(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0151736
(43) 공개일자 2024년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/04 (2006.01) *B01D 53/047* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/04 (2021.01)
B01D 53/0423 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7023837
(22) 출원일자(국제) 2022년12월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/084528
(87) 국제공개번호 WO 2023/110520
국제공개일자 2023년06월22일
(30) 우선권주장
21215249.0 2021년12월16일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
클라임웍스 아게
스위스 8050 취리히 비르히슈트라세 155
(72) 발명자
바가스, 안젤로
스위스, 취리히
알바니, 다비드
스위스, 취리히
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이룸리온

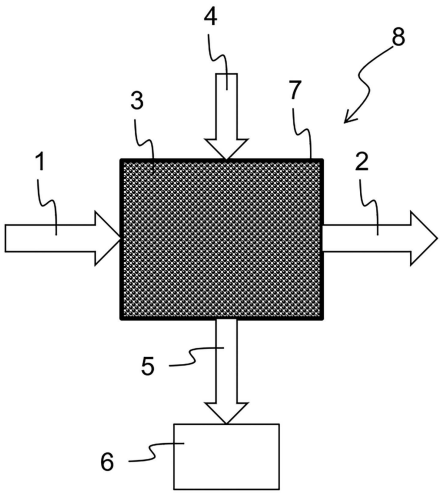
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **습도 안정성 폴리스티렌디비닐벤젠 아민 관능화된 중합체 흡착제를 이용한 CO2 흡착 시스템 및 CO2 흡착 방법**

(57) 요 약

본 발명은 공기, 특히 주위 대기 공기(1)로부터 수착제 물질(3)을 사용하는 사이클릭 흡착/탈착에 의해 기상 이산화탄소를 분리하는 방법에 관한 것으로, 상기 수착제 물질(3)은 바람직하게는 질소 흡착에 의하여 측정되는, 10 내지 25 m^2/g 범위의 BET 비표면적, 및 바람직하게는 Hg 침입에 의해 측정되는, 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.3 내지 1.5 cm^3/g 범위가 되도록 하는, 기공 부피 분포를 갖는, 이산화탄소와 가역적으로 결합할 수 있는 아미노 관능기로 표면 상에서 관능화된 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 53/0462 (2013.01)
B01D 53/0476 (2013.01)
B01D 2253/202 (2013.01)
B01D 2253/25 (2013.01)
B01D 2253/306 (2013.01)
B01D 2253/308 (2013.01)
B01D 2253/31 (2013.01)
B01D 2253/311 (2013.01)
B01D 2258/0283 (2013.01)
(72) 발명자
뮬러, 리비아
스위스, 취리히
가르시아, 루스
스위스, 취리히
듀브, 올리비에
스위스, 취리히

명 세 서

청구범위

청구항 1

기상 이산화탄소(gaseous carbon dioxide)를 분리하는 방법으로서,

기상 이산화탄소 및 상기 기상 이산화탄소와 다른 추가의 기체를 함유하는, 기체 혼합물로부터, 바람직하게는 주위 대기 공기(ambient atmospheric air)(1), 연도 가스(flue gas) 및 바이오가스(biogas) 중의 적어도 하나로부터, 유닛(8) 내에서 상기 기상 이산화탄소를 흡착하는 수착제 물질(sorbent material)(3)을 이용하는 사이클릭 흡착/탈착(cyclic adsorption/desorption)에 의하여, 기상 이산화탄소를 분리하는 방법이며,

상기 방법은 적어도 하기 순차적 및 이러한 순서로 반복되는 단계 (a) 내지 (e):

(a) 흡착 단계에서, 상기 기체 혼합물을 상기 수착제 물질(3)과 접촉시켜, 주위 대기압 조건 및 주위 대기 온도 조건 하의 기체 혼합물로서 주위 대기 공기의 경우 및 상기 공급된 기체 혼합물의 온도 및 압력 조건 하의 다른 경우에, 상기 유닛(8)을 통한 플로우-쓰루(flow-through)에 의하여 적어도 상기 기상 이산화탄소가 상기 수착제 물질(3) 상에 흡착되게 하는 단계;

(b) 상기 흡착제 내 온도를 유지하면서 상기 플로우-쓰루으로부터 상기 유닛(8) 내에 이산화탄소가 흡착된 상기 수착제 물질(3)을 분리하는 단계;

(c) 상기 유닛(8)을 통한 플로우-쓰루에 의하여 포화 또는 과열된 증기의 스트림(4)을 주입함으로써, 60 내지 110℃의 온도로 상기 수착제 물질의 온도 증가를 유도하여, CO_2의 탈착을 시작하는 단계:

(d) 상기 유닛(8)으로부터 적어도 상기 탈착된 이산화탄소를 추출하고 상기 유닛(8)의 다운스트림에서 응축에 의하여 증기로부터 기상 이산화탄소를 분리하는 단계;

(e) 상기 수착제 물질(3)을, 기체 혼합물로서 주위 대기 공기의 경우에, 주위 대기 온도 조건으로, 및 다른 경우에, 상기 공급된 기체 혼합물의 온도 및 압력 조건으로 하는 단계;

를 포함하고,

상기 수착제 물질(3)은, 10 내지 25 m^2/g 범위의 BET 비표면적을 갖고, 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.28 내지 1.5 cm^3/g 범위가 되도록 하는 기공 부피 분포를 갖는, 이산화탄소에 가역적으로 결합할 수 있는 아미노 관능기로 표면 상에서 관능화된, 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질인,

방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수착제 물질(3)은, 바람직하게는 질소 흡착에 의하여 측정되는, 10 내지 20 m^2/g, 바람직하게는 12 내지 20 m^2/g 범위의 BET 비표면적을 갖는, 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수착제 물질(3)은, 기공 부피의 90%, 바람직하게는 95%가 50 내지 400 nm, 바람직하게는 80 내지 350 nm 범위가 되도록 하는, 수은 압입법(Mercury intrusion)에 의하여 측정되는, 기공 직경 분포를 갖고/갖거나,

상기 수착제 물질(3)은, 최대 기공 부피가 80 내지 150 nm, 바람직하게는 100 내지 150 nm 범위의 기공 직경이 되도록 하는, 수은 압입법에 의하여 측정되는, 기공 부피 분포를 갖고, 여기서 상기 분포의 총 기공 부피의 바람직하게는 90%, 더 바람직하게는 95%가 상기 기공 부피 분포의 최대의 직경 주위로 -50 nm 내지 +150 nm, 바람

직하게는 -40 내지 +100 nm의 윈도우(window) 내에 있고/있거나,

상기 수착제 물질(3)은 0.3 내지 1 cm^3/g, 바람직하게는 0.35 내지 0.8 cm^3/g, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.7 cm^3/g 범위의, 수은 압입법에 의하여 측정되는 총 기공 부피를 갖는,

방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 수착제 물질(3)은, 각각의 경우 건조 수착제 물질에 대하여, 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 8 내지 15 중량% 또는 10 내지 12 중량% 범위의 질소 함량을 갖는, 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 기체 혼합물은 주위 대기 공기인, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질은,

바람직하게는, 1차 아민, 바람직하게는 메틸 아민, 가장 바람직하게는 벤질아민 모이어티로 관능화된 수착제 물질 표면을 형성하는, 유기 또는 무기 중합체 지지체, 바람직하게는 유기 중합체 지지체, 특히 폴리스티렌계 물질, 바람직하게는 스티렌 디비닐벤젠 공중합체이고, 상기 고체 중합체 지지체 물질은 바람직하게는 현탁/에멀젼 중합 공정으로부터 얻어지거나, 또는

실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 마그네시아(MgO), 점토(clays), 및 이들의 혼합 형태, 예를 들어 실리카-알루미나(SiO_2-Al_2O_3), 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 바람직하게는 선택되는, 비-중합체 무기 지지체인,

방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 있어서,

아미노 관능기로 표면 상에 관능화된 상기 수착제 물질의 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질은, 모놀리스(monolith), 층 또는 시트, 바람직하게는 직물 또는 부직물 구조의, 중공(hollow) 또는 고체 섬유, 중공 또는 고체 입자, 또는 압출물 (extrudates) 중의 적어도 하나의 형태이고, 바람직하게는 이는 0.002 내지 4 mm 또는 0.01 내지 1.5 mm, 바람직하게는 0.30 내지 1.25 mm 범위의 입자 크기(D50)를 갖는 바람직하게는 본질적으로 구형인 비드 형태를 취하거나, 또는

아미노 관능기로 표면 상에 관능화된 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질의 상기 수착제 물질(3)은, 바람직하게는 다공성/공기-투과성 또는 비-다공성 매트릭스 또는 담체 구조에 매립되거나 또는 그에 부착된, 고체 입자 및/또는 섬유의 형태이되, 바람직하게는 상기 수착제 물질(3)은, 다공성/공기-투과성 담체 물질, 다공성/공기-투과성 중합체 담체 물질 중의 적어도 하나의 추가 층에 부착되고, 바람직하게는 다공성/공기-투과성 담체 물질 층들 중의 2개의 층들 사이에 매립되어 라미네이트(laminate)를 형성하고, 그들 자체는 바람직하게는 패널(panels) 또는 모듈(modules)을 형성하도록 구성될 수 있는, 수착제 물질의 층의 형태, 바람직하게는 미립자(particulate)의 형태 및/또는 섬유 형태(fibre form)를 취하는,

방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 수착제 물질(3)은, 상기 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.3 내지 1.2 cm^3/g, 바람직하게는 0.35 내지 0.7 cm^3/g 범위가 되도록 하는 기공 부피 분포를 갖는, 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 흡착제 물질(3)은 3 내지 60 중량%, 바람직하게는 3 내지 30 중량% 또는 5 내지 30 중량% 범위의 수분 보유율 및/또는 750 내지 400 kg/m^3, 바람직하게는 450 내지 650 kg/m^3 범위의 벌크 밀도(bulk density)(EN ISO 60 (DIN 53468))를 갖고/갖거나,

상기 방법은, 1일, 1개월 및/또는 1년에 걸쳐 상기 사이클의 적어도 5% 또는 10% 또는 50% 동안, 단계 (a)에서 상기 수착제 물질을 통과하는 상기 기체 혼합물 또는 상기 주위 대기 공기는 20 내지 80 %RH 범위에서 변하는 상대 습도를 갖는 조건 하에 수행되는,

방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중의 어느 한 항에 있어서,

단계 (d)는, 추출 및/또는 증기 공급을 조절하여 이전 단계 (c) 후반에 흡착제 내 온도를 실질적으로 유지하고/하거나 이전 단계 (c) 후반에 흡착제 압력을 실질적으로 유지하면서, 상기 유닛 내로 포화 또는 과열된 증기를 주입 및/또는 순환시킴으로써, 상기 수착제 물질(3)을 증기와 여전히 접촉시켜, 증기 및 CO_2 모두 상기 유닛으로부터 플러싱 및 퍼징하여 수행되는, 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 수착제 물질(3)을 함유하는 유닛을 사용하고, 상기 유닛 및 수착제 물질은 적어도 상기 기상 이산화탄소의 탈착을 위하여 적어도 60℃의 온도를 지속할 수 있고, 상기 유닛은 상기 기체 혼합물, 바람직하게는 주위 대기 공기의 플로우-쓰루에 대하여 개방되고, 이를 흡착 단계를 위하여 수착제 물질과 접촉시키고,

