



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0104479

(43) 공개일자 2015년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/04 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0026253

(22) 출원일자 2014년03월05일

심사청구일자 2014년03월05일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이기봉

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

장희진

서울특별시 성북구 북악산로29길 9, 302호 (종암동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 9 항

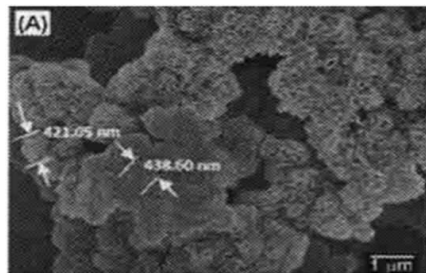
(54) 발명의 명칭 이산화탄소 포집용 흡착제 및 그 제조방법

(57) 요약

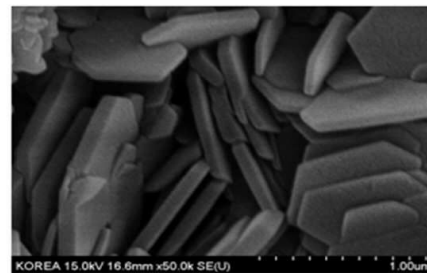
본 발명은 하이드록사이드 전구체와 알칼리 금속 탄산염을 수열합성시키는 것을 특징으로 하는 하이드로탈사이트 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 하이드로탈사이트를 포함하는 고온의 이산화탄소에 대한 흡착능이 우수한 이산화탄소 포집용 흡착제에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 질산염 형태(Nitrate-form) 전구체를 이용한 기존 제조방법의 반응 부산물 이온을 분리하는 세척과정, pH 조절 과정 및 pH 조절에 사용되었던 KOH, NaOH 제거 과정을 생략할 수 있다. 또한 기존의 생산 방법과 달리 하이드로탈사이트 합성과정과 알칼리 금속을 공침하는 과정을 단일화할 수 있으며, 고온의 이산화탄소 흡착능이 뛰어난 알칼리 금속이 공침된 하이드로탈사이트가 포함된 이산화탄소 흡착제를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(a)



(b)

(72) 발명자

이찬현

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

김성현

서울특별시 강남구 영동대로 210, 5동 1008호 (대
치동, 쌍용아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G031247723

부처명 통상산업자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 [RCMS]SE-WGS 최적화를 위한 성능 평가 및 건식 CO2 화학흡수제 성능 최적화(2단계부터참여)

기 여 율 1/1

주관기관 한국에너지기술평가원

연구기간 2013.10.01 ~ 2014.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

$(1-x)M(OH)_2$ 및 $xL(OH)_3$ 로 구성된 하이드록사이드 전구체와 $(x/2)A_2CO_3$ 로 표시되는 알칼리 금속의 탄산염을 혼합한 다음, 수열합성시키는 단계를 포함하는, 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트의 제조방법: 여기서, x는 0.17~0.4이고; M은 Mg, Zn 및 Ni로 구성된 군에서 선택되며; L은 Al, Ga, Fe 및 Mn으로 구성된 군에서 선택됨.

