

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 1 월 29 일 (29.01.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/012426 A1

- (51) 국제특허분류:
C01G 49/00 (2006.01) C01B 33/00 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/006988
- (22) 국제출원일: 2013 년 8 월 2 일 (02.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0087376 2013 년 7 월 24 일 (24.07.2013) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 백일현 (BAEK, Il Hyun); 302-764 대전시 서구 문정로 131 3 동 1107 호, Daejeon (KR). 샤르마판카즈 (SHARMA, Pankaj); 390 023 구자라트 바라다 삼타 소 사이어티 포스트-습한푸라 B6/162, Gujarat (IN).
- (74) 대리인: 문환구 (MOON, Hwan-Goo); 135-921 서울시 강남구 논현로 412,601 호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,

CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

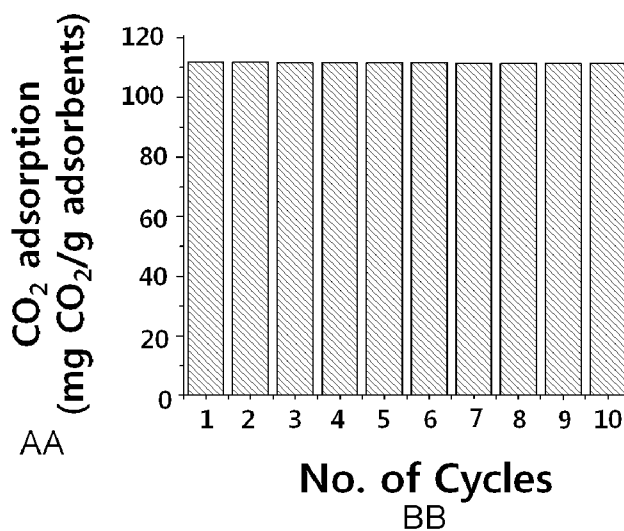
- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: MESOPOROUS CELLULAR FOAM IMPREGNATED WITH IRON-SUBSTITUTED HETEROPOLYACID, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND CARBON DIOXIDE SEPARATION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태, 그 제조방법 및 그를 이용한 이산화탄소 분리방법



AA ... CO₂ adsorption (mg CO₂/g adsorbents)

BB ... No. of Cycles

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a novel adsorbent having excellent adsorption durability and high adsorption efficiency while having improved durability, thereby improving a carbon dioxide (CO₂) separation process. The present invention relates to a mesoporous cellular foam impregnated with an iron (Fe)-substituted heteropolyacid including a mesoporous cellular foam support and an Fe-substituted heteropolyacid, and the mesoporous cellular foam impregnated with an Fe-substituted heteropolyacid has superior CO₂ adsorption performance and exhibits excellent reproduction performance even after CO₂ adsorption and desorption are performed several times through temperature changes, thereby enabling efficient and economical CO₂ separation.

(57) 요약서: 본 발명은 흡착 효율이 높을 뿐 아니라 흡착의 지속성이 뛰어나면서 내구성까지 향상된 새로운 흡착제를 제공하여 이산화탄소 분리 공정을 개선하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 메조포러스 셀 형태 지지체 및 철-치환 혼종다중산을 포함하는, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태로, 상기 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태는 이산화탄소 흡착능력이 우수하며, 온도변화를 통한 이산화탄소 흡착 및 탈착이 수차례 진행되어도 뛰어난 재생능력을 나타내어 효율적이고 경

제적으로 이산화탄소를 분리하는 것이 가능하다.

WO 2015/012426 A1

명세서

발명의 명칭: 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태, 그 제조방법 및 그를 이용한 이산화탄소 분리방법

기술분야

- [1] 본원은 새로운 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로 특히, 온도 특성에 따른 이산화탄소 흡착량의 차이를 나타내는 고체 흡착제인 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태 및 이를 이용한 이산화탄소 분리방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 이산화탄소 포집 및 저장(CCS; Carbon Dioxide Capture & Storage) 기술은 화석연료 사용으로 인해 발전소, 철강, 시멘트 공장 등 이산화탄소 대량 배출원으로 부터 배출되는 이산화탄소를 대기 중으로부터 격리시키는 기술이다.
- [4] CCS 기술 중 이산화탄소 포집기술은 전체 비용의 70 ~80%를 차지하는 핵심 기술로 크게 연소 후 포집기술(Postcombustion technology), 연소 전 포집기술(Pre-combustion technology) 및 순산소 연소기술(Oxy-fuel combustion technology)로 구분(이산화탄소 포집기술 최신 개발 현황, 이창근, 공업화학 전망, 제12권 제1호, 2009)된다.
- [5] 연소 후 포집기술(Post-combustion technology)은 화석연료 연소에서 나온 이산화탄소(CO_2)를 다양한 분리매체에 흡수, 흡착시키거나 반응시켜 제거하는 기술이며, 연소 전 포집기술(Pre-combustion technology)은 연소 전에 이산화탄소를 분리해 내는 것으로 석탄과 같은 화석연료를 가스화시키는 과정을 통해 생성된 합성가스를 전환 반응에 의하여 사전 처리하여 CO_2 와 수소로 전환시킨 후에 이산화탄소(CO_2)와 수소(H_2)의 혼합가스 중에서 이산화탄소(CO_2)를 분리하는 것이다. 또한, 순 산소 연소기술(Oxy-fuel combustion technology)은 화석연료를 연소시킬 때 공기 대신 산소만을 이용하여 연소시켜 이산화탄소(CO_2) 포집을 용이하게 하는 기술이다. 위 기술 중 연소 후 포집기술이 현재 가장 많은 상용화 공정으로 사용되고 있다.
- [6] 연소 후 연도가스에 포함된 이산화탄소를 포집하는 기술인 연소 후 포집기술은 흡수제를 이용한 이산화탄소를 분리하는 방법이 상용 기술로 활용되고 있으나, 액상 용액을 사용함에 따른 운전 에너지 증가, 액상 용액 사용에 따른 폐수 발생 등과 같은 문제점이 있어 이를 극복하기 위하여 흡착제를 이용한 이산화탄소 포집 방법이 개발되고 있다.
- [7] 흡착제를 이용하여 이산화탄소를 흡착하고 재생하여 분리하는 방법의 주요 연구방향으로는 흡착제 성능향상과 이에 따른 공정 개선 등에 초점이 맞추어져 있다. 특히 화학반응을 이용한 화학흡착제와 물리적 특성을 이용한

물리흡착제의 장점을 결합하여 흡착성능을 높이는 연구가 활발히 진행되고 있다.

