



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0118007
(43) 공개일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/20 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)
C01B 31/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0040827
(22) 출원일자 2012년04월19일
심사청구일자 2012년04월19일
(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스
내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
조영민
경기도 용인시 수지구 용구대로2771번길 66, 206
동 1101호 (죽전동, 벽산2단지아파트)
임윤희
경기도 수원시 영통구 매영로 253-4, 303호 (원천
동)
(74) 대리인
유수미

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 아민 농축법을 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소에 대한 선택적 포집능이 우수한 이산화탄소 흡착제를 아민 농축법을 이용하여 간단하고 효율적으로 제조하는 방법을 제공한다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0004968

부처명 기초연구사업

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 실내공기질 개선을 위한 저농도 CO2 흡착선택도 향상 연구

주관기관 경희대학교

연구기간 2010.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

- (i) 활성탄과 아민 용액을 혼합하고 교반시키는 단계; 및
- (ii) 교반된 혼합액을 로터리 증류기로 감압 농축시키는 단계를 포함하는 질소 작용기를 가지는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 활성탄의 비표면적이 1200 내지 1500 m^2/g 이고 입자 크기가 5 내지 10 mm인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 아민 용액이 아민을 물, 에탄올 또는 메탄올에 용해시킨 용액인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 아민 용액이 아민을 메탄올에 용해시킨 용액인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 아민 용액의 농도가 1.0 내지 3.0 M인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 아민이 모노에탄올아민(monoethanolamine: MEA)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 활성탄과 아민 용액의 혼합비가 1:1 내지 1:3(w/v)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 (i) 및 (ii)에서 교반 및 농축 온도가 30 내지 50℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 (i) 및 (ii)를 2회 반복하여 질소 작용기의 함량을 증가시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 이산화탄소 흡착제를 40 내지 60℃에서 건조시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아민 농축법을 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 이산화탄소에 대한 선택적 포집능이 우수한 이산화탄소 흡착제를 아민 농축법을 이용하여 간단하고 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이산화탄소는 실내 공기의 질을 저하시키고 지구 온난화의 주범이므로, 이산화탄소의 농도를 제어할 수 있는 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0003] 활성탄(activated carbon, AC)은 넓은 비표면적을 가지고 있어 악취를 비롯한 기체분자에 대한 흡착용량이

크며, 발달된 미세공이 세공표면에 노출되어 있어 흡착속도가 빠른 장점을 가지고 있기 때문에 기체상 오염물질의 제거능력이 높은 편이다. 또한 잘 알려진 이산화탄소 흡수제인 제올라이트와는 달리 상대적으로 수분에 대한 영향이 적고 저렴한 가격으로 널리 사용되고 있다. 그러나 온실가스이며 실내공기 오염물질 가운데 하나인 이산화탄소에 대한 포집능력이 매우 낮기 때문에 다양한 표면개질을 통하여 이를 극복하고자 하는 노력이 이루어지고 있다.

[0004] 구체적으로 산-염기 반응에 의한 개질이나 아민 또는 암모니아 표면처리를 통한 알칼리 작용기 형성과 같은 연구개발이 진행되고 있다. 그러나 대부분의 기술은 습식 이온교환이나 함침법을 이용하는데, 이는 제조시간이 매우 길고, 함침 후 세척시 발생하는 오염물의 2차 처리가 필요할 뿐만 아니라, 흡착제 표면에 형성된 질소 작용기의 분포가 고르지 못해 이산화탄소의 선택적 포집효과를 극대화시키기 힘든 문제점이 있다.

[0005] 한편 건식법은 우수한 이산화탄소 제거율을 보이는 반면, 대부분 200 내지 800℃의 열을 가해야 하기 때문에 상대적으로 높은 에너지 소비가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 상기한 바와 같은 종래의 건식법, 습식 이온교환이나 함침법의 문제점을 극복하고자 예의 연구 검토한 결과, 액상 아민 농축법을 사용할 경우 과도한 에너지의 소비 없이 단시간 내에 이산화탄소 포집능이 우수한 활성탄 표면에 질소 작용기를 가지는 이산화탄소 흡착제를 제조할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 이산화탄소에 대한 선택적 포집능이 우수한 이산화탄소 흡착제를 간단하고 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 질소 작용기를 가지는 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 제조방법은

[0009] (i) 활성탄과 아민 용액을 혼합하고 교반시키는 단계; 및

[0010] (ii) 교반된 혼합액을 로터리 증류기로 감압 농축시키는 단계를 포함한다.

