



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0052680
(43) 공개일자 2015년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/18 (2006.01) B01J 20/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0134390

(22) 출원일자 2013년11월06일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

권혁재

경기 수원시 권선구 당진로31번길 16, 204동 302호 (당수동, 한라비발디아파트2단지)

권순철

경기 화성시 영통로27번길 53, 203동 1102호 (반월동, 신영통현대2차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

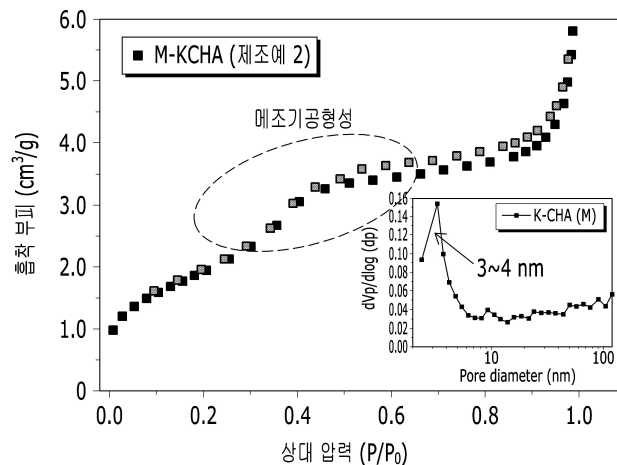
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 메조다공성 차바자이트 제올라이트 포함 이산화탄소 흡착제 및 그 제조 방법

(57) 요약

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하고, Si/Al의 몰비율이 1 내지 9.9 이며 메조 기공을 포함하는 차바자이트(chabazite) 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제가 제공된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이현철

경기 화성시 영통로26번길 24, 305동 206호 (반월동, 반달마을푸르지오아파트)

안화승

인천 남구 인하로 100, 생명화학공학부 (용현동, 인하대학교)

홍승환

인천 남구 학익소로63번길 37, C동 304호 (학익동, 한국아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하고, Si/Al의 몰비율이 1 내지 9.9 이며 메조 기공을 포함하는 차바자이트(chabazite) 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 차바자이트 제올라이트는, Si/Al 몰 비율이 1 내지 5의 범위인 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 이온은, Li 이온, Na 이온, K 이온, Ba 이온, Mg 이온, Ca 이온, 또는 이들의 조합을 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 차바자이트 제올라이트는 강염기에 의한 구조 변화를 통해 얻어진 차바자이트 구조를 가지는 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 차바자이트 제올라이트는 평균 기공 크기가 1nm 내지 10nm 인 이산화탄소 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 차바자이트 제올라이트는, BJH 법에 의해 측정된 메조 기공의 부피가 0.05 내지 0.50 cm^3/g 의 범위인 이산화탄소 흡착제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 차바자이트 제올라이트는, BET 비표면적이 50 m^2/g 이상인 이산화탄소 흡착제.

청구항 8

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하고, Si/Al의 몰비율이 1 내지 9.9 이며, 메조 기공을 포함하는 차바자이트 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법으로서,

상기 방법은,

차바자이트 구조 이외의 구조를 가지고, Si/Al 몰 비율이 1 내지 9.9 인 제올라이트를 얻는 단계; 및

상기 제올라이트 및 계면 활성제를 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원소를 포함하는 강염기성 화합물의 수용액 내에서 부가하여 혼합물을 얻는 단계; 및

상기 혼합물을 수열 처리하여, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하는 차바자이트 제올라이트를

얻는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 계면 활성제는 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 또는 폴리머 계면 활성제인 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 계면 활성제는, 제올라이트의 질량을 기준으로 3 중량% 내지 10 중량% 의 양으로 사용되는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

구조 유도제(structure directing agent)를 사용하지 않고 상기 차바자이트 제올라이트를 형성하는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제의 제조 방법은, 상기 분리된 차바자이트 제올라이트 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 또는 상기 알칼리 토금속 이온을 다른 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 이온으로 교환하는 단계를 더 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 제올라이트는 Si/Al 몰 비율이 1 내지 5의 범위인 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원소를 포함하는 강염기성 화합물은, KOH, NaOH, LiOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ 또는 이들의 조합을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 수열 처리는 80 ℃ 이상의 온도에서 30시간 이상 동안 수행되는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 16

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하고, Si/Al의 몰비율이 1 내지 9.9 이고, 메조 기공을 포함하는 차바자이트 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제를, 이산화탄소를 포함한 기체 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 분리 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온은 Li 이온, Na 이온, K 이온, Mg 이온, Ca 이온, 또는 이들의 조합을 포함하는 이산화탄소 분리 방법.

청구항 18

제16항에 있어서,
상기 Si/Al의 몰 비율은 1 내지 5인 이산화탄소 분리 방법.

청구항 19

제13항에 있어서,
상기 차바자이트 제올라이트는, BJH 법에 의해 측정된 메조 기공의 부피가 0.05 내지 0.50 cm³/g의 범위인 이산화탄소 분리 방법.

