

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0040975

(43) 공개일자 2024년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/20 (2018.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3085 (2013.01)

B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0119933

(22) 출원일자 2022년09월22일

심사청구일자 2022년09월22일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101

김충희

인천광역시 미추홀구 용정공원로83번길 49(용현동) 721호

(74) 대리인

이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 6 항

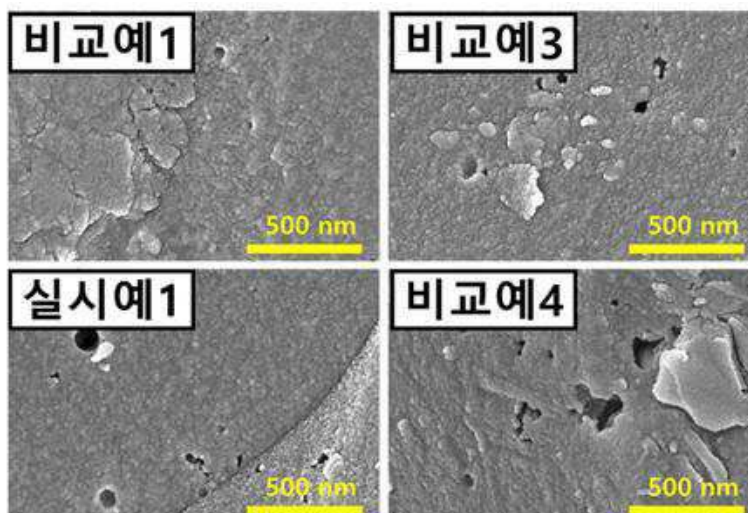
(54) 발명의 명칭 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소포집용 활성탄소에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전구체로서 코코넛 껍질을 사용하여 질소, 헬륨, 아르곤 등을 포함하는 불활성 기체 분위기에서 열처리 하는 탄화과정을 거친 후 옥살산칼륨을 이용한 화학적 활성화법을 통해 고비표면적과 미세기공성을 가지는 이산화탄소 포집용 활성탄소를 합성하는 과정을 포함한다.

본 발명에 따르면, 기존의 화학적 활성화가 가지는 기기의 유지관리에 따른 경제적인 한계를 극복할 수 있는 제조법을 제시함으로써, 이산화탄소의 포집에 유용한 활성탄소의 지속가능한 제조방법을 제공하며, 활성화조건의 최적화를 통해 종래 활성탄소에 비하여 우수한 이산화탄소 포집을 나타내는 활성탄소를 제공함에 따라, 자동차, 전철, 비행기 및 선박과 같은 다양한 분야에 응용이 가능한 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/20 (2018.01)

B01J 20/3021 (2013.01)

B01J 20/3071 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01D 2253/102 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

Y02C 20/40 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 탄소 전구체로서 코코넛 껍질을 사용하여 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 탄화 단계;
- (2) 상기 (1)단계에서 탄화된 코코넛 껍질을 분쇄과정을 통하여 균질화하는 단계;
- (3) 상기 (2)단계에 의해 얻어진 탄화물을 옥살산칼륨과 혼합하는 단계;
- (4) 상기 (3)단계에서 얻어진 혼합물을 화학적 활성화하는 단계; 및
- (5) 상기 (4)단계의 화학적 활성화 이후 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계의 탄화는, 질소, 헬륨 및 아르곤 중 어느 하나의 불활성 기체 분위기에서 200℃ 내지 900℃의 온도로 30분 내지 5시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계의 균질화는, 디스크밀(disc mill)법을 사용하며, 1초 내지 60초 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (3)단계의 혼합은, 활성화제로 옥살산칼륨 ($K_2C_2O_4$)을 사용하여 (2)단계에서 얻어진 탄화물과 옥살산칼륨을 1:0.25 내지 1:5 무게비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (4)단계의 화학적 활성화는, 질소, 헬륨 및 아르곤 중 어느 하나의 불활성 기체 분위기에서 600℃ 내지 1000℃에서 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (5)단계의 세척은 1시간 내지 48시간 동안 수행하는 것이고, 건조는 6시간 내지 48시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 다양한 대체에너지 소재분야에서 응용할 수 있는 이산화탄소 포집용 활성탄소 제조방법에 관한 것이

다. 더욱 상세하게는, 코코넛 껍질을 탄소전구체로 사용하여 질소분위기 하에서 열처리하는 탄화과정을 거친 후 옥살산칼륨을 이용한 화학적 활성화법을 통해 고비표면적과 미세기공성을 가지는 이산화탄소 포집용 활성탄소를 합성하는 과정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 이산화탄소가 지구온난화의 주요원인으로 주목되면서, 이산화탄소 포집 및 저장기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 또한 최근 한정된 도시공간에서 많은 인구의 생활을 함으로써 도시화지역에서의 실내공기질과 관련된 문제가 새로운 환경문제로 부각되고 있으며, 쾌적한 실내환경에 대한 관심이 증가함에 따라 실내공기의 질을 개선하기 위한 적정관리가 대두되고 있다.

