

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0085416 (43) 공개일자 2012년08월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/12 (2006.01) B01J 20/20 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0006721 (22) 출원일자 2011년01월24일 심사청구일자 2011년01월24일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 박수진 경기도 용인시 수지구 고기로 3, 원천푸르지오아파트 102동 702호 (동천동) 맹룡월 인천광역시 남구 한나루로501번길 19, 호관 5동 411B고분자 탄소나노연구실 (용현동) (74) 대리인 이은철, 유완식

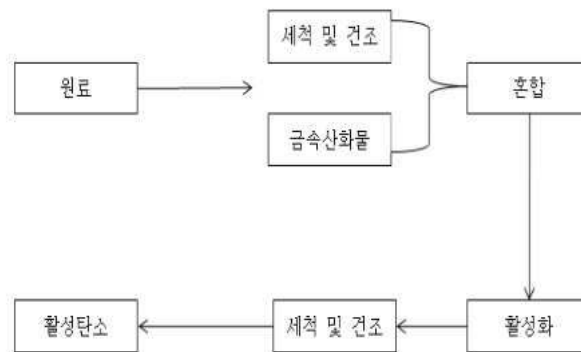
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이온교환수지를 이용한 고효율 이산화탄소 흡착제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 흡착제로 사용되는 고분자를 원료로 한 활성탄소의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속 화합물 활성화제 존재 하에서 이온교환수지를 부동한 농도로 혼합하여 활성화시키는 것을 포함하는 이산화탄소 흡착제용 활성탄소의 제조방법 및 상기 방법으로 처리한 활성탄소를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	16-2008-04-007-00
부처명	이산화탄소저감및처리기술개발사업단
연구사업명	이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업
연구과제명	고효율 이산화탄소 포집을 위한 탄소계 흡착소재 개발
주관기관	한서대학교 산학협력단
연구기간	2010.04.01 ~ 2012.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 이온교환수지와 금속 화합물 활성화제를 혼합하는 것을 특징으로 하는 혼합 단계; 및
(2) 상기 혼합물을 불활성 하에서 활성화 처리하는 단계;를 포함하는 활성탄소의 합성 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계에 있어서 금속 화합물 활성화제는 마그네슘계, 니켈계, 티타늄계, 칼슘계, 구리계, 칼륨계, 및 나트륨계로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 수산화물 또는 금속화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 합성 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 마그네슘계 금속화합물로는 마그네슘 아세테트 수화물 ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 마그네슘 구리산 ($\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), MgO , 질산마그네슘 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), 황산마그네슘 ($\text{Mg}(\text{SO}_4)$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 합성 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 금속 화합물 활성화제는 상기 이온교환수지의 중량대비 10~400중량%인 것을 특징으로 하는 활성탄소의 합성 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 산화처리 시 온도는 300 ~ 1100℃인 것을 특징으로 하는 활성탄소의 합성 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 산화처리 시 승온 속도는 5~20 °C/min인 것을 특징으로 하는 활성탄소의 합성 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 산화처리 시 활성화 시간은 30분~5시간인 것을 특징으로 하는 활성탄소의 합성 방법.

청구항 8

제 1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 합성된 활성탄소.

청구항 9

이온교환수지와 금속 화합물 활성화제의 혼합물로 합성된 활성탄소를 포함하며 이산화탄소의 선택적 흡착능이 향상된 이산화탄소 흡착제.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 활성탄소는 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 방법으로 합성된 활성탄소인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡착제로 사용되는 고분자를 원료로 한 활성탄소의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속 화합물 활성화제 존재 하에서 이온교환수지를 부동한 농도로 혼합하여 활성화시키는 것을 포함하는 이산화탄소 흡착제용 활성탄소의 제조방법 및 상기 방법으로 처리한 활성탄소를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화의 주원인인 배출된 이산화탄소를 회수하기 위한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있으며, 현재 까지 사용되고 있는 포집기술로는 흡수법과 흡착법, 막분리법에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 흡수법은 현재 이산화탄소의 포집 및 저장을 위해 가장 많이 사용되는 방법이나 분리 과정에서 많은 양의 에너지가 필요하며, 사용된 아민의 정제 과정이 필수적이기 때문에 그 공정이 매우 복잡해지므로 다른 분리방법에 비하여 설비비, 폐수처리비 및 운영비용이 가장 많이 든다.