청구항 20

제13항에 있어서,
상기 이산화탄소 흡착제를 약 200 °C 내지 약 500 °C의 온도에서, 선택에 따라 감압 하에, 열처리하여 이산화탄소를 탈착시키는 단계를 더 포함하는, 이산화탄소 분리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 메조다공성 차바자이트 제올라이트 포함 이산화탄소 흡착제와 그 제조 방법 및 상기 이산화탄소 흡착제를 사용한 이산화탄소 분리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 온실 가스의 일종인 이산화탄소의 대기 중 농도가 상당한 수준으로 증가함에 따라, 기후 변화에 대한 우려가 현실이 되고 있으며, 이산화탄소 배출의 억제에 대한 연구 및 개발에 대한 관심도 증가하고 있다. 주된 이산화탄소 배출원에는, 화석 연료 기반의 발전소, 차량, 시멘트, 석회석 수소, 암모니아 등의 제조 공장 등이 포함된다. 각종 발전소 또는 공장 등과 같이 고정 설비로부터 이산화탄소를 포집 및 분리하는 것은 이산화탄소 배출을 억제하기 위한 제1 단계로서 고려되고 있다. 이산화탄소의 포집은, 화석 연료 등의 연소 혹은 화학 반응 등으로부터 배출되는 혼합 가스 중 CO₂ 만을 물리적으로 혹은 화학적으로 분리해내는 과정을 말한다. 흡착을 통한 CO₂ 포집을 위해, 탄소 재료, 제올라이트, 금속-유기 복합소재(MOF) 등이 사용되고 있는데, 이들은 주로 0°C 내지 실온의 낮은 온도에서 만족할만한 흡착 효율을 나타낼 뿐이어서, 비교적 높은 온도(예컨대, 150°C 이상의) 환경에서의 이산화탄소 흡착에서는 사용하기 어렵다. 200°C 내지 300°C의 온도와 상압 조건에서 하이드로탈사이트는 1 내지 2 중량%의 흡착 성능을 나타내지만, 이러한 흡착 성능은 실제 이산화탄소 흡착 공정을 수행하기에는 너무 낮다. 상당량의 이산화탄소를 배출하고 있는 고정형 CO₂ 배출 설비들 중에는, 화석 연료 기반의 발전소(예컨대, 가스화 복합(IGCC) 발전소 또는 화력 발전소) 또는 천연 가스정(gas well) 등이 있다. 이들 설비에서 유용성을 가지기 위한 이산화탄소 흡착제는 비교적 높은 온도, 예를 들어, 200 내지 550°C의 온도 및 높은 압력의 환경에서 향상된 수준의 이산화탄소 흡착능을 나타낼 수 있어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 일 구현예는 비교적 높은 온도 및 높은 압력의 환경에서 향상된 흡착능을 나타낼 수 있는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

[0004] 본 발명의 다른 구현예는, 상기 이산화탄소 흡착제의 제조 방법에 대한 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 구현예는 상기 이산화탄소 흡착제를 사용하는 단계를 포함하는 이산화탄소 분리 방법에 대한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 일 구현예는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하고, Si/Al의 몰비율이 1 내지 9.9 이며 메조 기공을 포함하는 차바자이트(chabazite) 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0007] 상기 차바자이트 제올라이트는, Si/Al 몰 비율이 1 내지 5의 범위일 수 있다.
- [0008] 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 이온은, Li 이온, Na 이온, K 이온, Ba 이온, Mg 이온, Ca 이온, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0009] 상기 차바자이트 제올라이트는, 강염기에 의한 구조 변화를 통해 얻어진 차바자이트 구조를 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 차바자이트 제올라이트는, 평균 기공 크기가 1nm 내지 10nm 일 수 있다.
- [0011] 상기 차바자이트 제올라이트는, BJH 법에 의해 측정된 메조 기공의 부피가 0.05 내지 0.50 cm³/g의 범위일 수 있다.
- [0012] 상기 차바자이트 제올라이트는, BET 비표면적이 50 m²/g 이상일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 구현예는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하고, Si/Al의 몰 비율이 1 내지 9.9 이며, 메조 기공을 포함하는 차바자이트 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은,
- [0014] 차바자이트 구조 이외의 구조를 가지고, Si/Al 몰 비율이 1 내지 9.9 인 제올라이트를 얻는 단계; 및
- [0015] 상기 제올라이트 및 계면 활성제를 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원소를 포함하는 강염기성 화합물의 수용액 내에서 부가하여 혼합물을 얻는 단계; 및
- [0016] 상기 혼합물을 수열 처리하여, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하는 메조 다공성 차바자이트 제올라이트를 얻는 단계를 포함한다.
- [0017] 상기 계면 활성제는 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 또는 폴리머 계면 활성제일 수 있다.
- [0018] 상기 이산화탄소 흡착제의 제조 방법은, 상기 메조 다공성 차바자이트 제올라이트 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 또는 상기 알칼리 토금속 이온을 다른 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 이온으로 교환하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 이산화탄소 흡착제 제조 방법은 구조 유도제(structure directing agent)를 사용하지 않고 상기 차바자이트 구조를 가지는 메조 다공성 제올라이트를 형성할 수 있다.
- [0020] 상기 차바자이트 구조 이외의 구조를 가지는 제올라이트는, 파우자사이트 (faujasite) 또는 모더나이트 (mordenite)를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 제올라이트는 Si/Al 몰 비율이 1 내지 5의 범위일 수 있다.
- [0022] 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원소를 포함하는 강염기성 화합물은, KOH, NaOH, LiOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 수열 처리는 80 ℃ 이상의 온도에서 30시간 이상 수행될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 구현예는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하고, Si/Al의 몰비율이 1 내지 9.9 이고, 메조 기공을 포함하는 차바자이트 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제를, 이산화탄소를 포함한 기체 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 분리 방법을 제공한다.
- [0025] 상기 이산화탄소 분리 방법에서, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온은 Li 이온, Na 이온, K 이온, Mg 이온, Ca 이온, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 이산화탄소 분리 방법에서, 상기 Si/Al의 몰비율은 1 내지 5의 범위일 수 있다.
- [0027] 상기 이산화탄소 흡착제를 약 200 ℃ 내지 약 500 ℃의 온도에서, 선택에 따라 감압 하에, 열처리하여 이산화탄소를 탈착시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 기체 혼합물은, 수소, 질소, 및 메탄으로부터 선택된 1종 이상의 기체를 더 포함할 수 있다.

[0029] 상기 기체 혼합물은, 30℃ 내지 500℃의 온도에서 상기 이산화탄소 흡착제와 접촉할 수 있다.

발명의 효과

[0030] 비교적 높은 온도 및 비교적 높은 압력에서 향상된 효율로 이산화탄소를 흡착할 수 있으며, 탈착이 용이한 이산화탄소 흡착제가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 제조예 1, 2, 3 및 비교 제조예 1로부터 제조된 메조 다공성 및 다공성 차바자이트 제올라이트의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 제조예 1로부터 제조된 메조다공성 차바자이트 제올라이트의 질소 등은 흡착 실험 결과를 나타낸 것이다. 삽도는 기공 크기 분포를 나타낸 것이다.