[0011] 상기 단계 (i)에서 활성탄으로는 비표면적이 1200 내지 1500 m^2/g 이고 입자 크기가 5 내지 10 mm인 활성탄을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0012] 상기 단계 (i)에서 아민 용액은 아민을 물, 에탄올 또는 메탄올에 용해시킨 용액을 포함하며, 메탄올에 용해시킨 용액이 바람직하다. 아민 용액의 농도는 1.0 내지 3.0 M이 바람직하다.

[0013] 상기 아민으로는 모노에탄올아민(monoethanolamine: MEA), 디에탄올아민(diethanolamine: DEA), 트리에탄올아민(triethanolamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine) 등을 사용할 수 있으며, 모노에탄올아민이 바람직하다.

[0014] 활성탄과 아민 용액의 혼합비는 1:1 내지 1:3(w/v)일 수 있다.

[0015] 상기 단계 (i) 및 (ii)에서 교반 및 농축 온도는 30 내지 50℃가 바람직하다.

[0016] 상기 단계 (ii)에서는 끓는점 차를 이용하여 용매를 단시간에 제거함으로써 질소 작용기의 유실을 최소화하면서 질소 작용기를 활성탄 입자에 함침시킬 수 있게 된다.

[0017] 본 발명의 제조방법은 상기 단계 (i) 및 (ii)를 2회 이상 반복하여 질소 작용기의 함량을 증가시킬 수 있다.

[0018] 본 발명에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제는 바람직하게는 40 내지 60℃에서 건조시켜 사용한다.

[0019] 본 발명에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제는 입자상 활성탄 표면에 질소 작용기가 균일하게 분포되어 있어, 이산화탄소 포집능이 매우 우수하다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 아민 농축법을 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 따르면, 과도한 에너지의 소비 없이 단시간 내에 우수한 선택성과 높은 이산화탄소 포집능을 가지는 이산화탄소 흡착제를 제조할 수 있다. 또한 본

발명에 따른 제조방법은 종래의 함침법과 달리 별도의 세척 단계를 필요로 하지 않아 오염물의 발생이 적다. 아울러, 본 발명에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제는 이산화탄소 흡착능이 미처리 활성탄 뿐만 아니라 종래의 함침법을 이용하여 제조된 이산화탄소 흡착제 보다 현저히 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

실시예 1-5: 농축법을 이용한 흡착제 제조 (I)

모노에탄올아민(MEA)를 하기 용매에 하기 농도로 용해시켜 MEA 용액을 제조하였다.

표 1

구분	용매	MEA 농도(M)
실시예 1	물	1.0
실시예 2	에탄올	1.0
실시예 3	메탄올	1.0
실시예 4	메탄올	2.0
실시예 5	메탄올	3.0

코코넛 활성탄(비표면적: $1369.60 \text{ m}^2/\text{g}$, 크기: 5~10 mm, WSC-470, Calgon, USA) 10 g과 상기와 같이 제조한 MEA 용액 20 ml를 혼합한 후, 온도를 40 ℃로 유지시킨 로터리 증류기(Rotary Evaporator, Heidolph)에서 20분 간 교반하였다. 교반이 종료된 후 냉각기와 진공펌프를 작동시켜 끓는점 차이를 이용하여 활성탄 표면에 질소 작용기를 농축시켰다. 반응이 종료된 후 흡착제를 50 ℃에서 건조하였다.

실시예 6-8: 농축법을 이용한 흡착제 제조 (II)

모노에탄올아민(MEA)을 하기 용매에 하기 농도로 용해시켜 MEA 용액을 제조하였다.

표 2

구분	용매	MEA 농도(M)
실시예 6	메탄올	1.0
실시예 7	메탄올	2.0
실시예 8	메탄올	3.0

코코넛 활성탄(비표면적: $1369.60 \text{ m}^2/\text{g}$, 크기: 5~10 mm, WSC-470, Calgon, USA) 10 g과 상기와 같이 제조한 MEA 용액 20 ml를 혼합한 후, 온도를 40 ℃로 유지시킨 로터리 증류기(Rotary Evaporator, Heidolph)에서 20분 간 교반하였다. 교반이 종료된 후 냉각기와 진공펌프를 작동시켜 끓는점 차이를 이용하여 활성탄 표면에 질소 작용기를 농축시켰다.

그런 다음, 농축된 흡착제에 상기 MEA 용액을 가하고 상기한 과정을 반복하였다. 반응이 종료된 후 흡착제를 50 ℃에서 건조하였다.

비교예 1-3: 함침법을 이용한 흡착제 제조

모노에탄올아민(MEA)를 하기 용매에 하기 농도로 용해시켜 MEA 용액을 제조하였다.

