

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0106583

(43) 공개일자 2020년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)

B01J 20/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3078 (2013.01)

B01D 53/62 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0024770

(22) 출원일자 2019년03월04일

심사청구일자 2019년03월04일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

송호철

서울특별시 송파구 동남로 225 가락래미안파크텔
리스 114동 1302호

권일한

서울특별시 송파구 잠실로 62 트리지움 334동 10
1호

권기훈

서울특별시 도봉구 마들로 859-19 111동 910호
(도봉동, 한신아파트)

(74) 대리인

특허법인임앤정

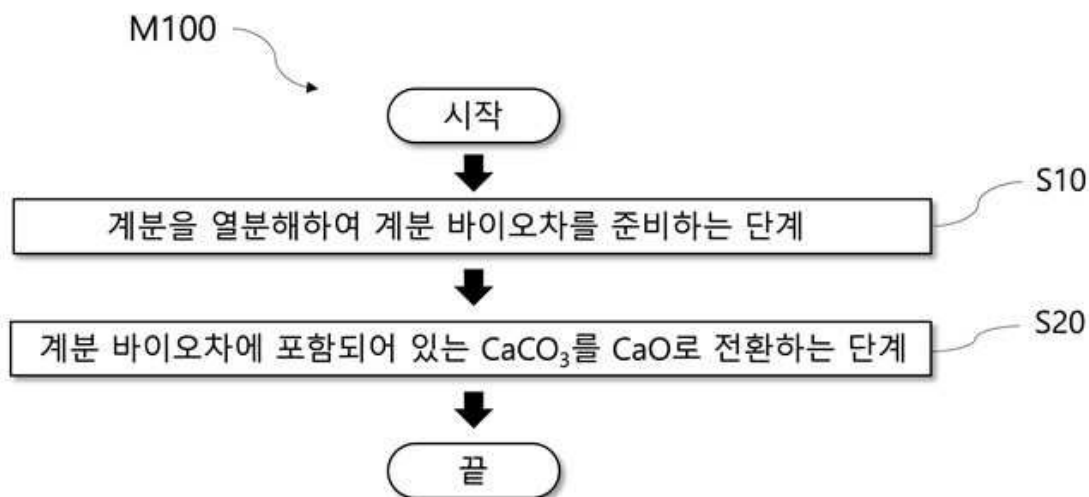
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 계분 바이오차를 이용한 이산화탄소 흡착제 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 계분을 이산화탄소 분위기 하에서 220 내지 700 °C의 온도에서 열분해하여 계분 바이오차를 준비하는 단계; 및 상기 계분 바이오차를 질소 분위기 하에서 600 °C 이상의 온도에서 열분해하여 계분 바이오차에 포함되어 있는 CaCO_3 를 CaO 로 전환하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/041 (2013.01)

B01D 2253/1124 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 계분을 이산화탄소 분위기 하에서 220 내지 700 ℃의 온도에서 열분해하여 계분 바이오차를 준비하는 단계;
및
- (b) 상기 계분 바이오차를 질소 분위기 하에서 600 ℃ 이상의 온도에서 열분해하여 계분 바이오차에 포함되어 있는 CaCO_3 를 CaO 로 전환하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 CaCO_3 를 CaO 로 전환하는 과정에서 발생한 이산화탄소는 (a) 단계를 수행하는 과정에서 필요한 이산화탄소로 주입되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

- (a) 단계에서 열분해가 수행되는 온도는 500 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

- (a) 단계에서 상기 계분 바이오차는 이산화탄소 분위기 하에서 열분해 됨에 따라 다공성 구조가 발달되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 5