도 3은 비교 제조예 1 내지 3으로부터 제조된 차바자이트 제올라이트의 질소 등은 흡착 실험 결과 (흡착부피 Vs 상대 압력)를 나타낸 것이다.

도 4는 비교예 1의 이산화탄소 흡착제의 25℃에서의 이산화탄소 파과 실험 결과 [상대 농도(relative concentration) Vs 시간]를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 1의 이산화탄소 흡착제의 25℃에서의 이산화탄소 파과 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1의 이산화탄소 흡착제의 100℃에서의 이산화탄소 파과 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 2의 이산화탄소 흡착제의 100℃에서의 이산화탄소 파과 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 3의 이산화탄소 흡착제의 100℃에서의 이산화탄소 파과 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 9는, 일 구현예에 따른 이산화탄소 포집 모듈의 예시적인 개략도이다.

도 10은, 비교 제조예 1, 제조예 2, 제조예 4, 및 제조예 5 제올라이트의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구현예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 구현예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 구현예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 따라서, 몇몇 구현예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0034] 여기서, 달리 언급되지 않는 한, "차바자이트 제올라이트" 라 함은, 차바자이트 결정 구조를 가지는 제올라이트를 말한다.

[0035] 여기서, 달리 언급되지 않는 한, "유입 가스 스트림" 이라 함은 흡착제를 포함하는 영역을 통과하기 전 혹은 흡착제와 최초 접촉하기 전의 가스 스트림을 지칭한다.

[0036] 여기서, 달리 언급되지 않는 한, "메조 다공성" 이라 함은 메조 기공을 가지는 것을 말한다.

[0037] 일 구현예에서, 이산화탄소 흡착제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 함유한 메조다공성 차바자이트 제올라이트를 포함한다. 상기 차바자이트 제올라이트에서, Si/Al의 몰비율은, 10 이하, 예컨대, 1 내지 9.9, 구체적으로는 1 내지 6, 1 내지 5, 더 구체적으로는 1 내지 3의 범위일 수 있다. 상기 차바자이트 제올라이트는 메조기공을 포함하는 메조 다공성 제올라이트일 수 있다. 상기 차바자이트 제올라이트에 함유된 알칼리 금속 또는

알칼리 토금속의 이온은 Li 이온, Na 이온, K 이온, Mg 이온, Ca 이온, Ba 이온, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 차바자이트 제올라이트는, 구조 유도제를 사용하지 않고, 차바자이트 이외의 구조를 가지는 제올라이트를 강염기 화합물로 처리하여 차바자이트 구조를 가지도록 변형시킨 제올라이트일 수 있다. 차바자이트 이외의 구조를 가지는 제올라이트로서는, 제올라이트 X 또는 제올라이트 Y 와 같이 파우자사이트 구조를 가지는 제올라이트, 모더나이트, 또는 제올라이트 A 를 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038]

제올라이트는, 구조적 물성과 안정성이 우수한 흡착제가 될 수 있으며, 실제 100℃ 미만의 저온 영역에서 어느 정도의 이산화탄소 흡착능을 보이지만, 고온에서의 흡착능은 매우 낮다. 그러나, 전술한 바와 같이, 강염기에 의해 차바자이트 구조로 변형되고, 내부에 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토금속 이온을 가지는 제올라이트의 경우, 비교적 높은 온도에서 향상된 (예를 들어, 5 wt% 이상의) 이산화탄소 흡착능을 나타낼 수 있다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 이처럼 고온에서의 흡착능의 증가는, (예컨대, 파우자사이트 결정구조로부터 차바자이트 결정구조로의 변화와 같이) 결정구조의 변화에 의해 이산화탄소를 위한 새로운 흡착 사이트가 생성되었기 때문일 수 있고, 또는 차바자이트 제올라이트의 보다 작은 기공이 이산화탄소의 흡착에 유리하게 작용하였기 때문일 수도 있다. 그러나, 미세기공만을 가지고 있는 차바자이트 제올라이트는, 높은 압력 하에서의 흡착 성능이 상압에서의 흡착 효율과 유사하다. 일반적으로, 이산화탄소 흡착제는, 높은 압력 하에서 더 높은 흡착 성능을 나타낼 수 있어야 하나, 미세기공만을 가지고 있는 차바자이트 제올라이트의 경우, 압력 증가에 따른 흡착 효율의 증가가 거의 없다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 일반적인 차바자이트 제올라이트는 잘 발달된 마이크로 기공 (micropore)을 포함하는데, 이렇게 작은 기공은, 높은 압력 하에서, 기체 분자 확산의 제한 요소(diffusion limit)로 작용하며, 기체 흐름을 방해할 수 있기 때문에 생각된다. 이와 대조적으로, 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 이온을 가지고, 메조 다공성인 차바자이트 제올라이트는 압력 증가에 의해 현저히 향상된 이산화탄소 흡착 효율을 나타낼 수 있다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 메조 다공성인 차바자이트 제올라이트는 미세 기공과 메조 기공을 모두 포함하며, 이러한 기공 크기 변화가 분자이동 속도의 증가를 가져오고, 이에 따라, 높은 압력에서 더 많은 분자들이 증가된 크기의 기공 내에 머무를 수 있게 되어, 그 결과, 높은 압력에서 흡착량의 증가를 가져오는 것으로 생각된다. 메조 기공을 포함하는 전술한 차바자이트 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제는, 상온/고압(예를 들어, 20atm 이상)의 조건 하에 이산화탄소 흡착이 이루어져야 하는 천연 가스정 및 화석 연료 기반의 발전소 (가스화 복합 발전소 등)에서 이산화탄소 흡착제로서 잠재적 유용성이 높다.

