



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0124273
(43) 공개일자 2015년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/04 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0050953

(22) 출원일자 2014년04월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

권혁재

경기도 수원시 권선구 당진로31번길 16, 204동
302호 (당수동, 한라비발디아파트)

권순철

경기도 화성시 영통로27번길 53, 203동 1102호 (반월동, 신영통현대2차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

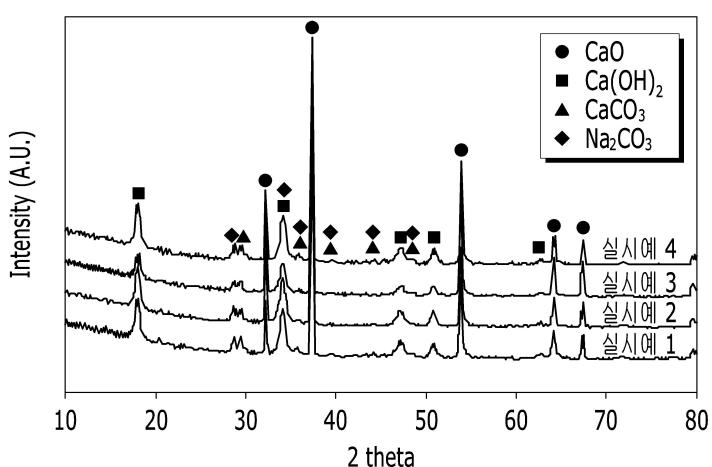
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 알칼리금속 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 그 제조 방법

(57) 요약

칼슘, 바륨, 및 스트론튬으로부터 선택된 제1 금속을 포함하는 제1 금속염; 및 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된 제2 금속을 포함하는 제2 금속염을 포함하는 복염(double salt)을 포함하는 이산화탄소 흡착제, 그 제조 방법, 및 이를 이용한 이산화탄소 분리 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이현철

경기도 화성시 영통로26번길 24, 305동 206호 (반월동)

이기봉

서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호 (돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)

이찬현

서울특별시 동대문구 정릉천동로 36, 107동 1503호
(용두동, 래미안하브리츠아파트)

장희진

서울특별시 성북구 북악산로29길 9, 302호 (종암동)

명세서

청구범위

청구항 1

칼슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 제1 금속을 포함하는 제1 금속염; 및 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된 제2 금속을 포함하는 제2금속염을 포함하는 복염(double salt)을 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 금속염은, 옥사이드 및 선택에 따라 카보네이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 금속염은, 카보네이트 및 선택에 따라 하이드로젠 카보네이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복염은, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가 0.01 이상 및 0.36 미만인 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복염은, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가 0.03 내지 0.3의 범위인 이산화탄소 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

600도씨의 온도 및 1 bar의 기체 압력에서의 이산화탄소 흡착에서 열 중량분석에 의해 결정되는 이산화탄소 흡착 효율이 40% 이상인 이산화탄소 흡착제.

청구항 7

제1항에 있어서,

800도씨의 온도 및 1 bar 의 기체 압력에서, 수분이 없는 상태에서, 10 분 이내에 100%의 탈착 효율을 나타내는 이산화탄소 흡착제.

청구항 8

칼슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 제1 금속을 포함하는 제1금속염; 및 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된 제2 금속을 포함하는 제2금속염을 포함하는 복염(double salt)을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법으로서,

상기 방법은,

제2 금속염의 전구체를 제1 금속염의 전구체의 수용액에 교반 하에 부가하여 슬러리를 얻는 단계;

상기 슬러리를 3시간 초과의 시간 동안 교반하여 안정화하는 단계;

상기 슬러리로부터 고체를 분리하는 단계;

분리된 고체를 건조하는 단계: 및

건조된 고체를 열처리하여 상기 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 얻는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 안정화는, 20 도씨 내지 60 도씨 범위의 온도에서, 12시간 미만 동안 수행되는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제2 금속염의 전구체는, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , 또는 이들의 수화물인 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 제1 금속염의 전구체는, CaNO_3 , SrNO_3 , BaNO_3 , 또는 이들의 수화물인 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 제2 금속염의 전구체는, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비가 1.5 내지 12 의 범위가 되는 양으로 부가되는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 건조는, 25도씨 이상의 온도에서 수행되는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 열처리는, 공기 분위기 하에서 650 도씨 이상의 온도에서 수행되는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 15

칼슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 제1 금속을 포함하는 제1 금속염; 및 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된 제2 금속을 포함하는 제2 금속염을 포함하는 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제를, 이산화탄소를 포함한 기체 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 분리 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 제1 금속의 염은, 옥사이드 및 선택에 따라 카보네이트를 포함하는 이산화탄소 분리 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 제2 금속의 염은, 카보네이트 및, 선택에 따라 하이드로젠카보네이트를 포함하는 이산화탄소 분리 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 복염은, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가 0.01 이상 및 0.36 미만인 이산화탄소

분리 방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제를 약 200 도씨 내지 약 900 도씨의 온도에서, 선택에 따라 감압 하에, 열처리하여 이산화탄소를 탈착시키는 단계를 더 포함하는, 이산화탄소 분리 방법.