계분 바이오차를 이용한 이산화탄소 흡착제에 있어서,

상기 계분 바이오차는 계분을 이산화탄소 분위기 하에서 220 내지 700 ℃의 온도에서 열분해하여 발달된 다공성 구조를 가지며, 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 상기 계분 바이오차를 질소분위기 하에서 600 ℃ 이상의 온도에서 열분해하여 CaCO_3 가 전환된 CaO 를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 이산화탄소 흡착제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 계분 바이오차의 다공성 구조를 발달시켜 이산화탄소 흡착능을 향상시킨 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 석탄, 석유, 천연가스와 같은 화석 연료는 현대 생활에서 매우 중요한 역할을 한다. 특히, 산업혁명 이후 화석 연료의 생산 및 소비는 지속적으로 증가하였으며, 2017년을 기준으로 세계 에너지 생산량 및 소비량은 520 EJ (5.2 X 10²⁰ J)에 달한다. 화석 연료는 인류의 발전에 많은 부분에서 긍정적으로 기여했다. 하지만 환경적인 측면에서 화석연료는 환경오염과 지구온난화 등의 주요 원인이 되고 있다. 특히, 화석 연료의 연소로 인한 이산화탄소 배출은 기후 변화를 촉발시키는 핵심 요소이며, 자연적인 탄소 순환으로 해결할 수 없는 상태에 이르렀다. 이에 에너지원으로서 화석 연료의 사용을 줄이기 위해 지난 20년간 바이오 디젤, 바이오 에탄올, 바이오 가스 또는 생물학적 수소 등에 대한 심도깊은 연구가 진행되어 왔으며, 가시적인 성과를 이루기도 하였다.
- [0004] 하지만 화석연료의 사용을 줄이기 위한 다양한 노력에도 불구하고, 탄소에 대한 수요가 세계 경제성장과 비례한다는 점에서 이산화탄소 발생은 지속적으로 늘어나고 있는 실정이다.
- [0005] 화석연료의 대체재를 개발하는 것은 이산화탄소의 발생 자체를 감소시키기 위한 것이라면, 이미 발생한 이산화탄소를 감소시키기 위한 연구로 이산화탄소 흡착제의 개발이 활발히 수행되고 있다.
- [0006] 이산화탄소 흡착제로는 활성탄, 제올라이트, 금속-유기 복합소재 등이 사용될 수 있다. 연구에 따르면 고체흡착제는 물리적인 흡착기전으로 이산화탄소를 포집하므로 일정 온도 이상에서는 이산화탄소 흡착능이 급격하게 낮아지는 문제가 있다. 발전소와 같은 대량의 이산화탄소 발생원의 경우에는 고온의 이산화탄소를 배출하므로, 기존의 이산화탄소 흡착제의 이용에 제약이 따른다. 따라서 고온에서도 이산화탄소 흡착능을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 일 목적은 고온에서도 이산화탄소 흡착능이 유지될 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 폐기물인 계분 바이오차를 이용하여 이산화탄소 흡착제를 제조함으로써, 환경오염 예방에 기여하는 것에 있다.
- [0010] 특히, 계분 바이오차의 제조를 이산화탄소 분위기 하에서 진행함으로써 이산화탄소 흡착제의 제조과정에서도 이산화탄소를 소비할 수 있도록 하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0011] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 일 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 (a) 계분을 이산화탄소 분위기 하에서 220 내지 700 °C의 온도에서 열분해하여 계분 바이오차를 준비하는 단계; 및 (b) 상기 계분 바이오차를 질소 분위기 하에서 600 °C 이상의 온도에서 열분해하여 계분 바이오차에 포함되어 있는 CaCO₃를 CaO로 전환하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 CaCO₃를 CaO로 전환하는 과정에서 발생한 이산화탄소는 (a) 단계를 수행하는 과정에서 필요한 이산화탄소로 주입되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, (a) 단계에서 열분해가 수행되는 온도는 500 °C 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, (a) 단계에서 상기 계분 바이오차는 이산화탄소 분위기 하에서 열분해 됨에 따라 다공성 구조가 발달되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0017] 상기 일 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제는 계분 바이오차를 이용한 이산화탄소 흡착제에 있어서, 상기 계분 바이오차는 계분을 이산화탄소 분위기 하에서 220 내지 700 °C의 온도에서 열분해하여 발달된 다공성 구조를 가지며, 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 상기 계분바이오차를

질소분위기 하에서 600 ℃ 이상의 온도에서 열분해하여 CaCO_3 가 전환된 CaO 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제는 계분 바이오차를 이용하여 제조된 것으로서, CaO 를 포함하고 발달된 다공성 구조를 가지므로 고온, 예컨대 500 ℃ 이상에서 이산화탄소를 흡착할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제는 계분을 이산화탄소 분위기 아래에서 열분해하여 계분 바이오차를 제조함으로써 다공성 구조를 발달시킬 수 있으며, 또한 제조과정에서 이산화탄소를 소비하여 이산화탄소 저감에 기여할 수 있다.
- [0021] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법의 개략적 플로우 차트이다.
- 도 2(a)는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 산세척한 계분을 열분해 하는 과정에서의 잔류질량을 측정한 것이며, 도 2(b)는 그때의 DTG를 측정한 것이다.
- 도 3(a)는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 산세척하지 않은 계분을 열분해 하는 과정에서의 잔류질량을 측정한 것이며, 도 3(b)는 그때의 DTG를 측정한 것이다.
- 도 4는 (i) 계분, (ii) 질소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차, (iii) 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 XRD 분석결과이다.
- 도 5는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 계분을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 5(a)는 수소의 농도를, 도 5(b)는 메탄의 농도를, 도 5(c)는 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다.
- 도 6은 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 산세척한 계분을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 6(a)는 수소의 농도를, 도 6(b)는 메탄의 농도를, 도 6(c)는 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다.
- 도 7(a)는 질소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 질소의 흡착 및 탈착을 측정한 것이며, 도 7(b)는 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 질소의 흡착 및 탈착을 측정한 것이다. 도 7(c)는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 공극의 크기 분포를 나타낸 것이다.
- 도 8은 이산화탄소를 주입하여 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 이산화탄소 흡착능을 측정한 것으로서, 도 8(a)는 무게 변화를 측정한 것이고, 도 8(b)는 그때의 DTG를 측정한 것이다.
- ※ 첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다.
- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법(M100)의 개략적 플로우 차트이다.
- [0026] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 계분을 열분해하여 계분 바이오차를 준비하는 단계(S10), 및 계분 바이오차에 포함되어 있는 CaCO_3 를 CaO 로 전환하는 단계(S20)가 수행된다.