[0039]

상기 메조 다공성 차바자이트 제올라이트는, BET법으로 결정되는 비표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 이상, 구체적으로는 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위일 수 있다. 상기 메조 다공성 차바자이트 제올라이트는, 평균 기공 크기가 2nm 내지 10nm 일 수 있다. 비제한적인 예에서, 상기 메조 다공성 차바자이트 제올라이트는, 기공 크기 분포 곡선에서 3 내지 4 nm 의 범위에서 최대 피크를 나타낼 수 있다. 상기 메조 다공성 차바자이트 제올라이트는, BJH 법에 의해 측정된 메조 기공의 부피가 0.05 내지 $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 범위일 수 있다. 상기 메조 다공성 차바자이트 제올라이트는, 기공 부피가 0.06 내지 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 범위일 수 있다. 전술한 범위 내에서, 고압에서의 흡착 성능이 더 높아질 수 있다.

[0040]

다른 구현예에서, 제올라이트 포함 이산화탄소 흡착제의 제조 방법은,

[0041]

차바자이트 구조 이외의 구조를 가지고, Si/Al 몰 비율이 1 내지 9.9인 제올라이트를 얻는 단계; 및

[0042]

상기 제올라이트 및 계면 활성제를 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원소를 포함하는 강염기성 화합물의 수용액에 부가하고 수열 처리하여, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하고 메조 기공을 가지는 (즉, 메조 다공성의) 차바자이트 제올라이트를 얻는 단계를 포함한다.

[0043]

상기 이산화탄소 흡착제의 제조 방법은, 상기 분리된 메조 다공성 차바자이트 제올라이트 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 또는 상기 알칼리 토금속 이온을 다른 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 이온으로 교환하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0044]

상기 이산화탄소 흡착제 제조 방법은, (이온 교환된) 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 이온을 포함하는 메조 다공성 차바자이트 제올라이트를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0045]

상기 차바자이트 구조 이외의 구조를 가지는 제올라이트는, 모더나이트 또는 파우자사이트를 포함할 수 있다. 상기 Si/Al 몰 비율은, 구체적으로는, 1 내지 6 의 범위, 더 구체적으로는 1 내지 3의 범위일 수 있다. 상기 차

차바자이트 구조를 가지지 않은 제올라이트의 구체적인 예는, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 모데나이트 또는 제올라이트 A 를 들 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 상기 차바자이트 구조를 가지지 않은 제올라이트는 공지된 합성 방법에 따라 합성할 수 있거나, 혹은 상업적으로 입수 가능하다.

[0046]

통상, 차바자이트 제올라이트를 합성하기 위해서는 고가의 구조 유도제 혹은 상용화되지 않은 구조 유도제를 합성하여 사용한다. 그러나, 전술한 방법에 따르면, 이러한 구조 유도제의 사용 없이 차바자이트 구조를 가지지 않는 제올라이트로부터 차바자이트 제올라이트를 얻을 수 있다. 즉, 차바자이트 구조를 가지지 않는 제올라이트를 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원소를 포함하는 강염기성 화합물에 부가하고 이를 수열처리함으로써, 구조 변형을 통해 차바자이트 제올라이트를 얻을 수 있다. 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원소를 포함하는 강염기성 화합물은, KOH, NaOH, LiOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0047]

강염기성 화합물 수용액에 부가하는 제올라이트의 양은, 적절히 선택할 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원소를 포함하는 강염기성 화합물의 수용액의 pH는, 12 이상, 예컨대, 13 이상, 또는 14 이상의 범위일 수 있다. 상기 범위에서 차바자이트 구조로의 변형이 용이하게 진행될 수 있다. 상기 수열 처리는, 80 °C 이상의 온도, 구체적으로는 90 °C 내지 110 °C의 온도에서, 30 시간 이상, 예컨대 36 시간 이상, 3 일 이상, 4일 이상, 5 일 이상, 6일 이상의 시간 동안 수행될 수 있다.

[0048]

또한, 이러한 구조 변형은 계면 활성제의 존재 하에서 수행되므로, 제조된 차바자이트 제올라이트는 2nm 내지 50nm 범위의 메조 기공을 다수 포함하여, 메조 다공성을 나타낼 수 있다. 즉, 상기 메조 다공성 차바자이트 제올라이트는, BJH 법에 의해 측정된 메조 기공의 부피가 0.05 내지 0.50 cm^3/g , 예컨대, 0.05 내지 0.20 cm^3/g 의 범위일 수 있다. 전술한 바와 같이, 메조 기공의 존재로 인해, 상기 메조 다공성 차바자이트 제올라이트는, 높은 압력에서 현저히 증가된 이산화탄소 흡착능을 나타낼 수 있다.

[0049]

상기 계면활성제는 양이온 계면활성제, 비이온성 계면 활성제, 또는 폴리머계 계면 활성제를 포함할 수 있다. 상기 계면 활성제는, 1종 이상의 알킬트리메틸암모늄염, 1종 이상의 디알킬디메틸암모늄염, 알킬트리메틸암모늄 할라이드, 알킬아민 화합물, 알킬 카르복시산 화합물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 양이온성 계면 활성제의 구체적인 예는, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 세틸트리메틸암모늄 클로라이드(CTAC), 3-(트리메톡시실릴)프로필옥타데실디메틸암모늄 클로라이드(TPOAC) 등을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 상기 비이온성 계면활성제의 예는, 에톡시 선형 알코올계, 아민 및 아마이드 계열물질, 지방산 에스테르 등을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 상기 폴리머 계면활성제의 예는, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)-폴리프로필렌옥사이드(PPO)-폴리에틸렌옥사이드(PEO)와 같은 블록코폴리머 등을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 제올라이트의 경우 계면 활성제의 사용량은 구조유지 즉, 수열안정성 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 계면 활성제는, 제올라이트의 질량을 기준으로 10 중량% 이하, 예컨대, 3 중량% 내지 8 중량%의 양으로 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0050]

이러한 수열 처리로부터 얻어진 차바자이트 제올라이트는, 상기 강염기성 화합물로부터 유래된 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하는데, 이들은, 선택에 따라, 추가의 이온 교환 과정을 통해, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , 또는 이들의 조합으로 대체될 수 있다. 상기 이온 교환 과정은, 통상, 상기 차바자이트 제올라이트를 소망하는 양이온을 포함하는 염 화합물을 포함한 용액과 접촉시키는 단계를 포함한다. 상기 염 화합물의 구체적인 예는, 염화물 및 그 외 할로겐화물, 아세테이트, 나이트레이트, 및 설페이트를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 상기 접촉시키는 단계는, 수열 처리를 포함할 수 있다. 이온 교환을 위한 수열 처리는, 60 °C 이상의 온도에서 2시간 이상의 시간 동안, 구체적으로는 70 °C 이상의 온도에서 5 시간 내지 24 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 여기서 사용되는 염 화합물의 양도 특별히 제한되지 않으며, 이온 교환율을 고려하여 적절히 선택할 수 있다.