청구항 20

제15항에 있어서,

상기 기체 혼합물은, 500도씨 내지 650 도씨의 온도에서 상기 이산화탄소 흡착제와 접촉하는, 이산화탄소 분리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 알칼리금속 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제와 그 제조 방법 및 상기 이산화탄소 흡착제를 사용한 이산화탄소 분리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 온실 가스의 일종인 이산화탄소의 대기 중 농도가 상당한 수준으로 증가함에 따라, 기후 변화에 대한 우려가 현실이 되고 있으며, 이산화탄소 배출의 억제에 대한 연구 및 개발에 대한 관심도 증가하고 있다. 주된 이산화탄소 배출원에는, 화석 연료 기반의 발전소, 차량, 시멘트, 석회석 수소, 암모니아 등의 제조 공장 등이 포함된다. 각종 발전소 또는 공장 등과 같이 고정 설비로부터 이산화탄소를 포집 및 분리하는 것은 이산화탄소 배출을 억제하기 위한 제1 단계로서 고려되고 있다. 이산화탄소의 포집은, 화석 연료 등의 연소 혹은 화학 반응 등으로부터 배출되는 혼합 가스 중 CO₂ 만을 물리적으로 혹은 화학적으로 분리해내는 과정을 말한다. 흡착을 통한 CO₂ 포집을 위해, 탄소 재료, 제올라이트, 금속-유기 복합소재(MOF/ZIF) 등은 상온 이하의 저온에서 사용될 수 있다. 하이드로탈사이트 및 금속 산화물은 중온 이상 (예컨대, 300도씨 이상)의 범위에서 사용될 수 있다. 저온용 이산화탄소 흡착제는, 예컨대, 고급형 가스화 복합 발전소 (advanced IGCC) 등의 설비에서 사용이 사실상 불가능하다. 따라서, 높은 온도에서 향상된 수준의 이산화탄소 흡착/탈착능을 나타낼 수 있는 재료의 개발이 여전히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 일 구현예는 신규한 조성을 가지며 비교적 높은 온도에서 향상된 흡착/탈착능을 나타낼 수 있는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

[0004] 본 발명의 다른 구현예는, 상기 이산화탄소 흡착제의 제조 방법에 대한 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 구현예는 상기 이산화탄소 흡착제를 사용하는 단계를 포함하는 이산화탄소 분리 방법에 대한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 구현예는, 칼슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 제1 금속을 포함하는 제1금속 염; 및 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된 제2 금속을 포함하는 제2금속염을 포함하는 복염(double salt)을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0007] 상기 제1 금속염은, 옥사이드 및, 선택에 따라 카보네이트를 포함할 수 있다.

[0008] 상기 제2 금속의 염은, 카보네이트 및, 선택에 따라 하이드로젠카보네이트를 포함할 수 있다.

- [0009] 상기 복염은, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가 0.01 이상 및 0.36 미만일 수 있다.
- [0010] 상기 복염은, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가 0.03 내지 0.3의 범위일 수 있다.
- [0011] 상기 이산화탄소 흡착제는, 600도씨의 온도 및 1 bar의 기체 압력에서의 이산화탄소 흡착에서 열 중량분석에 의해 결정되는 이산화탄소 흡착 효율이 40% 이상일 수 있다.
- [0012] 상기 이산화탄소 흡착제는, 800도씨의 온도 및 1 bar 의 기체 압력에서, 수분이 없는 상태에서, 10 분 이내에 탈착 효율이 100%를 나타낼 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 구현예는, 칼슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 제1 금속을 포함하는 제1 금속염; 및 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된 제2 금속을 포함하는 제2 금속염을 포함하는 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은,
- [0014] 제2 금속염의 전구체를 제1 금속염의 전구체의 수용액에 교반 하에 부가하여 슬러리를 얻는 단계;
- [0015] 상기 슬러리를 3시간 초과의 시간 동안 교반하여 안정화하는 단계;
- [0016] 상기 슬러리로부터 고체를 분리하는 단계;
- [0017] 분리된 고체를 건조하는 단계: 및
- [0018] 건조된 고체를 열처리하여 상기 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 얻는 단계를 포함한다.
- [0019] 상기 복염은, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가 0.01 이상 및 0.5 이하일 수 있다.
- [0020] 상기 방법은, 상기 분리된 고체를 물로 세정하여 상기 복염이 0.01 이상 및 0.5 이하의 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)를 가지도록 하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 제2 금속염의 전구체는, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , 또는 이들의 수화물일 수 있다.
- [0022] 상기 제1 금속염의 전구체는, CaNO_3 , SrNO_3 , BaNO_3 , 또는 이들의 수화물일 수 있다.
- [0023] 상기 제2 금속염의 전구체는, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비가 1.5 내지 12 의 범위가 되는 양으로 부가될 수 있다.
- [0024] 상기 안정화는, 60도씨 이하, 예컨대 35 도씨 이하의 온도에서 12시간 미만 동안 수행될 수 있다.
- [0025] 상기 건조는, 25 도씨 이상 및 120 도씨 이하의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0026] 상기 열처리는, 공기 분위기 하에서 650 도씨 이상의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 구현예는, 칼슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 제1 금속을 포함하는 제1금속염; 및 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된 제2 금속을 포함하는 제2 금속염을 포함하는 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제를, 이산화탄소를 포함한 기체 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 분리 방법을 제공한다.
- [0028] 상기 제1 금속의 염은, 옥사이드 및, 선택에 따라 카보네이트를 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 제2 금속의 염은, 카보네이트 및 선택에 따라 하이드로젠판카보네이트를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 복염은, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가 0.01 이상 및 0.5 이하일 수 있다.
- [0031] 상기 이산화탄소 흡착제를 약 200 도씨 내지 약 900 도씨의 온도에서, 선택에 따라 감압 하에, 열처리하여 이산화탄소를 탈착시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 기체 혼합물은, 수소, 질소, 및 메탄으로부터 선택된 1종 이상의 기체를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 기체 혼합물은, 500 도씨 내지 700 도씨의 온도에서 상기 이산화탄소 흡착제와 접촉할 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 비교적 높은 온도에서 향상된 효율로 이산화탄소를 흡착할 수 있는 신규한 조성의 이산화탄소 흡착제가 제공된다. 상기 이산화탄소 흡착제는 높은 온도에서 향상된 흡착 효율을 나타낼 뿐만 아니라, 수분이 존재하지 않는 상태에서도 100%의 탈착 효율을 나타낼 수 있으며, 탈착이 더 짧은 시간 내에 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 제조예 1 내지 4로부터 제조된 복염의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2 내지 도 5는 실시예 1 내지 4에 따른 이산화탄소 흡착 실험의 결과를 나타낸 것이다.