청구항 2

제1항에 있어서, x는 0.25인 것을 특징으로 하는 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수열합성 온도는 130~250℃인 것을 특징으로 하는 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 수열합성 온도는 160~200℃인 것을 특징으로 하는 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 수열합성 이후에 300~1500℃ 및 질소 분위기에서 소성(Calcination)시키는 단계를 추가로 포함하는 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 M:L:A의 몰 비는 1~5:1:1~10인 것을 특징으로 하는 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 M:L:A의 몰 비는 3:1:6인 것을 특징으로 하는 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되고, 알칼리 금속이 공침되어 있으며, BET 표면적(Surface Area)이 15~130 m²/g이고, 공극용적(Pore Volume)이 0.05~0.2 cm³/g인 것을 특징으로 하는 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 알칼리 금속(A)이 공침된 있는 하이드로탈사이트를 이용하는 것을 특징으로 하는 200~500℃ 이산화탄소의 포집 또는 흡착 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 하이드록사이드 전구체와 알칼리 금속 탄산염을 수열합성시키는 것을 특징으로 하는 하이드로탈사이트 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 하이드로탈사이트를 포함하는 고온의 이산화탄소에 대한 흡착능이 우수한 이산화탄소 포집용 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 온실가스 발생량 증가에 의한 지구온난화가 가속화되면서 전 세계적으로 각종 자연재해가 발생하고 있으며, 이에 따라 대표적인 온실 가스인 CO₂를 저감하기 위한 기술 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 고온의 CO₂를 포집할 수 있는 흡착제를 개발하기 위하여 많은 물질 후보들이 연구 개발되고 있다. 이 중 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)는 흡/탈착 속도가 비교적 빠르고, 200~500℃의 넓은 온도 범위에 걸쳐 안정적으로 CO₂를 흡착할 수 있는 장점을 가지고 있다.
- [0003] 하이드로탈사이트는 금속 수산화물의 일종으로, 2가 또는 3가의 금속 양이온이 중심에 위치하고 6개의 수산화이온(OH⁻)이 금속 양이온을 둘러싸는 팔면체의 분자구조를 기본 단위체로 하여, 팔면체 단위체가 반복됨으로써 두 개의 층을 형성하는 이중층(Double Layer) 구조를 가지며, 이중층 사이에 음이온과 물 분자가 위치하여 하전량의 평형을 유지하는 물질이며, $[M_{1-x}L_x(OH)_2(A^{n-})_{2/n} \cdot nH_2O]$ 의 일반식으로 통상 표현된다. 이때 M은 2가 금속이고, L은 3가 금속이며, Aⁿ⁻는 n의 원자수를 갖는 음이온이다.
- [0004] 하이드로탈사이트는 출발물질을 용매에 용해시킨 후 침전 및 숙성을 통해 입자의 성장을 유도하는 "침전법" 또는 출발물질을 함유하는 슬러리를 고압반응기에서 수열반응시켜 입자를 합성하는 "수열합성법" 등에 의해서 통상적으로 제조된다. 하이드로탈사이트는 이중층 사이의 물 분자(즉, 결정수) 외에 표면에 흡착되어 있는 물 분자를 함유하고 있는데, 하이드로탈사이트를 열처리하면 먼저 표면에 흡착된 물 분자가 제거되고, 이보다 더 높은 온도에서 열처리하면 이중층 사이의 물 분자(즉, 결정수)가 제거되며, 열처리 온도를 계속 높일수록 탈수산화 등의 변화 및 열 분해가 일어나는 것으로 알려져 있다.
- [0005] 일반적으로, 하이드로탈사이트를 합성하는 전구체의 용매인 물에 잘 녹는 질산염 형태(Nitrate-form)를 이용하여 침전법(Precipitation Method)으로 제조하는데, 하이드로탈사이트를 합성하고 그 후 세척하는 과정을 거쳐 제조된 하이드로탈사이트는 고체결정성(Crystallinity)이 낮은 편이며, 합성 시 pH를 조절하기 위해 많은 양의 KOH 또는 NaOH 용액을 이용하기 때문에, 합성 후 생성물을 세척해야 하는 추가공정이 필요하다.
- [0006] 최근에 하이드록사이드 전구체를 이용하여 하이드로탈사이트를 합성하는 방법이 보고되었으며, 이는 세척 과정을 생략할 수 있는 장점이 있다(Wang, Q. et al., *Appl. Clay Sci.*, 55:18~26, 2012; Bankauskaite, A. et al., *Science of Sintering*, 43:261~275, 2011). 또한 본 발명자에 의한 선행 연구에서 알칼리 금속인 탄산칼륨(K₂CO₃) 및 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 공침하여 하이드로탈사이트의 흡착능을 향상시킬 수 있었으나, 하이드로탈사이트 합성 후, 알칼리 금속을 공침해야 하는 제조공정상의 어려움이 있었다(Lee, J.M. et al., *Langmuir*, 26:18788, 2010).
- [0007] 이에, 본 발명자들은 하이드록사이드 전구체를 이용한 하이드로탈사이트 제조 시의 낮은 고체결정성을 개선하고, 세척공정의 생략이 가능하며, 또한 기존의 하이드로탈사이트의 합성 후, 알칼리 금속을 공침하는 제조상의 어려움을 극복할 수 있는 새로운 하이드로탈사이트 합성 방법과 이산화탄소 흡착능이 뛰어난 하이드로탈사이트를 개발하고자 예의 노력한 결과, 알칼리 금속 탄산염과 하이드록사이드 전구체를 수열합성하여 알칼리금속이 공침된 하이드로탈사이트를 제조하고, 상기 제조된 하이드로탈사이트가 높은 온도에서 이산화탄소 포집능