- [0027] 먼저, 이산화탄소 흡착제를 제조하는데 필요한 재료를 준비하여야 한다. 본 발명에서는 다음과 같이 준비하였다.
- [0028] 계분은 국립측산과학원(NIAS, 한국)에서 얻었으며, 수령한 계분은 70 °C에서 2 일 동안 건조 오븐을 통해 건조시켰다. 건조된 계분은 볼밀(Fritsch 06.2000.00, PULVERISETTE 6 Mono Mill, Germany)을 사용하여 균질화하고, 샘플 크기를 45 메쉬 크기(345 μm)로 균일하게 조절하였다. 후술하는 바와 같이, 계분의 산세척 여부가 미치는 영향에 대해서도 실험을 진행하였는바, 산세척시 사용된 염산(HCl, 38 %, Lot # : 258148)은 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)에서 구입했다. 한편, 열분해시 이용할 초고순도 등급의 질소 및 이산화탄소 기체는 TechAir Korea에서 구입하였다.
- [0029] 마련한 재료를 이용하여, 계분을 열분해하여 계분 바이오차를 준비하는 단계(S10)가 수행된다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡수체의 제조방법은 계분 바이오차를 준비하는 단계에서 수행되는 열분해가 이산화탄소 분위기 아래에서 진행되는 것에 특징이 있다.
- [0030] 이와 같이, 계분 바이오차를 준비하는 과정에서 반응매체의 영향을 살펴보기 위하여 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기 아래에서 각각 계분을 열분해하면서 열중량 분석을 수행하였다.
- [0031] 계분의 성분 매트릭스는 균질하지 않으므로, 계분의 불균질성으로 인해 발생하는 예기치 않은 요인들을 배제하기 위해 계분을 염산으로 세척하였다.
- [0032] 열중량 분석은 열중량 분석 장치(Netzsch, STA F5 Jupiter, Germany)를 이용하여 수행되었으며, 각 실험을 위한 샘플 로딩은 $10 \pm 0.02 \text{ mg}$ 이었고, 열중량분석 시험은 30 °C에서 900 °C까지 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 가열 속도로 수행되었다. 퍼지 가스 및 보호 가스의 총 유속은 70 mL min^{-1} 로 조정되었으며, 이 중 유속은 질량유량컨트롤러(MFC)로 제어하였다. 각 열중량분석 시험 이전에 블랭크 런 (blank run)이 다양한 온도 하에서 퍼지 및 보호 가스의 밀도 변화로 인해 발생하는 부력 효과를 상쇄하기 위해 수행되었다.
- [0033] 열중량분석은 질소 분위기 및 이산화탄소 분위기 아래에서 각각 산세척한 계분의 샘플에 대해 수행하여, 열분해시 이산화탄소가 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0034] 도 2(a)는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 산세척한 계분을 열분해 하는 과정에서의 잔류질량을 측정한 것이며, 도 2(b)는 그때의 DTG를 측정한 것이다.
- [0035] 도 2를 참조하면, 반응매체로 질소를 사용하거나 이산화탄소를 사용하는 경우 모두 전반적인 열화 패턴은 유사하며, 각 열화 단계를 규정하는 시작온도와 종료온도가 동일하다. 또한, 200 ~ 440 °C의 두 가지 고유한 질량 감소 단계(도 2(a) 참조)가 있으며, 이와같은 두 개의 고유한 질량 감소 단계는 DTG 곡선과 잘 부합된다(도 2(a) 참조). 구체적으로 살펴보면, DTG 곡선은 330 및 400 °C에서 두 개의 정점을 가진다. 이와 같은 도 2의 결과를 종합해보면, 열중량분석 과정에서 나타난 두 가지 질량 감소 단계는 산 세정된 계분의 열분해가 다른 열화 경로를 따른다는 것을 의미한다. 예컨대, 첫 번째 정점 (200에서 365 °C까지)에 의해 지배되는 질량감소는 산 세척된 계분에서 휘발성 화합물에 의한 것으로 보인다. 첫번째 정점과 달리, 두 번째 정점(365 ~ 440 °C)에 의한 질량손실은 산 세정된 계분에서 유기물 부분의 열분해에 기인한 것으로 보이며, 따라서 첫번째 정점에 비해 상대적으로 열분해 속도가 느리다.
- [0036] 한편, 반응매체로 질소를 사용하거나 이산화탄소를 사용하는 경우 460 °C를 초과하는 온도 범위에서 지속적인 질량 감소를 확인할 수 있다. 이는 열 분해에 저항력이 없는 일부 화학 종이 산세척 된 계분 샘플에 여전히 존재함을 의미한다. 이와 같은 460 ~ 900 °C의 질량 손실은 원래 샘플 질량의 9 %에 해당한다. 또한, 무엇보다 흥미로운 것은 720 °C 이상에서 열역학적으로 유리한 반응인 부다 반응(Boudouar reaction)이 나타나지 않는 것이다. 추가조사를 위해, 잔류물을 공기중에서 700 °C에서 추가 산화시켰으나, 잔류 질량은 크지 않았다. 이와 같은, 추가 산화의 결과는 산 세정공정에 기인한 것이다. 부다 반응(Boudouar reaction)이 탄소의 고체상과 이산화탄소의 기체상 사이의 불균일한 반응이라는 점을 고려해보면, 도 2에서 부다 반응이 나타나지 않는 것이 설명될 수 있을 것이다.
- [0037] 결국, 도 2의 실험결과에 따르면, 열중량분석은 산 세척된 계분의 열분해 경로에 대해서는 이산화탄소의 영향이 무시할만하다는 것을 보여준다.
- [0038] 보다 현실적인 평가를 위해 산 세척하지 않은 계분에 대한 열중량분석을 별도로 수행하였다. 산 세척여부 외에 다른 열중량분석 조건은 도 2의 것과 동일하다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

