 분말을 함유하며,

상기 유입구를 통해 유입된 상기 가스가 상기 나노세공체 유무기 복합체와 접촉하여 액화되도록 상기 나노세공체 분말이 1 내지 20nm의 세공을 구비한 가스 액화용 셀.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 몰드는 파이프 형태를 갖는 가스 액화용 셀.

청구항 9

나노세공체 분말을 고분자 중합용 원료에 투입하여 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 교반하여 상기 나노세공체 분말을 상기 고분자 중합용 원료 중에 분산하는 단계;

상기 고분자 중합용 원료를 중합하여 나노세공체 유무기 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 나노세공체 유무기 복합체를 가스의 유입구 및 유출구를 구비한 액화 셀 내에 적재하는 단계를 포함하는 가스 액화용 셀의 제조방법.

청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 나노세공체 유무기 복합체를 파이프 형태의 몰드에 충전하여 상기 액화용 셀 내에 적재하는 가스 액화용

셀의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서에 개시된 기술은 나노세공체 유무기 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 에너지 소모가 큰 CO₂ 등의 가스의 압축 액화공정의 에너지 효율을 획기적으로 개선시킬 수 있는 나노세공체 유무기 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 많은 산업 장비는 석유, 천연 가스, 석탄 등과 같은 화석 연료를 에너지원으로 하고 있으며, 화석 연료의 에너지를 다른 형태의 에너지로 전환하는 과정에서 많은 양의 이산화탄소가 배출된다. 그런데, 이와 같이 산업화로 비롯된 화석연료의 과도한 사용으로 발생한 이산화탄소와 같이 인위적으로 발생한 온실 가스 때문에 지구 온난화 문제가 발생하게 되었다. 그리하여 산업현장 등에서 발생하는 대량의 이산화탄소를 수집하고 이를 운반하여 폐기하는 효율적인 공정에 대한 요구가 점차 증가하고 있으며, 대량의 이산화탄소를 저장, 운반 및 폐기하는 과정이 경제적으로 이루어지도록 이산화탄소를 액화시켜 밀도를 높일 필요가 있다.

[0003] 종래 이산화탄소 액화 공정의 경우 이산화탄소 압축기가 다량의 동력을 소모할 뿐만 아니라, 낮은 온도를 유지하기 위해 많은 외부 냉각 유체가 소모되었다. 따라서 이를 좀더 에너지 효율을 높일 수 있는 액화 공정이 요구된다. 영국 브리스톨대 그룹은 -40℃ 이하의 낮은 온도에서 제조세공형 Vycor 유리 물질의 경우 이산화탄소의 액체-고체 상변화 온도가 낮아지거나 동일 온도에서 상변화 압력이 낮아질 수 있음을 보고하였다(Langmuir, 16, 9513 (2000)). 이와 같이 액화 공정에 나노세공체를 사용하면 상대적으로 높은 온도 또는 낮은 압력 조건에서 CO₂ 액화가 일어나기 때문에 단순 압축공정과 비교하여 에너지 절약효과가 큰 장점이 있다. 하지만 나노세공체를 이용한 액화공정이 에너지 절약효과가 매우 큼에도 불구하고, 액화되었던 CO₂의 탈착 과정 중에 액화되었던 CO₂가 나노세공체의 세공 밖으로 나오는 순간 다시 기화되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서 이의 개선이 요구된다.

[0004] 또한 CO₂ 이외의 CH₄ 등의 천연가스의 액화공정에서도 유사한 문제가 발생하여 액화공정의 에너지 효율 개선이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 상술한 종래 액화 공정의 문제를 개선한 에너지가 절약되는 고효율의 나노세공체 유무기 복합체 및 이를 이용한 가스 액화 장치를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면에 의하면, 나노세공체 분말 및 상기 나노세공체 분말이 분산된 유기물을 포함한 나노세공체 유무기 복합체가 제공된다.

[0007] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 상술한 나노세공체 유무기 복합체를 포함한 가스 액화용 셀이 제공된다.

[0008] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 나노세공체 분말을 고분자 중합용 원료에 투입하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 교반하여 상기 나노세공체 분말을 상기 고분자 중합용 원료 중에 분산하는 단계; 상기 혼합물을 중합하여 나노세공체 유무기 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 나노세공체 유무기 복합체를 가스의 유입구 및 유출구를 구비한 액화용 셀 내에 적재하는 단계를 포함하는 가스 액화용 셀의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 일 구현예에 따른 나노세공체 유무기 복합체를 이산화탄소 액화 공정에 이용할 경우 액화된 CO₂가 다시 기체로 변화되는 것을 막아 줄 수 있다. 또한 상기의 유무기 복합체에 존재하는 유기물 올리고머 또는 고분