[0003] 또한, 막분리법에서 현재 제조되는 분리막은 가격이 매우 높고, 연소가스의 정제를 위한 전처리 장치의 설비비가 매우 높으며, 분리막의 오염에 의한 교체 비용이 매우 크다는 문제점을 갖고 있다.

[0004] 위와 같은 흡수법 및 막 분리법의 문제를 해결하기 위해 흡착법을 이용한 이산화탄소의 저장 및 분리에 대한 연구가 진행 중이며, 흡착법은 이산화탄소 흡착제로서 제올라이트를 사용하는 압력변동 흡착방법(pressure swing adsorption, PSA)이 주를 이루고 있다. 따라서, PSA 공정에 활용되는 이산화탄소 흡착제의 선택도 및 흡착능을 향상시키기 위한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. Na-X 및 Y형 제올라이트, 실리카-아민결합 흡착제, MCM-41-고분자결합 흡착제, MOF, 탄소소재 흡착제 등 이산화탄소 흡착능이 우수한 흡착제 개발을 위해 많은 연구들이 진행되고 있으나, 이러한 흡착제들이 만약 펠렛형으로 활용된다면 반응 탑에서 큰 압력손실이 따르기 때문에 이산화탄소 회수에 소비되는 에너지를 줄이는 데는 한계가 있다. 따라서 이산화탄소 회수에너지 줄이기 위해서는 흡착능이 높고, 압력손실이 적은 새로운 형태의 흡착제가 필요하다.

[0005] 종래 대한민국 특허 공개 제2008-0103670호는 Al_2O_3 와 SiO_2 사면체로 된 삼차원 입체구조로 미세기공과 채널을 구비하고, 구형의 시료 크기가 직경이 2mm내지 5mm의 알갱이 형태의 제올라이트 또는 상기 제올라이트에 수산화리튬 또는 소다석회를 첨착시켜 이산화탄소 흡착제를 제조하였다. 하지만 이렇게 제조된 흡착제는 저온저압에서 사용 할 수 있는 물리흡착제로서 보다 높은 고온고압에서 사용하기엔 한계가 있다.

[0006] 현재 이산화탄소 흡착용 소재로서 여러 재료가 개발되고 있지만, 현재 기술로는 산업상 방출되는 이산화탄소를 충분히 제거하기에 부족한 실정이다. 특별히 이산화탄소 흡착제용 다공성 소재 중 하나인 활성탄소는 기공 구조가 주로 미세기공으로 이루어져 있으며, 그 흡착 표면적이 넓어 흡착 용량이 크고, 가격이 저렴할 뿐만 아니라 사용이 간편하여 흡착제로서 유용한 소재로 사용되고 있다. 그러나 이산화탄소에 대한 선택적 흡착 성능이 낮은

단점을 갖는다.

[0007] 따라서 활성탄소뿐만 아니라, 현재 개발되고 있는 메조포러스 실리카 및 제올라이트에 있어서 이산화탄소 흡착량과 배가스로부터 이산화탄소의 선택적 흡착능의 개선 및 향상이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하고 상기의 필요성에 의하여 안출된 것으로서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이산화탄소 흡착용 소재를 합성하고 이산화탄소의 흡착 효율을 향상시킬 수 있는 이온교환수지를 원료로 한 활성탄소의 합성방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 활성탄소의 합성하는 방법을 제공한다.

[0010] 구체적으로 본 발명의 활성탄소 합성 방법은 (1) 이온교환수지와 금속 화합물 활성화제를 혼합하는 것을 특징으로 하는 혼합 단계; 및 (2) 상기 혼합물을 불활성 하에서 활성화 처리하는 단계를 포함한다.

