



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월17일
 (11) 등록번호 10-1402125
 (24) 등록일자 2014년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 20/04 (2006.01) B01J 20/34 (2006.01)
 B01J 6/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0084791

(22) 출원일자 2012년08월02일

심사청구일자 2012년08월02일

(65) 공개번호 10-2014-0018551

(43) 공개일자 2014년02월13일

(56) 선행기술조사문헌

Esther Ochoa-Fernandez 외 3인, Chem. Mater., 18권, 6037-6046쪽*

Jiaguo Yu 외 2인, RSC Advances, 2권, 6784-6791쪽*

Zhiming Zhou 외 4인, Chemical Engineering Science, 74권, 172-180쪽*

KR100892044 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

리우 단

대전 유성구 신성동 14, 17-205호

박용기

대전 유성구 어은로 57, 119동 302호 (어은동, 한빛아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

곽현규

전체 청구항 수 : 총 9 항

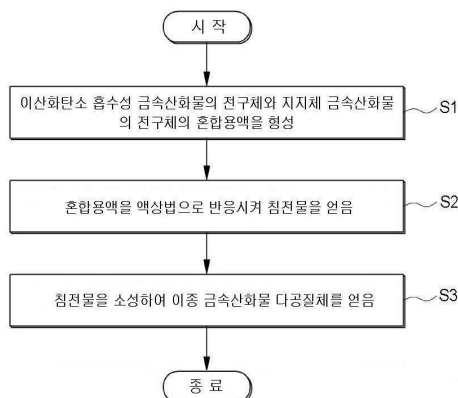
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡수제 및 이의 제조방법**

(57) 요약

이산화탄소 흡수성 금속 산화물과 지지체 금속 산화물이 서로 균일하게 혼합하여 형성된 이중 금속산화물 다공질체를 포함하는 이산화탄소 흡수제가 제공된다. 또한 상기 이산화탄소 흡수제의 제조를 위해 이산화탄소 흡수성 금속산화물의 전구체와 지지체 금속산화물의 전구체의 혼합용액을 형성하는 단계; 상기 혼합용액을 액상법으로 반응시켜 침전물을 얻는 단계; 및 상기 침전물을 소성하여 이중 금속산화물 다공질체를 얻는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제의 제조방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최원춘

대전 유성구 배울2로 134, 102동 302호 (용산동,
대덕테크노밸리2차푸르지오1단지)

강나영

충남 예산군 고덕면 예덕로 769,

민다영

대전 유성구 대덕대로556번길 118, (도룡동)

서희민

대전 유성구 노은서로210번길 32, 405동 1502호 (지족동, 열매마을4단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012-0008892

부처명 교육과학기술부

연구사업명 거대과학연구개발사업(Korea CCS 2020사업)

연구과제명 에너지 교환형 다단 유동층 CO2 포집기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

이산화탄소 흡수성 금속 산화물과 지지체 금속 산화물이 서로 균일하게 혼합하여 형성된 이중 금속산화물 다공 질체를 포함하되,

상기 이중 금속산화물 다공질체는 2~50nm 직경의 중간 기공과 50~150nm 직경의 거대 기공을 모두 구비한 계층적 다공성 구조를 갖는 이산화탄소 흡수제.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡수성 금속 산화물은 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 이산화탄소 흡수제.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 지지체 금속 산화물은 산화실리콘, 전이금속 산화물 및 전이후금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 이산화탄소 흡수제.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡수성 금속 산화물과 상기 지지체 금속 산화물의 몰수 비는 1:2 내지 5:1인 이산화탄소 흡수제.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 이중 금속산화물 다공질체에 대해 상기 이산화탄소의 흡수 및 재생을 30회 반복한 후 650℃에서 질소 70부피%, 물 15부피%, 이산화탄소 15부피%로 이루어진 혼합기체를 70mL/min의 속도로 흘렸을 때 흡수된 이산화탄소 무게비가 전체 무게에 대해 10% 이상인 이산화탄소 흡수제.

청구항 8

이산화탄소 흡수성 금속산화물의 전구체와 지지체 금속산화물의 전구체의 혼합용액을 형성하는 단계;

상기 혼합용액에 중화제를 투입하고 반응시켜 두 금속성분이 균일하게 혼합된 침전물을 얻는 단계; 및

상기 침전물을 소성하여 이중 금속산화물 다공질체를 얻는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제의 제조방법.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡수성 금속산화물의 전구체는 알칼리 금속 산화물의 전구체 및 알칼리 토금속 산화물의 전구체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 이산화탄소 흡수제의 제조방법.

청구항 10

제8 항에 있어서,

상기 지지체 금속 산화물의 전구체는 산화실리콘의 전구체, 전이금속 산화물의 전구체 및 전이후금속 산화물의 전구체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 이산화탄소 흡수제의 제조방법.