자가 10nm 이하의 나노세공을 포함할 수 있어 액화된 가스의 유동을 원활하게 할 수 있다. 그리하여 이러한 나노세공체 유무기 복합체를 에너지 소모가 큰 CO₂ 압축 액화 공정에 응용할 경우 에너지 효율이 획기적으로 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소 액화장치의 모식도를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 나노세공체 유무기 복합체를 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 가스 액화용 물질로서 2.5nm 직경의 나노세공체 물질을 사용한 경우와 2um 직경의 마이크로사이즈의 마이크로세공체 물질을 사용한 경우의 CO₂ 흡착특성을 비교한 것이다.
- 도 4는 나노세공체 유무기 복합체가 스테인레스 파이프 몰드 내에 포함된 예를 나타낸 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소 액화용 유무기 복합체를 이용한 이산화탄소 액화공정(Case I) 및 벌크 상태에서의 이산화탄소 액화공정(Case II)를 나타낸 모식도이다.
- 도 6은 실시예 5의 복합체를 사용하여 이산화탄소 액화실험을 하여 온도 변화를 측정된 결과이다.
- 도 7은 실시예 6의 복합체를 사용하여 이산화탄소 액화실험을 하여 온도 변화를 측정된 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 배경기술에서 상술한 바와 같이 영국 브리스톨대 그룹은 메조세공형 Vycor 유리 물질을 이용하여 세공 내에 존재하는 CO₂에 대한 상 다이어그램을 만들었으며 벌크 상태에 비해 이산화탄소의 액체-고체 상변화 온도가 낮아지거나 동일 온도에서 상변화 압력이 낮아질 수 있음을 밝혔다.
- [0012] 이러한 보고를 토대로 본 발명자도 중간세공 (세공크기: 1-20nm) 크기의 나노세공체를 CO₂ 기체-액체 상변화에 사용할 경우, 영하 15℃에서 22.9bar인 벌크 상에서의 액화압력이 15bar로 감소하여 40% 이상의 액화 압력 저감 효과가 있음을 확인 할 수 있었다. 바람직하게는 세공크기가 10nm 이하, 더욱 바람직하게는 세공크기가 5nm 이하인 것이 적당하다.
- [0013] 하지만 나노세공체를 이용한 액화공정이 에너지 절약효과가 매우 큼에도 불구하고, 액화되었던 CO₂의 탈착 과정에서 액화되었던 CO₂가 나노세공체의 세공 밖으로 나오는 순간 다시 기화되는 문제가 발생할 수 있다. 특히 나노세공체의 세공크기가 20nm를 넘는 경우 세공크기가 매우 커서 나노세공에 의한 CO₂ 액화 압력이 높아지는 단점이 있다.
- [0014] 이하 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 구현예들에 대해 보다 상세히 설명하고자 한다.
- [0015] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소 액화장치의 모식도를 나타낸다. 도 1을 참조하면, 이산화탄소 액화장치(100)는 CO₂ 가스 공급부(105), 압력조절장치(110), 유량조절장치(130), 온도센서(140a, 140b), 압력센서(120a, 120b), 추가 압력조절장치(Back pressure regulator, 150a, 150b), 가스 액화용 셀(160), 냉매 순환기(170) 등으로 구성된다.
- [0016] CO₂ 가스 공급부(105)로부터 공급된 CO₂ 가스는 압력조절장치(110)에 의해 일정한 압력으로 조절되고, 유량조절장치(130)에 의해 일정 유량이 흐르도록 조절되어 궁극적으로 다공성 소재를 포함한 유무기 복합체(165)가 장착된 가스 액화용 셀(160)에 공급된다. 가스 액화용 셀(160)에 공급된 CO₂ 가스는 내부에 포함된 유무기 복합체(165)에 의해서 흡착 및 액화과정을 거친다. 흡착 및 액화과정을 거친 가스 액화용 셀(160)의 전후 온도 변화를 온도센서(140a, 140b)로 측정하게 된다. 이때 압력조절장치(110) 및 추가 압력조절장치(150a, 150b)을 이용하여 시스템의 압력을 일정하게 유지한다.
- [0017] 일 구현예에 따르면, 고효율의 액화 공정을 달성하기 위하여 액화 셀(161) 내부에는 본 발명의 일 구현예에 따른 나노세공체 유무기 복합체(165)가 적재된다. 적재된 유무기 복합체(165)의 가능한 형태로는 구형, 실린더형, 정육면체형, 직육면체형, 모노리스형 등이 있으며 열거된 형태에 국한되지 않는다. 나노세공체 유무기 복합체(165)는 몰드(162) 내에 충전될 수 있다. 도 1의 오른쪽 아래부분의 삽입도는 액화 셀(161)에 적재된 몰드(162)를 A-A' 선을 따라 절단한 단면이다. 몰드(162)로서 예를 들어 스테인레스 관이 사용될 수 있으며 삽입도는

스테인레스 관 내에 충전된 이산화탄소 액화용 유무기 복합체(165)를 나타내고 있다.