이 우수하다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 고온의 이산화탄소 흡착능이 우수하며, 알칼리 금속이 공침된 하이드로탈사이트의 제조 방법을 제공하는데 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조하여, 알칼리 금속이 공침된 하이드로탈사이트를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 $(1-x)M(OH)_2$ 및 $xL(OH)_3$ 로 구성된 하이드록사이드 전구체와 $(x/2)A_2CO_3$ 로 표시되는 알칼리 금속의 탄산염을 혼합한 다음, 수열합성시키는 단계를 포함하는, 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트의 제조방법을 제공한다. 여기서, x는 0.17~0.4이고, M은 Mg, Zn 및 Ni로 구성된 군에서 선택되며, L은 Al, Ga, Fe 및 Mn으로 구성된 군에서 선택되고, A는 Na 또는 K이다.
- [0011] 본 발명은 또한, 상기 방법을 통해 제조되고, 알칼리 금속이 공침되어 있으며, BET 표면적(Surface Area)이 15~130 m^2/g 이고, 공극용적(Pore Volume)이 0.05~0.2 cm^3/g 인 것을 특징으로 하는 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따르면, 질산염 형태(Nitrate-form) 전구체를 이용한 기존 제조방법에서 반응 부산물 이온을 분리하는 세척과정, pH 조절 과정 및 pH 조절에 사용되었던 KOH 또는 NaOH 제거 과정을 생략할 수 있다. 또한 기존의 생산 방법과 달리 하이드로탈사이트 합성과정과 알칼리 금속을 공침하는 과정을 단일화할 수 있으며, 고온의 이산화탄소 흡착능이 뛰어난 알칼리 금속이 공침된 하이드로탈사이트가 포함된 이산화탄소 흡착제를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 상온, 상압에서 합성한 기존의 하이드로탈사이트(a)와 본 발명에 따른 수열합성법으로 제조한 하이드로탈사이트(b)의 형태(Morphology)를 주사전자현미경(SEM)으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 공급물질의 몰 비율과 합성온도에 따른 하이드로탈사이트 샘플들의 각 형태(Morphology)를 주사전자현미경(SEM)으로 나타낸 것이다. 각각의 공급물질의 몰 비율과 합성온도는 (a) Mg:Al:K=3:1:1[160℃], (b) Mg:Al:K=3:1:2[160℃], (c) Mg:Al:K=3:1:6[130℃], (d) Mg:Al:K=3:1:6[160℃], (e) Mg:Al:K=3:1:6[200℃], (f) Mg:Al:K=3:1:10[160℃] 이다.
- 도 3 (a)는 각 공급 물질의 몰 비율과 합성온도 따라 수열합성으로 제조된 하이드로탈사이트 샘플들에 대한 XRD 분석 결과이며, 도 3 (b)는 각 공급 물질의 몰 비율과 합성온도 따라 수열합성 후 소성 과정을 거친 하이드로탈사이트 샘플들에 대한 XRD 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 각 공급 물질의 몰 비율과 합성온도에 따라 제조된 하이드로탈사이트의 이산화탄소 흡착능을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 Mg:Al:K=3:1:6, 합성 온도 160℃의 조건에서 수열합성으로 제조된 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트의 240℃에서의 이산화탄소의 다양한 압력에 따른 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명은 일 관점에서, $(1-x)\text{M}(\text{OH})_2$ 및 $x\text{L}(\text{OH})_3$ 로 구성된 하이드록사이드 전구체와 $(x/2)\text{A}_2\text{CO}_3$ 로 표시되는 알칼리 금속의 탄산염을 혼합한 다음, 수열합성시키는 단계를 포함하는, 알칼리 금속(A)이 공침된 하이드로탈사이트의 제조방법($x=0.17\sim 0.4$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$, $\text{L} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Mn}$)에 관한 것이다.
- [0015] x 의 범위는 $0.17\sim 0.4$ 사이에서 제한 없이 사용할 수 있다(P. Benito et al., *Crystal Growth & Design*, 6:1961-1966, 2006; Z. Yong et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40:204-209, 2000). x 의 범위는 바람직하게는 $0.2\sim 0.3$ 이고, 가장 바람직하게는 0.25 일 수 있다. x 가 0.17 미만일 경우, 2가 금속(M)의 양이 상대적으로 커지고, 3가 금속(L)의 양이 작아져 하이드로탈사이트의 구조 형성이 어려울 수 있으며, 또한 알칼리 금속(A)의 양도 상대적으로 줄어 대부분의 알칼리 금속(A)이 하이드로탈사이트구조에 형성에 사용되어, 공침되는 양은 줄게 될 것이고, 이로써 이산화탄소 흡착능이 줄어들 수 있다. 또한 x 가 0.4 초과인 경우는 2가 금속(M)의 양이 상대적으로 줄어들고, 3가 금속(L)의 양이 상대적으로 커져, 하이드로탈사이트의 구조 형성이 어렵게 될 수 있다.