[0011] 또한, 본 발명은 이온교환수지와 금속 화합물 활성화제의 혼합물로 합성된 활성탄소를 포함하며 이산화탄소의 선택적 흡착능이 향상된 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 이산화탄소에 대한 선택적 흡착능이 향상된 활성탄소 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 얻을 수 있다.

[0013] 이온교환수지를 탄소전구체로 하고 금속 화합물을 활성화제로 하여 활성탄소를 합성하면, 이산화탄소와 흡착제 간의 산 염기 상호작용을 유도하여 보다 수월하게 이산화탄소의 선택적 흡착 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 다양한 기체의 흡착을 미연에 방지할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 활성 방법으로 활성탄소를 사용한 이산화탄소 흡착제는 기공폐쇄를 최소화하고 금속화합물 처리량과 기공분포를 변화시킴으로써 최종적으로 이산화탄소 흡착효율의 향상을 유도한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 활성탄소의 제조공정을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은 활성탄소 합성하는 방법을 제공한다.

[0018] 구체적으로 본 발명의 활성탄소 합성 방법은 (1) 이온교환수지와 금속 화합물 활성화제를 혼합하는 것을 특징으로 하는 혼합 단계; 및 (2) 상기 혼합물을 불활성 하에서 활성화 처리하는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명에서 사용되는 출발물질로서의 고분자재료는 폴리스티렌/디비닐벤젠계 및 아크릴계 이온 교환 수지가 바람직하며, 이러한 가교구조는 균일한 기공 구조의 형성에 효과적이다.

[0020] 또한, 본 발명에서 사용되는 금속 화합물 활성화제로는 마그네슘계, 니켈계, 티타늄계, 칼슘계, 구리계, 칼륨계, 및 나트륨계로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 수산화물 또는 금속화합물이 바람직하며, 상기 마그네슘계 금속화합물로는 마그네슘 아세테트 수화물 ($Mg(CH_3COO) \cdot 24H_2O$), 마그네슘 구리산 ($Mg_3(C_6H_5O_7) \cdot 24H_2O$), MgO , 질산마그네슘 ($Mg(NO_3)_2$), 황산마그네슘 ($Mg(SO_4)$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다. 상기 금속 화합물 활성화제는 탄소의 활성화시 탈수소화제(dehydrogenating agent)로 작용하여, 탄소-탄소 간 가교를 형성하고 탄소의 기화 및 수축을 억제하여 탄소의 수율 및 미세기공의 발달을 증진시킨다.

[0021] 또한, 상기 금속 화합물 활성화제는 상기 이온교환수지의 중량 대비 10~400 중량%로 사용되는 것이 바람직하다. 중량비가 10 중량% 미만인 경우에는, 활성화 후 얻어지는 활성탄소의 비표면적이 낮기 때문에 바람직하지 못하

고, 400 중량% 이상인 경우에는, 활성화시 탄소의 기화가 활발해져서 탄소 수율이 떨어진다.