도 6는 실시예 1 및 실시예 5와 비교예 2 내지 6에 다른 이산화탄소 흡착 실험의 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 제조예 1로부터 제조된 복염에 대한 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 8은, 일 구현예에 따른 이산화탄소 포집 모듈의 예시적인 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구현 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 구현예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 구현예들은 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. 따라서, 몇몇 구현예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 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. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 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.

[0037] 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

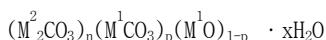
[0038] 여기서, 달리 언급되지 않는 한, "복염(double salt)" 라 함은, 2종 이상의 양이온 또는 음이온을 함유하는 염으로서, 동일한 규칙적인 이온 격자 (regular ionic lattice) 내에서 결정화되어 있는 적어도 2종의 다른 염의 조합에 의해 얻어지는 것을 말한다. 이러한 복염의 물성은 그의 구성 성분인 단일염의 물성과 같지 않다.

[0039] 여기서, 달리 언급되지 않는 한, "유입 가스 스트림" 이라 함은 흡착제를 포함하는 영역을 통과하기 전 혹은 흡착제와 최초 접촉하기 전의 가스 스트림을 지칭한다.

[0040] 일 구현예에서, 이산화탄소 흡착제는 칼슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 제1 금속을 포함하는 제1 금속 염; 및 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된 제2 금속을 포함하는 제2 금속염을 포함하는 복염(double salt)을 포함한다. 상기 제1 금속염은, 옥사이드 및, 선택에 따라 카보네이트를 포함할 수 있다. 상기 제1 금속염은 히드록시드를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속의 염은, CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, SrO, SrCO₃, Sr(OH)₂, BaO, BaCO₃, Ba(OH)₂, 이들의 수화물, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 제2 금속의 염은, 카보네이트, 하이드로젠카보네이트, 이들의 조합, 또는 이들의 수화물일 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 금속의 염은 Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, RbHCO₃, CsHCO₃, 또는 이들의 수화물을 포함할 수 있다. 상기 복염은 수화된 물을 포함하는 것일 수 있다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 일구현예에 따른 상기 복염 내에서, 수화된 물은 상기 제1 금속염의 하이드록사이드 형성에 기여할 수 있다. 상기 복염은 X선 회절 스펙트럼에서 그에 포함되는 각각의 염에 상응하는 피크를 나타낼 수 있다.

[0041] 일구현예에서, 상기 복염은 하기 화학식 1에 의해 나타내어질 수 있다:

[화학식 1]



[0044] 상기 식에서, M¹은 제1 금속이고, M²는 제2 금속이며, n은 0.01 이상 및 0.36 미만, 예를 들어, 0.03 내지 0.3의 수이고, p는 0 이상 1 미만의 수이고, x는 상기 복염의 수화도(degree of hydration)를 나타내는 수이다.

[0045] 일구현예에서, 화학식 1에서 수화된 물과 제1 금속의 산화물은 XRD 스펙트럼에서 제1 금속의 히드록시드 피크로서 확인될 수 있다.