바람직하게는, 상기 유닛은 각각의 흡착제 요소들의 어레이를 포함하고, 각각의 흡착제 요소는 적어도 하나의 지지체 층, 및 적어도 하나의 수착제 물질로 구성되거나 이를 포함하는 적어도 하나의 수착제 층(sorbent layer)을 포함하고,

상기 수착제 물질은 수분 또는 수증기의 존재 하에 CO_2의 선택적 흡착을 제공하고, 상기 어레이 내 흡착제 요소들은 서로에 대하여 실질적으로 평행하게 배열되고 서로로부터 이격되어 기체 혼합물, 바람직하게는 주위 대기 공기, 및/또는 증기의 플로우-쓰루를 위한 평행 유체 통로를 형성하는,

방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 유닛은 400 mbar(abs) 이하의 진공 압력으로 진공화될 수 있고,

단계 (b)는 상기 흡착제의 온도를 유지하면서 상기 플로우-쓰루로부터 상기 유닛 내 이산화탄소가 흡착된 흡착제를 분리한 다음, 상기 유닛을 20 내지 400 mbar(abs) 범위 압력의 진공화하는 단계를 포함하고,

단계 (c)에서 포화 또는 과열된 증기의 스트림의 주입은 반응기 유닛의 내부 압력 증가를 또한 유도하고,

단계 (e)는 수착제 물질을 주위 대기압 조건 및 주위 대기 온도 조건으로 하는 단계를 포함하고,

바람직하게는 단계 (d) 후 단계 (e) 전에,

(d1) 증기의 주입 및, 사용된다면, 순환을 중단하고, 및 상기 유닛 내 20 내지 500 mbar(abs), 바람직하게는 50 내지 250 mbar(abs) 범위의 압력 값으로 상기 유닛을 진공화함으로써, 상기 흡착제로부터 물의 증발을 야기하고

상기 흡착제를 건조 및 냉각하는 단계

가 수행되는, 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중의 어느 한 항에 있어서,

단계 (e)는, 주위 대기압 조건 및 주위 대기 온도 조건 하에 상기 주위 대기 공기를 상기 수착제 물질과 접촉시킴에 의해서만, 상기 유닛 내 수분을 증발시키고, 상기 수착제 물질을 주위 대기 온도 조건으로 되도록 수행되는, 방법.

청구항 14

특히 온도, 진공 또는 온도/진공 스윙 공정을 사용하여, 플로우-쓰루에 의한 포화 또는 과열된 증기(4)의 스트림 주입을 사용하여 60 내지 110℃의 온도로 수착제 물질(3)의 온도 증가를 유도하여, CO_2의 탈착을 개시하는 공정을 사용하여, 기체 혼합물로부터, 바람직하게는 주위 대기 공기(1), 연도 가스 및 바이오가스 중의 적어도 하나로부터 기상 이산화탄소를 분리하기 위한, 바람직하게는 직접 공기 포집을 위한, 수착제 물질(3)의 용도로서,

상기 수착제 물질(3)은 그대로 사용되거나 또는 바람직하게는 다공성 및/또는 비-다공성 매트릭스 및/또는 담체 구조에 매립되거나 부착되어 사용되고,

상기 수착제 물질(3)은, 10 내지 25 m^2/g 범위의 바람직하게는 질소 흡착에 의하여 측정되는 BET 비표면적, 및 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.28 내지 1.5 cm^3/g 또는 0.3 내지 1.5 cm^3/g 범위가 되도록 하는, 기공 부피 분포를 갖는, 이산화탄소와 가역적으로 결합할 수 있는 아미노 관능기로 표면 상에서 관능화된 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질을 가지는,

수착제 물질(3)의 용도.

청구항 15

기체 혼합물(1)의 플로우-쓰루에 적합하고 이를 위하여 조정되는 수착제 물질(8)을 함유하는 적어도 하나의 반응기 유닛(8)을 포함하는, 기체 혼합물로부터, 바람직하게는 주위 대기 공기(1), 연도 가스 및 바이오가스 중의 적어도 하나로부터 기상 이산화탄소를 분리하기 위한 유닛, 바람직하게는 직접 공기 포집 유닛으로서,

상기 반응기 유닛은, 흡착 중 상기 기체 혼합물, 바람직하게는 주위 공기에 대한 유출구(2) 및 상기 기체 혼합물, 바람직하게는 주위 공기에 대한 유입구(1) 를 포함하고,

상기 반응기 유닛은 적어도 상기 기상 이산화탄소의 탈착을 위하여 적어도 60℃의 온도로 가열 가능하고, 상기 반응기 유닛은 기체 혼합물, 바람직하게는 주위 대기 공기의 플로우-쓰루에 대하여 개방되고, 흡착 단계를 위하여 이를 수착제 물질과 접촉시키고, 바람직하게는 상기 반응기 유닛은 400 mbar(abs) 이하의 진공 압력으로 더 진공화될 수 있고,

상기 수착제 물질(3)은 바람직하게는 각각의 흡착제 요소들의 어레이를 포함하는 흡착제 구조 형태를 취하고, 각각의 흡착제 요소는 바람직하게는 적어도 하나의 모놀리스(monolithic) 또는 지지체 층 또는 시트, 및 적어도 하나의 수착제 물질(3)로 구성되거나 이를 포함하는 적어도 하나의 수착제 물질층 또는 수착제 물질 모놀리스을 포함하고, 상기 수착제 물질은 10 내지 25 m^2/g 범위의 바람직하게는 질소 흡착법에 의하여 측정되는 BET 비표면적 및 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.28 내지 1.5 cm^3/g 또는 0.3 내지 1.5 cm^3/g 범위가 되도록 하는, 기공 부피 분포를 갖는, 이산화탄소와 가역적으로 결합할 수 있는 아미노 관능기로 표면 상에서 관능화된 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질을 포함하고, 바람직하게는 상기 어레이 내 흡착제 요소들은 서로에 대하여 실질적으로 평행하게 배열되고 서로로부터 이격되어 상기 기체 혼합물, 바람직하게는 주위 대기 공기 및/또는 증기의 플로우-쓰루를 위한 평행 유체 통로를 형성하고,

이산화탄소를 물로부터 분리하기 위한 적어도 하나의 유닛, 바람직하게는, 응축기를 포함하고,

바람직하게는, 이산화탄소를 물로부터 분리하기 위한 유닛, 바람직하게는 응축기의 기체 유출구 측에, 이산화탄

소 응축 센서 및 탈착 공정 조절을 위한 기체 흐름 센서 중의 적어도 하나, 바람직하게는 이들 모두가 구비되는,

유닛.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기체 혼합물로부터 기상 이산화탄소(gaseous carbon dioxide)를 분리하기 위한, 특히 직접 공기 포집(direct air capture; DAC))을 위한 수착제 물질(sorbent materials)의 용도, 및 특히 대기로부터 이산화탄소의 직접 포집을 위한, 상응하는 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 파리 협약은 기후 변화의 위협 및 지구 온도 상승을 산업화 이전 수준보다 섭씨 2도 높은 온도의 훨씬 아래로 유지하기 위한 세계적인 대응의 필요성에 대해 합의를 이끌어 냈다. 이러한 목표를 달성하기 위하여, 새로운 삼림 계획으로부터 기술적 수단에 이르는, 다수의 가능성이 제안되어 왔다. 식림은 여론과 넓은 공감을 가지나 그러한 프로젝트의 범위 및 실행 가능성이 논의되고 믿는 것만큼 단순한 접근이 아닐 것이다.

[0003] 기술적 접근 중, 최신 기술은 연도 가스(flue gas) 포집(capture)과 같은 점원으로부터 CO_2의 격리, 및 직접 공기 포집(DAC)으로 언급되는 공기로부터 COS의 직접 포집을 포함한다. 두 기술적 전략 모두 기후 변화를 완화시킬 잠재성을 갖는다.

[0004] 연도 가스 포집에 비하여 대기로부터 CO_2 포집의 구체적인 이점은 다음을 포함한다: DAC는 (i) 광범위한 근원(예를 들어 자동차, 비행기)의 방출에 접근할 수 있고; (ii) 방출원에 부착될 필요가 없이 그와 독립적인 위치에 있을 수 있고; (iii) 과거의 방출에 접근하여, CO_2를 저장하는 안전하고 영구적인 방법(예를 들어 지하 광물화(underground mineralization)를 통하여)와 조합된다면 네거티브 방출(negative emissions)을 가능하게 할 수 있다. DAC는 또한, WO-A-2016/161998에 기재된 바와 같이, 재생 가능한 물질 또는 연료의 합성을 위한 주요 반응물을 제공하는 몇 가지 수단 중 하나로서 사용된다.

[0005] 적절한 포집 물질에 대하여, 예를 들어 US-A-2010034724에 기재된 바와 같이 물 내 알칼리 토 산화물을 이용하여 탄산칼슘을 형성과 같은, 몇 가지 DAC 기술이 문헌에 기재되어 왔다. 다른 접근은, 충전된 베드(packed bed)의 이용을 특징으로 하고 CO_2가 기체-고체 계면에서 포집되는, 이하 수착제(sorbents)로 명명되는, 고체 CO_2 흡착제(adsorbents)의 사용을 포함한다. 이러한 수착제는, US-B-8,834,822에 보고되는 바와 같은 고정화 아미노실란계 수착제, 및 WO-A2012/168346에 개시되는 바와 같은 아민-관능화 셀룰로오스와 같은, 상이한 유형의 아미노 관능성 및 중합체를 함유할 수 있다.

[0006] WO-A-2011/049759는 산업적 적용으로부터 이산화탄소의 제거를 위하여 아미노알킬화 비드 중합체를 포함하는 이온 교환 물질의 사용을 기재한다.

[0007] WO-A-2016/037668은 1차 아미노 관능성을 갖고 25-75 m^2/g의 높은 비표면적(Brunauer-Emmet-Teller 법으로 계산하여) 및 비 평균 기공 직경을 갖는 중합체 흡착제로 구성되는, 기체 혼합물로부터 CO_2를 가역적으로 흡착하기 위한 수착제를 기재한다. 상기 물질은 압력 또는 습도 스윙 적용에 의한 포집 후 재생된다.

[0008] WO-A-2016/038339는 고체 지지체 상에 고정된 1차 아민 단위를 갖는 중합체 흡착제를 사용하여 이산화탄소를 제거하는 방법을 기재한다. 그 후, 공기를 상기 흡착제를 통하여 흘려보내면서 상기 흡착제를 55 내지 75℃의 온도 범위로 가열함으로써 수착제의 재생이 이루어진다.

[0009] US-B-6716888 및 US-B-6503957은 분쇄된 이온 교환 수지를 125-130℃의 온도에서 용융하는 중합체 바인더 내로 도입하고 상기 불균일한 혼합물을 정수(water purification)에 사용하기 위하여 0.125 mm 최대 두께의 시트로 형성하는 방법을 기재한다.

[0010] US-A-2012076711은 기체 혼합물로부터 CO_2를 포집하기 위한 가역적 흡착 및 탈착 사이클이 가능한 아민기를 갖는 수착제를 함유하는 구조를 개시하며, 상기 구조는 섬유 필라멘트로 구성되고, 상기 섬유 물질은 탄소 및/또는 폴리아크릴로니트릴이다.