청구항 11

제8 항에 있어서,

상기 중화제는 요소 또는 헥사메틸렌테트라아민인 이산화탄소 흡수제의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 명세서에 개시된 기술은 이산화탄소 흡수제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 흡수능이 높고 반복 재사용이 가능한 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 발전소나 제철소 등의 대량 발생원으로부터 이산화탄소를 포집, 저장하여 대기중으로의 방출을 억제하기 위한 기술로는 알카놀아민류를 이용한 화학습식세정법과 제올라이트 등의 흡착제를 이용한 흡착법, 분리막을 이용한 방법 등이 있으나 이 방법들은 비용이 높거나 대량의 이산화탄소 발생원에는 적용하기 용이하지 않다. 상기의 방법들의 대안으로 유동층 반응기 내에서 알칼리 금속 성분을 담지한 입자를 이용하여 이산화탄소를 흡수하는 건식 흡수법이 부각되고 있다 (U.S. 6,387,337 B1). 건식 흡수법은 저가의 재생가능한 고체 흡수제를 사용하며, 공정 설계의 유연성 및 친환경성 등으로 인해 가까운 미래의 대량 이산화탄소 포집 방법으로 선택되어질 가능성이 높아지고 있다.

[0003] 상기의 건식 이산화탄소 흡수법에 적용할 흡수제의 제조에 있어서 단위 무게당 흡수능을 증가시키기 위해 다공성 구조를 만들어 기체와 접촉할 수 있는 면적을 넓히려는 연구가 많이 진행되어 왔다.

발명의 내용

[0004] 본 발명의 일 측면에 의하면, 이산화탄소 흡수성 금속 산화물과 지지체 금속 산화물이 서로 균일하게 혼합하여 형성된 이중 금속산화물 다공질체를 포함하는 이산화탄소 흡수제가 제공된다.

[0005] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 이산화탄소 흡수성 금속산화물의 전구체와 지지체 금속산화물의 전구체의 혼합 용액을 형성하는 단계; 상기 혼합용액에 중화제를 투입하고 반응시켜 침전물을 얻는 단계; 및 상기 침전물을 소성하여 이중 금속산화물 다공질체를 얻는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제의 제조방법이 제공된다.

[0006] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 이산화탄소 흡수성 금속산화물의 전구체와 지지체 금속산화물의 전구체의 혼합용액을 형성하는 단계; 상기 혼합용액을 액상법으로 반응시켜 침전물을 얻는 단계; 및 상기 침전물을 소성하여 이중 금속산화물 다공질체를 얻는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡수제의 제조방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 이산화탄소 흡수성 금속 산화물의 전구체 및; 산화실리콘, 전이금속 산화물 및 전이후금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 지지체 금속 산화물의 전구체를 반응시켜 제조한 이중 금속산화물 다공질체를 포함하는 이산화탄소 흡수제가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제의 제조방법을 나타낸 공정흐름도이다.
 도 2는 실시예 1 내지 2에서 제조된 흡수제의 X-선 회절도이다.
 도 3은 실시예 1 내지 3에서 얻은 흡수제들(CAO-0.5, CAO-1, CAO-2)의 질소 흡/탈착 등온선을 나타낸다.
 도 4는 실시예 1 내지 3에서 얻은 흡수제들(CAO-0.5, CAO-1, CAO-2)의 기공 크기의 분포를 나타낸다.
 도 5는 실시예 1 내지 3에서 얻은 흡수제들(CAO-0.5, CAO-1, CAO-2)을 이용하여 이산화탄소 흡수/재생 실험을 하여 얻은 이산화탄소 흡수량의 변화를 나타낸 그래프이다.
 도 6은 비교예 1에서 얻은 흡수제(CAO-im)를 이용하여 실험예 1과 같은 흡수/재생 실험을 실시하여 얻은 이산화탄소 흡수량의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 본 발명에 대해 도면을 참조하여 상세하게 설명하고자 한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡수성 금속 산화물과 지지체 금속 산화물이 서로 균일하게 혼합하여 형성된 이중 금속산화물 다공질체를 포함한다.

[0011] 일반적으로 수성 가스 반응(water-gas shift reaction) 및 메탄-수증기 개질 반응(methane reforming reaction) 등에 이용하기 위한 이산화탄소 흡수제를 제조하려면 산화마그네슘이나 산화칼슘과 같이 고온에서 이산화탄소를 흡수할 수 있는 금속산화물 흡수제가 필요하다. 또한 다공성 흡수제를 제조하였다 하여도 이산화탄소의 흡수/재생을 반복하면 그 다공성 구조가 파괴되는 현상이 발생하여 이산화탄소 흡수능이 급격히 떨어진다. 따라서 이산화탄소와 반응하지 않고 고온에서도 그 구조를 잃지 않는 다공성 지지체가 있는 것이 바람직하다.

[0012] 상기 이산화탄소 흡수성 금속 산화물은 우수한 이산화탄소 흡수 특성을 가지도록 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 한편 상기 지지체 금속 산화물은 예를 들어 900 °C 이상의 고온에서도 그 구조를 잃지 않도록, 산화실리콘, 전이금속 산화물 및 전이후금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0013] 상기 이산화탄소 흡수성 금속 산화물의 구체적인 예로 산화리튬 (Li₂O), 산화나트륨 (Na₂O), 산화칼륨 (K₂O), 산화마그네슘 (MgO), 산화칼슘 (CaO), 산화바륨 (BaO) 등을 들 수 있다. 상기 지지체 금속 산화물의 구체적인 예로 산화실리콘 (SiO₂), 산화구리 (CuO), 산화철 (Fe₂O₃), 산화니켈 (NiO), 산화아연 (ZnO), 산화알루미늄 (Al₂O₃), 산화티타늄 (TiO₂), 산화지르코늄 (ZrO₂) 등을 들 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소 흡수성 금속 산화물은 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 이산화탄소 흡수성 금속 산화물의 전구체와 산화실리콘, 전이금속 산화물 및 전이후금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 지지체 금속 산화물의 전구체를 액상에서 반응시킴으로써 분자 레벨로 균일하게 혼합될 수 있다.