표 3

[0034]

구분	용매	MEA 농도(M)
비교예 1	물	1.0
비교예 2	에탄올	1.0
비교예 3	메탄올	1.0

[0035] 코코넛 활성탄(비표면적: 1369.60 m²/g, 크기: 5~10 mm, WSC-470, Calgon, USA) 10 g과 상기와 같이 제조한 MEA 용액 20 ml를 혼합한 후, 40 ℃로 유지되는 반응조에서 중탕법을 이용하여 24시간 함침하였다. 함침이 충분히 이루어진 후, 감압여과장치를 통해 입상의 활성탄 흡착제를 분리한 후 50 ℃에서 건조하였다.

[0036]

[0037] 시험예 1: 질소함량 분석

[0038] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 흡착제 표면의 질소함량을 X-선 광전자 분광법(XPS: K-Alpha, Thermo Electron)을 이용하여 정량적으로 분석하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0039]

구분	용매	MEA 농도(M)	농축횟수(회)	질소함량(%)
실시예 1	물	1.0	1	2.4
실시예 2	에탄올	1.0	1	2.5
실시예 3	메탄올	1.0	1	2.5
실시예 4	메탄올	2.0	1	3.7
실시예 5	메탄올	3.0	1	4.6
실시예 6	메탄올	1.0	2	2.8
실시예 7	메탄올	2.0	2	4.6
실시예 8	메탄올	3.0	2	4.6
비교예 1	물	1.0		1.8
비교예 2	에탄올	1.0		1.8
비교예 3	메탄올	1.0		2.0
미처리 활성탄				0.7

[0040]

[0041] 상기 표 4의 결과로부터 MEA 용액 처리를 통해 질소함량이 증가되었음을 확인할 수 있다. 함침법을 이용하여 흡착제를 제조한 비교예 1 내지 3의 경우, 용매의 종류에 따라 질소함량이 1.8 내지 2.0%인 반면, 본 발명에 따른 농축법을 이용하여 흡착제를 제조한 실시예 1 내지 8의 경우, 용매의 종류와 MEA 농도 및 농축횟수에 따라 질소함량이 2.4 내지 4.6%인 것으로 관찰되었다. 특히 MEA 농도를 2.0 및 3.0 M로 1회 또는 2회 농축하였을 경우 질소함량이 크게 증가함을 볼 수 있었다.

[0042] 시험예 2: 이산화탄소 흡착시험

[0043] 흡착제의 이산화탄소 포집량을 확인하기 위하여, 시험가스 공급부, 흡착 반응부 및 가스 분석부로 구성된 흡착 시험 장치를 준비하였다.

[0044] 내경 10 mm인 스테인레스 스틸로 제작된 고정층 반응기에 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 흡착제 각각을 3 g 충전하고, 포집하고자 하는 대상물질인 이산화탄소의 부피 기준 농도가 3000 ppm이 되는 공기흐름을 공급하였다. 공급속도는 2 LPM(liter/min)이 유지되도록 하였고, 희석용 가스는 건조 공기를 선택하였다. 흡착시험은 상온, 상압 분위기에서 반응기 전후 이산화탄소의 농도변화를 이산화탄소 분석기(SenseAir, ASEN ALARM)로 실시간 측정하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0045]

구분	용매	MEA 농도(M)	농축횟수(회)	이산화탄소 흡착량(mmol/g)
실시예 1	물	1.0	1	0.124
실시예 2	에탄올	1.0	1	0.119
실시예 3	메탄올	1.0	1	0.194
실시예 4	메탄올	2.0	1	0.228
실시예 5	메탄올	3.0	1	0.322
실시예 6	메탄올	1.0	2	0.231
실시예 7	메탄올	2.0	2	0.564
실시예 8	메탄올	3.0	2	0.414
비교예 1	물	1.0		0.023
비교예 2	에탄올	1.0		0.022
비교예 3	메탄올	1.0		0.028
미처리 활성탄				0.016

[0046]

상기 표 5의 결과로부터, 미처리된 활성탄의 경우 0.016 mmol/g의 낮은 이산화탄소 흡착량을 확인할 수 있었다. 이는 산성가스인 이산화탄소에 대한 친화력이 낮아 단순한 물리적 흡착만이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 함침법을 이용하여 흡착제를 제조한 비교예 1 내지 3의 경우, 이산화탄소 흡착량이 0.022 내지 0.028 mmol/g인 반면, 본 발명에 따른 농축법을 이용하여 흡착제를 제조한 실시예 1 내지 8의 경우, 이산화탄소 흡착량이 0.119 내지 0.564 mmol/g이었다. 특히 메탄올을 용매로 이용한 경우 세 용매 중 가장 높은 흡착량을 보여주었다. 이는 낮은 끓는점(64.7 °C)으로 상대적으로 짧은 시간 내에 용매가 휘발하면서 메탄올의 휘발과 다량의 질소 작용기의 함침을 동시에 유도할 수 있었던 것으로 추측된다.