[0011] US-A-2018043303은 기체 혼합물로부터 CO_2를 포집하기 위한 가역적 흡착 및 탈착 사이클이 가능하고, 표면 개질 셀룰로오스 나노섬유의 웹으로 형성된 지지체 매트릭스를 포함하는 다공성 흡착제 구조를 개시한다. 상기 지지체 매트릭스는 적어도 20%의 다공성을 갖는다. 상기 표면 개질 셀룰로오스 나노섬유는 그 표면에 공유 결합되는 커플링제로 덮인, 약 4 nm 내지 약 1000 nm의 직경 및 100 nm 내지 1mm의 길이를 갖는 셀룰로오스 나노섬유로 구성된다. 상기 커플링제는 적어도 하나의 모노알킬디알콕시아미노실란을 포함한다.

[0012] US-A-2019224647은 폴리아민과 폴리알데하이드 인 덴드리머(P-덴드리머) 화합물의 반응에 의하여 합성되는 신규한 고체 수착제를 제공한다. 상기 수착제는 안정하고 이산화탄소와 신속한 반응 속도를 나타내어, 상기 수착제를 탄소 포집에 적용 가능하게 하고, 추후 사용을 위하여 용이하게 재생될 수 있다. 상기 물질은 수성 및 유기 매질, 및 강산 및 염기에 안정하다. 상기 수착제는 연장된 사용에 걸쳐 완전한 성능을 유지한다. 상기 물질은 순수한 CO_2 스트림, 혼합 기체 스트림, 모의 연도 가스, 및 주위 공기로부터 CO_2 포집을 위하여 사용될 수 있다. 또한, 상기 물질은 벌크 입자-기반 공정 밖에서 가역적 CO_2 포집을 위하여 표면에 부착될 수 있다.

[0013] US-A-2017203249는 수착제 물질을 갖는 흡착제 구조를 함유하는 유닛을 사용하는 사이클릭 흡착/탈착(cyclic adsorption/desorption)에 의하여 혼합물로부터 기상 이산화탄소를 분리하는 방법을 개시하며, 상기 방법은: (a) 상기 혼합물을 수착제 물질과 접촉시켜 상기 기상 이산화탄소가 주위 조건 하에 흡착되도록 하는 단계; (b) 상기 유닛을 20 내지 400 mbar abs 범위의 압력으로 진공화하고 상기 수착제 물질을 내부 열 교환기로 80 내지 130℃ 범위의 온도로 가열하는 단계; 및 (c) 상기 유닛을 주위 대기압 조건으로 재-가압하고, 상기 수착제 물질을 주위 온도 이상의 온도로 능동적으로 냉각하는 단계를 포함하고, 단계 (b)에서 증기가 상기 유닛 내로 주입되어 플로우-쓰루하고 포화 증기 조건 하에 수착제 물질과 접촉되고, 주입되는 증기 대 방출되는 기상 이산화탄소의 몰비는 20:1 미만이다.

[0014] Irani 등의 문헌 ["Facilely synthesized porous polymer as support of poly (ethyleneimine) for effective CO_2 capture", Energy (157), p. 1-9 (2018)]은 CO_2 포집 기술에 사용하기 위한 효과적인 흡착제(polyHIPE/PEI)를 제안한다. 이를 위하여, 2-에틸헥실 메타크릴레이트(EHMA) 및 디비닐벤젠(DVB)을 사용하여 고 분산상 에멀젼(HIPE)에 의하여 다공성 중합체를 제조하였다. 그 다음, 이와 같이 제조된 다공성 중합체(polyHIPE)를 폴리에틸렌이민(PEI)의 습식 함침을 위한 새로운 지지체로서 사용하여, polyHIPE/PEI 흡착제를 형성한다. 제조된 흡착제를 특성화하였다. polyHIPE 상에 60 wt%의 최적의 PEI 로딩에서, 70℃에서 N_2 내 10 vol% CO_2 및 3 vol% H_2O를 사용하여 CO_2 흡착 용량(adsorption capacity)은 4 mmol CO_2/g-수착제에 도달하였다. 운동 역학 및 열역학적 흡착 연구는 polyHIPE/PEI의 CO_2 흡착 및 탈착을 위한 활성화 에너지는 각각 13.74 kJ/mol 및 36.12 kJ/mol임을 보였다.

[0015] Jung 등의 문헌 [Energy Fuels 2014, 28, 3994-4001]에서는 아민으로서 폴리(에틸렌이민)(PEI) 및 지지체로서 메소다공성(mesoporous) 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 비드를 사용하여 고 CO_2 흡착 용량을 구비한 적절한 입자 크기를 갖는 고체 아민 수착제를 제조하였음을 보고한다. PEI-함침된 PMMA-지지된 수착제는 순수 CO, 기체 흐름에서 75℃의 PMMA-55으로 4.26 mmol/g 이하의 CO 흡착 용량을 나타내었다. PMMA-55의 흡착 용량에 관한 온도의 효과를 조사하였으며, 최대 흡착 용량은 대부분의 실리카 지지된 수착제의 경향성과 다르게 180분의 CO_2 노출 시간으로 50℃에서 얻었다. PMMA-지지된 수착제의 흡착 성능에 관한 계면활성제의 효과는 PMMA와 실리카 사이의 상이한 표면 특성 때문에 실리카-지지된 수착제의 그것과는 상이하였다. 잠재적 적용을 위한 아민 수착제의 적합성을 조사하기 위해 흡착/탈착 사이클링도 수행하였다.

[0016] Hammache 등의 문헌 [Energy & fuels]은 실리카 상의 폴리에틸렌이민의 함침에 의해서 제조된 아민 수착제를 증기 안정성에 대해 시험하였음을 보고한다. 상기 수착제의 안정성은 105℃에서 90 부피% H_2O/He의 다중 증기 사이클을 이용하여 고정된 베드 반응기에서 조사하였고, 기체 유출량은 질량 분석기로 모니터링하였다. 수착제의 CO_2 흡수는 증기에 대한 반복된 노출로 감소하는 것으로 나타났다. N_2 물리적 흡착(physisorption), SEM 및 열중량 분석(TGA)을 이용한 소비된 수착제의 특성화는 CO_2 탑재량의 감소가 실리카의 기공에서 아민의 재응집에 기인할 수 있음을 보여주었다. 본 연구에서는 지지체 효과(support effect)가 발견되지 않았다. 사용된 상업용 SiO_2, 카리악(Cariact) G10은 사용된 조건 하에서 안정한 것으로 나타났다. 상기 수착제를 몇몇 증기 사이클에 적용시켜서 그의 CO_2 흡수를 감소시켰고, 증기에 대한 수착제의 연속 노출은 성능에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 밝혀졌다. SiO_2 지지체 상의 PEI와 아미노프로필-트리에톡시실란의 혼합물로 구성된 실란화된 수착제도 증

기 안정성(steam stability)에 대해 조사했다. 비-실란화된 수착제와 유사하게, 이러한 수착제의 CO_2 탑재는 증기 노출에 따라 감소하였지만, 이러한 변화에 대한 메커니즘은 상정되지 않았다.

[0017] US 6,279,576 B1은 마취(anesthesia) 동안 호기 가스(expiration gases)로부터 CO_2를 제거하기 위한 재생 흡수체 장치(regenerative absorber device)에 관한 것이다. 상기 장치는 상기 호기 가스를 위한 유입구, 및 배출 가스를 위한 배출구를 갖는 용기를 포함하며, 그의 CO 함량은 실질적으로 제거되었다. 상기 장치는 상기 용기에 배치된 CO_2를 흡수하는 용량을 갖는 이온 교환기를 구비하여 상기 가스가 상기 이온 교환기를 통해 상기 유입구에서 상기 배출구로 흐르게 한다. 새로운 마취 방법은 CO_2 흡수체 장치의 사용을 포함한다.

[0018] Liu et 등의 문헌 [J. APPL. POLYM. SCI. 2017, 134, 45046]은 다공성 폴리스티렌 수지(XAD-4)를 클로로아세틸 클로라이드로 개질시키고, 프리델-크래프트 어블레이션 반응(Friedel-Crafts acvlation reaction)을 통해 테트라에틸렌펜타민(TEPA)으로 아미민화시킴으로써 고체 아민 흡착제를 제조하는 방법을 보고한다. 고체 아민 흡착제에 대한 시뮬레이션된 연도 가스로부터의 CO_2의 흡착 거동을 평가하였다. CO를 결정할 수 있는 인자, 아민종과 같은 흡착제의 흡착 성능, 흡착 온도, 및 수분을 조사하였다. 실험 결과, 보다 긴 사슬을 갖는 TEPA(XAD-4-TEPA)로 개질된 고체 아민 흡착제는 보다 짧은 사슬을 갖는 다른 두 아민종보다 우수한 아민 효율을 나타냄을 알 수 있었다. CO_2와 아민기의 반응은 발열 반응이므로 온도가 증가함에 따라 CO_2 흡착 용량이 명백히 감소하였고, 건조 조건에서 10℃에서 그의 흡착량이 1.7 mmol/g에 도달하였다. 물의 존재는 CO_2를 현저히 증가시킬 수 있었고, 상기 흡착제의 흡착량은 XAD-4-TEPA에 대한 CO_2의 화학적 흡착을 촉진하였다. 상기 흡착제는 흡착-탈착 10회 사이클 후에 거의 동일한 흡착량으로 유지되었다. 이러한 모든 결과는 아민 관능화된 XAP-4 수지가 유망한 CO_2 흡착제임을 나타내었다.

[0019] US-A-2017203249는 수착제 물질(sorbent material)은 가지는 흡착제 구조를 함유하는 유닛을 사용하여 주기적 흡착/탈착에 의하여 혼합물로부터 기상 이산화탄소를 분리하는 방법을 개시하며, 상기 방법은 하기 (a) 내지 (c) 단계: (a) 상기 혼합물을 수착제 물질과 접촉시켜 상기 기상 이산화탄소가 주위 조건 하에 흡착되도록 하는 단계; (b) 상기 유닛을 20 내지 400 mbar 범위의 압력으로 진공화하고 상기 수착제 물질을 80℃ 내지 130℃ 범위의 온도로 가열하는 단계; 및 (c) 상기 유닛을 주위 대기압 조건으로 재-가압하고, 상기 수착제 물질을 주위 온도 이상의 온도로 능동적으로 냉각하는 단계;를 포함하고, 단계 (b)에서 증기가 상기 유닛 내로 주입되어 플로우-쓰루하고 포화 증기 조건 하에 수착제 물질과 접촉되고, 주입되는 증기 대 방출되는 기상 이산화탄소의 몰비는 20:1 미만이다.

발명의 내용

[0020] 본 발명은 특정 수착제 물질(sorbent material)을 사용하여, 기체 혼합물로부터, 바람직하게는 주위 대기 공기(ambient atmospheric air), 연도 가스 및 바이오가스 중의 적어도 하나로부터 기상 이산화탄소를 분리하는 방법, 특히 DAC 방법, 및 기체 분리 목적, 특히 DAC를 위한 그러한 특정 수착제 물질의 용도에 관한 것이다.