[0015] 이와 같이 이중 금속산화물 다공질체를 이루는 이산화탄소 흡수성 금속 산화물과 지지체 금속 산화물이 서로 균일하게 혼합됨으로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡수성이 뛰어나면서도 고온에서의 기계적 강도도 우수하다.

[0016] 이산화탄소 흡수제가 높은 이산화탄소 흡수 성능을 갖기 위해서 통상 기체와의 접촉면적을 최대화하는 것이 좋다. 이를 위해 기공의 직경이 50 nm 이하의 작은 미세기공 또는 중간 기공을 갖는 구조가 유리하다. 그러나 미

세기공 입자의 내부는 좁은 기공 직경으로 인해 외부의 기체가 들어와 접촉하기 힘들므로 반응속도를 고려하면 입자의 내부까지 기체가 드나들기 쉽도록 보다 큰 기공을 갖는 구조가 필요하다. 따라서 상기 이중 금속산화물 다공질체는 계층적 다공성 구조를 가질 수 있다. 상기 계층적 다공성 구조는 기체와의 접촉 면적을 넓히기 위한 미세 또는 중간 크기의 기공 뿐 아니라 기체의 입출량과 속도를 높이기 위한 거대 기공의 구조를 동시에 갖는 구조를 의미한다.

- [0017] 예를 들어 상기 미세 크기의 기공은 2nm 이하이고, 상기 중간 크기의 기공은 2~50nm이며, 상기 거대 크기의 기공은 50nm 이상의 크기(직경)를 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 이중 금속산화물 다공질체는 2~50nm 직경의 중간 기공과 50~150nm 직경의 거대 기공을 모두 가질 수 있다. 또한 상기 미세 크기의 기공과 상기 중간 크기의 기공의 전체 부피비는 최적의 흡수능을 발휘하기 위해 30 ~ 70%가 되도록 조절할 수 있다.
- [0018] 한편, 상기 이산화탄소 흡수성 금속 산화물과 상기 지지체 금속 산화물의 몰수 비는 1:9 내지 9:1, 바람직하게는 1:2 내지 5:1일 수 있다. 상기 범위에서 이중 금속산화물 다공질체의 이산화탄소 흡수 성능과 고온에서도 다공성 구조가 유지되는 기계적 강도가 발휘될 수 있다.
- [0019] 상기 이중 금속산화물 다공질체는 높은 흡수능을 가질 뿐 아니라 반복되는 흡수/재생에도 흡수능의 저하가 크지 않고 우수한 흡수능을 유지할 수 있다. 상기 흡수능은 다양한 조건에서 측정될 수 있는데, 예를 들어 상기 이중 금속산화물 다공질체에 대해 상기 이산화탄소의 흡수 및 재생을 30회 반복한 후 650 °C에서 질소 70부피%, 물 15부피%, 이산화탄소 15부피%로 이루어진 혼합기체를 70mL/min의 속도로 흘렸을 경우에도 흡수된 이산화탄소 무게비가 전체 무게에 대해 10% 이상을 유지할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제는 다양한 방식으로 제조될 수 있다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡수제의 제조방법을 나타낸 공정흐름도이다. 도 1을 참조하면, 단계 S1에서 이산화탄소 흡수성 금속산화물의 전구체와 지지체 금속산화물의 전구체의 혼합용액을 형성한다. 단계 S2에서 상기 혼합용액을 액상법으로 반응시켜 침전물을 얻는다. 다음 단계 S3에서 상기 침전물을 소성하여 이중 금속산화물 다공질체를 얻는다.
- [0022] 상기 액상법은 용액상태로 형태가 존재하는 금속화합물을 침전시킨 후 열분해시켜 미분말을 제조하는 방법이다. 액상법으로 미분말을 제조할 경우 고순도의 미분체를 얻을 수 있고, 생성물의 조성, 입도의 조절이 가능하다. 또한 생성된 이중 금속산화물 다공질체 내에 이산화탄소 흡수성 금속산화물과 지지체 금속산화물이 매우 균일하게 혼합될 수 있다. 이러한 액상법의 종류로는 Sol-Gel법, 균일 침전법, 가수분해법, 용매증발법, 공침법, 수열합성법, 마이크로에멀전법 등이 있다.
- [0023] 바람직하게는 상기 액상법은 균일 침전법일 수 있다. 균일 침전법은 침전물을 만드는 방법의 하나로서, 침전제를 따로 넣지 않고 용액에 포함시킨 시약 물질의 가수분해 반응 따위로 인해 천천히 생긴 침전제로 침전물을 만드는 방법이다. 균일 침전법을 이용할 경우 계층적 다공성 구조를 갖는 이중 금속산화물 다공질체를 얻을 수 있다. 금속산화물 전구체들로부터의 침전은 용액의 pH의 변화로 발생하며, 이는 용액 속에 포함된 요소나 헥사메틸렌테트라아민과 같은 중화제의 분해속도에 크게 좌우될 수 있다. 균일한 용액으로부터 서서히 침전을 발생시키려면 용매에 완전히 용해될 수 있는 금속산화물의 전구체를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 전구체들은 물 또는 유기용매에 용해될 수 있다.
- [0024] 상기 이산화탄소 흡수성 금속산화물의 전구체는 알칼리 금속 산화물의 전구체 및 알칼리 토금속 산화물의 전구체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 예를 들어 이산화탄소를 흡수하는 금속산화물의 전구체로는 질산칼슘 (Ca(NO₃)₂), 염화칼슘 (CaCl₂), 탄산리튬 (Li₂CO₃), 질산리튬 (LiNO₃), 황산리튬 (Li₂SO₄), 염화리튬 (LiCl), 탄산나트륨 (Na₂CO₃), 질산나트륨 (NaNO₃), 염화나트륨 (NaCl), 탄산칼륨 (K₂CO₃), 질산칼륨 (KNO₃), 황산칼륨 (K₂SO₄), 염화칼륨 (KCl), 질산마그네슘 (Mg(NO₃)₂), 염화마그네슘 (MgCl₂) 등이 있다.
- [0025] 한편, 상기 지지체 금속 산화물의 전구체는 산화실리콘의 전구체, 전이금속 산화물의 전구체 및 전이후금속 산화물의 전구체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 예를 들어 지지체로 쓰이는 금속산화물의 전구체로는 염화지르코늄 (ZrCl₄), 옥시염화지르코늄 (ZrOCl₂), 질산지르코늄 (Zr(NO₃)₄), 옥시질산지르코늄 (ZrO(NO₃)₂), 황산지르코늄 (Zr(SO₄)₂), 옥시황산지르코늄 (ZrOSO₄), 염화티타늄 (TiCl₄), 옥시염화티타늄 (TiOCl₂), 질산티타늄 (Ti(NO₃)₄), 옥시질산티타늄 (TiO(NO₃)₂), 황산티타늄 (Ti(SO₄)₂), 옥시황산티타늄 (TiOSO₄), 염화알루미늄 (AlCl₃), 질산알루미늄 (Al(NO₃)₃), 황산알루미늄 (Al₂(SO₄)₃) 등이 있다.