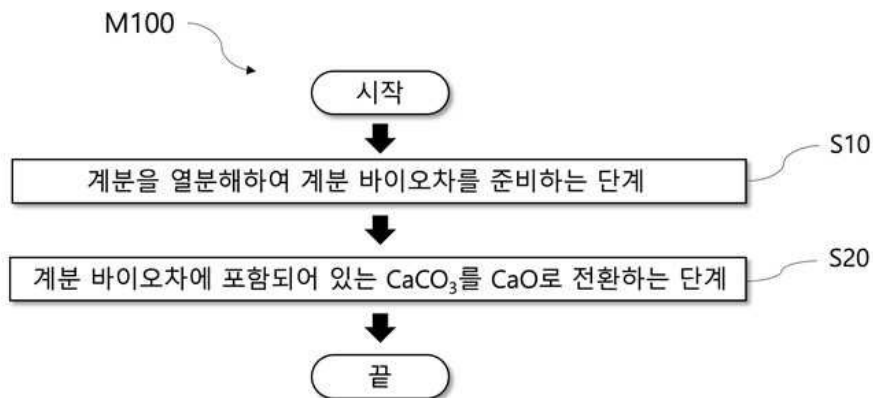
- [0039] 도 3(a)는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 산세척하지 않은 계분을 열분해 하는 과정에서의 잔류 질량을 측정한 것이며, 도 3(b)는 그때의 DTG를 측정한 것이다.
- [0040] 도 3의 결과를 참조하면, 반응매체로 질소를 사용한 경우와 이산화탄소를 사용한 경우의 계분의 열분해 패턴은 570 °C 이상의 온도에서 매우 상이함을 알 수 있으며(도 3(a) 참조), 그러한 차이는 DTG 곡선에 잘 나타나 있다(도 3(b) 참조).
- [0041] 또한, 반응매체로 질소를 사용하거나 이산화탄소를 사용하는 경우 570 °C 미만의 온도에서 DTG 곡선은 식별 가능한 3 개의 정점을 가진다. DTG 곡선의 첫 번째 꼭지점은 지시하는 온도가 100 °C라는 점에서 계분 샘플의 수분 증발로 인한 것임을 알 수 있다. 한편, 도 2의 첫 번째 정점과 두 번째 정점에 대한 설명은 도 3의 두 번째 정점과 세 번째 정점에 적용 할 수 있다. 다만, 도 3의 두 번째 정점과 세 번째 정점에 관한 온도범위는 도 2의 첫 번째 정점과 두 번째 정점에 관한 온도범위와 상이하다. 이는 산세척 중에 일부의 산 가용성 유기 물질이 용해되기 때문인 것으로 사료된다. 온도범위가 일부 다르지만, 도 3의 세번째 정점의 시작온도와 도 2의 두번째 정점의 시작온도가 365 °C로 동일하다는 것이 이를 뒷받침한다. 요약해보면 570 °C 이하에서는 산세척 여부와 무관하게 열화 패턴이 유사함을 확인할 수 있다.
- [0042] 하지만 도 3의 네 번째 정점은 도 2와 매우 잘 구분된다. 나아가, 반응매체로 질소를 사용한 경우와 이산화탄소를 사용하는 경우의 DTG 곡선에서 네번째 정점의 온도범위가 상이하다.
- [0043] 예를 들어, 반응매체가 질소인 경우 네번째 정점을 나타내는 온도는 660 °C이며, DTG 곡선은 네번째 정점에 대응하는 질량 손실이 600 ~ 740 °C임을 보여준다. 반면, 반응매체가 이산화탄소인 경우 네번째 정점을 나타내는 온도는 813 °C이며, 네번째 정점에 대응하는 질량 손실은 700 °C에서 시작된다. 결과적으로, 반응매체가 질소인 경우와 이산화탄소인 경우 네번째 정점에 의한 질량 감소는 서로 다른 열화 경로를 따르는 것이다. 반응매체가 이산화탄소인 경우의 네번째 정점은 부다 반응에 기인한 것이며, 이는 도 2의 결과와 비교해봤을 때 계분에 포함된 무기물질이 부다 반응을 촉매적으로 촉진한 것으로 보인다. 나아가 반응매체가 질소인 경우나 이산화탄소인 경우 모두 도 2의 결과와 비교하면 도 3의 결과가 더 많은 자유물을 관찰할 수 있으며, 이와 같은 잔류물의 차이는 도 3의 계분 샘플이 더 많은 무기물질을 포함하고 있음을 방증하는 것이다.