- [0016] 상기 알칼리 금속(A)은 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr일 수 있으며, 바람직하게는 Na 또는 K 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0017] 본 발명에서 사용하는 수열합성법(Hydrothermal Synthesis Method)은 액상합성법의 하나로 고온고압하에서 물 또는 수용액을 이용하여 목적하는 물질을 합성하는 과정을 총칭한다. 수열합성은 뜨거운 물과 높은 압력 하에서 금속염, 산화물, 수화물 혹은 금속 분말을 용액상태 또는 현탁액 상태로 만들어서, 각 물질들의 용해도, 온도, 압력 및 용매의 농도에 의존하여 합성하는 단결정(Single Crystal)의 제조 방법으로 직접용융이 어려울 때 많이 사용된다. 또한 수열합성시에 용액의 용해도를 증가시키기 위해 광화제(Mineralizer)를 첨가하기도 하는데 광화제의 존재 여부에 따라 액상에서 핵 생성의 전이속도가 크게 달라진다. 수열합성시 합성온도를 낮추는 역할을 하는 것뿐만 아니라 원하는 합성물을 선택적으로 생성시킬 수 있으나, 본 발명은 이에 제한되지 않는다. 수열합성의 반응온도 범위는 $130\sim 250^\circ\text{C}$ 이며, 바람직하게는 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 이다.
- [0018] 또한 본 발명에서 수열합성시켜 제조한 알칼리 금속이 공침된 하이드로탈사이트를 500°C , 3시간 동안 질소 분위기에서 소성(Calcination)시킨다. 소성은 어떠한 물질을 제조할 때, 마지막으로 고온 가열하는 제조법으로, 이 과정을 통해 처리된 물질은 원료 중의 결정수, 탄산염 등의 분해, 안정 결정의 생성, 소성 수축에 의한 치밀화 등의 현상이 일어나면서, 안정된 구성물이 된다. 어떠한 물질을 소성으로 처리하는 경우, 반응 온도를 보통 $300\sim 1500^\circ\text{C}$ 로 설정하여 진행한다.
- [0019] 본 발명에서 알칼리 금속이 공침된 하이드로탈사이트를 제조하기 위하여, 공급 물질의 M:L:A의 몰 비율은 바람직하게는 $1\sim 5:1:1\sim 10$ 이며, 가장 바람직하게는 $3:1:6$ 일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 관점에서, 알칼리 금속이 공침되어 있으며, BET 표면적(Surface Area)이 $15\sim 130\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 공극 용적(Pore Volume)이 $0.05\sim 0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 인 알칼리 금속이 공침된 하이드로탈사이트를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명에서 포집하는 이산화탄소 온도는 200 내지 500°C 일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에서는 공급하는 물질의 몰 비율을 $\text{Mg}:\text{Al}:\text{K}=3:1:1$, $3:1:2$, $3:1:6$ 및 $3:1:10$, 합성 온도를 $130\sim 200^\circ\text{C}$, 전구체를 하이드록사이드 전구체로 사용하여, 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트를 제조하였다. 이러한 조건에서 제조된 하이드로탈사이트의 샘플들을 전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 형태(Morphology)를 확인한 결과, 대부분의 샘플들은 육각형 플레이트 형태로 형성되어 있었고, 질소 분위기에서 500°C 의 소성(Calcination) 과정 후에서도 모든 샘플들은 이 형태를 유지하였다. 합성 온도가 160°C 로 동일하며, 공급물질의 K:Al 몰 비율이 $1:1$, $1:2$ 의 경우, 탄산 음이온(CO_3^{2-})의 양이 하이드로탈사이트의 육각형 플레이트를 형성하기에 충분하지 않아, 하이드로탈사이트가 육각형 플레이트를 완전히 형성되지 않았다. 하지만, 합성 온도가 160°C 공급물질의 K:Al 몰 비율이 $1:6$, $1:10$ 일 경우 뚜렷한 육각형 플레이트 형상을 형성하였다. 또한 공급물질의 K:Al 몰 비율이 $1:6$, 합성 온도가 130°C 일 때, 하이드로탈사이트가 육각형 플레이트 형태로 잘 형성되지 못하였으며, 이와 비교하여 공급물질의 K:Al 몰비율이 같으며, 합성 온도가 160°C , 200°C 일 때, 하이드로탈사이트는 뚜렷한 육각형 플레이트 형태로 형성함을 확인하였다.