- [0026] 상기 이산화탄소 흡수성 물질의 전구체와 상기 지지체 금속산화물의 전구체의 몰비는 1:9 ~ 9:1 정도가 적당하다. 이산화탄소 흡수 금속산화물의 전구체의 비율이 높으면 단위 무게당 더 많은 양의 이산화탄소를 흡수할 수 있으나 지지체의 비율이 작아짐에 따라 반복되는 흡수/재생 과정으로 인해 흡수능을 잃는 속도가 빨라지며, 지지체 금속산화물의 전구체의 비율이 높으면 내구성이 높아지지만 단위 무게당 이산화탄소의 흡수능이 낮아질 수 있다. 내구성을 잃지 않으며 최상의 흡수능을 나타내기 위해서는 1:2 ~ 5:1 정도의 몰수비가 바람직하다.
- [0027] 균일 침전법을 사용할 경우 상기 혼합용액에 중화제를 투입하고 반응시켜 침전물을 얻게 된다. 상기 중화제로서 요소 또는 헥사메틸렌테트라아민 등이 사용될 수 있다. 예를 들어 금속산화물 전구체가 포함된 혼합용액에 일정 비율의 요소나 헥사메틸렌테트라아민을 녹인 후 가열하면 침전물을 얻을 수 있다. 침전물들은 산화물과 수산화물을 포함한 혼합물이며 이들은 소성 과정을 거치며 모두 산화물로 변한다. 균일침전을 일으키는 요소나 헥사메틸렌테트라아민은 사용된 금속산화물 전구체들 전체의 총 몰수 대비 1 내지 10배 정도의 양을 사용할 수 있으나 실용적으로는 사용된 금속산화물 전구체들의 몰수 대비 1 내지 3배의 양이 적당하다.
- [0028] 용매인 증류수는 모든 반응물들을 녹일 수 있는 충분한 양이 필요하며 침전의 석출 속도를 고려하여 조절한다. 용매의 양은 반응물들 전체의 무게 대비 5 ~ 100배 정도가 적당하다. 또한 반응온도는 60 ~ 200 ℃가 적당하며 석출속도를 고려하여 조절한다.
- [0029] 석출된 침전물들은 600 ~ 900 ℃의 온도로, 1 ~ 24시간 동안 소성하여 금속산화물로 만든다. 소성온도와 시간에 따라 생성되는 기공의 크기 분포와 표면적이 달라지므로 전자주사현미경 및 BET 흡착 실험을 통하여 금속산화물들의 표면적과 기공의 크기를 관찰하여 최적의 소성시간과 온도를 결정한다. 소성시간이 너무 길고 온도가 너무 높으면 계획하지 않은 부산물들이 생성되며 기공의 구조도 파괴되는 결과를 가져온다.
- [0030] 균일 침전법과 같은 액상법 대신 미세기공 또는 중간기공을 갖는 지지체에 이산화탄소 흡수성분을 담지하는 방법이 사용될 수도 있다. 하지만 이러한 담지법은 기공의 안쪽으로 담지되는 이산화탄소 흡수 성분의 양이 많지 않고, 담지된 흡수성분에 의하여 작은 기공들이 막히기 때문에 기대한 만큼의 흡수능을 확보하기 어렵다.
- [0031] 상술한 제조방법을 통해 예를 들어, 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 이산화탄소 흡수성 금속 산화물의 전구체 및; 산화실리콘, 전이금속 산화물 및 전이후금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 지지체 금속 산화물의 전구체를 반응시켜 제조한 이종 금속산화물 다공질체를 포함하는 이산화탄소 흡수제를 얻을 수 있다. 또한 상기 이종 금속산화물 다공질체는 계층적 다공성 구조를 가질 수 있으며, 구체적으로 2~50nm 직경의 중간 기공과 50nm 이상의 직경의 거대 기공을 모두 가질 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의해 제조된 이종 금속산화물 다공질체는 2~50nm 크기의 중간 기공과 50nm 이상의 크기의 거대기공을 모두 가지고 있어 이산화탄소 흡수능이 높으며 담지법에 의해 제조된 물질보다 높은 비율의 이산화탄소 흡수 성분을 포함할 수 있다.
- [0033] 또한 상술한 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소를 흡수하는 금속의 종류에 따라 50~70 ℃의 낮은 온도 뿐만 아니라 700 ℃ 이상의 높은 온도에서도 이산화탄소를 흡수할 수 있다. 따라서 상술한 이산화탄소 흡수제는 발전소 배가스에 포함된 이산화탄소, 제철소 및 시멘트 공장에서 발생하는 이산화탄소의 포집 용도로 이용될 수 있을 뿐 아니라, 수성 가스 반응 및 메탄-수증기 개질 반응에서의 이산화탄소 흡수제로도 유용하게 쓰일 수 있다. 본 발명에서 제조한 계층적 다공성 이종 금속산화물은 저가의 금속산화물 전구체를 사용하고 요소나 헥사메틸렌테트라아민과 같은 저가의 유기물을 이용하여 제조할 수 있기 때문에 대량생산에 적합하다.
- [0034] 이하 본 발명에 대하여 실시예를 통해 더욱 상세히 설명하고자 하나 본 발명의 사상이 이하의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0035] (실시예)
- [0036] 실시예 1
- [0037] 질산칼슘 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.00 g과 질산알루미늄 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 3.18 g을 증류수 50 mL에 녹였다. 요소 1.07 g을 질산칼슘과 질산알루미늄의 혼합용액에 녹인 후, 혼합 용액의 온도를 30분 동안 서서히 170 ℃까지 올렸다. 반응온도를 170 ℃로 유지하며 5시간 동안 반응시켰다.
- [0038] 반응용기를 상온까지 냉각시킨 후, 침전된 고체를 거른 다음, 증류수로 씻어주었다. 수분을 함유한 고체를 100