- [0044] 어떠한 무기물질이 산 세척하지 않은 계분 샘플에 포함되어 있는지 확인하기 위하여, (i) 계분, (ii) 질소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차, (iii) 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차에 대해 XRD 분석을 수행하였으며, 도 4에 그 결과를 나타내었다. XRD 분석은 Cu-K α 방사선 및 LynxEye 위치 감응성 검출기가있는 X선회절계(XRD, D8 Advance, Bruker-AXS)를 이용하였다.
- [0045] 도 4를 참조하면, (i) 계분, (ii) 질소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차, (iii) 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차에서는 주요 무기물질이 CaO와 CaCO₃임을 알 수 있다. 특히, CaCO₃는 열에 의해 CO₂가 해리되어 CaO로 전환되는데, 이와 같은 이산화탄소의 해리의 개시온도는 600 ~ 610 °C로 알려져 있다. 이를 고려해보면, 도 3에서 질소분위기에서의 네번째 정점은 CaCO₃는 열에 의해 CO₂가 해리됨에 따라 발생하는 것임을 알 수 있으며, 이는 도 4의 XRD 분석 결과와 잘 부합한다. 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 경우 높은 이산화탄소 분압으로 인해 CaCO₃의 열에 의해 CO₂ 해리가 제한된 것이다. 다만, 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 경우에도 동적 평형으로 인해 CaO가 과도적으로 존재할 수 있다.
- [0046] 관점을 달리하여 계분을 열분해할 경우의 이산화탄소의 화학적 역할을 살펴보도록 한다. 이를 위해, 배치식 관형 반응기를 이용하여 계분을 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기에서 열분해 하였다. 열분해 시험을 위한 계분 샘플의 투입량은 1 ± 0.01g이었으며, 온도 프로파일은 40 °C에서 700 °C까지 10 °C min⁻¹의 속도로 승온하였다. 질소 또는 이산화탄소의 총 가스 유량은 500ml min⁻¹이었다. 유량을 유지하기 위해 질량유량제어기(MFC, 5950 Series E, Brooks Instrument, USA)를 사용했다. 배치식 관형 반응기에서 나온 유출 물은 고분자량 탄화수소(-20 °C)용 트랩으로 보낸 다음 마이크로 GC(3000A Inficon, 스위스)에 연결하였다. 전체 질량 균형은 트랩에서 채취한 탄화수소와 응축 가능한 탄화수소의 질량 측정으로부터 확립되었다. 가스의 질량은 바이오차 및 응축가능한 탄화수소의 총 질량에 근거하여 계분의 초기 적재량에서 제외했다.
- [0047] 도 5는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 계분을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 5(a)는 수소의 농도를, 도 5(b)는 메탄의 농도를, 도 5(c)는 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다.