[0021] 본원에서는 다음과 같은 것들이 나타나 있다: 종래 기술은 특히 1차 아미노알킬 관능기로 치환되고 고 비표면적을 특징으로 하는 가교 폴리스티렌 수착제뿐만 아니라, 고 비표면적을 갖는 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 물질을 기반으로 하는 다른 수착제도 DAC 적용에 특히 유용하다고 주장한다. 놀랍게도, 그런 인식과는 다르게, 아미노기로 관능화된, 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 물질, 특히 (배타적이지는 않지만) 가교 폴리스티렌 수착제, 예를 들어 디비닐벤젠(DVB)을 기반으로 한 가교 폴리스티렌 수착제, 따라서 예를 들어 (폴리(스티렌-코-디비닐벤젠)), 특정 범위 - 즉, 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.28 내지 1.5 cm^3/g 범위임 - 인 기공 부피 분포와 결합된 매우 특정한 중간 범위의 비표면적을 갖는 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 물질은 증기 탈착 공정에서 본질적으로 습도 조건과 무관하게 예상치 못하게 안정한 이산화탄소 흡착 거동을 보인다는 것을 발견하였다. 이는 상이한 날씨 및 투입 가스 조성 조건, 즉 가변적인 상대 습도(RH)를 갖는 조건 하에서의 공정의 안정성이 원칙적으로 중요한데, 예를 들어 동일한 온도에서 포화에 필요한 양의 백분율로 표현되는 공기 중에 존재하는 수증기의 양으로 정의되며, 이는 전형적으로 상응하는 수착제와 함께 DAC 장치의 유입 스트림에서 증기 탈착을 이용한 실험에 대해 15℃로 주어지며; 여기서 주어진 상대 습도는 포화 스트림을 갖는 건조 스트림(RH 0%)이 목표로 하는 RH에 따라 상이한 비율로 혼합된 가습기 시스템을 사용하여 생성되었다. 포화된 스트림은 물기둥을 통해 건조 가스를 버블링하여 생성되었다. 상대 습도는 바이살라 습도(Vaisala Humidity) 및 온도 프로브(Temperature Probe) HMP110 유형의 장치를 사용하여 결정되었다. 공기 퍼

지 열 스윙 탈착(air purge thermal swing desorption) 후에 행해진 예시적 흡착 시험에서는 반응기의 온도를 30℃로 유지하였고, 유입 가스가 30℃에서 목표 RH 값에 도달하도록 공급되는 버블러(bubbler)의 온도를 변화시켜 RH를 제어하였다.

[0022] 특히, 본 발명에 따르면, 상기 수착제 물질은, 10 내지 25 m^2/g 범위의 BET 비표면적을 갖고, 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.28 내지 1.5 cm^3/g 또는 0.3 내지 1.5 cm^3/g 범위가 되도록 하는 기공 부피 분포를 갖는, 이산화탄소에 가역적으로 결합할 수 있는 아미노 관능기로 표면 상에서 관능화된, 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질이다.

[0023] 실제로, 예상치 못한 연구 결과 중 하나는 증기 탈착의 경우 상대 습도가 높을 가능성이 있는 수착제 물질(60% 초과의 RH%)이 있으며 상대 습도가 낮을 가능성이 있는 수착제 물질(0 내지 60% 범위의 RH%)이 있다는 것이었다. 전자는 10 m^2/g 이하의 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하고, 후자는 25 m^2/g 이상의 비표면적을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0024] 놀랍게도, 그러한 수착제 물질, 즉 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 물질을 기반으로 하는 수착제 물질의 BET 비표면적이 한편으로는 10 내지 25 m^2/g의 청구된 윈도우(window)에 있고, 그러한 수착제 물질이 하기에 상세히 설명되는 바와 같이 50 내지 350 nm의 윈도우에서 누적 기공률을 갖는 경우, 상응하는 수착제 물질은 전체 용량 감소를 손상시키지 않으면서 0 내지 100%의 전체 상대 습도 범위에 걸쳐 이산화탄소 흡착 거동에서 본질적으로 안정한 것으로 밝혀졌다.

[0025] 이러한 거동은 증기 탈착의 상황에 특이적이다. 실제로, 증기 부재의 탈착, 특히 열 탈착 공정이 사용되는 경우, 이러한 유형의 다공성에 대해 선택적으로 상대 습도 독립 포집능의 이러한 놀라운 안정한 거동은 이하에서 더욱 상세히 입증되는 바와 같이 밝혀지지 않았다.

[0026] 가변 상대 습도에 대한 안정한 이산화탄소 포집능은 상대 습도 조건과 무관하게 높은 효율의 상응하게 안정하고 제어 가능한 공정 및 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 물질을 기반으로 하는 수착제 물질에 대한 상응하게 최적화된 공정 제어를 가능하게 한다.

[0027] 흥미롭게도, 비표면적 값과 무관하게, 증기 탈착 공정에서 상이하게 거동하는 이러한 모든 수착제 물질은 공기 퍼지 열 스윙에 사용될 때, 즉 탈착이 증기의 도입에 의한 것이 아니라 가열에 의해서만 일어날 때 본질적으로 동일한 이산화탄소 포집 거동을 갖는다. 이러한 수착제 물질에 대한 이러한 조건 하에서의 이산화탄소 흡착은 전체 범위에 걸쳐 상대 습도가 증가함에 따라 약간 증가한다. 이러한 거동은 문헌에서도 잘 설명된 바와 같이 더 높은 RH에서 아민 효율의 증가로 인한 것일 가능성이 있다. 그러한 공정에서 각 사이클에서 수착제 물질은 수착제 물질 베드(저항열)를 가열하고 상기 베드를 통해 공기 및/또는 N_2를 통과시킴으로써 탈착된다.

[0028] 반대로, 수착제 물질 베드가 유도에 의해 상기 베드를 가열하는 대신 증기를 응축시킴으로써 재생될 때, 예기치 않게 상이한 거동을 얻는다. 구체적으로 RH%에 대해 완전히 상이한 의존성을 관찰한다. 낮은 표면적을 갖는 수착제 물질은 높은 RH%에서 최상으로 거동하는 반면, 낮은 RH%에서는 잘 거동하지 않는다. 다른 한편으로 높은 표면적을 갖는 수착제 물질은 더 낮은 RH%에서 잘 거동하는 반면, 더 높은 RH%에서는 용량을 상실한다.

[0029] 다른 한편으로 청구된 특성을 갖는 수착제 물질은 관련 RH% 스펙트럼에 걸쳐 상당히 더 지속적으로 거동한다.

[0030] 이는 청구된 수착제 물질의 특별한 표면 및 다공성 특성, 특히 더 큰 기공 범위에서 더 큰 누적 기공 부피의 존재에 기인한다.

[0031] 따라서, 본 발명은 적절한 형태(표면적, 바람직하게는 또한 총 기공 부피, 및 기공 크기 분포)를 갖는 수착제 물질에 비해 사이클 CO_2 포집능의 너무 많은 변화 없이 RH%의 스펙트럼에 걸쳐 작동하므로, 하루의 상이한 시간(예를 들어 습한 밤 대 건조한 낮) 및 계절 변화(고온 다습한 여름 및 건조한 겨울)에 걸쳐 연속적이고 상대적으로 일정한 플랜트 작동을 가능하게 한다.

[0032] 이와 같은 수착제 물질의 구체적인 특성은 10 내지 25 m^2/g 또는 10 내지 20 m^2/g의 표면적이고, 큰 기공의 높은 기공 부피(특히 기공 직경 > 100 nm, 50 내지 350 nm 범위의 기공 부피, 0.28 내지 1.5 cm^3/g 또는 0.3 내지 1.5 cm^3/g)이다.

[0033] 이러한 수착제 물질은 중합체 또는 비-중합체이다. 상기 수착제 물질은 또한 유기 또는 무기일 수 있으나, 하이

브리드 형태 또한 가능하다. 이러한 수착제 물질의 주된 특징적인 특성은 그 화학이라기보다는 다공성 구조의 물리적 특성이다.

[0034] 특히, 상기 수착제 물질의 관능화된 고체 지지체가 청구되는 범위의 기공률(porosity)을 갖고 매크로기공(50 nm 초과의 직경을 갖는 기공)의 높은 비율 및 부피를 갖고, 또한 바람직하게는 메소기공(mesopores), 즉 2 내지 50 nm 직경을 갖는 기공의 비율이 낮거나 메소기공이 실질적으로 없고, 및/또는 바람직하게는 마이크로기공, 즉 2 nm 이하의 직경을 갖는 기공의 비율이 낮거나 마이크로기공이 실질적으로 없다면, 이는 기공 내 응축수의 축적 감소, 및 물 및/또는 증기의 존재 하에 이산화탄소 포집 공정에 대하여 훨씬 더 높은 사이클 작업 용량을 초래함을 보인다.

[0035] 본 개시의 문맥상, 표현 "주위 대기압(ambient atmospheric pressure)" 및 "주위 대기 온도(ambient atmospheric temperature)"는 야외에서 작업되는 플랜트가 노출되는 압력 및 온도 조건을 의미한다, 즉, 전형적인 주위 대기압은 0.8 내지 1.1 barabs 범위의 압력을 나타내고 전형적인 주위 대기 온도는 -40 내지 60℃, 더 전형적으로 -30 내지 45℃ 범위의 온도를 의미한다. 상기 공정을 위한 투입으로서 사용되는 기체 혼합물은 바람직하게는 주위 대기 공기, 즉 주위 대기압 및 주위 대기 온도에 있는 공기이고, 이는 정상적으로 0.03 내지 0.06 부피% 범위의 CO_2 농도를 나타낸다. 그러나, 더 낮거나 높은 CO_2 농도를 갖는 공기, 예를 들어 0.1 내지 0.5 부피%의 농도를 갖는 공기 또한 상기 공정을 위한 투입으로서 사용될 수 있어, 일반적으로 말하면, 바람직하게는, 투입 기체 혼합물의 투입 CO_2 농도는 0.01 내지 0.5 부피% 범위이다. 그러나 연도 가스가 공급원이 될 수도 있으며, 이 경우 투입 기체 혼합물의 투입 CO_2 농도는 일반적으로 최대 20% 또는 최대 12 부피% 범위, 바람직하게는 1 내지 20% 또는 1 내지 12 부피% 범위이다.

[0036] 상기 이산화탄소 포집 방법의 단계 순서 (a) 내지 (e)에서는, 단계 (a) 및 (e)에서 주위 대기압 조건 및 주위 대기 온도 조건을 참조한다. 이는 공급된 기체 혼합물이 이러한 조건 하에서 제공되는 경우에만, 예를 들어 기체 혼합물의 공급원이 대기 공기인 직접 공기 포집의 경우에만 적용된다. 그러나, 기체 혼합물의 공급원이 다른 공급원인 경우, 공급 조건이 주위 대기압이 아니고/아니거나 주위 대기압 조건이 아닌 것일 수도 있다. 특히, 연도 가스의 경우, 기체 혼합물은 종종 상승된 온도, 예를 들어 실온 이상의 온도일 수 있으며, 이는 50℃ 이상의 온도일 수도 있다. 온도는 70℃까지일 수도 있으며, 이 경우 단계 (c)에서 상기 수착제 물질로부터 이산화탄소를 탈착시키는 온도가 공급 가스의 온도보다 적어도 10℃, 바람직하게는 적어도 20℃ 더 높도록 설정하는 것이 적합하다. 따라서, 이러한 비-대기압 및 압력 조건 하에서, 단계 (a) 및 단계 (e)에서 압력 및 온도 조건은 일반적으로 상이하며, 구체적으로 단계 (a)에서 접촉시키는 것은 공급된 기체 혼합물의 온도 및 압력 조건 하에서 일어나고, 단계 (e)에서 수착제 물질은 공급된 기체 혼합물의 온도 및 압력 조건으로 된다.