- [8] 대한민국 등록특허 0879312호는 흡착제 성능개선을 위하여 제올라이트에 수산화리튬 등을 첨착시킨 새로운 형태의 이산화탄소 흡착제를 제공하고 있다. 그러나 상기 형태의 흡착제는 흡착율 및 흡착의 지속성이 낮을 뿐 아니라 내구성이 떨어지는 문제점이 있으며, 따라서 흡착율과 흡착의 지속성 뿐 아니라 내구성이 향상된 이산화탄소 흡착제에 대한 개발 필요성이 제기되고 있다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 전술한 종래의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 흡착 효율이 높을 뿐 아니라 흡착의 지속성이 뛰어나면서 내구성까지 향상된 새로운 흡착제를 제공하여 이산화탄소 분리 공정을 개선하는 것을 목적으로 한다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명자들은 메조포러스 셀 형태 지지체에 철-치환 혼종다중산을 함침시켜 새로운 합성물을 제조함으로써 이산화탄소 흡착성능이 개선되고 더불어 내구성도 향상됨을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [13] 본 발명은, 메조포러스 셀 형태 지지체 및 철-치환 혼종다중산을 포함하는, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태를 제공한다.
- [14] 본 발명은 또한, 상기 철-치환 혼종다중산의 질량은 상기 메조포러스 지지체 질량의 50 내지 90%인, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태를 제공한다.
- [15] 본 발명은 또한, 상기 철-치환 혼종다중산의 질량은 상기 메조포러스 지지체 질량의 70%인, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태를 제공한다.
- [16] 본 발명은 또한, 상기 메조포러스 셀 형태 지지체는 암모늄(NH_4)대 실리콘(Si)의 몰비가 6:1인, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태를 제공한다.
- [17] 본 발명은 또한, 상기 철-치환 혼종다중산은 $\text{Fe}_{2.0}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 의 분자식을 가지는, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태를 제공한다.
- [18] 본 발명은 또한, 증류수를 준비하는 단계; 상기 증류수 10mL당 철-치환 혼종다중산(Fe-HPA) 0.1g을 용해하여 수용액을 제조하는 단계; 상기 수용액에 상기 철-치환 혼종다중산의 질량보다 큰 값의 질량을 가지는 메조포러스 셀 형태 지지체를 추가하는 단계; 상기 지지체가 추가된 수용액을 교반하는 단계; 및 상기 교반하는 단계를 거친 수용액을 90 내지 110°C에서 9 내지 11시간 동안 건조하는 단계를 포함하는, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태의

제조방법을 제공한다.

[19] 본 발명은 또한, 상기 철-치환 혼종다중산의 질량은 상기 메조포러스 셀 형태 지지체의 50 내지 90%인, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태의 제조방법을 제공한다.

[20] 본 발명은 또한, 상기 철-치환 혼종다중산의 질량은 상기 메조포러스 셀 형태 지지체의 70%인, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태의 제조방법을 제공한다.

[21] 본 발명은 또한, 이산화탄소 혼합 기체를 25 내지 75°C 온도 조건에서 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태에 접촉시켜 이산화탄소를 흡착시키는 단계; 및 상기 이산화탄소를 흡착한 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태를 100 내지 120°C 온도 조건에 두어 이산화탄소를 탈착시키는 단계를 포함하는, 이산화탄소 분리방법을 제공한다.

[22] 본 발명은 또한, 상기 이산화탄소를 흡착시키는 단계의 온도는 50°C인, 이산화탄소 분리방법을 제공한다.

[23] 본 발명은 또한, 상기 이산화탄소를 탈착시키는 단계의 온도는 110°C인, 이산화탄소 분리방법을 제공한다.

[24]

발명의 효과

[25] 본 발명의 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태는 이산화탄소 흡착능력이 우수하며, 온도변화를 통한 이산화탄소 흡착 및 탈착이 수차례 진행되어도 뛰어난 재생능력을 나타내어 상기 흡착제를 사용하여 효율적이고 경제적으로 이산화탄소를 분리하는 것이 가능하다.

[26]

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 철-치환 혼종다중산이 메조포러스 셀 형태 지지체로 함침되는 공정을 나타낸다.

[28] 도 2는 50wt% Fe-HPA-MCFs의 25°C, 50°C 및 75°C에서의 이산화탄소 흡착과 110°C에서의 이산화탄소 탈착 그래프를 나타낸다.

[29] 도 3은 70wt% Fe-HPA-MCFs의 25°C, 50°C 및 75°C에서의 이산화탄소 흡착과 110°C에서의 이산화탄소 탈착 그래프를 나타낸다.

[30] 도 4는 90wt% Fe-HPA-MCFs의 25°C, 50°C 및 75°C에서의 이산화탄소 흡착 과 110°C에서의 이산화탄소 탈착 그래프를 나타낸다.

[31] 도 5는 70wt% Fe-HPA-MCFs의 흡착과 탈착을 10회 반복하면서 25°C에서 조사한 이산화탄소 흡착성능을 나타낸다.