- [0048] 질소의 불활성을 고려해볼 때, 도 5의 질소 분위기에서 계분을 열분해 하는 과정에서 발생하는 수소, 메탄, 및 일산화탄소의 농도는 계분의 열분해에 관한 레퍼런스를 제공하는 역할을 한다. 600 °C 이상의 온도에서 CO의 발생을 제외하고, 질소분위기 아래에서의 가스 발생 패턴은 바이오 매스의 열분해의 일반적인 가스 발생 패턴과 잘 일치한다. 예를 들어, 수소의 발생은 일반적으로 바이오 매스의 열분해에 의한 탈수소화에 기인한다는 점에서 열분해 온도에 비례한다. 상술한 바와 같이 도 3의 두번째 정점 및 세번째 정점은 계분의 열분해가 상이한 열분해 경로를 따른다는 것을 암시한다. 도 3의 두번째 정점(200 ~ 365 °C)에 의한 질량 감소는 계분의 휘발성 화합물 때문이다. 따라서, 도 3의 두번째 정점에 의한 질량감소는 계분의 열분해에 기인한 수소 및 메탄과 같은 화학종을 발생시키지 않는다. 하지만 도 5에서 일산화탄소의 발생은 도 3의 두번째 정점에서 규명된 질량감소와 관련된 설명과 모순된다. 결국 일산화탄소의 발생은 휘발성 화합물로부터 연속적인 일산화탄소 해리로 해석되어야만 한다. 한편, 수소 및 메탄이 발생하는 온도 범위는 도 3의 세번째 정점(365 ~ 540 °C)에 의해 지배되는 온도 영역과 거의 겹쳐진다. 이는 도 3의 세번째 정점이 유기물의 열분해에 기인하기 때문이다. 도 5는 메탄 및 수소의 농도가 각각 500 °C 및 580 °C에서 최대 수준에 도달함을 보여준다. 이는 메탄이 탈수소화를 위해 소비된다는 점에서 메탄이 고갈되었음을 의미한다. 탈수소화는 바이오차의 생성을 촉진하므로, 일산화탄소의 생성이 제한된다. 이와 같은 현상은 600 °C 미만의 온도에서 잘 나타난다(도 5(a) 참조). 그러나 도 5(c)를 참조하면 600 ~ 700 °C 에서 CO가 생성되는 것을 확인할 수 있으며, 이 온도 범위는 CaO₃로부터 CO₂가 해리되는 온도 범위와 겹쳐있는 것을 알 수 있다. 부다 반응이 700 °C 이상의 온도에서 시작되므로, CO의 생성에 부다 반응의 기여는 배제되어야 한다.
- [0049] 이와 같은 CO의 생성을 고려해보면, 계분이 열분해 과정에서 가연성 가스인 CO를 생성한다는 점에서 다른 바이오매스와 비교하여 유리한 점을 가진다.
- [0050] 한편, 이산화탄소 분위기 아래의 계분의 열분해 과정에 있어서, 일산화탄소의 형성은 500 °C를 초과하는 온도에서 매우 두드러진다. 즉, 도 5(c)에서 일산화탄소의 농도 프로파일은 휘발성 화합물과 이산화탄소 사이의 직접기상반응을 통해 일산화탄소의 생성이 활성화된다는 것을 의미한다. 그 증거로서 300 ~ 420 °C에서의 일산화탄소의 농도 프로파일은 반응매체가 질소인 경우나 이산화탄소인 경우나 서로 크게 다르지 않다는 것이다. 도 5(a)에서 500 °C를 초과할 경우의 수소 발생이 억제되는 것으로 보여지나 이는 CO의 생성증가로 인한 희석효과에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 반응매체가 질소인 경우나 이산화탄소인 경우 모두 메탄의 농도는 매우 비슷한 수준을 나타낸다. 이 관찰은 계분의 휘발성 화합물의 열분해가 이산화탄소의 존재 하에서 향상된다는 것을 의미하는데, 이는 계분의 열분해시 이산화탄소가 미치는 또 다른 영향일 수있다. 추가 연구를 위해, 이산화탄소 분위기 아래서 산세척된 계분에 대한 열분해를 수행하였고, 도 5와 비교하였다.
- [0051] 도 6은 이산화탄소 분위기 하에서 산세정된 계분과 산세정 되지 않은 계분을 열분해 하는 과정에서 온도에 따라 발생하는 가스의 농도를 측정한 것으로서, 도 6(a)는 수소의 농도를, 도 6(b)는 메탄의 농도를, 도 6(c)는 일산화탄소의 농도를 측정한 결과이다.
- [0052] 도 6의 결과는 산 세정되지 않은 계분의 열분해에 의한 수소의 발생이 산세정된 계분보다 산세정 되지 않은 계분이 더 일찍 세정됨을 나타낸다. 계분의 열분해에 의한 수소의 초기 발생은 CaCO₃에 기인한 촉매작용에 의해 설명될 수 있다. 계분의 열분해 온도가 500 °C를 초과하는 온도에서 기상 반응에 의한 일산화탄소의 농도는 산세정된 계분보다 산세정 되지 않은 계분이 상당히 높다. 이와 같은 결과는 CaCO₃의 존재로 인해 이산화탄소에 의해 기인하는 모든 특징(열분해 및 기상반응)이 촉매적으로 촉진된다는 것을 의미한다.
- [0053] 바이오차가 이산화탄소 격리를 위한 전략적 환경물질로 사용될 수 있음을 고려해볼 때, 계분은 열분해 과정에서 높은 농도의 CaCO₃를 가진다는 점에서 CCS(Carbon capture and storage) 물질로서 유리하다. 즉, 계분 바이오차를 생성함에 있어서 반응매체로 이산화탄소를 이용하면 CO의 생성이 증가되는 것과 동시에 CaCO₃의 생성이 증가되므로 이산화탄소의 감소에 기여한다.
- [0054] 나아가 계분을 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차를 이용하여 이산화탄소 흡착제로 이용할 수 있다. 이를 위해, 계분을 열분해하여 계분 바이오차를 준비하는 단계(S10)를 수행한 후에 계분 바이오차에 포함되어 있는 CaCO₃를 CaO로 전환하는 단계(S20)를 수행한다. 이때, 수행한 후에 계분 바이오차에 포함되어 있는 CaCO₃를 CaO로 전환하는 단계(S20)에서는 이산화탄소가 발생되는데, 여기서 발생한 이산화탄소는 다시 계분 바이오차를 준비하는 단계(S10)의 열분해 과정에서 이용할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법(M100)은 전체 시스템적으로도 추가적인 이산화탄소 발생을 없다.