[0051]

(이온 교환된) 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 이온을 포함하는 차바자이트 제올라이트를 분리하는 단계는 적절한 방법에 따라 수행될 수 있다. 예컨대, 상기 분리 단계는, 여과, 원심분리 등을 포함할 수 있다. 분리된 차바자이트 제올라이트는 세정 및 건조를 거칠 수 있다. 세정은 물 (예컨대, 증류수)을 사용하여 수행될 수 있다. 건조는 80 °C 이상의 온도에서 수행될 수 있으나, 그 조건이 특별히 제한되지는 않는다.

[0052]

다른 구현예에서, 이산화탄소 분리 방법은, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하고, Si/Al의 몰 비율이 1 내지 9.9 이며, 메조 기공을 포함하는 차바자이트 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제를, 이산화탄

소를 포함한 기체 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0053] 상기 이산화탄소 흡착제에 대한 상세 내용은 전술한 바와 같다. 상기 이산화탄소를 포함한 기체 혼합물은, 이산화탄소를 포함한 유입 가스 스트림일 수 있다. 상기 기체 혼합물은 이산화탄소 이외에, 수소, 탄화수소, 질소 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 상기 기체 혼합물과 상기 이산화탄소 흡착제의 접촉은, 25℃ 이상의 온도에서, 구체적으로, 30℃ 내지 400℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 이산화탄소 흡착제는 저온에서 뿐만 아니라, 120 내지 400℃의 고온에서도 높은 수준의 흡착능을 나타낼 수 있다.

[0054] 상기 이산화탄소 분리 방법은, 상기 이산화탄소 흡착제를, 약 50℃ 내지 약 500℃의 온도, 예를 들어, 약 200℃ 내지 약 500℃의 온도에서, 선택에 따라 감압 하에, 열처리하여 이산화탄소를 탈착시켜 배출하는 단계를 더 포함할 수 있다. 탈착 시 압력은 특별히 제한되지 않으며, 약 1000 Pa 이하의 압력, 구체적으로는 약 700 Pa 내지 약 50 Pa의 압력의 범위, 예컨대, 100 Pa 일 수 있다.

[0055] 상기 이산화탄소 흡착제는, 이산화탄소 포집 모듈의 형태로 제공될 수 있다. 도 5에 나타낸 바와 같은, 비제한적인 일실시예에서, 상기 이산화탄소 포집 모듈은, 상기 이산화탄소 흡착제를 포함하는 흡착층; 상기 흡착층을 지지하기 위한 지지판; 및, 유입 가스 스트림을 위한 입구부 및 처리된 가스 스트림을 위한 유출부를 포함하는 하우징을 포함할 수 있다. 상기 이산화탄소 흡착제에 대한 상세 내용은 전술한 바와 같다. 흡착층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 약 0.2cm 이상, 구체적으로는 0.5cm 내지 3cm의 범위일 수 있다. 상기 지지판은, 유입 가스의 흐름을 허용하면서 흡착제를 지지할 수 있는 임의의 재료를 사용할 수 있다. 이러한 재료의 예로서는, 석영 솜(quartz wool) 등을 들 수 있다. 상기 모듈을 형성하는 하우징의 재질과 형상은 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라 선택할 수 있다. 비제한적인 구현예에서, 상기 하우징은 스테인리스 강, 구리관, 또는 석영관으로 만들어질 수 있으며, 원통 형상, 사각 기둥 형상 등일 수 있다.

[0056] 상기 기체 혼합물은 유입 가스 스트림의 형태로 제공될 수 있다. 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림은, 수소, 질소, 및 메탄으로부터 선택된 1종 이상의 기체를 더 포함할 수 있다. 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림의 조성은 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림은 화석 연료 기반의 발전소(power plant)로부터 발생하는 연도 가스(flue gas)와 같이 이산화탄소 및 질소를 포함할 수 있다. 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림은, 가스화 복합(Integrated gasification combined cycle: IGCC) 발전소로부터 발생하는 연도가스와 같이 이산화탄소와 수소를 포함할 수 있다. 상기 상기 기체 혼합물 또는 유입 가스 스트림은 천연 가스정(gas well)에서 발생하는 가스와 같이, 이산화탄소와 메탄을 포함할 수 있다. 상기 유입 가스 스트림의 공급 유속은 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 상기 공급 유속은 약 1000 ml/분 이하, 구체적으로는 약 500 ml/분 이하일 수 있다.

[0057] 상기 이산화탄소 흡착제는, 전술한 바와 같이, 고온에서도 만족할만한 수준의 흡착능을 나타낼 수 있으며, 높은 압력 하에서 현저히 (예컨대, 2배 이상) 증가된 이산화탄소 흡착능을 나타낼 수 있다.

[0058] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0059] **[실시예]**

[0060] **제조예 1:**

[0061] KOH 수용액 (9.5 M) 6.7cc를 물에 용해시켜 KOH 수용액 (45%)을 준비한다. 상기 KOH 수용액 (pH = 14) 에 6.25 g의 제올라이트 Y (제조사: Sigma Aldrich, 상품명: Y zeolite; Si/Al=1.72)를 교반 하에 부가하고, 여기에 3-(트리메톡시실릴)프로필옥타데실디메틸암모늄 클로라이드 (TPOAC) 1.4 g (3 %)을 부가하여 혼합물을 얻는다. 상기 혼합물을 368K로 가열하여 15일 동안 반응시켰다. 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 고형물을 여과한 후, 물로 3 회 세정한 후, 공기 분위기 하에서 100℃의 온도에서 12 시간 동안 건조하여, 메조 다공성의 차바자이트 제올라이트를 얻는다.