[32]

발명의 실시를 위한 형태

[33] 이하, 본 발명의 실시형태로 예시된 도면을 참고하여 본 발명의 바람직한

실시예에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명을 설명하기에 앞서 관련된 공지기능 및 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[34] 본 발명은 큰 기공을 가진 메조포러스 셀 형태에 이산화탄소와 화학적 흡착 성능을 가진 철-치환 혼종다중산을 함침하여 양 물질이 가진 흡착성능을 서로 보완하여 이산화탄소 흡착능력을 최대화하는 것을 특징으로 한다.

[35] 도 1은 철-치환 혼종다중산(이하 Fe-HPA라 한다)이 메조포러스 셀 형태(이하 MCF라 한다) 지지체에 함침되어 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태(이하 Fe-HPA-MCFs이라 한다)가 되는 공정을 나타낸다. 이하 공정을 상세히 설명한다.

[36]

[37] **MCF 지지체(MCF support, MCFs) 합성**

[38] 본 발명의 일 구현예에서는, 상온 조건에서 Poly(ethylene glycol)-blockpoly(propylene glycol)-block poly(ethylene glycol)(P123) 2.0g을 1.6M 농도의 염화수소(HCl) 75mL에 용해시킨 용액을 제조한다. 상기 용액에 1, 3, 5 트리메틸 벤젠(trimethyl benzene, TMB) 5.0g과 불화암모늄(NH₄F) 46mg을 추가하고, 40도에서 2시간동안 빠르게 교반한다. 상기 교반 후, 테오스(TEOS, tetra ethyl ortho silicate) 4.4g을 첨가하고 다시 24시간 교반한다. 상기 교반 후 우윳빛 혼합물을 가압반응기로 옮겨 24시간동안 100°C를 유지한다. 상기 합성된 시료는 여과법으로 회수하여 48시간 상온에서 건조된다. 상기 시료를 대기 중 550°C 조건에서 6시간 동안 소성시킨 후 상기 시료의 형판(template)을 제거하고, 이 소성된 샘플을 MCFs로 이용한다. 합성된 MCFs의 암모늄(NH₄)대 실리콘(Si)의 몰비는 6:1이다.

[39]

[40] **철(Fe)-치환 혼종다중산(HPA)의 합성(Fe-HPA)**

[41] 본 발명의 일 구현예에서, 수산화바륨(Ba(OH)₂·8H₂O) 0.18g을 증류수 5mL에 실리코텅스틱에시드(Silicotungsticacid, H₄SiW₁₂O₄₀) 2.0g이 용해된 수용액에 첨가한다. 그 후, 0.16g의 황산철(FeSO₄·7H₂O)를 추가하여 바륨(Ba)을 황산바륨(BaSO₄) 형태로 제거하며 철로 치환시킨다. 상기 용액 사이를 통과하는 질소 버블링을 이용해 증발시키면 용액으로부터 복합물인 철-치환 혼종다중산(Fe-HPA, Fe_{2.0}SiW₁₂O₄₀)을 추출할 수 있다.

[42]

[43] **Fe-HPA-MCFs. 합성**

[44] 상기 공정에서 추출된 철-치환 혼종다중산(Fe-HPA) 일정 질량을 증류수에 용해시킨 후 상기 철-치환 혼종다중산보다 큰 질량값의 MCFs를 첨가한다. 본 발명의 일 구현예에서는 MCFs 질량에 대한 철-치환 혼종다중산(Fe-HPA)의 질량비를 0.5로 선택한다. 본 발명의 또 다른 구현예에서는 상기 질량비를 각각 0.7 및 0.9로 선택한다. 상기 반응으로 형성된 현탁액(slurry)을 교반하고

건조한다. 본 발명의 일 구현예에서는 1시간 교반한 후, 오븐을 이용해 100°C 온도 조건에서 10시간 건조한다.

[45]

[46] 실시예 1. 50wt% Fe-HPA-MCFs

[47] 상기 공정에서 추출된 철-치환 혼종다중산(Fe-HPA) 0.5g을 증류수 50mL에 용해시킨 후 1.0g의 MCFs를 첨가한다. 상기 반응으로 형성된 현탁액(slurry)을 1시간 교반한 후, 오븐을 이용해 100°C 10시간 건조한다. 이때 나온 결과물을 50wt% Fe-HPA-MCFs 라고 한다.

[48] 상기 50wt% Fe-HPA-MCFs의 흡착 성능을 온도조건 25°C, 50°C, 75°C에서 측정하였고 110°C에서 탈착성능을 조사하였다. 상기 흡착-탈착 측정은 SCINCO사의 열중량분석기 N-1000을 이용하여 측정하였으며, 흡착은 대기압과 25°C, 50°C, 75°C 조건에서 고순도 이산화탄소(15.1%)를 사용하였고, 탈착은 질소 기체를 흘려주면서 110°C에서 수행하였다. 가열, 냉각, 및 이산화탄소(15.1%)와 질소(N₂)의 자동 교체를 통해 연속적인 이산화탄소 흡착-탈착 도표(profile)를 얻었다.

[49] 도 2는 50wt% Fe-HPA-MCFs의 25°C, 50°C 및 75°C에서의 이산화탄소 흡착과 110°C에서의 이산화탄소 탈착 상태를 나타내는 그래프이다. 초기 상태의 시료 중량을 100wt%로 두고, 110°C에서 200분 동안 질소 기체를 흘려주면 중량 감소가 나타나는데 이는 흡착된 물분자와 습기가 증발하면서 나타나는 현상이다. 약 20분에 걸쳐 온도를 25°C로 낮춘 뒤 이산화탄소 기체를 흘려주면 중량이 증가하다가 약 180분이 경과하면 중량 증가값이 포화값에 도달하는데, 이는 이산화탄소 흡수량이 증가하다가 포화됨을 의미한다. 상기 이산화탄소가 포화된 50wt% Fe-HPA-MCFs에 질소기체를 흘려주면서 2시간 동안 110°C를 유지하면 다시 중량이 줄어드는데 흡착된 이산화탄소가 탈착되는 과정이다. 상기 이산화탄소가 탈착된 50wt% Fe-HPA-MCFs를 다시 이산화탄소 분위기에서 50°C로 온도를 낮추어 2시간 지속하면 이산화탄소를 흡착하여 중량이 증가한다. 계속해서 질소 분위기에서 110°C로 2시간 동안 유지하여 이산화탄소를 탈착한 뒤, 이산화탄소 분위기에서 2시간 동안 75°C를 유지한다.