[0037] 당업자에게, 수착제 물질이 노출되는 주위 대기 공기의 온도 및 습도 범위에 대한 특성은 아민계 수착제 물질의 성능에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 예를 들어 건조한 조건에서(즉, 상대 습도, RH = 0%), 아민은 2:1의 아미노기와 CO_2 간의 반응의 화학량론적 계수로 정의되는 효율을 나타내는 반면, 습한 조건에서, 그 효율은 1:1이다. 흡착 단계 동안, 이산화탄소 함유 기체 스트림의 높은 상대 습도의, 흡착제 킬로그램 당 포집된 CO_2의 몰로서 정의되는 그 흡착 용량에 대한 이점이 있다. 종래 기술은 상기 수착제 물질이 증기를 사용하여 탈착되는 경우 사이클릭 흡착/탈착 성능에 대한 CO_2를 함유하는 기체 스트림의 높은 상대 습도의 영향을 개시하지 않는다.

[0038] 보다 일반적으로 말해서, 본 발명은 유닛 내에서 기상 이산화탄소를 흡착하는 수착제 물질을 이용하는 사이클릭 흡착/탈착에 의하여, 기상 이산화탄소 및 기상 이산화탄소와 다른 추가의 기체를 함유하는, 기체 혼합물로부터, 바람직하게는 주위 대기로부터, 기상 이산화탄소를 분리하는 방법을 제안한다. 이하, 주위 대기 공기에 대하여 언급하는 경우, 이는 연도 가스 및 바이오가스와 같은 기타 기체 혼합물을 또한 포함한다.

[0039] 상기 방법은 적어도 하기 순차적 및 이러한 순서로 반복되는 단계 (a) 내지 (e)를 포함한다:

[0040] (a) 흡착 단계에서, 상기 기체 혼합물, 바람직하게는 주위 대기를 상기 수착제 물질과 접촉시켜, 바람직하게는 주위 대기압 조건(주위 대기 공기를 벤틸레이터 등을 사용하여 유닛을 통과시킨다면, 벤틸레이터에 의하여 반응기를 통과하는 공기가 주위 대기압보다 약간 높은 압력을 가지더라도, 이는 여전히 본원에서와 비슷한 주위 대기압 조건으로 간주되고, 그 압력은 앞서 상세히 설명한 "주위 대기압" 정의의 범위 내이다) 및 주위 대기 온도 조건 하에, 상기 유닛을 통한 플로우-쓰루(flow-though)에 의하여 적어도 상기 기상 이산화탄소가 상기 수착제 물질 상에 흡착되게 하는 단계;

[0041] (b) 바람직하게는 상기 수착제 물질에서 본질적으로 온도를 유지하면서 상기 플로우-쓰루으로부터 상기 유닛 내에 이산화탄소가 흡착된 상기 수착제 물질을 분리하는 단계;

[0042] (c) 상기 유닛을 통한 플로우-쓰루에 의하여 포화 또는 과열된 증기의 스트림을 주입함으로써, 60 내지 110℃의 온도로 상기 수착제 물질의 온도 증가를 유도하여, CO_2의 탈착을 시작하는 단계;

[0043] (d) 상기 유닛으로부터 적어도 탈착된 기상 이산화탄소를 추출하고 상기 유닛의 다운스트림에서 응축에 의하여 증기로부터 기상 이산화탄소를 분리하는 단계;

[0044] (e) 상기 수착제 물질을 주위 대기 온도 조건으로 하는 단계 (수착제 물질이 이 단계에서 정확히 주위 대기 온도 조건으로 냉각되지 않는 경우, 이는 여전히 이 단계에 따르는 것으로 간주되고, 바람직하게는 단계 (e)에서 설정된 주위 대기 온도는 주위 대기 온도 +25℃, 바람직하게는 +10℃ 또는 +5℃ 범위이다).

[0045] 앞서 지적한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 상기 수착제 물질은, ISO 9277에 기재된 BET 법을 적용하여, 바람직하게는 질소 흡착 측정법에 근거하여 결정시, 10 내지 25 m^2/g 범위의 BET 비표면적을 갖는, 이산화탄소에 가역적으로 결합할 수 있는 아미노 관능기로 표면 상에서 관능화된, 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질이다. 따라서 BET(Brunauer, Emmett und Teller) 표면적 분석은 ISO 9277에 기재된 방법을 적용하고 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.28 내지 1.5 cm^3/g 또는 0.3 내지 1.5 cm^3/g 범위가 되도록 하는 기공 부피 분포를 갖는 BET 비표면적 측정에 사용된다.

[0046] 제 1 바람직한 구현예에 따르면, 상기 수착제 물질은 10 내지 20 m^2/g, 바람직하게는 12 내지 20 m^2/g 범위의, 바람직하게는 질소 흡착에 의하여 측정되는, BET 비표면적을 갖는다.

[0047] 또한 바람직하게는, 상기 수착제 물질은, 기공 부피의 90%, 바람직하게는 95%가 50 내지 400 nm, 바람직하게는 80 내지 350 nm 범위에 있는, 수은 압입법(Mercury intrusion)에 의하여 측정되는 기공 직경 분포를 갖는다. 수은 압입법 측정을 위하여 사용되는 파라미터에 대해서는, 본원 명세서에서 후술하는 세부 사항을 참조한다.

[0048] 대안적으로 또는 부가적으로, 상기 수착제 물질은, 최대 기공 부피가 80 내지 150 nm, 바람직하게는 100 내지 150 nm 범위의 기공 직경에 있는, 수은 압입법에 의하여 측정되는 기공 부피 분포를 갖는다. 상기 분포는 바람직하게는, 상기 분포의 총 기공 부피의 바람직하게는 90%, 더 바람직하게는 95%가 상기 기공 부피 분포의 최대의 직경 주위로 -50 nm 내지 +150 nm, 바람직하게는 -40 내지 +100 nm의 윈도우 내에 있는 것이다.

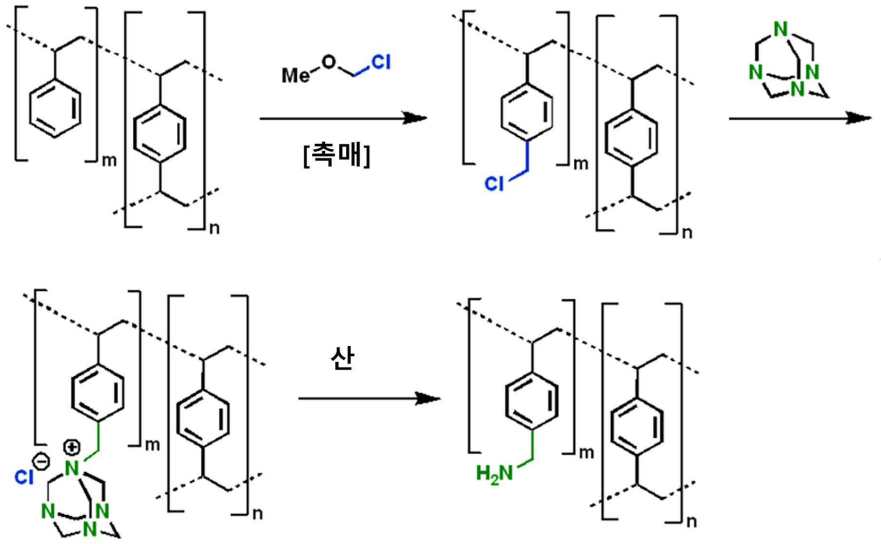
[0049] 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 수착제 물질은 0.3 내지 1 cm^3/g, 바람직하게는 0.35 내지 0.80 cm^3/g, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.7 cm^3/g 범위의, 수은 압입법에 의하여 측정되는 총 기공 부피를 갖는다.

[0050] 상기 수착제 물질은 그 질소 함량에 의하여 특성화될 수 있다. 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 수착제 물질은 따라서, 각각의 경우 건조 수착제 물질에 대하여, 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 8 내지 15 중량% 또는 10 내지 12 중량% 범위의 질소 함량을 갖는다. 이러한 결정을 위한 건조(dryness)는 2 L/min의 N_2 흐름 하에 90℃에서 90분 동안 수착제 물질 6 g 처리로 정의된다.

[0051] 앞서 지적한 바와 같이, 상기 특정한 수착제 물질을 사용한 방법은 기본적으로 임의의 실행 가능한 상대 습도(RH%)에서 수행될 수 있으나, 가변적인 상대 습도 조건, 즉 RH%의 범위가 20% 내지 80%인 조건에서 특히 적합하고 안정적인 장점이 있다.

[0052] 상기 수착제 물질의 상기 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질은 유기 또는 무기, 바람직하게는 유기 중합체 지지체, 예를 들어 열가소성 또는 열경화성 물질을 기반으로 할 수 있다. 이후의 단계에서 가교되어 합성되는 열가소성 물질 또한 가능하다. 상기 고체 중합체 지지체 물질은, 디비닐 방향족 화합물을 사용하여 가교될 수 있는, 폴리스티렌 또는 폴리비닐 물질, 바람직하게는 스티렌 디비닐벤젠 공중합체 (폴리(스티렌-코-디비닐벤젠))(PS-DVB)와 같은, 가교 중합체 물질일 수 있다. 상기 고체 지지체 물질은 단일분산 또는 불균일-분산일 수 있는 비드 형태일 수 있다.

[0053] PS-DVB 골격에 예를 들어 아미노메틸 관능기를 도입하기 위해서는 다음과 같은 반응 경로가 수행될 수 있다:



[0054]

[0055] 제 1 단계에서 PS-DVB는 클로로메틸메틸 에테르 및 $AlCl_3$(a)와 같은 촉매를 사용하여 클로로메틸화하여 PS-DVB 골격(skeleton)에 부착된 클로로메틸기를 형성할 수 있다. 이후 헥사메틸렌테트라민(b)과의 반응을 통해 아미노기를 도입할 수 있다. 단계 (c)의 구조에서 볼 수 있는 바와 같이, 이는 CO_2와 공유결합할 수 없는 4차 암모늄염을 형성한다. CO_2와 결합할 수 있는 1차 아민을 가지기 위해서는 단계 (c)의 중간체를 HCl로 가수분해할 수 있으며, 이는 1차 아민을 유도할 뿐만 아니라 산 염기 반응을 통해 아민의 반응을 유도하여 염화암모늄을 형성하게 된다. 포집을 위한 자유 염기로서 최종 상태의 아민을 얻기 위해서는 NaOH와의 최종 반응을 수행할 수 있다. 하기 실험적 증거에서 제시한 바와 같이 DAC 공정에서 사용한 아미노메틸 PS-DVB 수착제의 최종 구조는 단계 (d)에 나타나 있다.

[0056] 상기 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질은 또한, 바람직하게: 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 마그네시아(MgO), 점토(clays), 및 실리카-알루미나(SiO_2-Al_2O_3)와 같은, 이들의 혼합 형태, 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 무기 비-중합체 지지체일 수 있다.

[0057] 상기 수착제 물질의 고체 지지체 물질은 중공 또는 솔리드(solid) 입자, 비드, 마이크로스피어, 모놀리스(monolithic) 구조, 시트, 바람직하게는 직물 또는 부직물 구조의, 중공 또는 고체 섬유, 또는 압출물(extrudates) 형태일 수 있다.

[0058] 상기 수착제 물질의 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질은 또한, 복합체 형태로 고체 매트랙스 내에 매립(embedded)될 수 있는, 그러한 지지체 물질의 입자(예를 들어 0.002 내지 4.0 mm의 평균 크기(D50)를 갖는, 분말 또는 과립) 형태를 취할 수 있다.