℃로 3시간 동안 가열한 후, 700 ℃에서 3시간 동안 소성하여 흡수제 (CA0-0.5) 0.82 g을 얻었다.

[0039] 실시예 2

[0040] 질산칼슘 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2.00 g과 질산알루미늄 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 3.18 g을 증류수 60 mL에 녹였다. 요소 1.42 g을 질산칼슘과 질산알루미늄의 혼합용액에 녹인 후, 혼합 용액의 온도를 30분 동안 170 ℃까지 올렸다. 반응온도를 170 ℃로 유지하며 5시간 동안 반응시켰다.

[0041] 반응용기를 상온까지 냉각시킨 후, 침전된 고체를 거른 다음, 증류수로 씻어주었다. 수분을 함유한 고체를 100 ℃로 3시간 동안 가열한 후, 700 ℃에서 3시간 동안 소성하여 흡수제 (CA0-1) 0.96 g을 얻었다.

[0042] 실시예 3

[0043] 질산칼슘 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 4.00 g과 질산알루미늄 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 3.18 g을 증류수 90 mL에 녹였다. 요소 2.14 g을 질산칼슘과 질산알루미늄의 혼합용액에 녹인 후, 혼합 용액의 온도를 30분 동안 170 ℃까지 올렸다. 반응온도를 170 ℃로 유지하며 5시간 동안 반응시켰다.

[0044] 반응용기를 상온까지 냉각시킨 후, 침전된 고체를 거른 다음, 증류수로 씻어주었다. 수분을 함유한 고체를 3시간 동안 가열한 후, 700 ℃에서 3시간 동안 소성하여 흡수제 (CA0-2) 1.36 g을 얻었다.

[0045] 실시예 1 내지 2에서 제조된 흡수제의 X-선 회절도를 도 2에 나타내었다. 도 2를 참조하면, 산화알루미늄과 산화칼슘의 피크들로부터 산화알루미늄과 산화칼슘이 모두 존재함을 알 수 있다. 또한 투입된 질산칼슘의 양이 많아짐에 따라 산화칼슘의 피크가 강해지고 산화알루미늄의 피크가 약해짐을 알 수 있다.

[0046] 얻어진 흡수제들에 대해 액체질소를 이용하여 77 K의 온도에서 BET법을 이용하여 흡/탈착 등온선을 구하였다. 상대압력의 변화에 따른 단위 무게당 흡착/탈착된 질소의 양을 측정하여 도 3에 나타내었다. 도 3은 실시예 1 내지 3에서 얻은 흡수제들(CA0-0.5, CA0-1, CA0-2)의 질소 흡/탈착 등온선을 나타낸다.