- [0018] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 나노세공체 유무기 복합체를 나타낸 모식도이다. 도 2의 (a)를 참조하면, 나노세공체 유무기 복합체(165)는 나노세공체(166)와 유기물(167)을 포함한다.
- [0019] 나노세공체 유무기 복합체(165)는 나노세공체(166)의 세공(166a) 내의 이산화탄소가 세공(166a) 밖으로 나오면서 기화되는 것을 막기 위해 나노세공체 입자(166)와 다른 나노세공체 입자(166') 사이를 효과적으로 연결할 필요가 있다. 즉 하나의 나노세공체(166)의 세공(166a) 밖으로 나온 액상의 이산화탄소는 곧바로 다른 나노세공체(166')의 세공(166b)으로 직접 연결되어 흐르거나 나노세공체(166)를 둘러싼 유기물(167)의 세공(미도시)을 타고 흘러 다른 나노세공체(166')의 세공(166b)으로 흐르도록 하여 액상의 이산화탄소가 나노세공체들의 세공들 밖에서 기화되는 것을 방지한다.
- [0020] 이산화탄소 액화용 유무기 복합체(165)에 사용되는 나노세공체(166)에 사용될 수 있는 물질로는 메조세공 실리카, 메조세공 알루미늄, 메조세공 산화물, 금속유기골격체 (Metal-organic frameworks), 다공성 세라믹 (예: Anodized aluminium oxide, AAO) 등이 될 수 있다. 바람직한 예로서 평균 2nm 직경의 실린더형의 연결된 세공을 갖는 VYCOR 글래스나, MCM-41, MIL-100, MIL-101 등을 들 수 있다. 특히 이중 MIL-101은 1.2-1.6 nm의 세공 입구 크기와 2.9-3.4 nm 크기의 내부 세공을 가지므로 가장 바람직하다.
- [0021] 나노세공체(166)의 세공의 평균 직경은 1 내지 20nm가 적당하며, 가능한 세공의 구조는 실린더형 또는 정방형일 수 있다(도 2의 (b) 참조). 액화속도를 조절하는 데 세공의 평균 직경은 1 내지 10nm가 바람직하고, 세공의 평균 직경이 1 내지 5nm인 것이 더욱 바람직하다. 특히 나노세공체(166)의 세공 크기가 20nm 초과인 경우 세공 크기가 매우 커서 나노세공에 의한 CO₂ 액화 압력이 높아지는 단점이 있다. 세공 크기가 20nm보다 큰 나노세공체를 CO₂ 액화에 이용하기 위해서 나노세공체(166)의 세공 표면을 유기아민 또는 이온성 액체 등으로 개질하여 나노세공을 20nm보다 작게 되도록 표면을 개질할 수도 있다. 바람직하게는 10nm 이하로 나노세공체의 세공 크기를 줄이는 것이 필요하다. 세공 크기가 1nm 보다 작을 경우 CO₂ 액화 압력이 낮아지는 효과는 있지만, 액화 속도가 급격히 감소할 수 있다.
- [0022] 도 3은 가스 액화용 물질로서 2.5nm 직경 세공크기를 갖는 나노세공체 물질을 사용한 경우와 2 μ m 직경의 세공크기를 갖는 매크로세공체 물질을 사용한 경우의 CO₂ 흡착특성을 비교한 것이다. 도 3을 참조하면, 2 μ m 직경의 세공크기를 갖는 매크로세공체를 사용할 경우(case II)는 벌크 응축(bulk condensation)에 의한 액화과정을 나타내는 23bar에서 액화가 일어나는 반면에, 2.5nm 직경의 세공크기를 갖는 나노세공체를 사용할 경우 세공 응축(pore condensation)에 의해 CO₂ 액화가 14bar에서 발생하여 나노세공체 물질의 CO₂액화 압력 감소를 확인할 수 있다.
- [0023] 나노세공체의 세공부피는 나노세공체 g 당 0.05 내지 10cc가 적당하다. 바람직하게는 나노세공체 g 당 0.5 내지 5cc가 적당하다. 나노세공체 g 당 세공부피가 0.05cc 미만인 경우 액화되는 이산화탄소의 양이 절대적으로 부족할 수 있으며, 나노세공체 g 당 세공부피가 10cc 초과인 경우 세공 크기가 20nm 이상 될 수 있기 때문에 벌크 응축(bulk condensation)에 의한 액화과정이 일어날 수 있다.
- [0024] 한편 나노세공체(167)의 입자들을 연결하는 유기물은 왁스, 모노머, 올리고머나 고분자 형태일 수 있으며, 바람직하게는 입자간 공극을 효과적으로 제거할 수 있고 액화된 CO₂가 기화되지 않게 이송시킬 수 있는 고분자가 적당하다.
- [0025] 상기 유기물은 입자간 가교역할 및 공극을 제거하는 역할을 하며, 상기 유기물은 CO₂와 상호작용할 수 있는 질소 또는 산소 원자를 한 개 이상 포함한 화합물이 적당하다. 상기 왁스는 동물계, 식물계, 광물계, 석유계, 합성 왁스 및 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 녹는점은 5 내지 250℃가 적당하다. 상기 모노머는 예를 들어 이온성 액체일 수 있다. 구체적으로 상기 이온성 액체는 암모늄(ammonium) 염, 포스포늄(phosphonium) 염, 설포늄(sulphonium) 염, 피롤리디늄(pyrrolidinum) 염, 이미다졸륨(imidazolium) 염, 티아졸륨(thiazolium) 염, 피리듐(pyridium) 염, 트리아졸륨(triazolium) 염 및 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 모노머가 이온성 액체인 경우 나노세공체 입자간 결합력 및 CO₂와의 상호작용에 의한 액화율 향상의 장점이 있다.
- [0026] 또한 상기 올리고머 또는 고분자의 종류는 제한되지 않으나 10nm 이하의 메조세공을 갖고 있는 것이 적당하다. 예를 들어 상기 올리고머 또는 고분자는 비결정성 열가소성 수지, 결정성 열가소성 수지, 열경화성 수지 및 유