[0059] 상기 수착제 물질은 표면 상에 아미노 관능기로 관능화된 지지체 물질로 주어지며, 상기 수착제 물질은 청구된 구체적인 표면적과 청구된 기공 부피 분포를 나타낸다. 이러한 수착제 물질은 전술한 바와 같이 다양한 3차원 형태를 취할 수 있으며, 모놀리스, 층, 시트, 중공 또는 고체 섬유의 형태 또는 입자의 형태를 취할 수 있다. 이들 구조는 또한 형성될 수 있고 바람직하게는 추가 요소 없이, 예를 들어 섬유가 직조 또는 부직포 구조의 형태를 취할 때 또는 입자가 수착제 물질 입자로 제조된 모놀리스 구조로 형성될 때 슈퍼구조(superstructures)로 형성되거나 매립될 수 있다. 그러나, 이와 같은 슈퍼구조는 추가 구조적 요소를 포함할 수도 있다. 예를 들어 수착제 물질이 아닌 다공성 재료의 층, 예를 들어 중합체 직조 또는 부직포 재료의 층을 포함하는 라미네이트 구조를 가질 수 있으며, 이러한 층의 일면 또는 양면에 분말 또는 미립자 구조 형태의 수착제 물질의 하나 이상의 층을 부착할 수 있다. 또는 수착제 물질의 층은 다공성 재료의 두 외층에 매립된다. 후자의 바람직한 경우, 수착제 물질이, 반투과성 멤브레인을 갖는 층의 형태를 취할 수도 있는 공기 투과성/다공성 재료, 바람직하게는 중합체 공기 투과성/다공성 재료의 2개 이상의 외층 사이에 개재되는 경우, 이들 라미네이트는 연성(soft) 또는 경질(stiff)일 수 있으며, 예를 들어 지그재그 또는 물결무늬로 배열된 수착제 물질을 갖는 이러한 적층체의 형태로 추가의 슈퍼구조를 형성하도록 구성될 수 있다. 그러면 이러한 패널은 쉽게 취급되고 교체될 수 있는 구조

를 제공하기 위해 경질 프레임 및 외면을 덮는 메시를 갖는 모듈과 같은 더 높은 수준의 슈퍼구조를 형성할 수 있다.

[0060] 기공률 특성, 따라서 비표면적 및 기공 부피 분포, 뿐만 아니라 수착제 물질과 관련하여 본원에서 상세히 기술된 총 기공 부피 및 기타 특성 파라미터는 그러한 전체적인 슈퍼구조에 대해 매우 종종 상이할 수 있다는 점에 유의해야 한다. 따라서, 특수한 수착제 물질을 전반적으로 포함하는 그러한 슈퍼구조는 추가적인 층 등으로 인해 청구된 범위와는 상이한 기공률 특성을 매우 종종 가질 수 있다. 그러나, 실제의 이산화탄소 포집 특성에 대해 무엇이 관련되는지는 매립된 수착제 물질의 비표면적 및 기공 부피 분포이며, 그러한 슈퍼구조에서는 위에서 언급한 비표면적 및 기공 부피 분포 특성(및 바람직하게는 본원에서 상세히 기술된 추가적인 특성)을 충족시켜야 한다. 구체적으로, 예를 들어 본 발명에 따른 수착제 물질의 외부 비-흡착 다공성 층 및 중심층을 갖는 적층체가 있는 경우, 전체 구조의 비-수착성 층의 기여로 인한 누적 기공 부피는 매립된 수착제 물질 단독보다 상당히 클 수 있다.

[0061] 본 발명의 이러한 측면에서 고체 매트릭스가 상기 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질을 복합체로서 형성하는 것에 대하여 언급할 때, 이는 고체 매트릭스가 상기 수착제 물질 자체의 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질을 형성하는 실제 3차원 구조를 결정적으로 제공한다는 것을 의미한다(단, 이산화탄소 포집에 기여하지 않는 추가 구조 요소에 매립되거나 부착되는 수착제 물질을 배제하지는 않음). 이러한 측면은 분리된 구조가 실제 캐리어를 제공한 다음, 바인더로 코팅, 함침 또는 침지하여 상기 수착제 물질 입자와 복합체 고체 매트릭스를 형성한 후, 다른 방식으로 건조, 가교 또는 고화하는 경우, 및 바인더가 상기 수착제 물질 입자의 실제 캐리어에 부착 및/또는 상기 수착제 물질 입자와 함께 그 캐리어 상에 코팅 형성을 제공하는 경우를 포함할 수 있다.

[0062] 바람직하게는, 상기 고체 매트릭스 및 수착제 물질 입자에 의해서만 형성되는 복합체는 시트 또는 호일 형태를 취할 수 있으나, 과립 또는 모놀리스 구조 또한 가능하다. 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 복합체를 제공하는 이들 요소들은 실제 이산화탄소 포집 공정을 위한 상응하는 캐리어 구조에 또는 그 위에, 예를 들어 일종의 프레임 등 내에, 탑재될 수 있다.

[0063] 상기 수착제 물질의 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질을 포함하는 그러한 복합체 물질의 특정 호일 또는 시트 내에, 예를 들어 표면 상에 관능화된 수착제 물질의 상기 입자가 그 용융 후 열성형 전에 예를 들어 열가소성 매트릭스 물질에 첨가된다. 이는 용융 혼합 또는 용액 캐스팅에 의하여 가능하나, 수착제 물질 입자를 고체 매트릭스의 열가소성 물질의 적어도 표면 연화층 또는 액체 상으로 스퍼터링 후, 필요하다면, 롤 사이에서 적층 공정에 의해서도, 가능하다.

[0064] 대안적으로, 고체 매트릭스의 전구체 물질을 사용하고, 수착제 물질 입자를 그 전구체 물질에 첨가하고, 이를 혼합한 다음, 상기 물질을 예를 들어 가교, 소결 또는 건조 공정으로 고화하여, 예를 들어 열경화 구조를 형성할 수 있다.

[0065] 바람직하게는, 그러한 가열을 수반하는 공정에서, 용융 또는 전구 물질 내 수착제 물질 입자의 체류 시간은 입자의 표면 및/또는 기공 특성 및/또는 관능성의 저하를 피하기에 충분히 짧을 것을 확실히 한다.

[0066] 나아가, 소결 공정으로, 예를 들어 수착제 물질 입자를 해당 원하는 2차원 형상으로 (예를 들어 결과 형성되는 호일에 대한 실질적으로 원하는 두께의 층 형태로) 만든 다음, 해당 구조를 소결 공정과 유사하게 가열 및/또는 조사 및/또는 화학 처리하여 응집(coherent) 거시적 흡착제 구조를 생성함으로써, 수착제 물질 입자로부터 시작하여 실제 흡착제 구조를 생성하는 것이 가능하다. 이는 유기 열가소성 중합체 물질 기반의 수착제 물질에 특히 적합하다. 그러나, 이는, 예를 들어 물질들에 표면 상에 상응하는 바인더를 제공하여 그러한 소결 공정을 허용한다면 다른 물질에 대해서도 가능하다. 그러한 소결은 예를 들어 적층(lamination) 공정에서 약간의 프레싱에 의하여 보조될 수 있다.

[0067] 상기 고체 매트릭스는 또한 다시, 심지어는 그 자체가 전술한 표면 및 기공률 특성을 갖는, 표면 상에 아미노 관능기로 관능화된 동일하거나 다른 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질일 수 있다. 그러나, 이는 상기 입자와 다르고 이산화탄소 포집 특성을 가지지 않고 및/또는 그 매트릭스가 전술한 표면적 및 기공률 특징을 가지지 않는 물질일 수도 있다. 바람직하게는, 이 경우 고체 매트릭스는 표면 관능기를 가지지 않으나, 바람직하게는 다공성이고, 관능화된 표면을 갖는 표면 상에 수착제 물질 입자가 노출되어 이산화탄소 포집 모이어티로서 작용할 수 있는, 상기 수착제 물질 입자와 다른 물질이다.

[0068] 또한, 고체 매트릭스 내에 수착제 물질 입자가 매립된 그러한 복합체 형태 물질은 중공 또는 고체 입자, 비드,

마이크로스피어, 모놀리스 구조, 시트, 바람직하게는 직물 또는 부직물 구조의 중공 또는 고체 섬유, 메쉬 또는 압출물 형태일 수 있다.

[0069] 매트릭스 내에 매립될 해당 분말은 이미 표면 관능화된 입상 수지 물질을 밀링 또는 분쇄함으로써 얻어질 수 있다.

[0070] 그러한 시트 또는 호일은, 요구되는 기계적 특성을 제공하기 위하여 예상되는 DAC 적용을 위하여, 바람직하게는 0.01 내지 5 mm 또는 0.05 내지 3 mm,, 바람직하게는 0.1 내지 1 mm 범위의 두께를 갖는다.

[0071] 전형적인 DAC 공정 조건을 견디기 위하여, 복합체 구조 및/또는 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질을 형성하는 수착제 물질 입자가 매립된 고체 매트릭스 물질은, 일반적으로, 전형적인 DAC 공정 조건에서, DAC 공정에서 성능을 손상하는 정도로 그 기계적 특성을 손실하지 않거나 적어도 상당히 손실하지 않는 것이 또한 바람직하다.

[0072] 따라서, 전형적으로, 고체 매트릭스 또는 지지체 물질을 위한 비정질 열가소성 중합체 물질의 경우, 일반적으로, 유리 전이 온도는 100℃보다 높아야 하고, 융점을 갖는 열가소성 시스템의 경우, 그 융점은 100℃보다 높아야 한다. 한편으로, 매트릭스와 조합될 때 이미 관능화된 특정 입자를 고려하고, 매우 특히, 그 표면 상에서 관능화되는, 예를 들어 폴리스티렌 기반의 그러한 중합체 입자를 고려하면, 상기 매트릭스 물질은 지나치게 높은 공정 온도를 가지지 않아야 하며, 이는 그렇지 않으면 용융 혼합 공정에서 상기 중합체 입자 또한 용융될 것이고 및/또는 상기 입자의 표면 관능성이 파괴될 것이기 때문이다. 이를 고려하면, 상기 수착제 물질의 매트릭스 물질 및/또는 지지체 물질은 일반적으로 바람직하게는, 비정질 열가소성 중합체 물질의 경우, 180℃보다 낮은 유리 전이 온도를 가져야 한다. 비정질 열가소성 중합체 물질의 경우, 바람직하게는 유리 전이 온도는 따라서 120 내지 160℃, 더 바람직하게는 130 내지 150℃ 범위이다. 일반적으로 융점을 갖는 매트릭스 시스템 및/또는 지지체 물질(예를 들어 미세결정성 또는 부분적 결정성 중합체 시스템)의 경우, 그 융점 또는 연화점은 동일한 온도 범위여야 하며, 따라서 100℃보다 높고, 및/또는 180℃보다 낮고, 바람직하게는 120 내지 160℃, 더 바람직하게는 130 내지 150℃ 범위여야 한다. 본 발명의 문맥상 유리 전이 온도 및 융점은 DIN EN ISO 11357(2012)에 따라 측정되는 것으로 간주될 것이다. 본 발명의 문맥상 비정질은 시스템이 3 J/g 이하의 ISO 11357(2012)에 따라 결정되는 용융 엔탈피(enthalpy of fusion)를 가짐을 의미한다.