- [0023] 또한 합성 반응 후, 최종 생산 용액들의 pH 값이 증가하였는데, 이것은 합성 반응에서의 부산물인 수산화칼륨이 발생하기 때문이다. 또한 합성 온도를 130℃에서 160℃로 올렸을 때, 합성 반응 후의 pH 값 또한 증가하였다. 이것은 합성 온도가 상승하면서, 합성 반응에 참여하는 수산화마그네슘과 수산화알루미늄의 총량이 증가하였음을 뜻하며, 결과적으로 합성 온도가 160℃ 일 때, 하이드로탈사이트 합성 후 더 많은 수산화칼륨(KOH)이 생성되었음을 나타낸다. 하지만 합성 온도가 200℃ 인 경우, pH 값이 160℃, 130℃ 일 때보다 낮아짐을 확인하였다.
- [0024] 또한 공급 물질의 몰 비율이 같으며(Mg:Al:K=3:1:6), 합성온도가 130℃, 160℃ 및 200℃ 일 때, 제조된 샘플들의 Mg:Al:K 몰 비율은 3.6:1:1.1, 3.4:1:1.28, 3.7:1:1.45 이었다. 이 결과, 합성 온도 200℃에서는 130℃, 160℃때 보다 더 많은 탄산칼륨이 하이드로탈사이트에 공침됨을 알 수 있으며, 이로 인해 생산되는 부산물인 KOH의 양이 줄어들었기 때문에, 합성 후 최종 용액의 pH의 값이 130℃, 160℃일 때에 비해 낮아진 것을 확인하였다.
- [0025] 하이드로탈사이트를 제조하기 위해 공급하는 알칼리 금속의 K 몰 비율을 높일수록, 제조된 하이드로탈사이트에서 K의 몰 비율이 높아짐을 확인하였다. 이 결과는 공급하는 물질의 K 몰 비율이 높아질수록, 더 많은 탄산칼륨이 하이드로탈사이트에 공침되는 것으로 사료된다.
- [0026] 본 발명의 실시예에서는 또한 각 온도와 공급물질의 몰 비율에 따라 제조된 하이드로탈사이트의 구조적 특징들과 이산화탄소 흡착능을 확인하였다.
- [0027] 각 합성 조건으로 제조된 하이드로탈사이트의 변화 정도를 수산화마그네슘과 하이드로탈사이트 피크 강도 비율의 편차를 이용하여 계산한다. 피크 강도 비율의 편차는 XRD spectra를 통해서, 이 물질들의 피크 각도를 각각 $2\theta = 38.0^\circ$ 와 11.5° 로 설정하여 분석한다(Z. Zhang et al., *Applied Clay Science*, 72:206-210, 2013).
- [0028] 본 발명의 실시예에서는 공급하는 물질의 K/Al 몰 비율이 증가할 때, 수산화마그네슘의 많은 양이 그 반응에 참여하였으며, 또한 하이드로탈사이트의 구조는 합성 온도가 130℃나 200℃ 보다 160℃ 일 때, 더 잘 형성되었다. 이 결과는 합성 온도가 160℃ 일 때, 가장 높은 pH 변화값을 가지는 실험 결과와 일치한다. 500℃의 소성(Calcination) 후, 모든 하이드로탈사이트와 하이드록사이드 상(Hydroxide phases) 물질들은 혼합 산화물 상(Mixed Oxide Phases) 물질로 변화되었으며, 모든 샘플엔 500℃의 소성 과정에서 분리되지 않은 탄산칼륨이 나타남을 확인하였다.
- [0029] 또한 질소 흡,탈착 등온선(Adsorption and Desorption Isotherms) 분석을 통해 각 조건에서 생성된 알칼리금속이 공침된 하이드로탈사이트 샘플들의 BET 표면적(Surface Area)과 공극용적(Pore Volume)을 측정한다.
- [0030] 본 발명의 실시예에서는 공급 물질의K/Al 몰 비율이 커질수록, BET 표면적과 공극용적이 줄어들었으며, 공침되지 않은 하이드로탈사이트의 BET 표면적(약 $230 \text{ m}^2/\text{g}$)과 비교하였을 때, 이에 비하여 알칼리 금속이 공침된 샘플들의 BET 표면적은 훨씬 작음을 확인하였다. 그 이유는 탄산칼륨이 공침되면서 하이드로탈사이트의 공극을 막거나 채웠기 때문으로 사료된다.
- [0031] 본 발명의 실시예에서는 240℃의 이산화탄소 흡착능을 TGA(Thermo-gravimetric Analysis)로 분석한 결과, 공급 물질의 Mg:Al:K 몰 비율이 3:1:6이며, 합성온도가 각각 160℃, 200℃이며, 이산화탄소 공급 압력이 1bar일 때, 제조된 하이드로탈사이트 샘플 각각의 이산화탄소흡착능이 1.31 mol/kg, 1.23 mol/kg 이었으며, 이 결과는 선행 연구들에서 제조된 하이드로탈사이트보다 더 월등한 이산화탄소 흡착능(이산화탄소의 온도 200℃, 압력 1 atm일 때, 각각 1.21 mol/kg와 1.2 mol/kg)을 나타냄을 확인하였다(Q. Wang et al., *RSC Adv.*, 3:3414-3420, 2013; Q. Wang et al., *Energy Environ. Sci.*, 5:7526-7530, 2012).
- [0032] 본 발명의 실시예에서 공급 물질의 K/Al 몰 비율이 1에서 6으로 증가할수록, BET 표면적과 공극용적은 줄어들지만, 이산화탄소 흡착능은 증가함을 확인하였다. 이러한 이유는 공침된 탄산칼륨이 하이드로탈사이트의 염기도를 증가시켜, 산(Acid)의 성질을 가지는 이산화탄소를 흡착하는데 도움을 주기 때문이다. 또한 공급 물질의 K/Al 몰 비율이 6에서 10으로 증가할수록, BET 표면적과 공극용적이 줄어들며, 동시에 이산화탄소 흡착능도 함께 감소함을 확인하였다. 이러한 이유는 탄산칼륨이 하이드로탈사이트의 공극(Pore)을 채우거나, 막아서 이산화탄소를 흡착할 수 있는 공극 수를 줄이기 때문에 하이드로탈사이트의 이산화탄소 흡착능이 감소되는 것으로 사료된다. 따라서, 공급 물질 K의 몰 비율은 하이드로탈사이트의 이산화탄소 흡착능에 영향을 끼치는 주요한 요소임을 확인하였다.
- [0033] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자