- [0022] 또한, 상기 혼합물의 활성화는 300~1100℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 활성화 온도가 100℃ 이하인 경우에는 이온교환수지의 열분해 메카니즘에 의해 완전한 탄화 및 활성화가 이루어지지 못하고, 1200℃ 이상인 경우에는 에너지 비용이 증가할 뿐만 아니라 탄소 수율이 떨어지는 단점을 갖는다.
- [0023] 이 때 승온속도는 5 ~ 20℃/min인 것이 바람직하다. 승온속도가 1℃/min 이하인 경우에는 생산성이 떨어지고, 120℃/min 이상인 경우에는 물성 향상에 큰 영향이 없으면서 탄소 수율이 떨어진다.
- [0024] 또한, 상기 활성화 단계에서, 활성화 시간은 30분~5시간인 것이 바람직하다. 상기 활성화 온도에 도달한 후 짧은 시간, 즉 10분 동안 활성화시킨 후 냉각을 시키는 경우에도 우수한 비표면적을 갖는 활성탄소가 얻어지지만, 5시간을 초과하는 경우에는 물성 증진 효과가 없고 경제성을 고려할 때 바람직하지 못하다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 탄소 수율이 높고, 제조된 활성탄소의 기공이 발달하여 흡착제, 촉매 담체 및 촉매로도 유용하게 사용될 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 처리된 이온교환수지와 금속 화합물 활성화제의 혼합물로 합성된 활성탄소를 제공하며, 이온교환수지를 이용한 활성탄소를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0027] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0028] 본 발명에서는 이산화탄소 흡착제로 활성탄소를 사용하였으며, 하기 실시예 및 비교예에 설명한 바와 같이 약한 산성 양이온 교환 수지를 사용한 활성탄소를 제조한 후 이를 이산화탄소 흡착제로 사용하여 이산화탄소의 흡착능을 평가하였다.
- [0029] **실시예 1.**
- [0030] 출발 물질 및 금속 화합물 활성화제로서 각각 약한 산성 양이온 교환수지 (Amberlite IR120 Hydrogen Form, Sigma Co.)를 사용하였다. 우선, 이온교환수지를 아세트론으로 세척한 후 110℃에서 하루 동안 건조시킨 다음, 이온교환수지와 중량비가 10 중량% 마그네슘 아세테트 수화물 ($Mg(CH_3COO) \cdot 24H_2O$)와 균일하게 혼합한 후 불활성 가스로 충전된 노(furnace)에서 활성화시켰다. 이때 활성화 온도는 900℃, 승온 속도는 5℃/min로 하였으며 활성화 온도에 도달한 후 120분 동안 활성화시킨 다음 불활성 가스 분위기 하에서 냉각한다. 활성화 후의 활성탄소를 0.5N HCl 수용액으로 상온에서 1시간 동안 세척한 다음 뜨거운 증류수를 이용하여 수회 세척하고 100℃의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 최종 활성탄소를 제조하였다(도 1 참조).
- [0031] **실시예 2.**
- [0032] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 중량비가 100 중량% 마그네슘 아세테트 수화물 ($Mg(CH_3COO) \cdot 24H_2O$)과 균일하게 혼합하여 활성탄소를 제조하였다.
- [0033] **실시예 3.**
- [0034] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 중량비가 500 중량% 마그네슘 아세테트 수화물 ($Mg(CH_3COO) \cdot 24H_2O$)과 균일하게 혼합하여 활성탄소를 제조하였다.
- [0035] **실시예 4.**
- [0036] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 중량비가 400 중량% 수산화 칼륨(KOH)과 균일하게 혼합하여 활성탄소를 제조하였다.