- [0046] 상기 복염은, 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가 0.01 이상 및 0.36 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 복염은 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가, 0.03 내지 0.3의 범위, 또는 0.04 내지 0.2의 범위일 수 있다. 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비(제2 금속/제1 금속)가 전술한 범위일 경우, 제조된 이산화탄소 흡착제는 현저히 향상된 범위의 흡착 효율을 나타낼 수 있다. 상기 복염은, BET법으로 결정되는 비표면적이 $5 \text{ m}^2/\text{g}$, 이하, 구체적으로는 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위일 수 있다.
- [0047] 전술한 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제는, 비교적 높은 온도에서 현저히 향상된 이산화탄소 흡착 효율을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 이산화탄소 흡착제는, 600도씨의 온도 및 1 bar의 기체 압력에서의 이산화탄소 흡착에서 열 중량분석에 의해 결정되는 이산화탄소 흡착 효율이 40% 이상, 예를 들어, 42% 이상, 45% 이상일 수 있다. mmol/g의 단위로 나타내었을 때, 상기 이산화탄소 흡착제는, 9.1mmol/g 이상, 예컨대, 9.5mmol/g 이상, 10.25 mmol/g 이상일 수 있다. 또한, 상기 이산화탄소 흡착제는, 800도씨의 온도 및 1 bar 의 기체 압력에서, 수분이 없는 상태에서, 10 분 이내에 탈착 효율이 100%를 나타낼 수 있다.
- [0048] 전술한 복염은, 후술하는 방법에 의해 높은 재현성으로 합성될 수 있다. 또, 전술한 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제는 동일한 염의 단순 혼합물에 비해 향상된 이산화탄소 흡착 성능을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 제1 금속이 Ca 인 전술한 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제는, CaO 및 CaCO₃와 함께 M_2CO_3 를 함유한다. 이러한 이산화탄소 흡착제는, 비교적 고온에서, 예컨대, 600도씨의 온도에서 현저히 향상된 흡착 효율을 나타낼 수 있다.
- [0049] 한편, 전술한 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제는 탈착 효율/성능면에서 현저히 향상된 결과를 달성할 수 있다. 예를 들어, CaO 등을 함유하는 이산화탄소 흡착제의 경우 수분이 존재하지 않는 환경 하에서는 탈착하는데 장시간이 소요될 수 있는데, 이는 이산화탄소 흡착제로서 이용에 심각한 제한 요소가 될 수 있다. 이와 대조적으로, 복염의 형태로 CaO, SrO, 또는 BaO를 포함하는 전술한 이산화탄소 흡착제는 수분 부재 시에도 흡착된 이산화탄소가 비교적 단축된 시간 내에 전부 탈착될 수 있다. (다시 말해, 100%의 탈착 효율을 나타낼 수 있다) 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 이는 다음과 같은 사실에 기인한 것으로 생각된다: 보통의 CaO는 아래와 같은 자연 광물화 반응에 의해 흡착이 진행되고, 수분이 없는 상태에서는 탈착이 잘 일어나지 않는다:
- [0050] $\text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 (\text{s})$
- [0051] 이와 대조적으로, 전술한 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 경우, 아래와 같이 흡착 반응이 수행되어 수분이 존재하지 않는 상태에서도 이산화탄소의 탈착이 쉽게 진행될 수 있다.
- [0052] $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 (\text{s})$
- [0053] 다른 구현예에서, 전술한 이산화탄소 흡착제의 제조 방법은, 제2 금속염의 전구체를 제1 금속염의 전구체의 수용액에 교반 하에 부가하여 슬러리를 얻는 단계;
- [0054] 상기 슬러리를 3시간 초과의 시간 동안 교반하여 안정화하는 단계;
- [0055] 상기 슬러리로부터 고체를 분리하는 단계;
- [0056] 분리된 고체를 건조하는 단계: 및
- [0057] 건조된 고체를 열처리하여 전술한 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 얻는 단계를 포함한다. 이렇게 제조된 복염은, 600도씨의 온도 및 1 bar의 기체 압력에서의 이산화탄소 흡착에서 열 중량분석에 의해 결정되는 이산화탄소 흡착 효율이 40% 이상일 수 있다. 상기 방법은, 여과된 상기 고체를 물로 세정하여 상기 복염에서 제2 금속에 대한 제1 금속의 몰 비를 원하는 값으로 조정하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 복염에서 제1 금속 및 제2 금속의 종류 및 함량에 대한 상세 내용은 전술한 바와 같다.
- [0059] 상기 복염에서 제1 금속 및 제2 금속 간의 비율은, 전술한 값을 가지고록 제1 금속염 전구체와 제2 금속염 전구체간의 비율, 세정 시간 등에 의해 조절될 수 있다.
- [0060] 상기 제1 금속염의 전구체는, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, 또는 이들의 수화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 제2 금속염의 전구체는, CaNO₃, SrNO₃, BaNO₃, 또는 이들의 수화물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0061] 상기 제2 금속염의 전구체를 물(예컨대, 증류수)에 용해시켜 제조한 수용액을 강하게 교반하면서, 상기 제1 금

속염의 전구체를, 점진적으로 소정의 시간, 예컨대, 30분 이상, 40분 이상, 또는 50분 이상에 걸쳐 부가한다. 상기 수용액의 온도는, 상온 내지 80 도씨의 온도, 예컨대 20도씨 이상, 25도씨 이상, 30도씨 이상, 40도씨 이상, 또는 60도씨 이상일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 슬러리 내에서 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비가 1 이상, 예컨대, 1.2 이상, 1.3 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 2.0 이상, 3.0 이상, 4.0 이상, 5.0 이상 일 수 있다. 상기 슬러리 내에서 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비는, 24 미만, 예컨대, 23 미만, 22 미만, 21 미만, 20 미만, 19 미만, 18 미만, 17 미만, 16 미만, 15 미만, 14 미만, 13 미만, 12 이하, 11 이하, 10 이하, 9 이하, 8 이하, 7 이하일 수 있다. 예컨대, 상기 슬러리 내에서 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비는 1.5 내지 6 의 범위로 조절될 수 있다. 상기 슬러리 내에서 제1 금속에 대한 제2 금속의 몰 비가 전술한 범위일 경우, 제조된 복염 내에서 제1 금속에 대한 제2 금속의 비율이 0.01 이상 내지 0.36 미만으로 조절될 수 있다.

[0062] 제조된 슬러리는, 3시간 초과 (예컨대, 4 시간 이상, 또는 5시간 이상)의 시간 동안 교반하여 안정화(aging) 한다. 안정화 온도는 60도씨 이하, 35 도씨 이하, 예컨대, 20도씨 내지 60도씨, 15도씨 내지 35도씨, 또는 20도씨 내지 30도씨의 범위 내에서 조절될 수 있다. 제조된 슬러리는, 12시간 미만의 시간 동안, 예컨대 11 시간 이하, 10 시간 이하의 시간 동안 안정화한다. 일 구현예에서, 6시간 내지 11시간 또는 8시간 내지 10시간 동안 안정화 할 수 있다. 안정화 온도 및 시간이 전술한 범위일 경우, 제조된 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제는, 현저히 향상된 흡착능 (예컨대, 40% 이상)을 나타낼 수 있다.