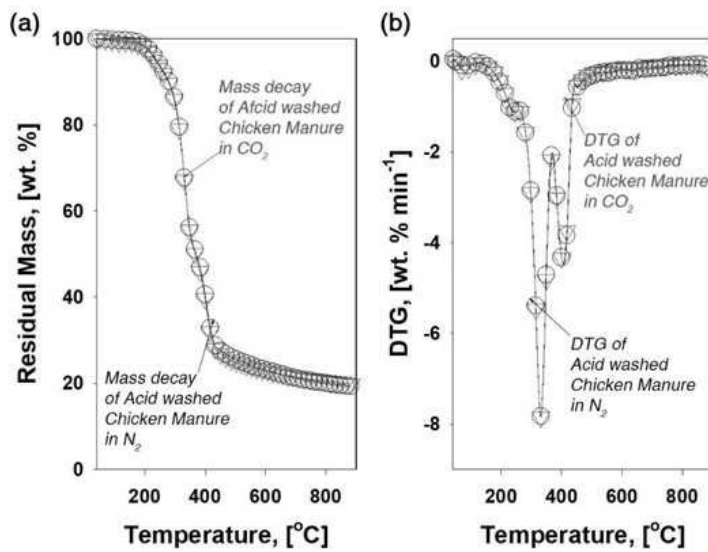
- [0055] 이와 같이 제조된 이산화탄소 흡착제의 이산화탄소 흡착능은 다공성구조와 같이 형태학적 성질에 크게 영향을 받는다. 이를 위해, 계분의 열분해시 반응매체로 질소를 사용한 경우와 이산화탄소를 사용한 경우의 형태학적 성질을 BET 및 BJH 분석을 통해 특성화하였다. 즉, 바이오차 샘플의 표면 형태(예를 들어, 표면적, 전체 세공 용적, 평균 세공 직경 및 세공 크기 분포)는 BELSORP-mini II (MicrotracBEL, Japan)를 이용한 BET 및 BJH 측정에 의해 특성화되고 측정되었다.
- [0056] 도 7(a)는 질소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 질소의 흡착 및 탈착을 측정한 것이며, 도 7(b)는 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 질소의 흡착 및 탈착을 측정한 것이다. 도 7(c)는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 공극의 크기 분포를 나타낸 것이다.
- [0057] 도 7은 계분의 열분해시 반응매체로 이산화탄소를 이용한 경우가 질소를 이용한 경우에 비해 계분 바이오차의 표면적이 더 큰 것을 나타낸다.
- [0058] 구체적으로, 계분의 열분해시 반응매체로 질소를 이용한 경우와 이산화탄소를 이용한 경우의 계분바이오차의 표면적은 각각 $3.37/\text{m}^2$ 과 $13.59/\text{m}^2$ 이다. 계분의 열분해시 반응매체로 질소를 이용한 경우와 이산화탄소를 이용한 경우의 계분 바이오차의 평균 기공 직경은 각각 10.93과 9.29nm이다. 즉, 도 7의 모든 실험 결과는 반응매체로 이산화탄소를 이용한 경우 바이오차의 기공구조가 질소를 이용한 경우보다 더 발달된 발달된 다공성 구조를 가지는 것을 의미한다.
- [0059] 상술한 바와 같이, 바이오차의 이산화탄소의 흡착능력은 바이오차의 형태학적 성질에 따라 매우 달라진다. 이산화탄소 흡착능을 평가하기 위하여, TGA 장치를 이용하여 고온, 즉 630 °C 및 700 °C에서 흡착 및 탈착을 수행하였다.
- [0060] 구체적으로 계분 바이오차의 이산화탄소 흡착 능력은 TGA 장치 (Netzsch, STA F5 Jupiter, Germany)를 사용하여 평가하였고 계분 바이오차의 샘플 투입량은 각 시험마다 10 ± 0.01 mg이었다. 이산화탄소 흡착 동안, 5 Vol.%의 CO_2 (즉, 95 Vol.%의 N_2)을 갖는 가스를 80 mL min⁻¹의 유속으로 TGA 장치에 주입하였다.
- [0061] TGA 시험 전에 샘플을 700 °C에서 질소로 처리하여 CaCO_3 를 CaO 로 30 분간 전환한 후 순수한 질소 가스를 630 °C에서 30 분 동안 5 Vol. % CO_2 로 변경 하였다. 30 분 흡착 시험 후, TGA 시험은 순수한 질소 분위기 아래에서 700 °C로 이산화탄소의 탈착을 위해 수행되었다. 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0062] 도 8은 이산화탄소를 주입하여 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차의 이산화탄소 흡착능을 측정한 것으로서, 도 8(a)는 무게 변화를 측정한 것이고, 도 8(b)는 그때의 DTG를 측정한 것이다.
- [0063] 도 8을 참조하면, 계분을 이산화탄소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차가 계분을 질소 분위기 하에서 열분해하여 생성된 계분 바이오차가 3배 더 우수한 이산화탄소 흡착능을 보여준다. 이는 계분의 열분해시 이산화탄소에 의해 유도된 형태학적 선능의 차이, 즉 발달된 다공성 구조에 기인한 것이다.
- [0064] 발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한번 첨언한다.