- [0037] 실시예 5.
- [0038] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 중량비가 100 중량% 니켈 아세테트 수화물 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)과 균일하게 혼합하여 활성탄소를 제조하였다.
- [0039] 실시예 6.
- [0040] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 중량비가 100 중량% 칼슘 수화물 ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)과 균일하게 혼합하여 활성탄소를 제조하였다.
- [0041] 실시예 7.
- [0042] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 중량비가 200 중량% 산화 마그네슘(MgO)과 균일하게 혼합하여 활성탄소를 제조하였다.
- [0043] 실시예 8.
- [0044] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 아크릴계 이온교환수지를 중량비가 100 중량% 마그네슘 아세테트 수화물 ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)과 균일하게 혼합하여 활성탄소를 제조하였다.
- [0045] 실시예 9.
- [0046] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 활성화 온도는 100°C , 승온 속도는 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였으며 활성화 온도에 도달한 후 600분 동안 활성화시킨 다음 불활성 가스 분위기 하에서 냉각하여 최종 활성탄소를 제조하였다.
- [0047] 실시예 10.
- [0048] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 활성화 온도는 1200°C , 승온 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였으며 활성화 온도에 도달한 후 10분 동안 활성화시킨 다음 불활성 가스 분위기 하에서 냉각하여 최종 활성탄소를 제조하였다.
- [0049] 실시예 11.
- [0050] 상기 실시예 1에서와 동일한 공정으로 활성탄소를 제조하되, 산성 양이온 교환수지 (Amberlite IR120 Hydrogen Form, Sigma Co.)대신에 마그네슘 아세테트 수화물($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 대신에 마그네슘 구리산 ($\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)을 사용하여 활성탄소를 제조하였다.
- [0051] 비교예 1.
- [0052] 출발물질 약한 산성 양이온 교환수지(Amberlite IR120 Hydrogen Form, Sigma Co.)를 아세톤으로 세척한 후 110°C 에서 하루 동안 건조하였다.
- [0053] 비교예 2.
- [0054] 출발물질 약한 산성 양이온 교환수지(Amberlite IR120 Hydrogen Form, Sigma Co.)를 아세톤으로 세척한 후 110°C 에서 하루 동안 건조시킨 다음, 이온교환수지 1 g을 불활성 가스로 충전된 노(furnace)에서 활성화시켰다. 이때 활성화 온도는 900°C , 승온 속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였으며 활성화 온도에 도달한 후 120분 동안 활성화시킨 다

음 불활성 가스 분위기 하에서 냉각하여 최종 활성탄소를 제조하였다.

[0055] 본 발명에 있어서 각각의 특성 값들은 다음과 같은 방법에 의하여 측정하였다.

[0056] **실험예 1. 표면 개질된 활성탄소의 비표면적 측정**

[0057] 1. 합성한 활성탄소의 기공구조

[0058] 77 K의 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.2 g을 채취하여 질소기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다. 시료의 전처리는 573K에서 시료 내 잔류 압력이 10-3 torr 이하로 될 때까지 약 12 시간동안 탈기 시켰다. 질소등온흡착시험 후, P/P0 (P는 부분압력, P0는 포화 증기압)가 약 0.1에서 0.3까지는 흡착량에 대해서 직선의 기울기를 나타내며, 이것으로부터 BET 비표면적 및 전체기공 부피, 미세기공 부피 등을 구하였다.

[0059] 2. 활성탄소의 이산화탄소 흡착효율

[0060] 각 샘플은 573K에서 잔류 압력을 10-3 torr 이하로 유지한 상태로 6시간 동안 탈기시킨 후, BEL-HP (BEL Japan)을 이용하여 298K, 1 기압 조건에서 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. 1회 평균 시료량은 0.2 g으로 하였다.

[0061] 표 1에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 방법으로 제조한 활성탄소는 산화마그네슘으로 활성하지 않은 양이온 교환수지에 비해 높은 BET 비표면적, 높은 기공부피, 발달한 기공분포를 나타내고 있을 알 수 있었다. 또한 이러한 기공구조변화에 따른 추세는 이산화탄소 흡착거동에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

표 1

	BET 비표면적	전체기공부피	미세기공부피	기공 크기	이산화탄소 흡착량
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(nm)	(mg/g)
실시예 1	63	0.067	0.022	4.22	63.2
실시예 2	314	0.149	0.132	1.90	93.3
실시예 3	152	0.128	0.060	3.37	72.3
실시예 4	1720	0.527	0.364	1.95	253.3
실시예 5	56	0.037	0.024	2.67	92.3
실시예 6	312	0.152	0.132	1.95	85.0
실시예 7	331	0.163	0.138	1.97	75.6
실시예 8	1500	0.469	0.433	1.50	172.5
실시예 9	20	0.002	0.009	6.21	24.0
실시예 10	100	0.088	0.041	3.10	68.0
실시예 11	59	0.035	0.027	2.88	89.1
비교예 1	1	0.001	0.0005	8.01	1.0
비교예 2	3	0.001	0.001	7.11	3.5

[0062]

[0063] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