[0063] 안정화된 슬러리로부터 형성된 고체를 예컨대, 여과, 또는 원심분리법에 의해 분리한다. 분리된 고체는 선택에 따라 물로 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 슬러리 제조 시에 사용되는 제1 금속염 전구체 및 제2 금속염 전구체의 양 및 이러한 수세 과정을 통해 제조된 복염에서 제1 금속 및 제2 금속간의 몰 비를 전술한 범위 내로 조절할 수 있다.

[0064] 여과 및 선택에 따라 수세한 상기 고체는, 상온 이상의 온도에서, 예컨대, 25도씨 이상, 60도씨 이상, 80도씨 이상, 90도씨 이상, 100도씨 이상, 110도씨 이상의 온도에서 건조될 수 있다. 건조 분위기 또는 시간은 특별히 제한되지 않으며 적절히 선택할 수 있다.

[0065] 상기 건조된 고체는, 공기 분위기 하에서 650 도씨 이상의 온도에서 열처리(즉, 소성 또는 활성화)될 수 있다.

[0066] 전술한 방법은, 전술한 바의 합성 조건에 따를 경우, 제조된 복염이 나타낼 수 있는 이산화탄소 흡착 성능이 실질적으로 동일하다. 즉, 전술한 방법은, 합성의 재현성이 매우 우수하다.

[0067] 다른 구현예에서, 칼슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 제1 금속의 염; 및 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된 제2 금속의 염을 포함하는 복염(double salt)을 포함하는 이산화탄소 흡착제를, 이산화탄소를 포함한 기체 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0068] 상기 이산화탄소 흡착제에 대한 상세 내용은 전술한 바와 같다. 상기 이산화탄소를 포함한 기체 혼합물은, 이산화탄소를 포함한 유입 가스 스트림일 수 있다. 상기 기체 혼합물은 이산화탄소 이외에, 수소, 탄화수소, 질소 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 상기 기체 혼합물과 상기 이산화탄소 흡착제의 접촉은, 25도씨 이상의 온도에서, 예컨대, 30도씨 내지 650 도씨, 450도씨 내지 650도씨, 또는 500도씨 내지 650도씨의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 이산화탄소 흡착제는 저온에서뿐만 아니라, 120 내지 400도씨의 고온에서도 높은 수준의 흡착 능을 나타낼 수 있다.

[0069] 상기 이산화탄소 분리 방법은, 상기 이산화탄소 흡착제를, 약 50 도씨 내지 약 900 도씨의 온도, 예를 들어, 약 200 도씨 내지 약 850 도씨의 온도에서, 선택에 따라 감압 하에, 열처리하여 이산화탄소를 탈착시켜 배출하는 단계를 더 포함할 수 있다. 탈착 시 압력은 특별히 제한되지 않으며, 약 1000 Pa 이하의 압력, 구체적으로는 약 700 Pa 내지 약 50 Pa의 압력의 범위, 예컨대, 100 Pa 일 수 있다.

[0070] 상기 이산화탄소 흡착제는, 이산화탄소 포집 모듈의 형태로 제공될 수 있다. 도 7에 나타낸 바와 같은, 비제한적인 일실시예에서, 상기 이산화탄소 포집 모듈은, 상기 이산화탄소 흡착제를 포함하는 흡착층; 상기 흡착층을 지지하기 위한 지지판; 및, 유입 가스 스트림을 위한 입구부 및 처리된 가스 스트림을 위한 유출부를 포함하는 하우징을 포함할 수 있다. 상기 이산화탄소 흡착제에 대한 상세 내용은 전술한 바와 같다. 흡착층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 약 0.2cm 이상, 구체적으로는 0.5cm 내지 3cm의 범위일 수 있다. 상기 지지판은, 유입 가스의 흐름을 허용하면서 흡착제를 지지할 수 있는 임의의 재료를 사용할 수 있다. 이러한 재료의 예로서는, 석영 솜(quartz wool) 등을 들 수 있다. 상기 모듈을 형성하는 하우징의 재질과 형상은 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라 선택할 수 있다. 비제한적인 구현예에서, 상기 하우징은 스테인리스 강, 구리판, 또는 석 영판으로 만들어질 수 있으며, 원통 형상, 사각 기둥 형상 등일 수 있다.

[0071] 상기 기체 혼합물은 유입 가스 스트림의 형태로 제공될 수 있다. 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림은, 수소, 질소, 및 메탄으로부터 선택된 1종 이상의 기체를 더 포함할 수 있다. 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림의 조성은 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림은 화석 연료 기반의 발전소(power plant)로부터 발생하는 연도 가스(flu gas)와 같이 이산화탄소 및 질소를 포함할 수 있다. 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림은, 가스화 복합 (Integrated gasification combined cycle:IGCC) 발전소로부터 발생하는 연도가스와 같이 이산화탄소와 수소를 포함할 수 있다. 상기 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림은 천연 가스정(gas well)에서 발생하는 가스와 같이, 이산화탄소와 메탄을 포함할 수 있다. 상기 유입 가스 스트림의 공급 유속은 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 상기 공급 유속은 약 1000 mL/분 이하, 구체적으로는 약 500 mL/분 이하일 수 있다.