[0003] 대두되는 실내공기 문제를 해결하기 위해, 활성탄소의 전구체로서 바이오매스 물질이 각광받고 있다. 바이오매스 물질은 토양으로부터 흡수되어 식물세포에 형성된 산화규소를 포함하고 있어, 산화규소의 제거를 통한 추가적인 기공성 향상을 나타낼 수 있는 잠재력을 갖고 있다. 이중 코코넛 껍질은 불순물 함유량이 낮고, 인체에 무해하며, 환경친화적이라는 점에서 이산화탄소 포집용 활성탄소의 전구체로서 적절하다.

[0004] 이에 본 발명자는 종래의 화학적 활성화의 단점을 극복할 수 있는 새로운 활성화시약을 사용한 기공제어를 통해 고비표면적과 이산화탄소 포집에 적절한 크기로 제어된 미세기공을 가지는 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 기존의 화학적 활성화가 가지는 기기유지관리에 따른 경제적인 한계와 낮은 포집용량을 극복하기 위해, 옥살산칼륨을 이용한 화학적 활성화법과 기공제어로 이산화탄소 포집성능이 극대화된 활성탄소 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 옥살산칼륨을 이용한 화학적 활성화법과 기공제어로 이산화탄소 포집성능이 극대화된 활성탄소의 제조방법으로, (1) 탄소 전구체로서 코코넛 껍질을 사용하여 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 탄화 단계; (2) 상기 (1)단계에서 탄화된 코코넛 껍질을 분쇄과정을 통하여 균질화하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 얻어진 탄화물을 옥살산칼륨과 혼합하는 단계; (4) 상기 (3)단계에서 얻어진 혼합물을 화학적 활성화하는 단계; 및 (5) 상기 (4)단계의 화학적 활성화 이후 세척 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0007] 상기 (1)단계의 탄화는, 질소, 헬륨 및 아르곤 중 어느 하나의 불활성 기체 분위기에서 200℃ 내지 900℃의 온도 30분 내지 5시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.

[0008] 상기 (2)단계의 균질화는, 디스크밀(disc mill)법을 사용하며, 1초 내지 60초 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 (3)단계의 혼합은, 활성화제로 옥살산칼륨 ($K_2C_2O_4$)을 사용하여 (2)단계에서 얻어진 탄화물과 옥살산칼륨을 1:0.25 내지 1:5 무게비로 혼합하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 (4)단계의 화학적 활성화는, 질소, 헬륨 및 아르곤 중 어느 하나의 불활성 기체 분위기에서 600℃ 내지 1000℃에서 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 (5)단계의 세척은 1시간 내지 48시간 동안 수행하는 것이고, 건조는 6시간 내지 48시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 규소제거 후 화학적 활성화를 이용하여 비표면적 및 기공부피가 크게 증가한 활성탄소를 제조할 수 있으며, 우수한 이산화탄소 포집을 통해 이산화탄소 포집과 관련한 여러 분야에 응용이 가능하며 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소 포집용 활성탄소의 SEM 사진이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 이산화탄소 포집용 활성탄소의 질소 흡착 등온선이다.
- 도 3는 본 발명에 따른 이산화탄소 포집용 활성탄소의 이산화탄소 포집 등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0016] 실시예 1.
- [0017] 코코넛 껍질 기반 활성탄소 전구체를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2)분위기 하에서 500℃까지 승온시켜 60분간 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 상기 탄화된 활성탄소 전구체는 디스크밀을 이용하여 10초간 분쇄한 뒤, 균질화된 탄화 코코넛 껍질 2g과 활성화제로써의 옥살산칼륨 6g을 혼합하였다. 이후 혼합된 활성화전구체를 튜브형 퍼니스에 위치시키고, 질소(N_2)분위기 하에서 900℃까지 승온시킨 뒤 60분간 유지하며 활성화시켰다. 이후 활성화된 활성탄소를 증류수를 이용하여 8시간 동안 세척하고 80℃에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0019] 실시예 2.
- [0020] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 단계에서 탄화온도를 200℃로 하여 탄화시켰다.
- [0022] 실시예 3.
- [0023] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 단계에서 탄화온도를 900℃로 하여 탄화시켰다.
- [0025] 실시예 4.
- [0026] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 단계에서 탄화시간을 30분으로 하여 탄화시켰다.
- [0028] 실시예 5.
- [0029] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 단계에서 탄화시간을 5시간으로 하여 탄화시켰다.
- [0031] 실시예 6.
- [0032] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 균질화 단계에서 디스크밀 시간을 1초로 하여 균질화하였다.
- [0034] 실시예 7.
- [0035] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 균질화 단계에서 디스크밀 시간을 60초로 하여 균질화하였다.
- [0037] 실시예 8.
- [0038] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 온도를 600℃로 하여 활성화시켰다.
- [0040] 실시예 9.