[0047] 한편, 도 3의 흡/탈착 등온선으로부터 흡착제의 비표면적, 기공의 부피 및 기공 크기 분포를 구하였다. 이하 표 1은 실시예 1 내지 3에서 얻은 흡수제들(CA0-0.5, CA0-1, CA0-2)의 비표면적과 기공 부피를 나타낸다.

표 1

Sample	산화칼슘/산화알루미늄	비표면적 (m^2/g)	기공 부피 (cm^3/g)
실시예 1 (CA0-0.5)	0.5	59	0.19
실시예 2 (CA0-1)	1	40	0.14
실시예 3 (CA0-2)	2	22	0.10

[0049] 표 1의 결과로부터, 산화칼슘의 함량이 많을수록 비표면적과 기공부피가 감소한다.

[0050] 도 4는 실시예 1 내지 3에서 얻은 흡수제들(CA0-0.5, CA0-1, CA0-2)의 기공 크기의 분포를 나타낸다. 횡축은 기공의 크기(Pore width)이고 종축은 기공의 부피이다. 도 3 및 4를 참조하면, 흡수제들(CA0-0.5, CA0-1, CA0-2)은 다양한 크기의 중간 기공 (2 ~ 50 nm) 및 거대 기공 (50 ~ 150 nm)을 가짐을 알 수 있다.

[0051] 비교예 1

[0052] 균일침전법에 의해 제조된 실시예 1의 이산화탄소 흡수 이중 금속산화물과 비교하기 위해 기공을 갖는 지지체에 이산화탄소 흡수 성분을 담지한 물질을 제조하였다.

[0053] 실시예 1의 CA0-0.5와 같은 비율의 산화칼슘을 담지하기 위하여 질산칼슘 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.00 g을 20 mL의 물에 녹였다. 이어 질산칼슘 용액에 논문에 발표된 방법(*Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 3977)에 의하여 제조한

계층적 다공성 구조를 가지는 산화알루미늄 가루 0.82 g을 넣었다. 회전증발기를 이용하여 물을 서서히 증발시켜 마른 가루를 얻은 후 100 °C에서 3시간 동안 건조하고 700 °C에서 3시간 동안 소성하여 산화칼슘이 다공성 산화알루미늄에 담지된 흡수제 (CAO-im) 1.04 g을 얻었다.

[0054] 합성한 계층적 다공성 구조를 갖는 산화알루미늄과 이를 지지체로 하여 산화칼슘을 담지한 흡수제 CAO-im의 표면적과 기공의 부피를 BET 법을 이용하여 구하여 표 2에 나타내었다.

[0055] 이하 표 2는 지지체로 사용한 다공성 산화알루미늄과 비교예 1에서 얻은 흡수제(CAO-im)의 비표면적과 기공 부피를 나타낸다.

표 2

Sample	산화칼슘/산화알루미늄	비표면적 (m ² /g)	기공 부피 (cm ³ /g)
다공성 산화알루미늄	0	75	0.32
비교예 1 (CAO-im)	0.5	43	0.15

[0057] 표 2의 결과로부터, 미세 기공 또는 중간 기공을 갖는 다공성 산화알루미늄 지지체에 산화칼슘을 담지하면 담지된 산화칼슘에 의하여 작은 기공들이 막히기 때문에 흡수제(CAO-im)의 비표면적 및 기공 부피가 감소한다.

[0058] 실험예 1

[0059] 실시예 1 내지 3으로부터 얻어진 고체시료 CAO-0.5, CAO-1, CAO-2의 온도에 따른 이산화탄소 흡수와 재생반응을 micromeritics사의 Autochem-2920 기기를 사용하여 관찰하였다. 70부피%의 질소와 15부피%의 물과 15부피%의 이산화탄소로 이루어진 혼합기체를 70 mL/min의 속도로 흘려주어 650 °C에서 0.3 g의 흡수제와 접촉하게 하며 흡수제에 흡수된 이산화탄소 양의 변화를 관찰하여 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5는 실시예 1 내지 3에서 얻은 흡수제들(CAO-0.5, CAO-1, CAO-2)을 이용하여 이산화탄소 흡수/재생 실험을 하여 얻은 이산화탄소 흡수량의 변화를 나타낸 그래프이다. 이산화탄소를 흡수한 흡수제는 850 °C에서 70 mL/min의 속도로 질소를 흘려 주어 이산화탄소를 탈착시킨 후 재생 실험을 반복하였다.