[0072] 상기 이산화탄소 흡착제는, 전술한 방법을 통해 우수한 재현성을 가지고 제조될 수 있다. 또한, 상기 이산화탄소 흡착제는, 고온에서 현저히 높은 수준의 이산화탄소 흡착능을 나타낼 수 있다. 또한, 수분이 존재하지 않는 상황에서도 탈착이 용이하게 진행되어, (예컨대, 800도씨 이하의) 비교적 낮은 온도에서 짧은 시간 (예컨대, 10분 이내에) 100%의 탈착효율을 나타낼 수 있다. 따라서, 냉각기(cooler) 또는 재가열기(re-heater)등의 사용을 배제하기 위해 현재 개발 중인 고급형(advanced) IGCC에서 잠재적 유용성이 높다.

[0073] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[실시예]

제조예 1:

[0074] $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 7.46 그램을 증류수 100 mL에 용해시켜 수용액을 제조한다. 제조된 수용액을 강하게 교반하면서 Na_2CO_3 10 그램을 실온에서 60분에 걸쳐 점차로 부가하여 슬러리를 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 6). 얻어진 슬러리는, 상온에서 9시간 동안 교반하면서 안정화시킨다.

[0075] 안정화된 슬러리를 여과하여 고체를 분리한다. 분리된 고체를 증류수로 세정한다. 110도씨의 진공 오븐에서 건조한 다음, 공기 분위기 하에서 800도씨의 온도에서 소성(활성화)시켜 CaO , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 부분적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함한 복염을 얻는다. (참조: 도 1의 XRD 스펙트럼)

[0076] 제조된 복염의 X-선 회절(XRD) 분석을 수행한다. X-선 회절 분석은 Philips X'pert X-ray diffractometer로, 광원으로 $\text{Cu K}\alpha$ 을 사용하고 40kV와 40mA에서 $0.005^\circ/\text{s}$ 의 스캔 속도에서 실시한다. 그 결과를 도 1에 나타낸다.

[0077] Shimadzu ICPS-8100을 사용하여, 유도 결합 플라즈마(ICP) 분석을 수행하여, 제조된 복염에서 Na/Ca 몰 비율을 구한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0078] 제조된 복염에 대하여, Hitachi S-4300를 사용하여 주사 전자 현미경 분석을 수행하고 그 결과를 도 7에 나타낸다.

제조예 2:

[0079] 제조된 수용액을 강하게 교반하면서 Na_2CO_3 5 그램을 60분에 걸쳐 점차로 부가하여 슬러리를 얻는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 3).

[0080] 제조된 복염의 X-선 회절(XRD) 분석을 수행한다. X-선 회절 분석은 광원으로 $\text{Cu K}\alpha$ 을 사용하고 40kV와 40mA에서 $0.005^\circ/\text{s}$ 의 스캔속도로 실시한다. (Philips X'pert X-ray diffractometer) 그 결과를 도 1에 나타낸다. 도 1의 결과로부터, 얻어진 복염은 CaO , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 부분적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함함을 확인한다.

[0081] Shimadzu ICPS-8100을 사용하여, 유도 결합 플라즈마(ICP) 분석을 수행하여, 제조된 복염에서 Na/Ca 몰 비율을 구한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0085] 제조예 3:

[0086] 제조된 수용액을 강하게 교반하면서 Na_2CO_3 2.5 그램을 60분에 걸쳐 점차로 부가하여 슬러리를 얻는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 1.5).

[0087] 제조된 복염의 X-선 회절(XRD) 분석을 수행한다. X-선 회절 분석은 광원으로 $\text{Cu K}\alpha$ 을 사용하고 40kV와 40mA에서 $0.005^\circ/\text{s}$ 의 스캔속도로 실시한다. (Philips X'pert X-ray diffractometer) 그 결과를 도 1에 나타낸다. 도 1의 결과로부터, 얻어진 복염은 CaO , CaCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 부분적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함함을 확인한다.

[0088] Shimadzu ICPS-8100을 사용하여, 유도 결합 플라즈마(ICP) 분석을 수행하여, 제조된 복염에서 Na/Ca 몰 비율을 구한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0089] 제조예 4:

[0090] 제조된 수용액을 강하게 교반하면서 Na_2CO_3 20 그램을 60분에 걸쳐 점차로 부가하여 슬러리를 얻는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 12).

[0091] 제조된 복염의 X-선 회절(XRD) 분석을 수행한다. X-선 회절 분석은 광원으로 $\text{Cu K}\alpha$ 을 사용하고 40kV와 40mA에서 $0.005^\circ/\text{s}$ 의 스캔속도로 실시한다. (Philips X'pert X-ray diffractometer) 그 결과를 도 1에 나타낸다. 도 1의 결과로부터, 얻어진 복염은 CaO , CaCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 부분적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포함함을 확인한다.

[0092] Shimadzu ICPS-8100을 사용하여, 유도 결합 플라즈마(ICP) 분석을 수행하여, 제조된 복염에서 Na/Ca 몰 비율을 구한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0093] 제조예 5:

[0094] 슬러리를 상온에서 6시간 동안 안정화시킨다. 즉, 6시간의 안정화 단계를 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 6).

[0095] 비교 제조예 1:

[0096] 제조된 수용액을 강하게 교반하면서 Na_2CO_3 40 그램을 60분에 걸쳐 점차로 부가하여 슬러리를 얻는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 24).

[0097] Shimadzu ICPS-8100을 사용하여, 유도 결합 플라즈마(ICP) 분석을 수행하여, 제조된 복염에서 Na/Ca 몰 비율을 구한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0098] XRD 분석 결과, 비교예 1의 복염은, CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , CaCO_3 를 주로 포함하는 칼슘-나트륨 기반의 복염임을 확인한다.