[0073] 전술한 표면적 특성 및 기공률 특성은 그들이 이산화탄소 포집 공정에 적합하는 한에 있어서는 고려되어야 함을 주목하고 다시 강조되어야 한다. 따라서, 예를 들어 매트릭스 물질이 이산화탄소에 대하여 투과성인 경우, 복합체는 청구되는 및 앞서 주어진 범위 내가 아닌 기공률 및/또는 표면적 구조를 가질 수 있으며, 이는 그것이 주로 고체 매트릭스 물질에 의하여 결정되기 때문이다. 그러나, 그러한 물질 내 매립된 상기 수착제 물질 입자는 전술한 기공률 및/또는 표면적 구조를 가지며, 이러한 특성은 상기 매트릭스 물질이 이산화탄소에 대하여 투과성이고 확산에 의하여 포집 활성 입자에 접근을 허용하므로 이산화탄소 포집 공정에 유용하다.

[0074] 따라서, 그러한 복합체 구조는, 예를 들어 상기 수착제 물질 입자를 고체 매트릭스 물질 또는 그 전구체와 블렌딩한 후, 고화 및/또는 압출함에 의하여 생산될 수 있다. 따라서, 상기 고체 매트릭스 물질은, 예를 들어 열가소성 물질 또는 예를 들어 가교 또는 건조 또는 소결 공정에서 혼합 후 처리시에만 고화되는 물질일 수 있다.

[0075] 이 경우 이산화탄소 포집을 위한 표면 관능화는 해당 복합체 블렌딩 및 형성 전, 또는 후에 수행될 수 있다. 예를 들어 관능성 없는 입자 및 매트릭스 물질이 혼합되고, 원하는 다공성 특징을 갖는 다공성 복합체 구조가 생성된 후, 고체 복합체 구조 상에서 매립된 입자의 표면 상에서 아미노 관능기로 관능화가 수행되는 공정 또한 가능하다. 이는 비-관능화 가능한 매트릭스 물질이 관능화 가능한 입자와 복합체 내에서 조합될 수 있고, 복합체가 먼저 생성되고 복합체는 그 후에만 입자의 해당 이용 가능한 표면 상에서만 전술한 아미노 관능기로 관능화된다는 이점을 갖는다. 상기 복합체 내 매립된 입자는 전술한 의미의 수착제 물질로서 간주될 것이다.

[0076] 그러한 고체 지지체는 바람직하게는 표면 관능화되어 수착제 물질을 형성하고, 여기서 바람직하게는 표면 관능화는 가역적 이산화탄소 포집에 이용 가능한 아민기를 초래하고, 표면 관능화는 고체 지지체의 표면 종(surface species)으로 함침 또는 그라프팅, 또는 그의 조합에 의하여 달성될 수 있다. 상기 표면 관능화는 바람직하게는 벤질아민 모이어티와 같은 아미노메틸 모이어티로 제공되고, 여기서 고체 중합체 지지체 물질은 바람직하게는 에멀젼 중합 공정으로부터 얻어진다. 현탁 중합을 효율적으로 이용하여, 반응물 및 반응 조건을 조정함으로써 청구되는 범위의 다공성을 확립할 수 있고, 바람직하게는 현탁 중합은 디메틸디옥타데카일암모늄 클로라이드(dimethyldioctadecaylammonium chloride)와 같은 계면활성제를 이용하여 또는 이용하지 않고, 바람직하게는 이소옥탄, 톨루엔, 왁스 또는 이들의 혼합물일 수 있는 기공 형성제의 존재 하에, 물 내에서 수행된다. 그러나,

기타 방법 및 시약 또한 가능하다. 관능화는, 예를 들어 프탈이미드 첨가 또는 클로로메틸화에 의해서 달성될 수 있다. 바람직하게는, 1차 아민 모이어티는 말단 아미노 메틸 형태, 예를 들어 전술한 벤질아민 모이어티 형태를 취한다. 이산화탄소 포집을 위하여, 상기 1차 아민은, 현재 지식에 따라, 카르밤산(carbamic acid) 화합물로 전환되고, 이는 높은 온도 및/또는 습도에서 해리되어 이산화탄소를 방출한다.

[0077] 상기 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질은 모놀리스(전형적으로 기체 혼합물/주위 공기의 플로우-쓰루를 위한 스폰지와 같은 구조를 가지*), 층 또는 복수의 층들, 예를 들어 직물 또는 부직물(층) 구조의 중공 또는 고체 섬유 중의 적어도 하나의 형태의 중합체 지지체 물질일 수 있으나, 중공 또는 고체 입자(비드) 형태를 취할 수도 있다. 바람직하게는, 이는 0.002 내지 4 mm, 0.005 내지 2 mm or 0.01 내지 1.5 mm, 바람직하게는 0.30 내지 1.25 mm 범위의 입자 크기(D50를 갖는, 바람직게 실질적으로 구형 비드 형태를 취한다. 0.002 내지 1.5 mm, 0.005 내지 1.6 mm 범위의 입자 크기(D50)를 갖는 입자 또한 가능하다.

[0078] 상기 유닛 내에, 수착제 물질은, 0.002 내지 4 mm 범위의 비드 또는 분말의 형태를 취한다면, 멤브레인, 금속 그리드 등의 형태의 공기 투과성 측벽을 갖는 층상 구조/용기 내에 함유될 수 있으며, 후자는 정상적으로는, 해당 구조에 걸쳐 낮은 압력 저하를 제공하기에 충분히 크나, 수착제 물질 입자가 해당 용기 내에 보유됨을 확실히 하기에 충분히 작은 메쉬 폭을 갖는다.

[0079] 상기 수착제 물질은 3 내지 60 중량%, 바람직하게는 3 내지 30 중량% 또는 5 내지 30 중량% 범위의 수분 보유율을 가질 수 있다. 수분 보유율은 이 경우 수착제 물질을 검출되는 중량 변화가 0.002 g/15초 이하일 때까지 110 ℃로 가열시키는 수분 분석기를 이용하여 결정된다.

[0080] 나아가, 상기 수착제 물질은 750 내지 400 kg/m^3, 바람직하게는 450 내지 650 kg/m^3 범위의 벌크 밀도(EN ISO 60 (DIN 53468))를 가질 수 있다.

[0081] 단계 (d)의 추출은 바람직하게는, 포화 또는 과열된 증기를 상기 유닛 내로 주입 및/또는 순환시킴으로써, 증기 및 CO_2 모두를 상기 유닛으로부터 플러싱 및 퍼징함으로써, 수착제 물질을 증기와 여전히 접촉시키면서, 및 바람직하게는, 추출 및/또는 증기 공급을 흡착제 내 온도를 조절하여 이전 단계 (c) 후반의 흡착제 내 온도를 실질적으로 유지 및/또는 이전 단계 (c) 후반의 흡착제 내 압력을 실질적으로 유지하면서, 수행된다. "이전 단계 후반의 흡착제 내 압력을 실질적으로 유지"는 실제로 압력이 단계 (c) 후반의 압력으로부터 ±100 mbar보다 많이, 바람직하게는 ±50 mbar보다 많이, 더 바람직하게는 ±20 mbar보다 많이 벗어나는 것이 허용되지 않음을 의미한다. 실제로, 단계 c)에서 d)로 전이 후, 압력 평형화 과정으로 인하여, 심지어 이 범위를 넘는 특정의 매우 짧은 시간의 편차가 생산될 수 있으며, 이는 상기 공정을 수행하기 위한 유닛의 정확한 실현에 의존할 것이다. 그러나, 이는 단계 d)의 지속 기간의 대략 15% 미만의 짧은 지속 기간이다.

[0082] 상기 방법을 수행하기 위하여, 바람직하게는, 상기 수착제 물질을 함유하는 유닛을 사용하며, 상기 유닛 및 수착제 물질은 적어도 상기 기상 이산화탄소의 탈착을 위하여 적어도 60℃의 온도를 지속할 수 있고, 상기 유닛은 기체 혼합물/주위 대기 공기의 플로우-쓰루에 대하여 개방되고 흡착 단계를 위하여 기체 혼합물/주위 대기를 수착제 물질과 접촉시킨다.

[0083] 사용되는 유닛은 각각의 흡착제 요소들의 어레이를 포함할 수 있고, 각각의 흡착제 요소는 적어도 하나의 지지체 층, 및 적어도 하나의 수착제 물질로 구성되거나 이를 포함하는 적어도 하나의 수착제 층을 포함하고, 상기 수착제 물질은 수분 또는 수증기의 존재 하에 CO_2의 선택적 흡착을 제공하고, 상기 어레이 내 흡착제 요소들은 서로에 대하여 실질적으로 평행하게 배열되고 서로로부터 이격되어 기체 혼합물/주변 대기, 및/또는 증기의 플로우-쓰루를 위한 평행 유체 통로를 형성할 수 있다. 문맥상 실질적으로 평행함은 흡착제 요소들의 평면 간의 각도가, 흡착제 요소들의 전체 길이에 걸쳐 보여질 때, 10° 를 초과하지 않고, 바람직하게는 5° 를 초과하지 않고, 바람직하게는 2° 보다 작음을 의미한다. 문맥상 각각의 흡착제 요소는, 흡착제 요소가 모놀리스 구조가 아니라, 서로로부터 독립적으로 배열되어, 예를 들어 층들이 삽입되거나 층들이 고정되거나 지지체 층이 반복적으로 원하는 간격으로 플리티드(pleated)될 수 있는 랙(rack)에 의하여, 층들이 해당 연결 구조와 서로 연결되는, 실질적으로 평행한 채널들의 어레이를 형성할 수 있음을 의미한다.

[0084] 상기 유닛은 바람직하게는 400 mbar(abs) 이하의 진공 압력으로 진공화 가능하고, 단계 (b)는 흡착제 내 온도를 유지하면서 상기 플로우-쓰루로부터 상기 유닛 내 이산화탄소 흡착된 흡착제를 분리한 다음, 상기 유닛을 20 내지 400 mbar(abs) 범위의 압력으로 진공화하는 단계를 포함할 수 있고, 단계 (c)에서 포화 또는 과열된 증기의 스트림은 반응기 유닛의 내부 압력 증가를 또한 유도하고, 단계 (e)는 수착제 물질을 주위 대기압 조건 및 주위

대기 온도 조건으로 하는 단계를 포함한다.

[0085] 바람직하게는, 단계 (d) 후 및 단계 (e) 전에 다음 단계가 수행된다:

[0086] (d1) 증기의 주입 및, 사용된다면, 순환을 중단하고, 및 상기 유닛 내 20 내지 500 mbar(abs), 바람직하게는 50 내지 250 mbar(abs) 범위의 압력 값으로 상기 유닛을 진공화함으로써, 흡착제로부터 물의 증발을 야기하고 상기 흡착제를 건조 및 냉각하는 단계.

[0087] 단계 (e)는 바람직하게는 주위 대기압 조건 및 주위 대기 온도 조건 하에 상기 주위 대기 공기를 상기 수착제 물질과 접촉시켜, 상기 유닛 내 수분을 증발시켜 운반해 가고, 상기 수착제 물질을 주위 대기 온도 조건으로 되게 함에 의해서만 수행된다.