기아민 텐드리머로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는, 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐 부티랄(PVB) 또는 폴리비닐 아세테이트(PVAc), 에틸비닐벤젠-디비닐벤젠(EVB-DVB) 고분자, DVB 고분자, DBU 고분자 등의 열가소성 수지가 나노세공체 입자간 공극제거 효율, 가공성 및 입자간 액화된 CO₂의 이송 효율이 좋기 때문에 보다 바람직하다.

- [0027] 이산화탄소 액화용 유무기 복합체(165)는 전체 중량 중 유기물이 0.1 내지 80 중량%, 바람직하게는 1 내지 80 중량% 이상 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 3 내지 60 중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 5 내지 40 중량% 이상 포함될 수 있다. 0.1 중량% 미만일 경우 나노세공체 입자간 존재하는 공극을 채울 수 있는 양이 절대적으로 부족할 수 있어 액화된 CO₂가 입자간 이동시 기화될 수 있으며, 80 중량% 초과인 경우 CO₂의 유속이 현저히 감소되기 때문에 액화된 CO₂의 양이 절대적으로 부족할 수 있다.
- [0028] 한편 나노세공체(166)의 입자와 입자 사이의 공극이 20nm 미만이고 액체 상태의 CO₂를 유지할 수 있게 효과적으로 연결된 유무기 복합체(165)는 통상의 파이프, 마이크로캡슐이 형성된 파이프와 같이 내부에 빈 공간이 있는 형태의 몰드(162) 내에 충전 될 수 있다.
- [0029] 도 4는 나노세공체 유무기 복합체가 스테인레스 파이프 몰드 내에 포함된 예를 나타낸 사진이다. 왼쪽 그림은 철계 금속유기골격체{Fe-MOF(Metal-organic framework)}, 중간 그림은 크롬계 금속유기골격체{Cr-MOF(Metal-organic framework)}, 오른쪽 그림은 실리콘계 메조세공체를 나노세공체 유무기 복합체의 나노세공체로 사용한 몰드들을 나타낸다.
- [0030] 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소 액화용 유무기 복합체를 이용한 이산화탄소 액화공정(Case I) 및 벌크 상태에서의 이산화탄소 액화공정(Case II)을 나타낸 모식도이다. 도 5를 참조하면, 세공 내에서의 액화공정을 진행할 경우 벌크 상에서의 액화공정 대비 약 40%의 CO₂ 액화 압력 감소효과가 있다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상술한 나노세공체 유무기 복합체를 포함하는 가스 액화용 셀이 제공된다. 구체적인 구현예에서 상기 가스 액화용 셀은 가스의 출입이 가능하도록 유입구 및 유출구를 구비한 액화 셀, 상기 액화 셀 내에 적재되는 몰드, 및 상기 몰드 내에 충전되는 나노세공체 유무기 복합체를 포함한다.
- [0032] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 나노세공체 유무기 복합체는 고분자 및 상기 고분자에 분산된 나노세공체 분말을 함유한다. 또한 상기 나노세공체 유무기 복합체는 상기 유입구를 통해 유입된 상기 가스가 상기 나노세공체 유무기 복합체와 접촉하여 액화되도록 상기 나노세공체 분말이 1 내지 20nm의 세공을 구비한다.
- [0033] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 가스 액화용 셀의 제조방법이 제공된다. 본 제조방법에서 먼저, 나노세공체 분말을 고분자 중합용 원료에 투입하여 혼합물을 형성한다. 상기 고분자 중합용 원료에는 고분자를 형성하기 위한 모노머에 개시제, 용매, 기타 첨가제 등이 포함될 수 있으며, 모노머로서 열가소성 수지나 열경화성 수지 등의 원료가 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 제조 상의 편의를 위해 상기 모노머는 상온 및 상압에서 액상인 것이 바람직하다.
- [0034] 다음 상기 혼합물을 교반하여 상기 나노세공체 분말을 상기 고분자 중합용 원료 중에 분산한다. 다음 상기 고분자 중합용 원료를 중합하여 나노세공체 유무기 복합체를 형성한다.
- [0035] 상기 나노세공체 유무기 복합체를 가스의 유입구 및 유출구를 구비한 액화용 셀 내에 적재함으로써 가스 액화용 셀이 제조된다. 상기 나노세공체 유무기 복합체는 소정의 형상을 갖는 성형체의 형태로 상기 액화용 셀에 적재될 수도 있지만 경우에 따라 상기 나노세공체 유무기 복합체가 파이프 형태의 몰드 내에 충전된 형태로 상기 액화용 셀에 적재될 수 있다. 상기 몰드는 파이프 형태를 가질 수 있어서 다른 배관과 용이하게 결합될 수 있으며, 비어 있는 내부에 나노세공체 유무기 복합체가 충전될 수 있다. 바람직하게는 원활한 가스의 흐름을 위해 상기 파이프의 양단이 상기 유입구 및 상기 유출구와 연결될 수 있다.
- [0036] 상술한 바에 따르면 본 발명의 일 구현예에 따른 나노세공체 유무기 복합체 및 이를 포함한 가스 액화용 셀에 대해 주로 이산화탄소 액화공정에의 응용을 중심으로 설명하였지만, 본 발명의 일 구현예에 따른 나노세공체 유무기 복합체 및 이를 포함한 가스 액화용 셀은 이산화탄소 외에도 메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈) 등의 카본 수 C1 - C10 사이의 탄화수소 뿐 만 아니라, 암모니아등의 냉매, 산소, 질소, 알곤 등의 기타 가스 성분에도 적용될 수 있다.
- [0037] 이하 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 보다 상세히 설명하고자 하나, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일