[50] 상기 결과를 통해, 25°C에서 50°C 그리고 75°C로 온도가 올라갈수록 이산화탄소의 흡착량은 감소하며, 110°C에서는 균일한 최저량 값을 보인다는 사실을 알 수 있다. 따라서, 상기 50wt% Fe-HPA-MCFs는 흡착량이 일정한 값 이상인 25 내지 75°C 사이 저온에서 이산화탄소를 흡착하고 고온인 110°C에서 탈착하는 이산화탄소 분리용 흡착제로 사용 가능하다.

[51] 상기 50wt% Fe-HPA-MCFs가 흡착한 이산화탄소 양은 Fe-HPA-MCFs 1g당 25°C에서 99.3mg, 50°C에서 76.4mg, 그리고 75°C에서는 52.2mg으로 나타났다.

[52]

[53] 실시예 2. 70wt% Fe-HPA-MCFs

[54] 철-치환 혼종다중산(Fe-HPA) 0.7g을 증류수 70mL에 용해시킨 후 1.0g의

MCFs를 첨가한다. 상기 반응으로 형성된 현탁액(slurry)을 1시간 교반한 후, 오븐을 이용해 100°C 10시간 건조한다. 이때 나온 결과물을 70wt% Fe-HPA-MCFs라고 한다.

[55] 상기 70wt% Fe-HPA-MCFs의 흡착 성능을 온도조건 25°C, 50°C, 75°C에서 측정하였고 110°C에서 탈착성능을 조사하였다. 상기 흡착-탈착 측정은 SCINCO사의 열중량분석기 N-1000을 이용하여 측정하였으며, 흡착은 대기압과 25°C, 50°C, 75°C 조건에서 고순도 이산화탄소(15.1%)를 사용하였고, 탈착은 질소 기체를 흘려주면서 110°C에서 수행하였다. 가열, 냉각, 및 이산화탄소(15.1%)와 질소(N₂)의 자동 교체를 통해 연속적인 이산화탄소 흡착-탈착 도표(profile)를 얻었다.

[56] 상기 70wt% Fe-HPA-MCFs의 흡착 성능을 온도조건 25°C, 50°C, 75°C에서 측정하였고 110°C에서 탈착성능을 조사하였다. 도 3은 70wt% Fe-HPA-MCFs의 25°C, 50°C 및 75°C에서의 이산화탄소 흡착과 110°C에서의 이산화탄소 탈착 상태를 나타내는 그래프이다. 초기 상태의 시료 중량을 100wt%로 두고, 110°C에서 200분 동안 질소 기체를 흘려주면 중량 감소가 나타나는데 이는 흡착된 물분자와 습기가 증발하면서 나타나는 현상이다. 약 20분에 걸쳐 온도를 25°C로 낮춘 뒤 이산화탄소 기체를 흘려주면 중량이 증가하다가 약 180분이 경과하면 중량 증가값이 포화값에 도달하는데, 이는 이산화탄소 흡수량이 증가하다가 포화됨을 의미한다. 상기 이산화탄소가 포화된 70wt% Fe-HPA-MCFs에 질소기체를 흘려주면서 2시간 동안 110°C를 유지하면 다시 중량이 줄어드는데 흡착된 이산화탄소가 탈착되는 과정이다. 상기 이산화탄소가 탈착된 70wt% Fe-HPA-MCFs를 다시 이산화탄소 분위기에서 50°C로 온도를 낮추어 2시간 지속하면 이산화탄소를 흡착하여 중량이 증가한다. 계속해서 질소 분위기에서 110°C로 2시간 동안 유지하여 이산화탄소를 탈착한 뒤, 이산화탄소 분위기에서 2시간 동안 75°C를 유지한다.

[57] 상기 결과를 통해 25°C에서 50°C 그리고 75°C로 온도가 올라갈수록 이산화탄소의 흡착량은 감소하며, 110°C에서는 균일한 최저량 값을 보인다는 사실을 알 수 있다. 따라서, 상기 70wt% Fe-HPA-MCFs는 흡착량이 일정한 값 이상인 25 내지 75°C 사이 저온에서 이산화탄소를 흡착하고 고온인 110°C에서 탈착하는 이산화탄소 분리용 흡착제로 사용 가능하다.

[58] 상기 70wt% Fe-HPA-MCFs가 흡착한 이산화탄소 양은 Fe-HPA-MCFs 1g당 25°C에서 111.8mg, 50°C에서 77.9mg, 그리고 75°C에서는 55.5mg으로 나타났다.

[59]

[60] 실시예 3. 90wt% Fe-HPA-MCFs

[61] 철-치환 혼중다중산(Fe-HPA) 0.9g을 증류수 90mL에 용해시킨 후 1.0g의 MCFs를 첨가한다. 상기 반응으로 형성된 현탁액(slurry)을 1시간 교반한 후, 오븐을 이용해 100°C 10시간 건조한다. 이때 나온 결과물을 90wt% Fe-HPA-MCFs라고 한다.