[0099] 비교 제조예 2:

[0100] 슬러리를 상온에서 안정화시키는 단계를 없앤다. 즉, 안정화 단계를 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 6).

[0101] 비교 제조예 3:

[0102] 슬러리를 상온에서 3시간 동안 안정화시킨다. 즉, 3시간의 안정화 단계를 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 6).

[0103] 비교 제조예 4:

슬러리를 상온에서 12시간 동안 안정화시킨다. 즉, 12시간의 안정화 단계를 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 6).

[0105] 비교 제조예 5:

슬러리를 상온에서 15시간 동안 안정화시킨다. 즉, 15시간의 안정화 단계를 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 6).

[0107] 비교 제조예 6:

슬러리를 상온에서 18시간 동안 안정화시킨다. 즉, 18시간의 안정화 단계를 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 복염을 얻는다 (Na/Ca 간 몰비 = 6).

[0109] 비교 제조예 7:

Na_2CO_3 와 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 6몰 비율로 실온에서 60분에 걸쳐 점차로 부가하여 슬러리를 얻는다 (Na/Mg 간 몰비 = 6). 이를 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 Mg 및 Na 포함 복염을 얻는다.

Shimadzu ICPS-8100을 사용하여, 유도 결합 플라즈마(ICP) 분석을 수행하여, 제조된 복염에서 Na/Ca 몰 비율을 구한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0112] 이산화탄소 흡착 및 탈착 실험:

제조예 1의 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제 (실시예 1), 제조예 2의 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제 (실시예 2), 제조예 3의 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제 (실시예 3), 제조예 4의 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제 (실시예 4), 제조예 5의 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제 (실시예 5), 비교 제조예 1 내지 6의 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제 (비교예 1 내지 6), 비교 제조예 7의 Mg/Na 복염을 포함하는 이산화탄소 흡착제 (비교예 7), 및 알드리치사 제조의 CaO 를 함유하는 이산화탄소 흡착제 (비교예 8)를 사용하여, 아래와 같은 흡착 조건 하에 이산화탄소 흡착 탈착 실험을 수행한다. 실시예 1 내지 4의 결과를 도 2 내지 5에 나타낸다. 또한, 실시예 1 및 비교예 2 내지 7의 결과를 도 6에 나타낸다. 모든 실시예 및 비교예 각각의 이산화탄소 흡착제의 TGA 흡착능을 표 1에 정리한다.

[0114] 기체 조성: 100% 이산화탄소 (전처리: 100% 질소)

[0115] 흡착조건: 600 °C, 1 bar 100% 이산화탄소

[0116] 탈착조건: 800 °C, 1 bar 100% 질소

[0117] TGA 실험에서 흡착능은 아래와 같은 방법으로 평가한다:

[0118] 최초 흡착제의 질량을 기준으로 CO_2 를 흡착하여 증가한 질량을 계산하는 방법으로 구한다.

표 1

	흡착제 성분	Na/Ca 몰비(ICP)	TGA	
			mmol/g	wt%
실시예1	NaCa 복염	0.17	11.39	50.1
실시예2	NaCa 복염	0.08	10.95	48.2
실시예3	NaCa 복염	0.05	10.45	46.0
실시예4	NaCa 복염	0.15	9.6	42.2
비교예1	NaCa 복염	0.36	7.81	34.4
비교예2	NaCa 복염	-	7.13	31.4

비교예3	NaCa 복염	-	7.05	31.0
실시예5	NaCa 복염	-	9.98	43.9
비교예4	NaCa 복염	-	7.34	32.3
비교예5	NaCa 복염	-	7.43	32.7
비교예6	NaCa 복염	-	6.48	28.5
비교예7	NaMg 복염	0.95	3.48	15.3
비교예8	상용 CaO	-	9.0	39.6

[0120]

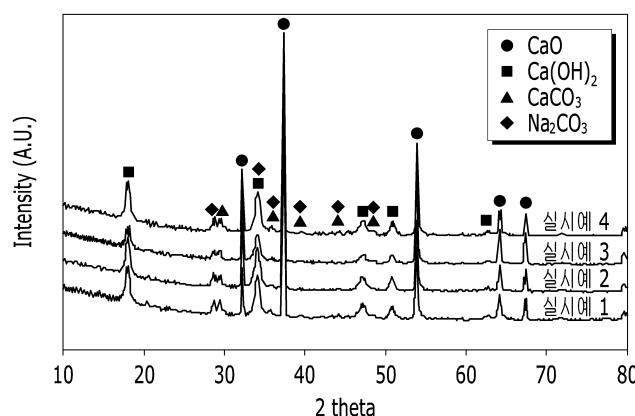
표 1 및 도 2 내지 5의 결과로부터 실시예 1 내지 실시예 5의 이산화탄소 흡착제는 600도씨의 높은 온도에서, 비교예의 이산화탄소 흡착제에 비해 현저히 향상된 이산화탄소 흡착능 (예컨대, 40% 이상)을 나타낼 수 있음을 확인한다. 또, 실시예 1 내지 실시예 5의 이산화탄소 흡착제는 빠른 시간 내에 100% 탈착 효율을 달성할 수 있음을 확인한다.