- [0041] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 온도를 1000℃로 하여 활성화시켰다.
- [0043] **실시예 10.**
- [0044] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 시간을 10분으로 하여 활성화시켰다.
- [0046] **실시예 11.**
- [0047] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 시간을 5시간으로 하여 활성화시켰다.
- [0049] **실시예 12.**
- [0050] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척 단계에서 세척 시간을 1시간으로 하여 세척시켰다.
- [0052] **실시예 13.**
- [0053] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척 단계에서 세척 시간을 48시간으로 하여 세척시켰다.
- [0055] **실시예 14.**
- [0056] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조 단계에서 건조 시간을 6시간으로 하여 건조시켰다.
- [0058] **실시예 15.**
- [0059] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조 단계에서 건조 시간을 48시간으로 하여 건조시켰다.
- [0061] **비교예 1.**
- [0062] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화시약의 혼합 단계에서 옥살산칼륨의 양을 0.5g으로 하여 혼합시켰다.
- [0064] **비교예 2.**
- [0065] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화시약의 혼합 단계에서 옥살산칼륨의 양을 1g으로 하여 혼합시켰다.
- [0067] **비교예 3.**
- [0068] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화시약의 혼합 단계에서 옥살산칼륨의 양을 4g으로 하여 혼합시켰다.
- [0070] **비교예 4.**
- [0071] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화시약의 혼합 단계에서 옥살산칼륨의 양을 8g으로 하여 혼합시켰다.
- [0073] **비교예 5.**

[0074] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화시약의 혼합 단계에서 옥살산칼륨의 양을 10g으로 하여 혼합시켰다.

표 1

샘플명	탄화 온도 (°C)	승온속도 (°C/min)	탄화 시간 (min)	디스크 밀 시간 (sec)	탄화물 양 (g)	옥살산 칼륨 양 (g)	활성화 온도(°C)	활성화 시간 (min)	세척 시간 (시간)	건조 온도(°C)	건조 시간 (시간)
실시예 1	500	3	60	10	2	6	900	60	8	80	24
실시예 2	200	3	60	10	2	6	900	60	8	80	24
실시예 3	900	3	60	10	2	6	900	60	8	80	24
실시예 4	500	3	30	10	2	6	900	60	8	80	24
실시예 5	500	3	300	10	2	6	900	60	8	80	24
실시예 6	500	3	60	1	2	6	900	60	8	80	24
실시예 7	500	3	60	60	2	6	900	60	8	80	24
실시예 8	500	3	60	10	2	6	600	60	8	80	24
실시예 9	500	3	60	10	2	6	1000	60	8	80	24
실시예 10	500	3	60	10	2	6	900	10	8	80	24
실시예 11	500	3	60	10	2	6	900	300	8	80	24
실시예 12	500	3	60	10	2	6	900	60	1	80	24
실시예 13	500	3	60	10	2	6	900	60	48	80	24
실시예 14	500	3	60	10	2	6	900	60	8	80	6
실시예 15	500	3	60	10	2	6	900	60	8	80	48
비교예 1	500	3	60	10	2	0.5	900	60	8	80	24
비교예 2	500	3	60	10	2	1	900	60	8	80	24
비교예 3	500	3	60	10	2	4	900	60	8	80	24
비교예 4	500	3	60	10	2	8	900	60	8	80	24
비교예 5	500	3	60	10	2	10	900	60	8	80	24

[0076]

[0078] 측정예 1. 본 발명에서 제조한 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 형태 및 표면구조 관찰

[0079] Scanning Electron Microscopy (SU8010, Hitach Co., LTD)와 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 통해 본 발명에서 제조한 활성탄소 표면의 구조와 형태 및 규소함유량을 관찰하였다.