- [62] 상기 90wt% Fe-HPA-MCFs의 흡착 성능을 온도조건 25°C, 50°C, 75°C에서 측정하였고 110°C에서 탈착성능을 조사하였다. 상기 흡착-탈착 측정은 SCINCO사의 열중량분석기 N-1000을 이용하여 측정하였으며, 흡착은 대기압과 25°C, 50°C, 75°C 조건에서 고순도 이산화탄소(15.1%)를 사용하였고, 탈착은 질소 기체를 흘려주면서 110°C에서 수행하였다. 가열, 냉각, 및 이산화탄소(15.1%)와 질소(N₂)의 자동 교체를 통해 연속적인 이산화탄소 흡착-탈착 도표(profile)를 얻었다.
- [63] 도 2는 90wt% Fe-HPA-MCFs의 25°C, 50°C 및 75°C에서의 이산화탄소 흡착과 110°C에서의 이산화탄소 탈착 상태를 나타내는 그래프이다. 초기 상태의 시료 중량을 100wt%로 두고, 110°C에서 200분 동안 질소 기체를 흘려주면 중량 감소가 나타나는데 이는 흡착된 물분자와 습기가 증발하면서 나타나는 현상이다. 약 20분에 걸쳐 온도를 25°C로 낮춘 뒤 이산화탄소 기체를 흘려주면 중량이 증가하다가 약 180분이 경과하면 중량 증가값이 포화값에 도달하는데, 이는 이산화탄소 흡수량이 증가하다가 포화됨을 의미한다. 상기 이산화탄소가 포화된 90wt% Fe-HPA-MCFs에 질소기체를 흘려주면서 2시간 동안 110°C를 유지하면 다시 중량이 줄어드는데 흡착된 이산화탄소가 탈착되는 과정이다. 상기 이산화탄소가 탈착된 50wt% Fe-HPA-MCFs를 다시 이산화탄소 분위기에서 50°C로 온도를 낮추어 2시간 지속하면 이산화탄소를 흡착하여 중량이 증가한다. 계속해서 질소 분위기에서 110°C로 2시간 동안 유지하여 이산화탄소를 탈착한 뒤, 이산화탄소 분위기에서 2시간 동안 75°C를 유지한다.
- [64] 상기 결과를 통해, 25°C에서 50°C 그리고 75°C로 온도가 올라갈수록 이산화탄소의 흡착량은 감소하며, 110°C에서는 균일한 최저량 값을 보인다는 사실을 알 수 있다. 따라서, 상기 90wt% Fe-HPA-MCFs는 흡착량이 일정한 값 이상인 25°C 내지 75°C 사이 저온에서 이산화탄소를 흡착하고 고온인 110°C에서 탈착하는 이산화탄소 분리용 흡착제로 사용 가능하다.
- [65] 상기 90wt% Fe-HPA-MCFs가 흡착한 이산화탄소 양은 Fe-HPA-MCFs 1g당 25°C에서 112mg, 50°C에서 78.8mg, 그리고 75°C에서는 55.9mg으로 나타났다.
- [66] 상기 실시예를 통해 Fe-HPA-MCFs 조성 중 Fe-HPA의 중량비가 클수록 흡착량이 증가하며, 온도가 낮을수록 흡착량이 증가하는 사실을 확인하였다. 즉, 25°C에서 흡착하고 110°C에서 탈착하는 공정이 상대적으로 효율적이다.
- [67]
- [68] **실시예 4. 70wt% Fe-HPA-MCFs의 재생 성능**
- [69] 도 5는 70wt% Fe-HPA-MCFs를 이용하여 수회에 걸쳐 이산화탄소 흡착과 탈착을 진행하였을 경우, 사용 횟수에 따른 이산화탄소 흡착량을 나타낸다. 25°C에서 흡착하고 110°C에서 탈착하는 과정을 10회 반복하였으며, 흡착능력에 변화가 거의 없어서, 재생성능이 우수함을 확인하였다.
- [70]
- [71] 상기 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태는 그 조성비와 온도에

따라 이산화탄소 흡착능력에 조금씩 차이를 보이지만, 흡착범위인 25 내지 75°C에서 뛰어난 이산화탄소 흡착성능을 보였고, 탈착온도인 110°C에서는 초기상태와 동일한 탈착성능을 나타내 흡착능력 뿐 아니라 재생능력도 뛰어난 새로운 이산화탄소 흡착제 성능을 보여주었다.

청구범위

- [청구항 1] 메조포러스 셀 형태 지지체 및 철-치환 혼종다중산을 포함하는, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 철-치환 혼종다중산의 질량은 상기 메조포러스 지지체 질량의 50 내지 90%인,
철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 철-치환 혼종다중산의 질량은 상기 메조포러스 지지체 질량의 70%인,
철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 메조포러스 셀 형태 지지체는 암모늄(NH_4)대 실리콘(Si)의 몰비가 6:1인,
철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 철-치환 혼종다중산은 $\text{Fe}_{2.0}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 의 분자식을 가지는, 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태.
- [청구항 6] 증류수를 준비하는 단계;
상기 증류수 10mL당 철-치환 혼종다중산(Fe-HPA) 0.1g을 용해하여 수용액을 제조하는 단계;
상기 수용액에 상기 철-치환 혼종다중산의 질량보다 큰 값의 질량을 가지는 메조포러스 셀 형태 지지체를 추가하는 단계;
상기 지지체가 추가된 수용액을 교반하는 단계; 및
상기 교반하는 단계를 거친 수용액을 90 내지 110°C에서 9 내지 11시간 동안 건조하는 단계를 포함하는,
철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 철-치환 혼종다중산의 질량은 상기 메조포러스 셀 형태 지지체의 50 내지 90%인,
철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태의 제조방법.
- [청구항 8] 제 6항에 있어서,
상기 철-치환 혼종다중산의 질량은 상기 메조포러스 셀 형태 지지체의 70%인,
철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태의 제조방법.
- [청구항 9] 이산화탄소 혼합 기체를 25 내지 75°C 온도 조건에서 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스

셀 형태에 접촉시켜 이산화탄소를 흡착시키는 단계; 및
상기 이산화탄소를 흡착한 철-치환 혼종다중산이 함침된
메조포러스 셀 형태를 100 내지 120°C 온도 조건에 두어
이산화탄소를 탈착시키는 단계를 포함하는,
철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태를 이용한
이산화탄소 분리방법.