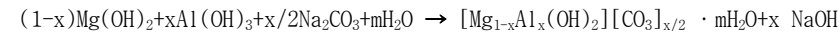
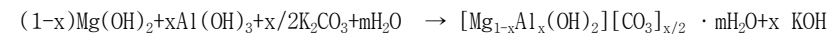
에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1 : 수열합성법을 이용한 하이드록사이드 전구체를 기반으로 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트 제조

하이드록사이드 전구체를 기반으로 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트를 합성하기 위해, 수산화마그네슘 ($Mg(OH)_2$), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 탄산칼륨을 시그마알드리치(Sigma-Aldrich, USA)에서 구입하였으며, 모든 반응 시약은 다른 정제 과정 없이 사용되었고, 합성 과정에서 사용하는 용매로 증류수(Distilled water)를 사용하였다.

2가와 3가의 양이온을 제공하기 위해 하이드록사이드 전구체를 이용하였다. 수열합성을 통해 하이드록사이드 전구체와 알칼리 금속을 이용한 하이드로탈사이트 제조 과정의 반응식은 다음과 같다(반응식 1).

[반응식 1]



$$(x=0.17 \sim 0.4)$$

수산화마그네슘과 수산화알루미늄의 이온곱상수(K_{sp}) 값이 상온에서는 매우 작기 때문에($K_{sp, Mg(OH)_2} = 5.61 \times 10^{-12}$, $K_{sp, Al(OH)_3} = 3 \times 10^{-34}$) 수열합성 방법을 이용하여 고온($100 \sim 200^\circ C$)에서 하이드로탈사이트를 합성하였다. 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 탄산칼륨을 30mL의 증류수에 섞는다. 그리고, 초기 pH를 측정했다. 이 때, 혼합물은 스텐리스 스틸 오토클레이브(Stainless Steel Autoclave, 40mL)로 옮긴 후, 오토클레이브안에서 24시간 동안 $130 \sim 200^\circ C$ 사이 온도에서 반응시켰다. 반응 후, 반응된 용액을 빠르게 식혔다. 반응시킨 용액의 pH를 측정하였고, 숙성된 잔여물은 여과되고 $110^\circ C$ 에서 건조시켰다. 이 후 하얀색 가루 형태의 생성물을 $500^\circ C$, 3시간 동안, 질소 존재 하에서 소성(Calcination)하였다. 하이드로탈사이트를 제조시, $Mg:Al=3:1$, $x=0.25$ 이고, 탄산음이온을 공급하기 위한 화학양론적인(stoichiometric) K/Al 또는 Na/Al의 몰 비율은 1이나, K 또는 Na를 이보다 과량 첨가함으로써 일부분은 하이드로탈사이트의 층(Layer)에 음이온을 공급하고, 또 다른 일부분은 반응 후 생성된 하이드로탈사이트에 남아 공침 효과를 보이도록 하였다.

이때 합성된, 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트의 형상을 SEM으로 확인하였다(도 1). 상온, 상압에서 합성한 기존 연구에서의 하이드로탈사이트(Wang, Q. et al., *Chemsuschem*, 3:965-973, 2010)와 고온, 고압에서 수열합성 방법을 이용하여 합성한 하이드로탈사이트의 형태(Morphology)를 각각 (a)와 (b)에 비교하여 나타냈다. (a)의 경우 결정 플레이트(Plate) 크기가 $400 \sim 450$ nm이고, 결정의 두께가 24 nm이지만, 본 발명에 따른 수열합성 방법으로 합성한 (b)의 경우, 결정 플레이트의 크기가 $500 \sim 1000$ nm, 결정의 두께가 약 100 nm인 육각형 플레이트 모양의 결정으로 뚜렷이 성장하는 것을 확인하였다.

각기 다른 조건에서 생성된 하이드로탈사이트의 형상을 SEM으로 확인하였다(도 2). 6개의 모든 조건에서 육각형의 플레이트 형상이 형성되었으며, 이 샘플들의 형태는 $500^\circ C$, 질소 분위기에서 소성된 이후에도 유지되었다. 공급물질의 K/Al 몰 비율이 낮은 경우, 육각형 플레이트 형태를 생성하기 위해 이용할 수 있는 탄산(CO_3^{2-})음이온이 부족하기 때문에 육각형 플레이트 형태는 완전히 생성되지 않았다(도 2.(a)). 이러한 결과를 통해 반응 온도는 육각형 형태를 생성하기 위한 중요한 요인이라 할 수 있으며(도 2.(c),(d),(e)), $130^\circ C$ 에서 생성되는 것은 구조가 잘 형성되지 않으나, $160^\circ C$, $200^\circ C$ 에서 합성되는 것들은 육각형 플레이트 형태를 완전히 이룸을 알 수 있었다.

실시예 2 : 제조된 하이드로탈사이트 구조 분석 및 각 조건에서 생성된 하이드로탈사이트의 이산화탄소 흡착제로서의 흡착능 비교

[0045]

실시에 1과 같이 원료의 몰 비율을 Mg:Al:K=3:1:1, 3:1:2, 3:1:6 및 3:1:10으로 각각 공급하고, 130~200℃에서 수열합성법으로 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트를 제조하였다. 그리고, 상기 방법으로 제조된 하이드로탈사이트의 샘플들의 구조를 파악하기 위해 XRD(X-ray Powder Diffraction)분석을 진행하였다. 상기 각각의 조건에서 제조된 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트의 샘플에 존재하는 하이드로탈사이트와 미반응물 수산화마그네슘의 비율을 XRD 피크(Peak)의 강도 비율(Intensity Ratio)로 계산하였다.

[0046]

그 결과, 모든 샘플에서 하이드로탈사이트와 미반응물인 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)특성 피크가 나타났으며, 또한 공급하는 물질의 K/Al 몰 비율이 1를 제외한 모든 샘플에서 공침된 탄산칼륨 상이 나타났다(도 3). 같은 합성온도에서 공급하는 물질의 K/Al 몰 비율이 1에서 2로 증가했을 때는 미반응물인 $Mg(OH)_2$ 의 양이 오히려 조금 더 증가했으나, 공급하는 물질의 K/Al 몰 비율이 2에서 6 또는 10로 증가하였을 때, 미반응물의 양이 감소하는 것을 확인할 수 있었다(표 1).