본 발명의 기술적 사상이 이하의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

- [0038] 실시예 1
- [0039] 나노세공체 분말로서 메조포러스 MCM-41 (세공크기 2.5nm) 2g을 준비하였다. 분말의 중량을 기준으로 40 중량%의 에틸비닐벤젠-디비닐벤젠(ethylvinylbenzene-divinylbenzene, EVB-DVB) 고분자를 준비된 MCM-41 분말과 섞고 90℃, 6시간 반응하여 2.8g의 복합체를 제조하였다. EVB-DVB 고분자는 EVB-DVB, NaOH, 2-에틸헥산올(2-ethylhexanol), 톨루엔(toluene), 벤조일퍼옥사이드(benzoylperoxide)를 각각 4 : 20 : 60 : 20 : 1의 질량비로 혼합하여 제조된다.
- [0040] 제조된 메조포러스 MCM-41, EVB-DVB 고분자의 복합체는 필요에 따라 장비의 몰드 내에 포함되도록 하거나 성형체로 제조하여 사용된다. 제조된 복합체는 90℃에서 6시간 동안 건조 및 열처리하여 완성하였다.
- [0041] 실시예 2
- [0042] 상기 실시예 1에서 사용된 세공크기 2.5nm MCM-41 분말대신에 세공크기 5nm의 메조세공체 실리카 분말을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합체를 완성하였다.
- [0043] 실시예 3
- [0044] 상기 실시예 1에서 사용된 MCM-41 분말대신에 하이브리드 나노세공체 MIL-100 및 MIL-101 분말을 각각 독립적으로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합체를 완성하였다.
- [0045] 실시예 4
- [0046] 상기 실시예 1에서 EVB-DVB 대신에 10 중량%의 폴리비닐 부티랄 (PVB)을 분말 대비 90 중량%의 에탄올에 녹인 후, 준비된 메조포러스 및 하이브리드 나노세공체 분말과 혼합하여 복합체를 제조하였다. EVB-DVB 고분자 대신에 PVB를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합체를 제조하였다.
- [0047] 실시예 5
- [0048] 나노세공체 분말로서 메조포러스 MCM-41 (세공크기 2.5nm) 4g을 준비하였다. 분말의 중량을 기준으로 10 중량%의 DBU(1,8-Diazabicycloundec-7-ene)를 준비된 에탄올에 분산시킨 후 MCM-41 분말과 섞고 70℃, 6시간 반응하여 4.4g의 복합체를 제조하였다.
- [0049] 제조된 메조포러스 MCM-41, DBU 고분자의 복합체는 필요에 따라 장비의 몰드 내에 포함되거나 성형체의 형태로 제조하여 사용되었다. 이후 복합체를 70℃에서 12시간 동안 건조 및 열처리하여 완성하였다.
- [0050] 실시예 6
- [0051] 상기 실시예 5에서 사용된 MCM-41 분말 대신에 50nm 크기의 구형 MCM-41을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 복합체를 완성하였다.
- [0052] 실시예 7
- [0053] 상기 실시예 5에서 사용된 DBU 대신에 DBU-OH와 폴리비닐 부티랄 (PVB)을 각각 독립적으로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 복합체를 완성하였다.
- [0054] 실시예 8

[0055] 상기 실시예 5에서 사용된 10 중량 % DBU 대신에 20 중량 % DBU를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 복합체를 완성하였다.