[0062] **제조예 2:**

[0063] 3-(트리메톡시실릴)프로필옥타데실디메틸암모늄 클로라이드 (TPOAC)를 2.3 g (5%) 부가하는 것을 제외하고는 제

조에 1과 동일한 방식으로 메조 다공성의 차바자이트 제올라이트를 얻는다.

제조예 3:

3-(트리메톡시실릴)프로필옥타데실디메틸암모늄 클로라이드 (TPOAC)를 4.7 g (10%) 부가하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방식으로 메조 다공성의 차바자이트 제올라이트를 얻는다.

제조예 4:

제조예 2로부터 준비한 차바자이트 제올라이트(g)를 1M 염화 나트륨 수용액(ml)에 1:40 비율로 부가하고, 343K로 가열하여 12시간 동안 이온교환시켰다. 이온교환된 시료를 필터링한 후 염화나트륨 수용액을 부가하는 방법으로 상기 이온교환을 4회 반복한다. 이온교환, 필터링, 이온교환의 반복 후 물로 3회 세정하고, 공기분위기 하에서 100 °C의 온도에서 12 시간 동안 건조하여, Na가 치환된 메조 다공성 차바자이트 제올라이트를 얻는다.

제조예 5:

제조예 2로부터 준비한 메조 다공성 차바자이트 제올라이트를 1M 의 염화 칼슘 수용액에 부가한 것을 제외하고는, 제조예 4와 동일한 방법으로, Ca가 치환된 메조 다공성 차바자이트 제올라이트를 얻었다.

비교 제조예 1:

KOH 수용액 (9.5 M) 6.7cc를 물에 용해시켜 KOH 수용액 (45%)을 준비한다. 상기 KOH 수용액 (pH = 14) 에 6.25 g의 제올라이트 Y (제조사: Sigma Aldrich, 상품명: Y zeolite; Si/Al=1.72)를 교반 하에 부가하고, 368K로 가열하여 15일 동안 반응시켰다. 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 고형물을 여과한 후, 물로 3 회 세정한 후, 공기 분위기 하에서 100 °C의 온도에서 12 시간 동안 건조하여, 차바자이트 제올라이트를 얻었다.

비교 제조예 2:

비교제조예 1로부터 준비한 차바자이트 제올라이트(g)를 1M 염화 나트륨 수용액(ml)에 1:40 비율로 부가하고, 343K로 가열하여 12시간 동안 이온교환시켰다. 이온교환된 시료를 필터링한 후 염화나트륨 수용액을 부가하는 방법으로 상기 이온교환을 4회 반복한다. 이온교환, 필터링, 이온교환의 반복 후 물로 3회 세정하고, 공기분위기 하에서 100 °C의 온도에서 12 시간 동안 건조하여, Na가 치환된 차바자이트 제올라이트를 얻었다.

비교 제조예 3:

비교제조예 1로부터 차바자이트 제올라이트를 1M 의 염화 칼슘 수용액에 부가한 것을 제외하고는, 비교제조예 2와 동일한 방법으로, Ca가 치환된 차바자이트 제올라이트를 얻었다.

실험예 1: X-선 회절 분석

제조예 1, 2, 및 3의 메조 다공성 차바자이트 제올라이트 및 비교 제조예 1에서 제조한 차바자이트 제올라이트에 대하여 X-선 회절(XRD) 분석을 수행한다. X-선 회절 분석은 광원으로 Cu K α 를 사용하고 40kV와 40mA에서 0.005° /s의 스캔속도로 실시한다. X-선 회절(XRD) 분석 결과로부터 제조예 1, 2, 3 및 비교제조예 1의 제올라이트는 메조 다공성뿐만 아니라 메조기공을 갖고 있지 않은 다공성 제올라이트 모두 차바자이트 결정 구조를 가짐을 알 수 있다.

실험예 2: TEM 분석

투과 전자 현미경 (제조사: JEOL 모델명: JEM-2100F)을 사용하여, 제조예 1 내지 4의 다공성 제올라이트 및 비

교예 1의 제올라이트에 대하여 TEM 분석 실험을 수행한다. 그 결과를 도 10에 나타낸다. 도 10의 결과로부터 형성된 메조기공을 확인한다.

실험예 3: 비표면적의 측정

Bell Japan사의 Bell SorpMax instrument를 이용한 질소 흡착/탈착 등은 반응을 통해 제조예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 제올라이트의 흡착/탈착 등은 곡선을 구한다. 제조예 2의 질소 흡착/탈착 곡선을 도 2에 나타내고, 비교예 1 내지 3의 질소 흡착/탈착 곡선을 도 3에 나타낸다. 질소 흡착/탈착 등은 실험 결과로부터 제조예 1 내지 제조예 5의 제올라이트 및 비교예 1의 제올라이트의 BET 비 표면적, 기공 부피, 및 BJH 메조 기공 부피를 구하고, 그 결과를 하기 표 1에 정리한다.

표 1

샘플	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
비교예 1	17	0.045	—
제조예 1 M-KCHA(3%)	54	0.064	0.057
제조예 2 M-KCHA(5%)	73	0.100	0.087
제조예 3 M-KCHA(10%)	70	0.077	0.068
제조예 4 M-NaCHA	154	0.1801	0.1353
제조예 5 M-CaCHA	200	0.2046	0.1821
제올라이트 Y(Na-Y)	950		—

도 1과 도 2 및 상기 표 1의 결과로부터, 제조예 1 내지 제조예 5에 따라 제조된 차바자이트 제올라이트는 메조기공을 포함한 메조 다공성 차바자이트 제올라이트임을 확인한다. 이와 대조적으로, 비교 제조예 1 내지 3의 차바자이트 제올라이트는 메조기공을 포함하지 않음을 확인한다. 한편, 강염기 및 계면 활성제 처리 전 제올라이트 Y에 비해, 제조예 1 내지 5의 메조 다공성 차바자이트 제올라이트는 현저히 감소된 비표면적을 가짐을 확인한다.