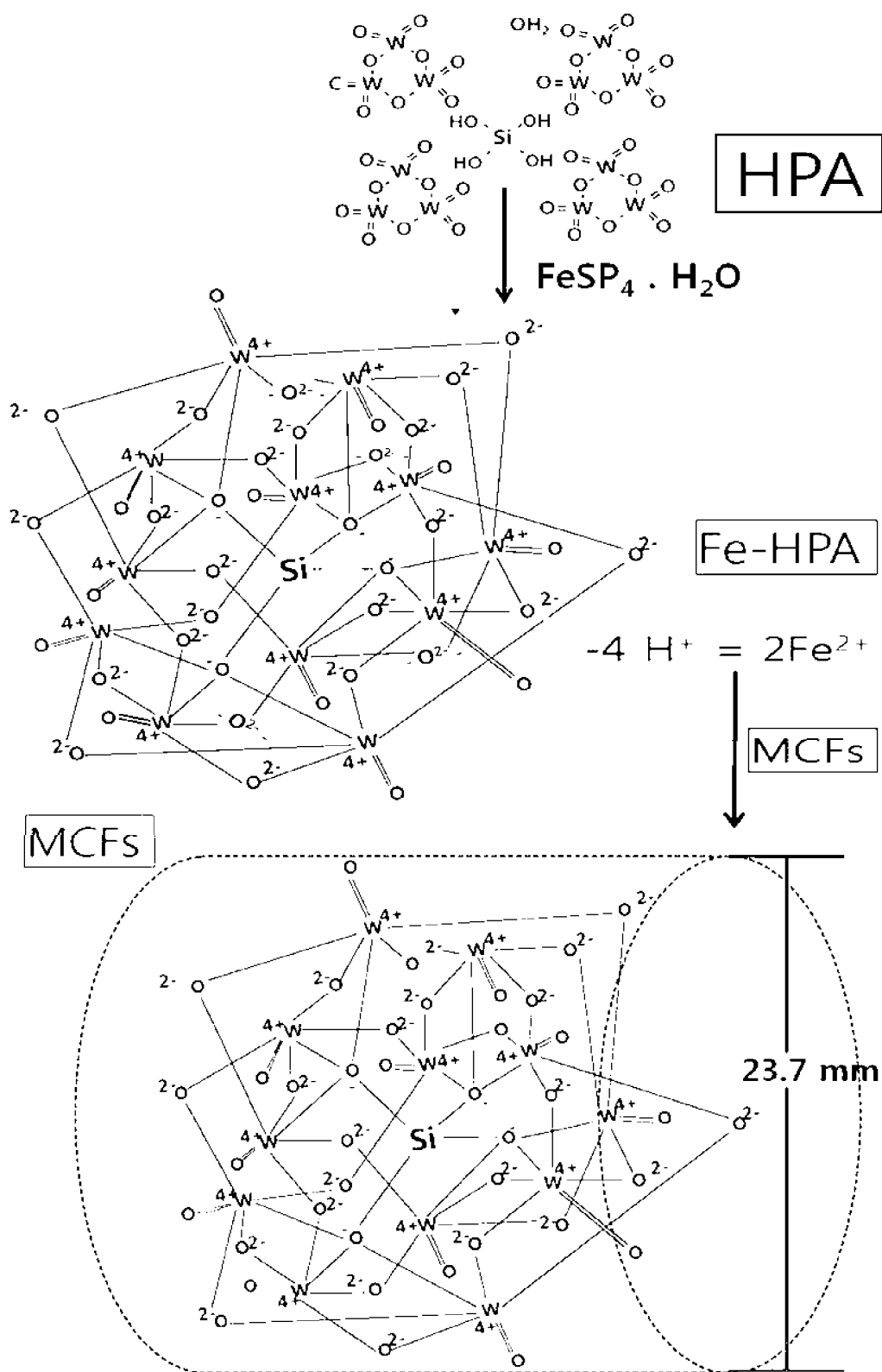
[청구항 10]

제 9항에 있어서,
상기 이산화탄소를 흡착시키는 단계의 온도는 50°C인,
철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태를 이용한
이산화탄소 분리방법.

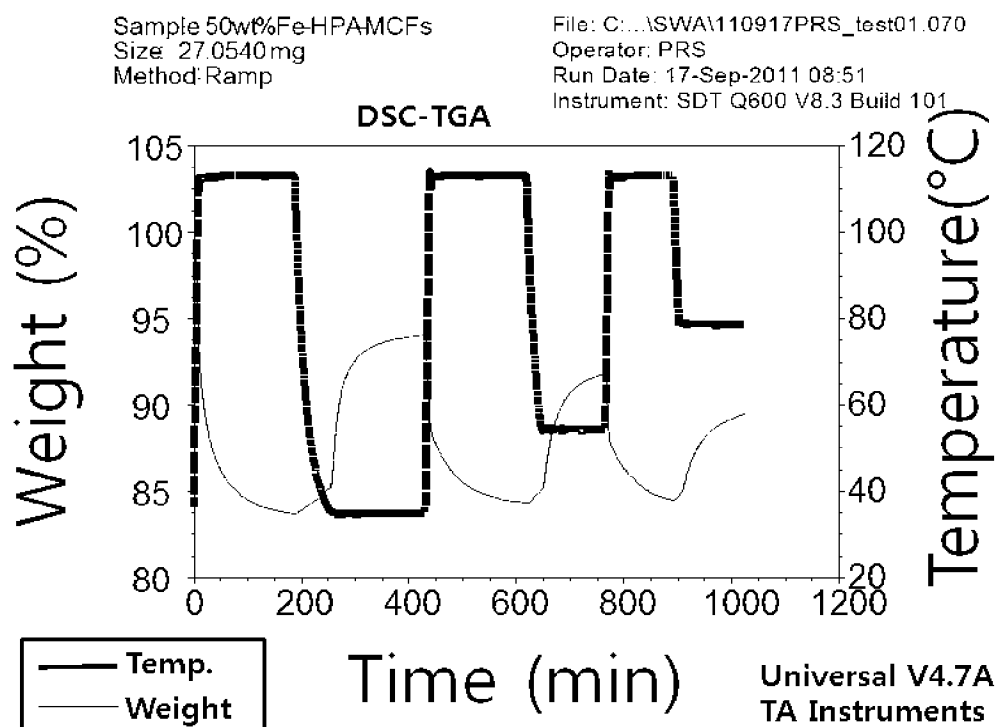
[청구항 11]