[0056] 실시예 9

[0057] 나노세공체로 약 10nm 크기의 수용성 콜로이달 실리카(Ludox HS-40)을 준비하였으며 담지체로 내부 직경이 30 μm 크기의 중공사막(Hollow fiber membrane)을 사용하였다. 수용성 콜로이달 실리카를 중공사막 내에 담지하여 복합체를 제조하였다.

[0058] 제조된 수용성 콜로이달 실리카 - 중공사막의 복합체는 필요에 따라 장비의 몰드 내에 포함되거나 성형체의 형태로 제조하여 사용되었다. 제조된 복합체는 70℃에서 6시간 동안 건조 및 열처리하여 완성하였다.

[0059] 실시예 10

[0060] 나노세공체 분말로서 메조포러스 MCM-41 (세공크기 2.5nm) 4g을 준비하였다. 분말의 중량을 기준으로 3 중량 %의 왁스(Wax)를 미세 입자화(입자크기 100-250 μm)한 후, MCM-41 분말과 섞고 200℃, 5시간 반응하여 4.12g의 복합체를 제조하였다.

[0061] 제조된 메조포러스 MCM-41, Wax의 복합체는 필요에 따라 장비의 몰드 내에 포함되거나 성형체의 형태로 제조하여 사용되었다. 이후 복합체를 70℃에서 12시간 동안 건조 및 열처리하여 완성하였다.

[0062] 실시예 11

[0063] 상기 실시예 10에서 사용된 3 중량 % Wax 대신에 5 중량 % DBU를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 10와 동일한 방법으로 복합체를 완성하였다.

[0064] 실시예 12

[0065] 상기 실시예 10에서 사용된 3 중량 % Wax 대신에 9 중량 % DBU를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 10와 동일한 방법으로 복합체를 완성하였다.

[0066] (평가)

[0067] 각 실시예들의 복합체를 이용하여 이산화탄소를 액화하였다. 표 1에 각 실시예의 결과를 정리하였다.

표 1

실시예	흡착제	액화온도 (°C)	나노세공체 사용 시 액화압력 (bar)	나노세공체 미사용 시 액화압력 (bar)	액화압력 감소율 (%)
1	MCM-41 (DVB40%)	-15	22.0	22.9	4.0
3	MIL-100 (DVB 40%)	-15	21.7	22.9	5.2
4	MIL-101 (PVB 10%)	-15	21.5	22.9	6.1
5	MCM-41 (DBU10%)	9	23.0	41.3	44.0
8	MCM-41 (DBU20%)	9	23.0	41.3	44.0
9	Hollow fiber membrane	9	24.0	41.3	41.9
10	MCM-41 (Wax3%)	4	21.3	34.6	38.4

[0069] 예를 들어 실시예 5의 복합체[MCM-41 + 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU)]를 가지고 도 1의 액화장치

(100)를 이용하여 이산화탄소를 액화한 결과는 다음과 같다. 액화장치(100)의 온도를 9℃로 유지하고 CO₂ 가스 공급부(105)로부터 공급된 CO₂ 가스는 유량조절장치(130)를 통과한 후 실시예 5의 복합체(165)가 적재된 액화 셀(160)에 유입구(163)를 통해 공급된다. CO₂ 가스는 복합체(165)를 통과하며 액화되지 않는 잔류 가스는 유출구(164)로 빠져나간다. 이때 복합체(165)를 통과하는 CO₂의 양을 조절하여 실험하였으며 흡착 및 액화과정을 거친 액화 셀(160)의 전후 온도 변화를 온도센서(140a, 140b)로 측정하였다.

[0070]

도 6은 실시예 5의 복합체를 사용하여 이산화탄소 액화실험을 하여 온도 변화를 측정한 결과이다. 도 6을 참조하면, 액화 셀(160)의 전후 약 1℃의 온도 차이를 보였다. 입구온도와 출구온도의 차이를 구간별로 자세히 들여다보면 3 cc/min의 구간에서는 입구온도 9.5℃ 및 출구온도 8.8℃로 0.7℃의 온도 차이를 보였으며 24 cc/min의 구간에서 입구온도 9.7℃ 및 출구온도 8.7℃로 1℃의 온도 차이를 보였다. 또한 54 cc/min의 구간에서 입구온도 9.4℃ 및 출구온도 8.5℃로 0.9℃의 온도차이를 보였다. 액화가 일어난 시점은 시간이 약 1200 s 일 때 입구온도와 출구온도가 차이가 나기 시작하는 지점으로 약 22 bar의 압력에서 액화가 일어난다고 추정할 수 있다. 이 시스템에서 복합체(165)를 사용하지 않은 CO₂의 물리적 액화압력은 41.3 bar로 복합체(165)를 사용할 경우에 비해 약 46%의 액화압력 감소효과를 갖는다.