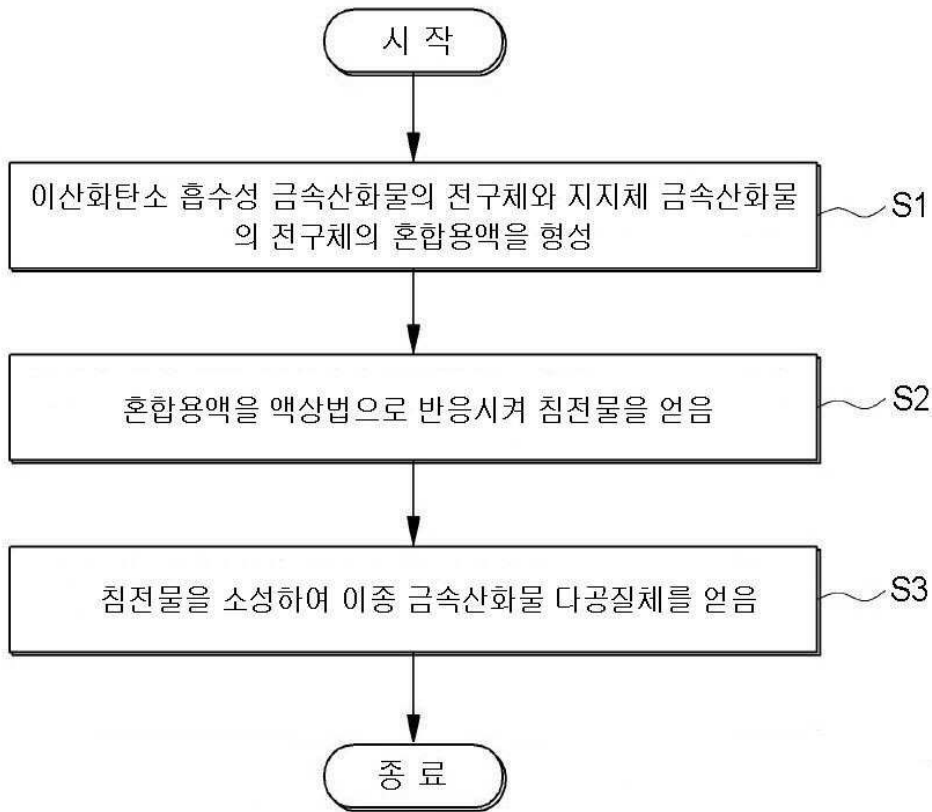
[0060] 도 5를 참조하면, 산화칼슘의 양이 가장 많은 CAO-2의 흡수능이 제일 높은 것을 알 수 있고, 흡수/재생의 반복을 20회 이상 하게 되면 흡수량이 일정해짐을 알 수 있다.

[0061] 실험예 2

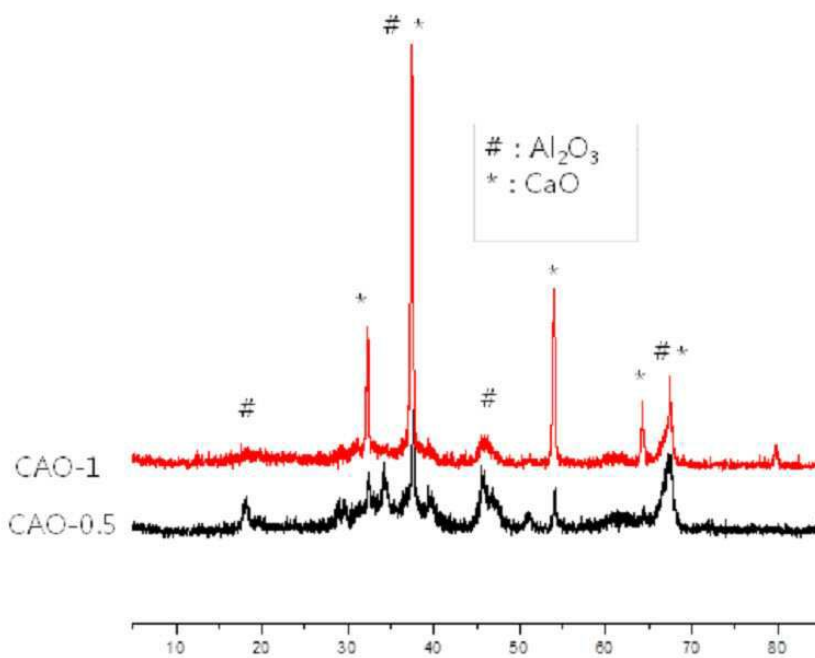
[0062] 비교예 1에서 얻은 흡수제 (CAO-im)를 이용하여 실험예 1과 같은 흡수/재생 실험을 실시하여 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6을 참조하면, 담지법으로 제조된 흡수제 (CAO-im)는 칼슘의 양이 CAO-0.5와 같고 산화칼슘이 담지된 물질의 표면적과 기공의 부피는 CAO-1과 비슷하나, 산화칼슘이 고르게 지지체에 분포하고 있지 않으므로 그 흡수능이 매우 낮고 흡수/재생의 반복에 따른 흡수능의 감소폭이 매우 큼을 알 수 있다.