제 9항에 있어서,
상기 이산화탄소를 탈착시키는 단계의 온도는 110°C인,
철-치환 혼종다중산이 함침된 메조포러스 셀 형태를 이용한
이산화탄소 분리방법.

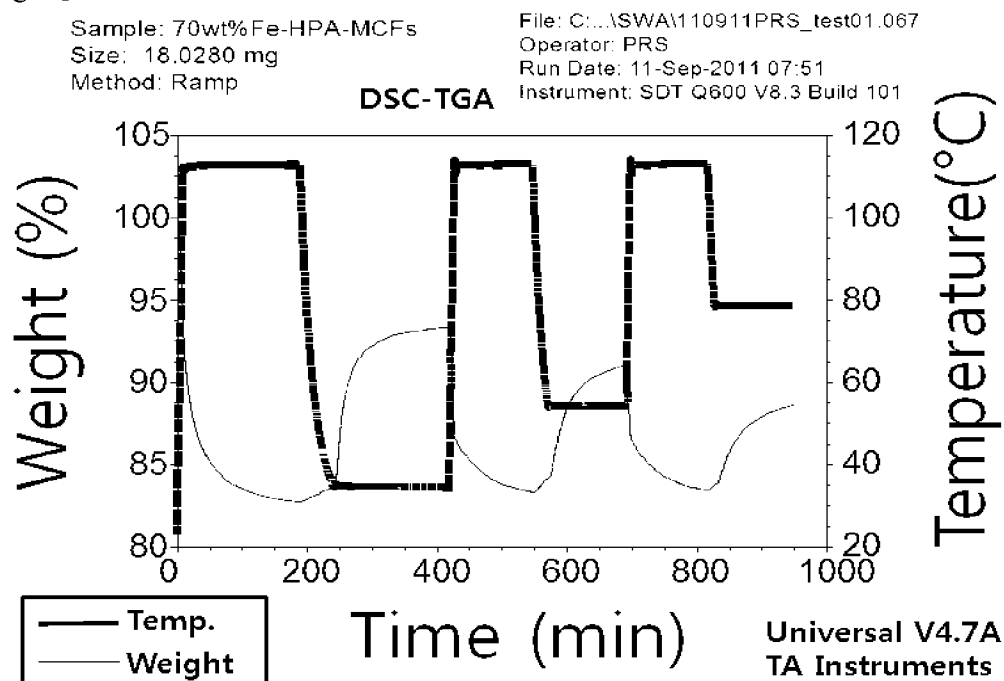
[Fig. 1]



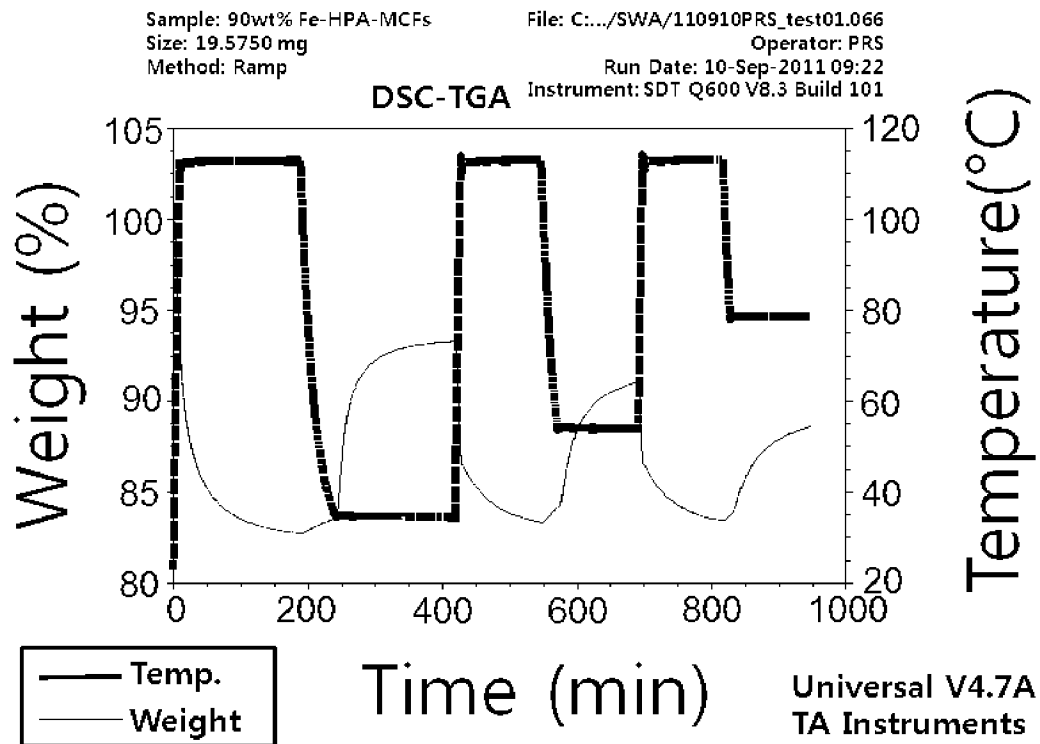
[Fig. 2]