[0071]

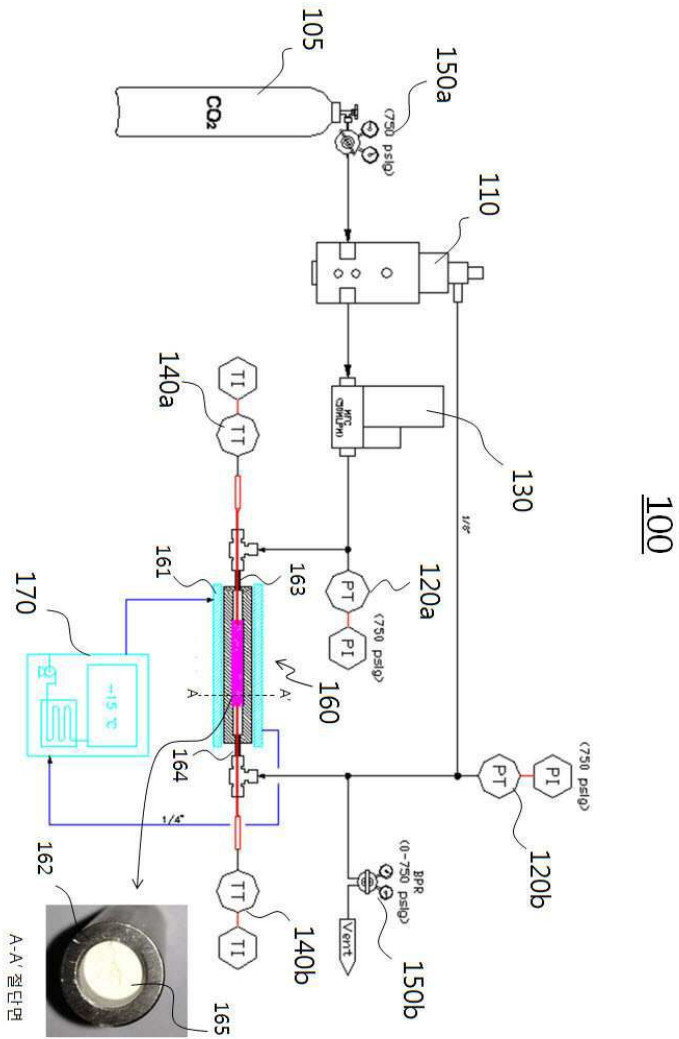
실시예 6의 복합체[Sphere MCM-41 + 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)]를 가지고 액화장치(100)를 이용하여 이산화탄소 액화실험을 하였다. 실험방법은 실시예 5를 이용한 액화실험과 같으며 복합체(165) 내에서 흡착 및 액화과정을 거친 액화 셀(160)의 전후 온도 변화를 온도센서(140a, 140b)로 측정하였다.

[0072]

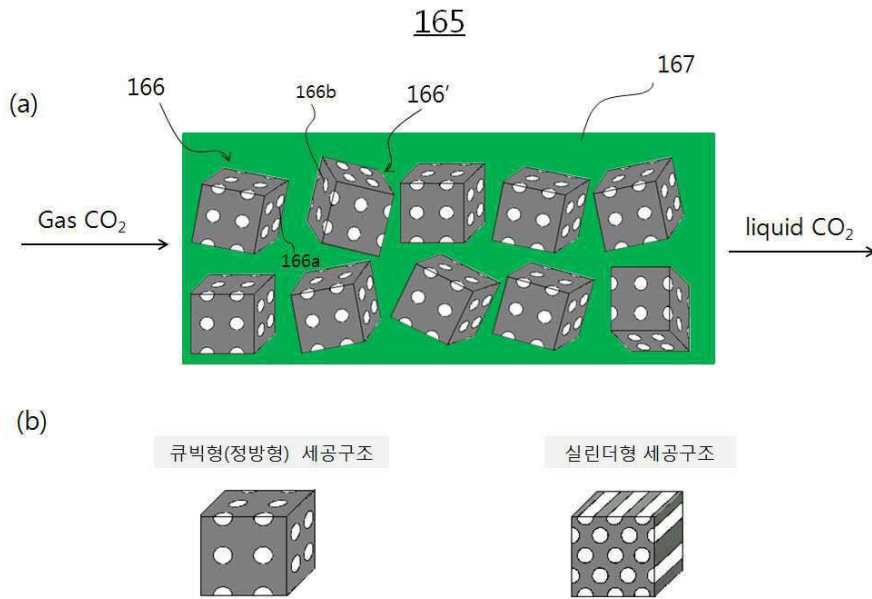
도 7은 실시예 6의 복합체를 사용하여 이산화탄소 액화실험을 하여 온도 변화를 측정한 결과이다. 도 7을 참조하면, 액화 셀(160)의 전후 약 0.7℃의 온도 차이를 보였다. 입구온도와 출구온도의 차이를 구간별로 자세히 들여다보면 복합체(165)를 통과하는 CO₂의 양이 26 cc/min이 되었을 때 입구온도와 출구온도의 차이가 나기 시작하였으며 이 구간에서의 입구온도 9.5℃ 및 출구온도 8.9℃로 0.6℃의 온도 차이를 보였다. 또한 56 cc/min의 구간에서 입구온도 9.4℃ 및 출구온도 8.8℃로 0.7℃의 온도 차이를 보였다. 액화가 일어난 시점은 시간이 약 3100 s일 때 입구온도와 출구온도가 차이가 나기 시작하는 지점으로 약 27 bar의 압력에서 액화가 일어난다고 추정할 수 있다. 이 시스템에서 복합체(165)를 사용하지 않은 CO₂의 물리적 액화압력은 41.3 bar로 복합체(165)를 사용할 경우에 비해 약 35%의 액화압력 감소효과를 갖는다.