표 1

공급물질의 Mg:Al:K 몰 비율에 따른 하이드로탈사이트 대비수산화마그네슘의 구성 비율

Mg:Al:K mole ratio in feed [synthesis temperature]	$\frac{I_{Mg(OH)_2}}{I_{hydrocalcite}}$ (%)
3:1:1 [160 °C]	49.5
3:1:2 [160 °C]	50.4
3:1:6 [130 °C]	49.5
3:1:6 [160 °C]	37.6
3:1:6 [200 °C]	53.6
3:1:10 [160 °C]	36.4

[0047]

[0048]

질소 흡착 분석을 통해 BET 표면적(Surface Area)을 계산하였고, ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer)분석을 통해 샘플에 실제 남아있는 Mg:Al:K의 비율을 확인하였다. 공침된 탄산칼륨 양의 증가에 따라 BET 표면적과 공극용적(Pore volume)이 감소한 것을 확인할 수 있었다(표 2). 또한 공급 물질의 K/Al 몰 비율이 1일 때, 샘플에 구성된 K의 몰 비율이 비교적 적었고, 공급 물질의 K/Al 몰 비율이 2로 증가할 때 샘플에 구성된 K의 몰 비율이 급격히 증가하였다. 이는 미반응물인 탄산칼륨(K_2CO_3)이 샘플에 남아 공침됨으로써 샘플에 남은 K의 몰 비율이 증가했기 때문이다.

[0049]

또한 공급 물질의 칼륨(K)의 몰 비율이 6에서 10로 더 증가하여도 합성된 샘플에 공침된 양의 차이는 크지 않았다. 따라서 대부분의 K_2CO_3 가 슬러리(Slurry)와 모액(Mother Liquor)를 분리하는 과정에서 모액에 녹은 것으로 판단된다.

표 2

[0050]

공급 물질의 Mg:Al:K 몰 비율에 따른 BET 표면적(Surface Area), 공극용적(Pore Volume) 및 생산된 하이드로탈사이트의 Mg:Al:K 몰 비율

Mg:Al:K mole ratio in feed	Synthesis Temperature (°C)	Initial pH	Final pH	S _{BET} (m ² /g)	공극용적 (cm ³ /g)	Mg:Al:K mole ratio in product
3:1:1	160	10.9	13.2	113	0.176	3.7:1:0.22
3:1:2	160	11.1	13.3	63.2	0.158	3.3:1:1.18
3:1:6	130	11.3	13.1	29.0	0.0958	3.6:1:1.11
3:1:6	160	11.3	13.3	29.8	0.0896	3.4:1:1.28
3:1:6	200	11.3	12.8	26.6	0.0597	3.7:1:1.45
3:1:10	160	11.5	13.8	22.7	0.0742	3.5:1:1.64

[0051] 다양한 조건에서 합성된 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트 샘플들에 대한 이산화탄소 흡착능을 TGA(Thermogravimetric Analysis)을 통하여 확인하였다. 본 실험은 240℃에서 1 bar로 이산화탄소를 공급하였으며, K/Al 몰 비율과 합성온도에 따라 생성된 하이드로탈사이트의 이산화탄소 흡착능을 오차 막대(Error Bar)와 함께 나타내었다(도 4). 160℃에서 합성한 하이드로탈사이트의 샘플들을 검토하였을 때, K/Al 비율이 1에서 6로 증가하면, 이산화탄소 흡착능도 0.85 mol/kg에서 1.31 mol/kg으로 증가하였다. 그러나, K/Al 비율이 10까지 증가하였을 때, 이산화탄소 흡착능은 감소하였다. 이것은 다음과 같은 두 가지의 모순되는 영향 때문이다. 첫번째, 공침된 탄산칼륨은 하이드로탈사이트의 염기도를 증가시켜, 산(Acid)의 성질을 가지는 이산화탄소를 흡수하는데 도움을 주며, 두번째, 탄산칼륨은 또한 하이드로탈사이트의 공극(Pore)을 채우거나, 막아서 이산화탄소를 흡착할 수 있는 공극 수를 줄이기 때문에 하이드로탈사이트의 이산화탄소 흡착능이 감소되는 것으로 사료된다.

[0052] 결론적으로, 수열합성의 제조 온도가 160℃이며, 공급 물질의 몰 비율이 Mg:Al:K= 3:1:6 일 때, 가장 큰 이산화탄소 흡착능을 가지는 하이드로탈사이트를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0053] 또한 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트의 공급하는 이산화탄소 압력에 따른 흡착도 등온선을 확인하였다(도 5). 이산화탄소 흡착능이 가장 좋은 것으로 측정된, 합성온도가 160℃이며, 공급 물질의 몰 비율이 Mg:Al:K=3:1:6인 조건으로 생성한 탄산칼륨이 공침된 하이드로탈사이트를 사용하여 본 실험을 진행하였다. 도 5의 등온선은 240℃에서 측정하였다. 실험결과, 이산화탄소 부분압력(Partial Pressure)이 0.05-10 bar의 범위에서 측정한 실험 값은 아래와 같은 랭뮤어 등온 모델과 잘 일치되었다.