실험예 4: 메조 다공성 차바자이트 제올라이트를 포함한 이산화탄소 흡착제의 흡착능 평가

제조예 2의 메조 다공성 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제(실시예 1), 제조예 4의 메조 다공성 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제(실시예 2), 제조예 5의 메조 다공성 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제(실시예 3) 및 비교 제조예 1의 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제(비교예 1)를 사용하여, 아래와 같은 흡착 조건 하에 이산화탄소 파과 실험을 수행하고 그 결과를 도 10 내지 도 13에 나타낸다:

기체 조성: 30% 이산화탄소/70% 질소

온도: 25℃ 및 200℃

압력: 1 atm, 10 atm, 및 20 atm

압력 변화에 따른 흡착능 (등온 실험 및 TGA 실험, 단위는 %) 결과는 아래 표 2에 정리한다.

등온 실험에서 흡착능은 아래와 같은 방법으로 평가한다:

BET 표면 측정에서와 같은 방식으로 상대압력을 증가시키면서 주어진 압력에서 CO₂의 흡착평형을 이용하여 CO₂의 농도변화를 측정하고 그 결과로부터 총 흡착량을 구함.

TGA 실험에서 흡착능은 아래와 같은 방법으로 평가한다:

최초 흡착제의 질량을 기준으로 CO₂를 흡착하여 증가한 질량을 계산하는 방법으로 구한다.

표 2

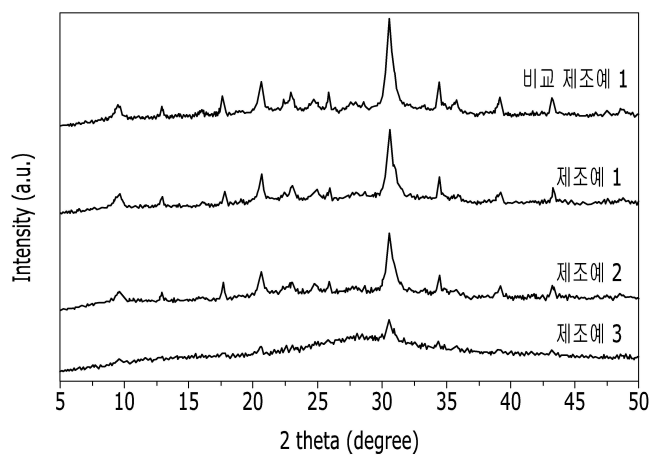
이산화탄소 흡착제 샘플		등온	파과 시험				TGA	파과 시험	
		25 °C	25 °C				200 °C	200 °C	
		1atm	1 atm	10 atm	20 atm	1atm	1 atm	20 atm	
메조 다공성	실시예1 (KCHA)	11%	11%	14.9%	16%	1.2%	1.2%	3%	
	실시예2 (NaCHA)	14.5%	15.3% (15.6)	-	22.9% (24.4)	2.2%	2%	4.5%	
	실시예3 (CaCHA)	16.6%	-	-	-	2.7%	2.7%	6.2%	
마이크로 다공성	비교예1 (KCHA)	15%	14%	14.2%	14.3%	1.5%	1.5%	2%	
	비교예2 (NaCHA)	21.5%	20.7% (21.0)	-	21.5% (22.1)	3.3%	3.3%	3.6%	
	비교예3 (CaCHA)	22.5	-	-	-	4.8	4.6	4.8	

비교예 1의 이산화탄소 흡착제는, 압력 증가가 흡착능 증가로 이어지지 못함을 확인한다. (참조: 표 2 및 도 10) 이와 대조적으로, 메조 다공성을 가지는 차바자이트 제올라이트를 포함한 실시예 1 내지 3의 이산화탄소 흡착제는, 압력 증가 시 흡착능의 현저한 달성이 가능해지며, 따라서, 제올라이트를 사용하여 200℃의 높은 온도에서도 6% 이상의 높은 흡착능을 구현할 수 있다.

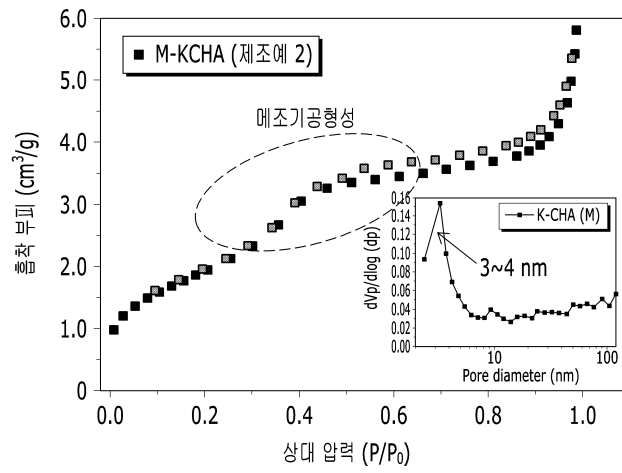
이상에서 본 발명의 바람직한 구현예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 첨부된 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