[0081] 측정예 2. 본 발명에서 제조한 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 기공구조 특성

[0082] 본 발명에 따른 활성탄소의 기공구조 특성을 77 K 액체질소분위기 하에서 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정함으로써 관찰하였다. 질소등온흡착실험 후에는, P/P_0 (P : 부분압력 ; P_0 : 포화증기압)이 약 0.05에서 0.25 사이일 때의 흡착량에 대해서, BET 식을 이용하여 BET 비표면적을 구하였다. 또한, 전체 기공부피는 P/P_0 가 0.99일 때 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.

[0084] 측정예 3. 본 발명에서 제조한 옥살산칼륨을 이용한 코코넛 껍질 기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 이산화탄소 포집능력 관찰

[0085] 본 발명에 따른 활성탄소의 이산화탄소 포집능력을 측정하기 위하여, 각 활성탄소 샘플을 온도 200℃에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 12 시간 동안 탈기시켰다. 그 다음 BEL-HP 기기 (BEL Japan)를 이용하여 온도 273 K에서 이산화탄소 포집을 측정하였다. 1회 평균 시료량은 0.5g으로 정하여 실시하였다.

표 2

	비표면적 (m ² /g)	미세기공 부피 (cm ³ /g)	이산화탄소 포집량 (mmol/g)
실시예 1	1586	0.794	5.81
실시예 2	865	0.379	3.17
실시예 3	1071	0.568	4.54
실시예 4	883	0.483	4.31
실시예 5	632	0.284	3.54
실시예 6	857	0.493	4.43
실시예 7	806	0.424	3.41
실시예 8	724	0.379	3.39
실시예 9	1110	0.384	4.66
실시예 10	687	0.354	3.38
실시예 11	828	0.429	3.67
실시예 12	1397	0.784	5.64
실시예 13	1589	0.862	6.11
실시예 14	1394	0.829	5.52
실시예 15	1584	0.881	6.37
비교예 1	13	0.017	1.07
비교예 2	934	0.491	4.39
비교예 3	957	0.418	4.34
비교예 4	523	0.448	3.28
비교예 5	427	0.327	2.25

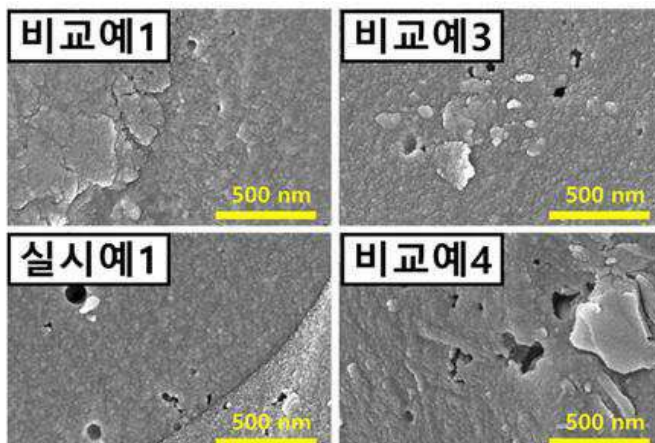
[0087]

[0089]

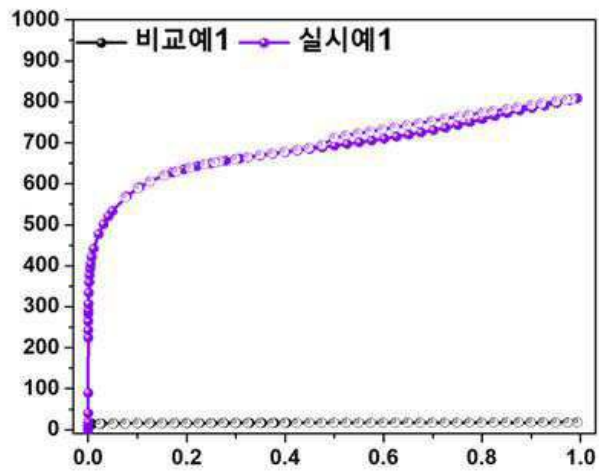
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