도면

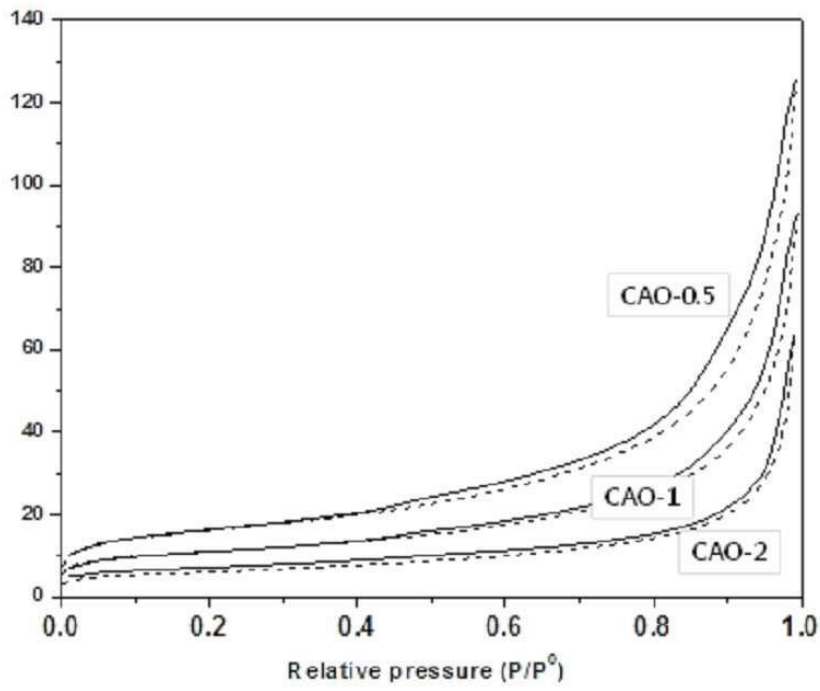
도면1



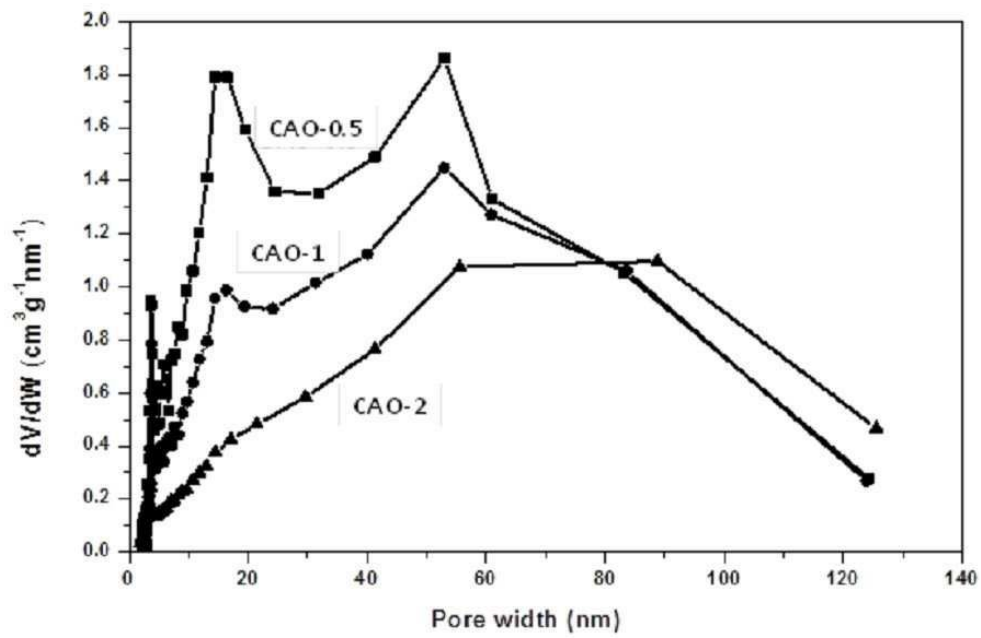
도면2



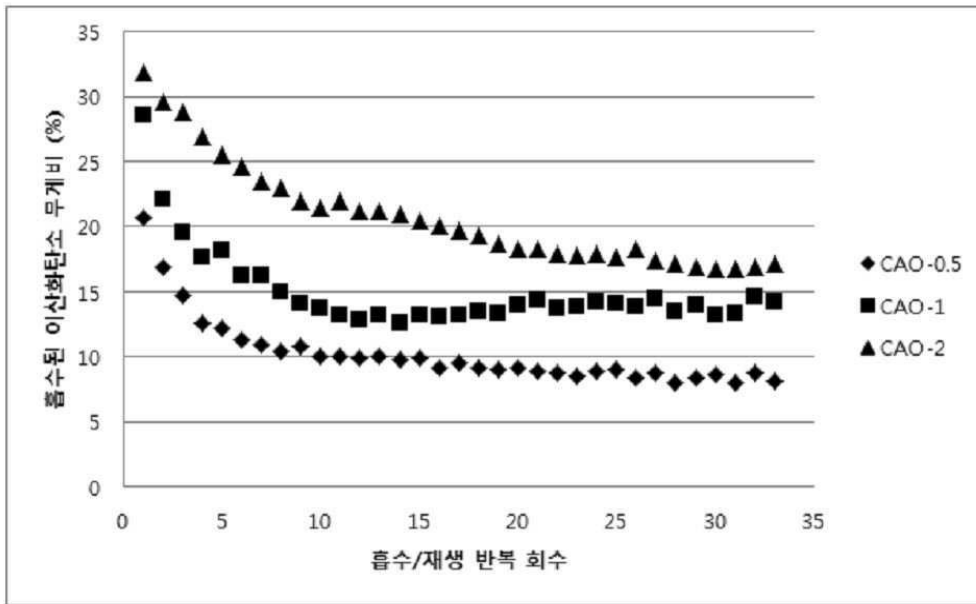
도면3



도면4



도면5



도면6