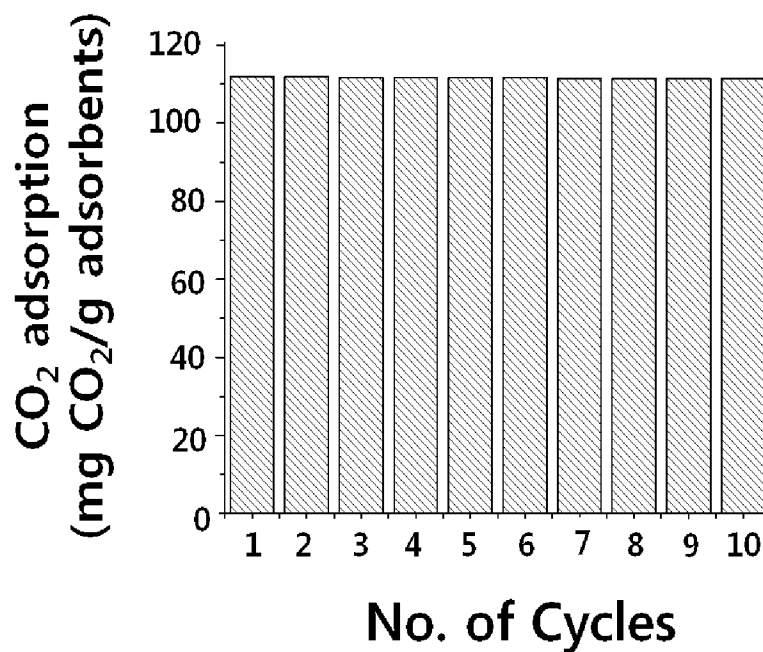
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/006988**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01G 49/00(2006.01)i, C01G 41/00(2006.01)i, C01B 33/00(2006.01)i, B01D 53/62(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 49/00; B82B 1/00; B01J 21/08; B82B 3/00; B01J 27/188; B01J 20/10; B01J 20/26; C01G 41/00; C01B 33/00; B01D 53/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: mesoporous, support, iron, heteropolyacid, absorption, carbon dioxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHARMA, P. et al., "Mesoporous cellular foams supported Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ : Synthesis, characterization and application to CO ₂ sorption", Powder Technology, 2012, vol. 233, pp. 161-168. (Available online 07 September 2012) See pages 161-163 and 166-167.	1-11
X	KR 10-2007-0057853 A (BP CHEMICALS LIMITED) 07 June 2007 See claim 1; pages 6-8.	1
A		2-11
A	KR 10-2003-0018386 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 06 March 2003 See abstract; claims 1-3.	1-11
A	BHAGIYALAKSHMI, M. et al., "Synthesis of copper exchanged heteropolyacids supported on MCM-48 and its application for CO ₂ adsorption", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, vol. 17, pp. 628-632. (Available online 13 May 2011) See pages 628, 629, 631.	1-11
A	KR 10-2012-0004580 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 13 January 2012 See abstract; claims 1, 9.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 FEBRUARY 2014 (07.02.2014)

Date of mailing of the international search report

10 FEBRUARY 2014 (10.02.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/006988

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0057853 A	07/06/2007	BR P10515565 A	29/07/2008
		CA 2580581 A1	30/03/2006
		CA 2580581 C	30/10/2012
		EP 1791637 A1	06/06/2007
		JP 2008-513534 A	01/05/2008
		MX 2007003347 A	21/05/2007
		RU 2007115155 A	10/11/2008
		US 2008-0004466 A1	03/01/2008
		US 7432393 B2	07/10/2008
		WO 2006-032843 A1	30/03/2006
KR 10-2003-0018386 A	06/03/2003	NONE	
KR 10-2012-0004580 A	13/01/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01G 49/00(2006.01)i, C01G 41/00(2006.01)i, C01B 33/00(2006.01)i, B01D 53/62(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01G 49/00; B82B 1/00; B01J 21/08; B82B 3/00; B01J 27/188; B01J 20/10; B01J 20/26; C01G 41/00; C01B 33/00; B01D 53/62

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 메조포러스, 지지체, 철, 혼종다중산, 흡착, 이산화탄소

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	SHARMA, P. 외 6명, 'Mesoporous cellular foams supported Fe ₂ O ₃ /SiW ₁₂ O ₄₀ : Synthesis, characterization and application to CO ₂ sorption', Powder Technology, 2012, 제233권, 제161-168페이지. (Available online 2012.09.07) 제161-163 및 166-167페이지 참조.	1-11
X	KR 10-2007-0057853 A (비피 케미칼즈 리미티드) 2007.06.07.	1
A	청구항 1; 페이지 6-8 참조.	2-11
A	KR 10-2003-0018386 A (삼성전자주식회사) 2003.03.06.	1-11
A	요약; 청구항 1-3 참조.	
A	BHAGIYALAKSHMI, M. 외 4명, 'Synthesis of copper exchanged heteropolyacids supported on MCM-48 and its application for CO ₂ adsorption', Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 제17권, 제628-632페이지. (Available online 2011.05.13) 제628, 629, 631페이지 참조.	1-11
A	KR 10-2012-0004580 A (한국에너지기술연구원) 2012.01.13.	1-11
A	요약; 청구항 1, 9 참조.	

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 02월 07일 (07.02.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 02월 10일 (10.02.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/006988

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0057853 A	2007/06/07	BR PI0515565 A CA 2580581 A1 CA 2580581 C EP 1791637 A1 JP 2008-513534 A MX 2007003347 A RU 2007115155 A US 2008-0004466 A1 US 7432393 B2 WO 2006-032843 A1	2008/07/29 2006/03/30 2012/10/30 2007/06/06 2008/05/01 2007/05/21 2008/11/10 2008/01/03 2008/10/07 2006/03/30
KR 10-2003-0018386 A	2003/03/06	없음	
KR 10-2012-0004580 A	2012/01/13	없음	