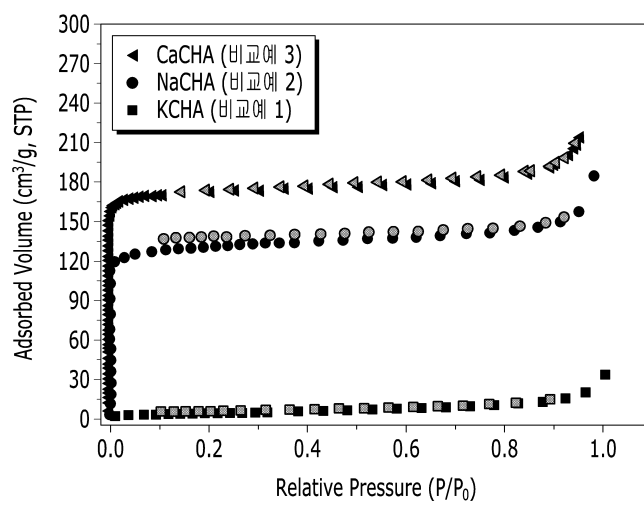
도면1



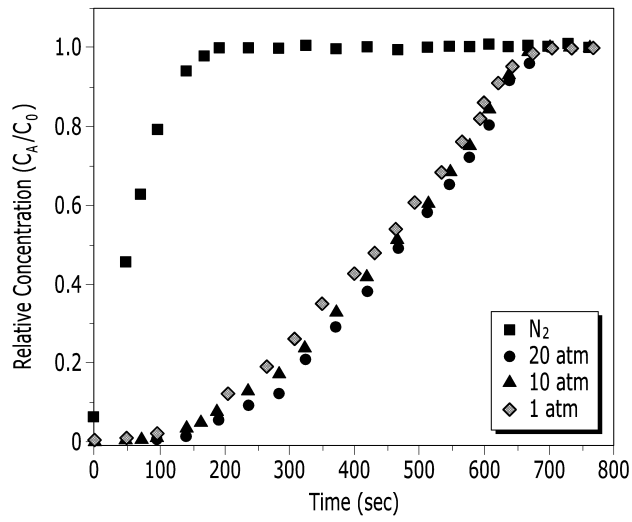
도면2



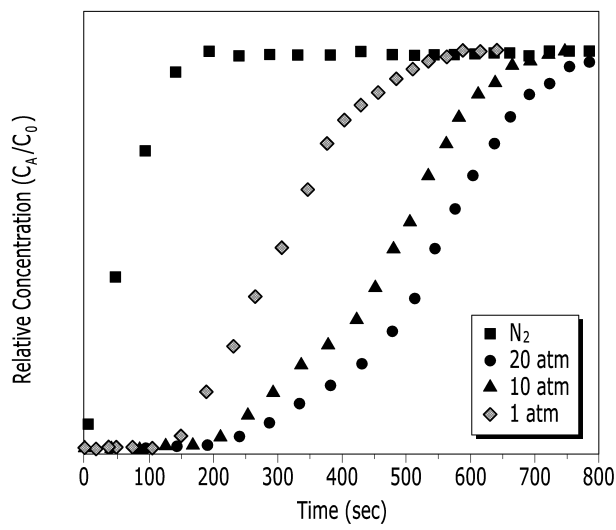
도면3



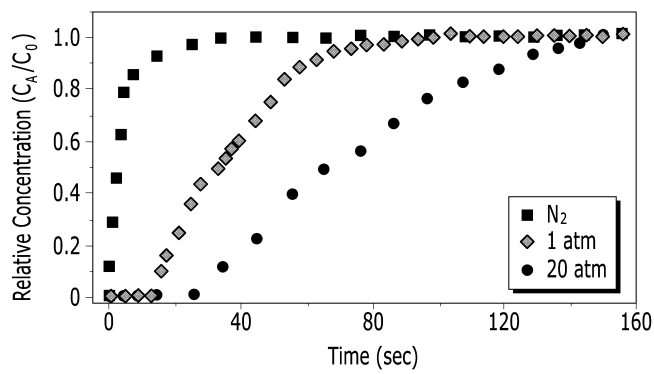
도면4



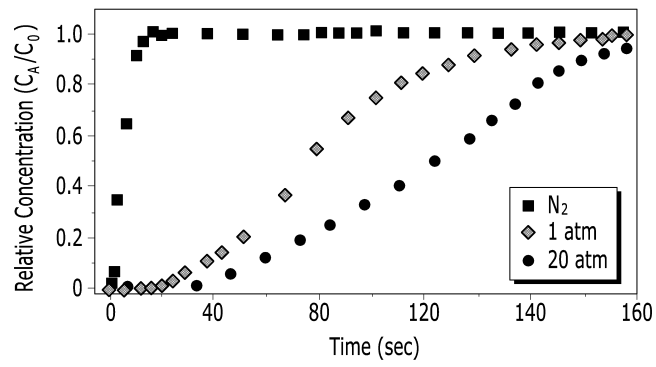
도면5



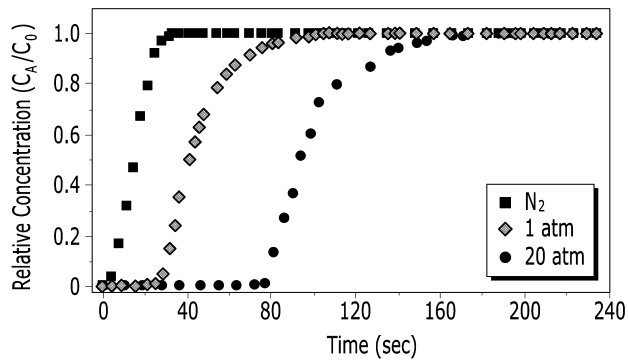
도면6



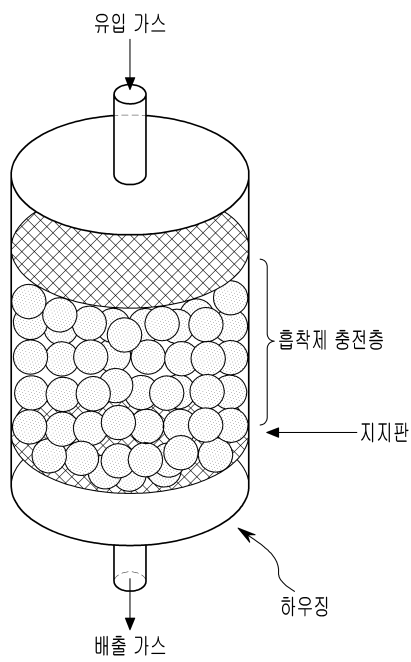
도면7



도면8



도면9



도면10