도면

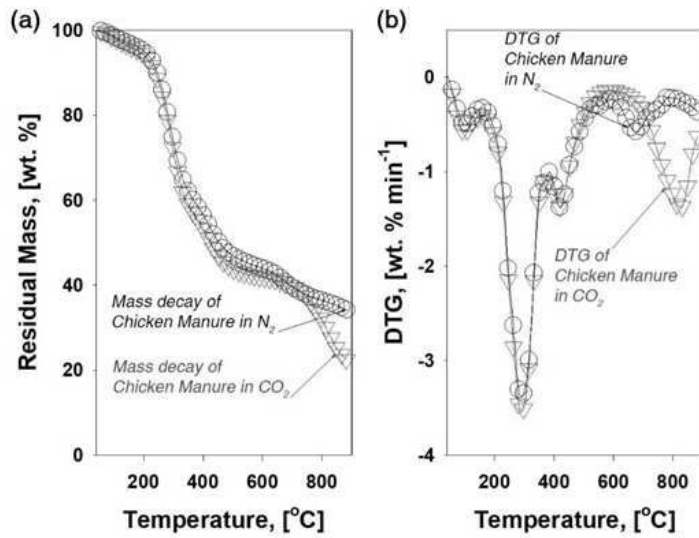
도면1



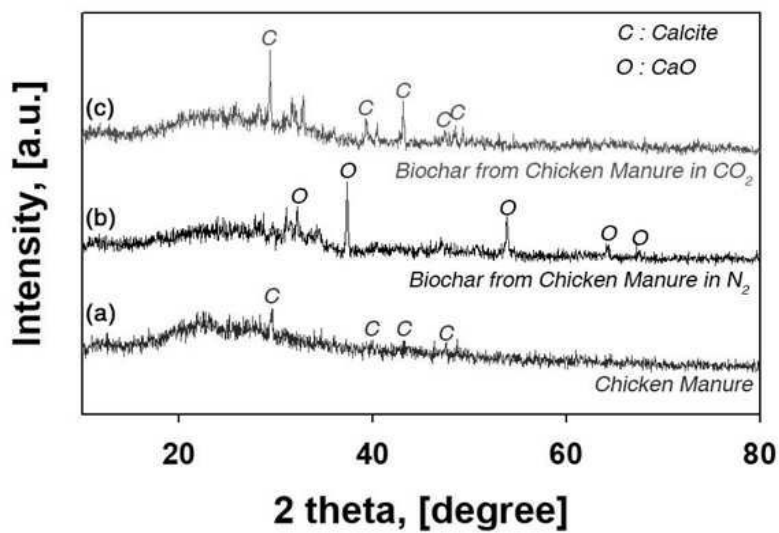
도면2



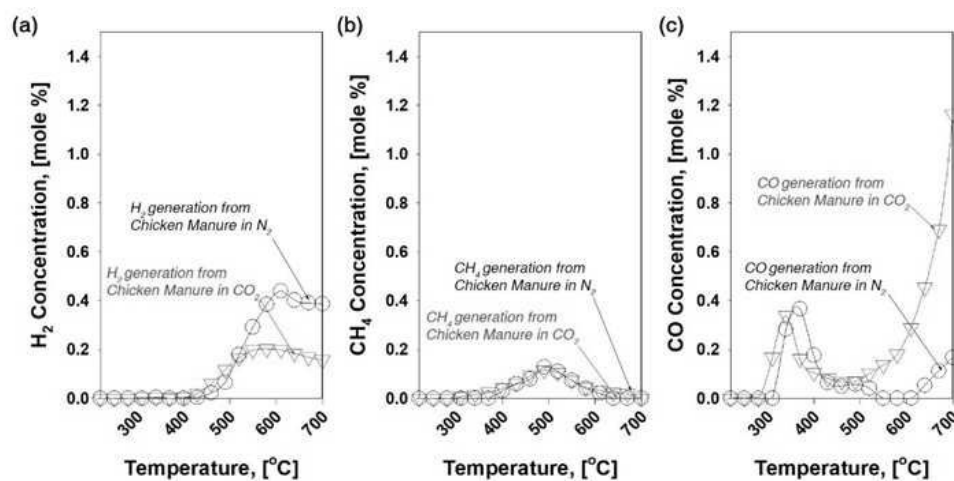
도면3



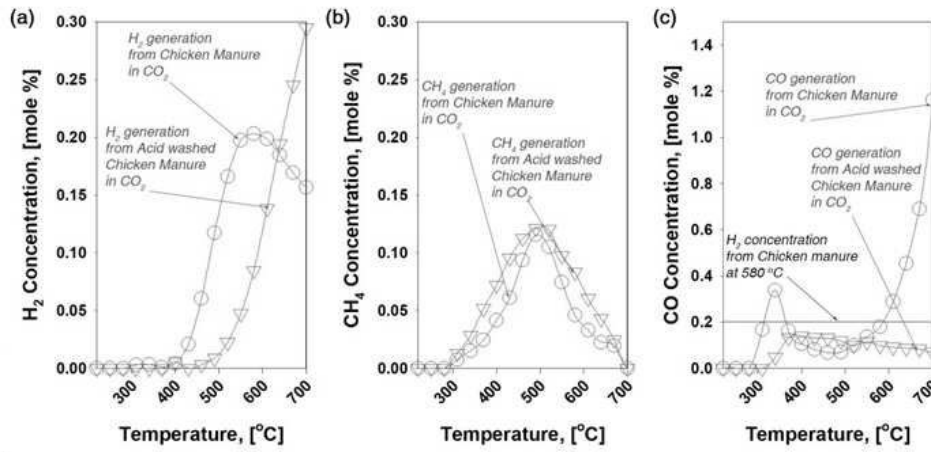
도면4



도면5



도면6



도면7