도면

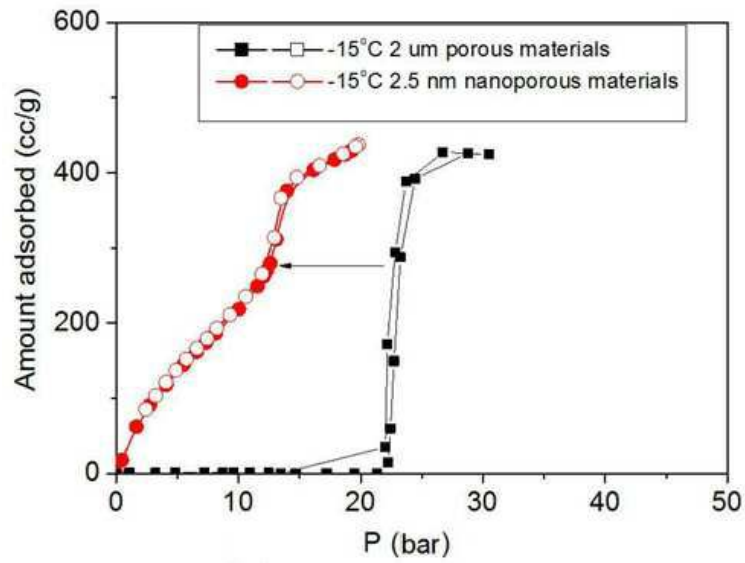
도면1



도면2



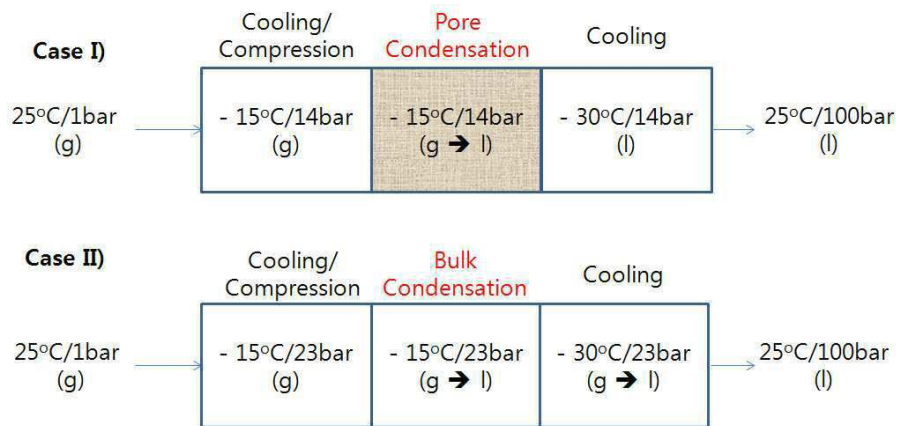
도면3



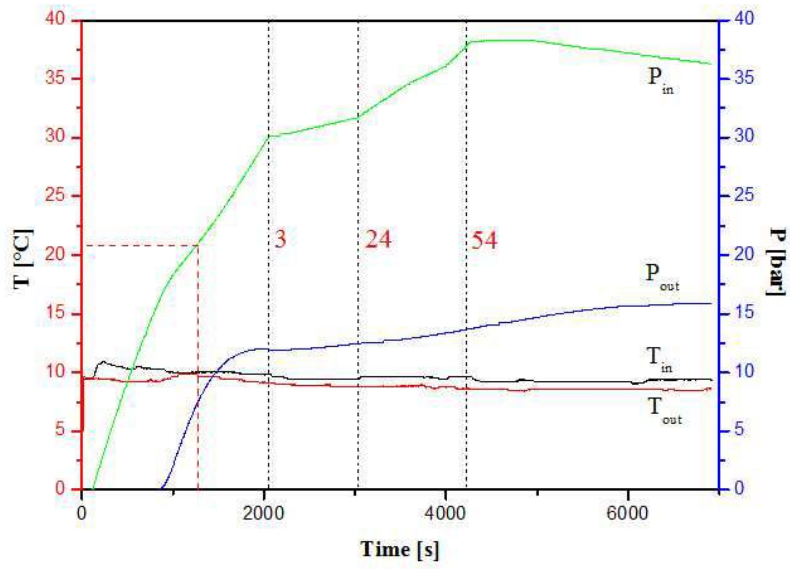
도면4



도면5



도면6



도면7