[0054] [랭뮤어 등온 모델(Langmuir Isotherm Model)]

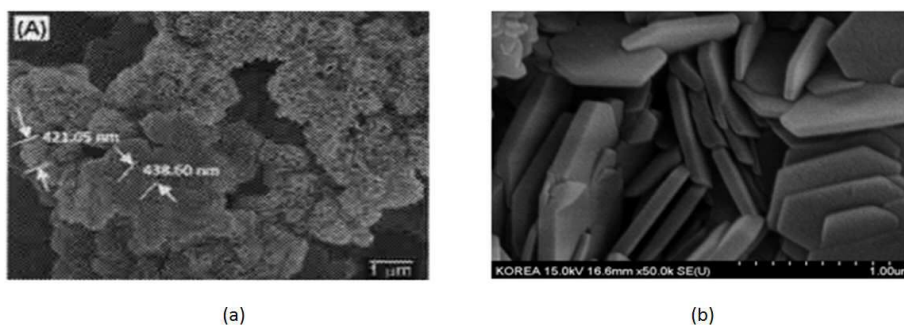
$$q_{CO_2} = \frac{1.39 \cdot 7.15 \cdot p_{CO_2}}{1 + 7.15 \cdot p_{CO_2}}$$

[0055]

[0056] 이상으로 본 발명 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 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

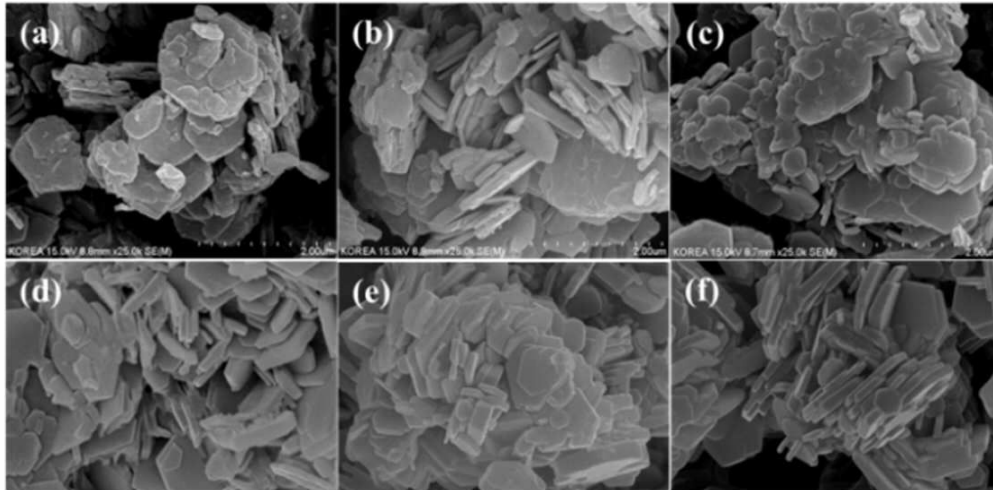
도면1



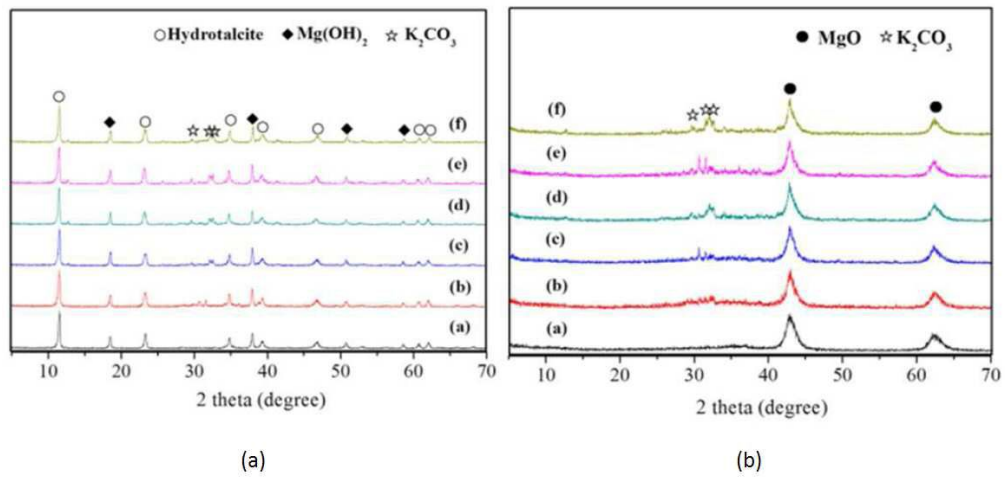
(a)

(b)

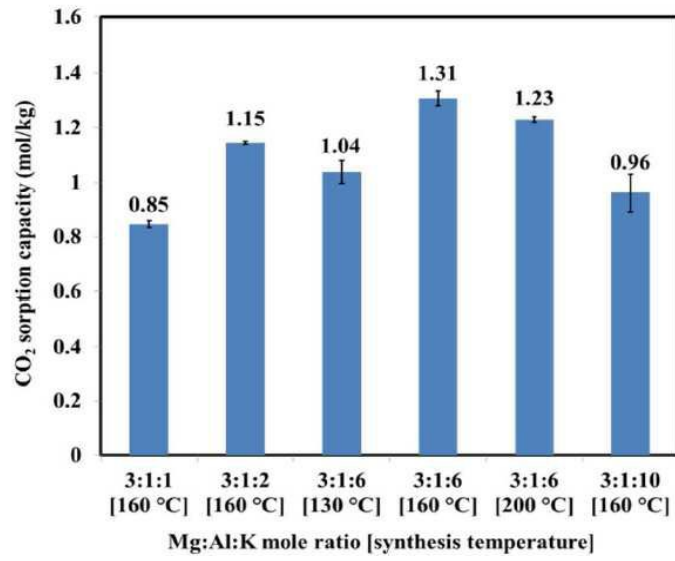
도면2



도면3



도면4



도면5