[0121]

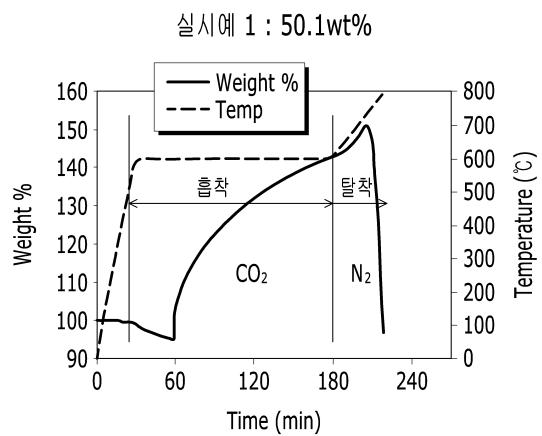
이상에서 본 발명의 바람직한 구현예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 첨부된 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

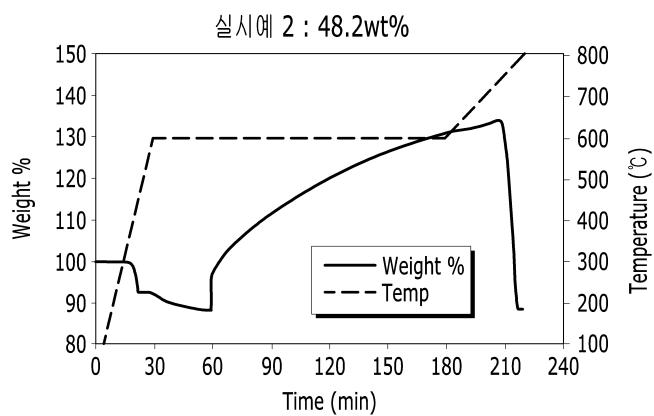
도면1



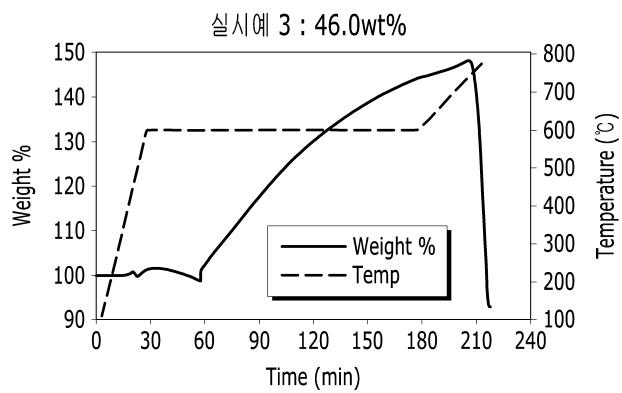
도면2



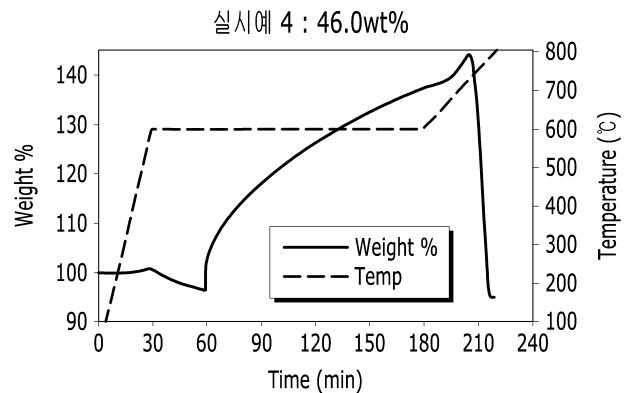
도면3



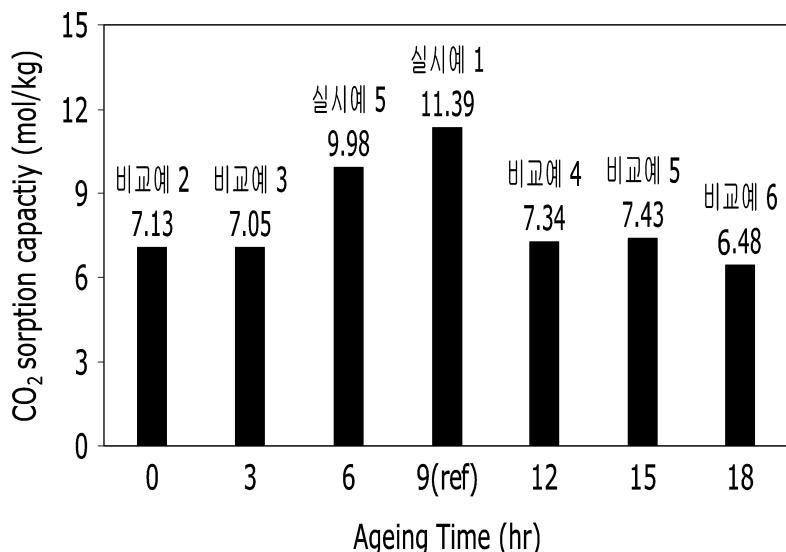
도면4



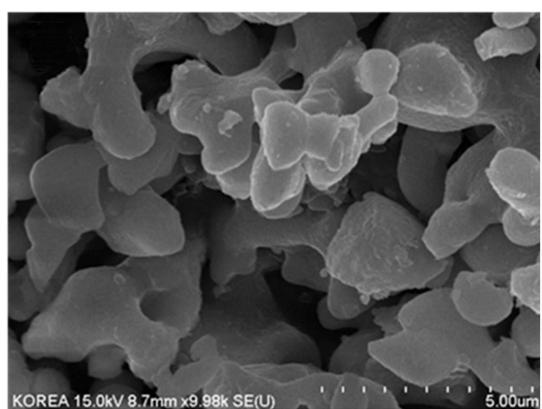
도면5



도면6



도면7



도면8