[0088] 단계 (b) 후 및 단계 (c) 전에 다음 단계가 수행될 수 있다:

[0089] (b1) 단계 (b)의 압력을 실질적으로 유지하면서, 바람직하게는 단계 (b)의 압력을 ±50 mbar의 윈도우, 바람직하게는 ±20 mbar의 윈도우 내로 유지 및/또는 그 온도를 75℃ 또는 70℃ 아래 또는 60℃ 아래, 바람직하게는 50℃ 아래로 유지하면서, 비-응축성 증기의 스트림에 의하여 비-응축성 기체를 상기 유닛에서 플러싱하는 단계.

[0090] 단계 (b1)의 추가적인 구현예에서, 상기 흡착제 구조의 온도는 단계 (a)의 조건으로부터 80 내지 110℃, 바람직하게는 95 내지 105℃ 범위로 상승한다.

[0091] 단계 (b1)에서, 상기 유닛은 바람직하게는 1 kg/h 내지 10 kg/h의 흡착제 구조 리터 부피 당 증기의 비로 최대 20℃만큼 포화 증기 또는 과열 증기로 플러싱되어, 단계 (b1)의 압력을 유지하면서, 나머지 기체 혼합물/주위 공기를 상기 반응기에서 퍼지할 수 있다. 이러한 주위 공기 부분의 제거 목적은 포집된 CO_2의 순도를 향상시키는 것이다.

[0092] 단계 (c)에서, 증기는 상기 유닛의 해당 유입구에 의하여 도입되는 증기 형태로 주입될 수 있고, 증기는 상기 유닛의 유출구로부터 상기 유입구로 (부분적으로 또는 전체적으로) 재순환될 수 있고, 바람직하게는 재순환된 증기의 재가열을 수반하거나, 다른 반응기로부터 증기의 재사용을 수반한다.

[0093] 단계 (c)에서 이러한 공정에 따른 탈착을 위한 가열은 증기 주입에 의해서만 실행되고, 예를 들어 열 유체를 갖는 배관(tubing)에 의한, 추가적인 외부 또는 내부 가열이 없음을 주목하여야 한다.

[0094] 단계 (c)에서, 또한 바람직하게는, 상기 수착제 물질은 80 내지 110℃, 또는 80 내지 100℃, 바람직하게는 85 내지 98℃ 범위의 온도로 가열될 수 있다.

[0095] 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, 단계 (c)에서 유닛 내 압력은 700 내지 950 mbar(abs), 바람직하게는 750 내지 900 mbar(abs) 범위 내이다.

[0096] 또한, 본 발명은, 특히 온도, 진공 또는 온도/진공 스윙 공정을 사용하여, 10 내지 25 m^2/g 범위의 바람직하게는 질소 흡착에 의하여 측정되는 BET 비표면적, 및 바람직하게는 Hg 침입(intrusion)에 의해 측정되는, 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 직접 공기 포집을 위해 0.28 내지 1.5 cm^3/g 범위가 되도록 하는, 기공 부피 분포를 갖는, 이산화탄소와 가역적으로 결합할 수 있는 아미노 관능기로 표면 상에서 관능화된 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질을 갖는 수착제 물질의 용도에 관한 것이다.

[0097] 이는 플로우-쓰루에 의한 포화 또는 과열된 증기의 스트림 주입을 이용하여 60 내지 110℃의 온도로 수착제 물질의 온도 증가를 유도하고, CO_2의 탈착을 개시하는 공정을 사용한다.

[0098] 바람직하게는, 이러한 용도를 위한 수착제 물질은 기공 직경, 기공 부피 및/또는 질소 함량 등에 대하여 전술한 바와 같은 특징을 갖는다.

[0099] 마지막으로 중요하게, 본 발명은 기체 혼합물, 바람직하게는 주위 공기의 플로우-쓰루에 적합하고 이를 위하여 조정되는 수착제 물질을 함유하는 적어도 하나의 반응기 유닛을 포함하는, 직접 공기 포집 장치에 관한 것으로,

[0100] 상기 반응기 유닛은 흡착 중 기체 혼합물/주위 공기에 대한 유입구, 상기 기체 혼합물/주위 공기에 대한 유출구를 포함하고,

[0101] 상기 반응기 유닛은 적어도 상기 기상 이산화탄소의 탈착을 위하여 적어도 60℃의 온도로 가열 가능하고, 상기 반응기 유닛은 기체 혼합물/주위 대기 공기의 플로우-쓰루에 대하여 개방되고, 흡착 단계를 위하여 이를 수착제

물질과 접촉시키고, 바람직하게는 상기 반응기 유닛은 400 mbar(abs) 이하의 진공 압력으로 더 진공화될 수 있고,

[0102] 상기 수착제 물질은 바람직하게는 각각의 흡착제 요소들의 어레이를 포함하는 흡착제 구조 형태를 취하고, 각각의 흡착제 요소는 바람직하게는 적어도 하나의 지지체 층, 및 적어도 하나의 수착제 물질로 구성되거나 이를 포함하는 적어도 하나의 수착제 물질층을 포함하고, 상기 수착제 물질은 수분 또는 수증기의 존재 하에 CO_2의 선택적인 흡착을 제공하는, 바람직하게는 질소 흡착에 의하여 측정되는, 10 내지 25 m^2/g 범위의 BET 비표면적, 및 바람직하게는 Hg 침입에 의해 측정되는, 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.28 내지 1.5 cm^3/g 범위가 되도록 하는, 기공 부피 분포를 갖는, 이산화탄소와 가역적으로 결합할 수 있는 아미노 관능기로 표면 상에서 관능화된 고체 무기 또는 유기, 비-중합체 또는 중합체 지지체 물질을 포함하고, 바람직하게는 상기 어레이 내 흡착제 요소들은 서로에 대하여 실질적으로 평행하게 배열되고 서로로부터 이격되어 상기 기체 혼합물/주위 대기 공기 및/또는 증기의 플로우-쓰루에 대한 평행한 유체 통로를 형성하고,

[0103] 이산화탄소를 물로부터 분리하기 위한 적어도 하나의 유닛, 바람직하게는, 응축기를 포함하고,

[0104] 바람직하게는 이산화탄소를 물로부터 분리하기 위한 유닛, 바람직하게는 응축기의 기체 유출구 측에, 이산화탄소 응축 센서 및 탈착 공정 조절을 위한 기체 흐름 센서 중의 적어도 하나, 바람직하게는 이들 모두가 구비된다.

[0105] 본 발명은 또한, 특히 표면 관능화를 위한 표면 함침 또는 그라프팅을 포함하는, 이들 공정에 적합하고 이를 위하여 조정되는 표면 관능화된 고체 지지체 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0106] 본 발명의 추가적인 구현예들을 종속 청구항들에 기재한다.

도면의 간단한 설명

[0107] 본 발명의 바람직한 구현예들을 도면을 참조로 하여 이하 기재하며, 도면은 본 발명의 바람직한 구현예를 예시할 목적이며 이를 제한할 목적이 아니다. 도면에서,

도 1은 직접 공기 포집 유닛(direct air capture unit)을 개략적으로 나타낸 것이고;

도 2는 Hg 기공률 측정(porosimetry)으로 측정한 기공 크기 분포를 나타낸 것이며;

도 3은 Hg 압입법(intrusion)으로 측정한 기공 크기의 함수로서 기공 부피를 나타낸 것이고;

도 4는 94℃에서의 공기 퍼지 열 스윙 탈착(air purge thermal swing desorption) 후 2 L/min의 공기 유속(airflowrate) 및 60% RH를 사용하여 30℃에서 수착제의 평형 흡착 용량을 나타낸 것이며;

도 5는 CO_2 450 ppm을 함유하는 11 L/min의 부피 유속으로 및 증기 탈착 후 15℃에서 수착제의 상이한 RH에서의 가스 스트림을 이용한 수착제의 사이클릭 흡착 용량을 나타낸 것이고;

도 6은 94℃에서의 공기 퍼지 열 스윙 탈착 후 상이한 RH에서 2 L/min의 공기 유속을 이용한 30℃에서의 수착제의 사이클릭 흡착 용량을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0108] 상기 제시된 수착제 물질은 하기 공정을 이용하여 제조될 수 있다: PS-DVB 골격에 아미노메틸 관능기를 도입하기 위한 일반적인 반응식은 본 개시에서 추가로 제시하는 반응식으로 제조된다.

[0109] PS-DVB 비드의 형태는 단량체 상(monomer phase)에서의 DVB의 양 및 포로겐(porogen)의 양 및 종류에 의해 조절될 수 있다. 일반적으로 말하면, 일정한 포로겐 종류 및 양에서 DVB의 양이 많을수록 더 큰 비표면적을 유도한다. 한편, 포로겐의 양이 많을수록 기공 직경이 커지고 비표면적이 작아진다. 특정한 모폴로지(morphology)(예를 들어 표면적, 기공 부피 및 기공 직경)를 얻기 위해서는 DVB의 양 및 포로겐의 양 및 종류를 최적의 DVB의 양으로 조정해야 한다.

[0110] 이러한 지침을 이용하여 하기 실시예 IER_A 내지 IER_D의 서로 다른 기공률을 확립하였다.

[0111] **IER_A의 합성 과정:**

[0112] 1 L 반응기에 젤라틴 1%(질량비) 및 염화나트륨 2%(질량비)를 45℃에서 1시간 동안 350 mL의 물에 용해시킨다.

또 다른 플라스크에 벤조일퍼옥사이드 1 g을 스티렌 55.4 g, 디비닐벤젠 68.2 g(함량 80%) 및 C_{11}-C_{13} 이소파라핀 52.6 g의 혼합물에 용해시킨다. 다음으로 생성된 혼합물을 반응기에 부가한다. 반응 혼합물을 교반하여 70℃까지 2시간 동안 가열한 후, 온도를 80℃까지 승온시켜서 3시간 동안 유지한 후, 90℃까지 6시간 동안 승온시킨다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 깔때기 유리 필터 및 진공 흡입기를 이용하여 비드를 여과시킨다. 비드를 톨루엔으로 세척하고 회전 증발기에서 건조시킨다.

[0113] 폴리스티렌-디비닐벤젠 비드는 클로로메틸화 반응을 이용하여 관능화시킨다. 이렇게 얻어진 비드 5 g을 클로로메틸메틸에테르 50 mL를 함유하는 3구 플라스크에 부가한다. 혼합물을 1시간 동안 교반한 후 염화아연 2 g을 부가하고 40℃까지 가열하여 24시간 동안 유지시킨다. 그 후, 비드를 여과하고 25% HCl과 물로 세척하여 클로로메틸화 비드를 얻는다. 벤질아민 유닛을 얻기 위해 클로로메틸화 비드는 하기 절차를 이용하여 아민화시킨다. 클로로메틸화된 비드는 메틸알(methylal) 27 g을 갖는 3구 플라스크에 넣고 1시간 동안 교반시킨다. 이 혼합물에 헥사메틸렌테트라민 16 g 및 물 13 g을 부가하고 24시간 동안 온화하게 환류시킨다. 비드를 여과하고 물로 세척한다. 1차 아민을 갖기 위해서는 가수분해 단계에 이어 염기로 처리하는 것이 필요하다. 비드는 염산(30%)-에탄올(95%)(부피비 1:3) 용액 140 mL을 함유하는 3구 플라스크에 부가하고 반응 혼합물을 80℃까지 가열하여 20시간 동안 유지시킨다. 그 후, 비드를 여과하고 물로 세척한다. 이 단계에서 아민을 양성자화하여 염기를 유리시키고, 2 M NaOH 용액 50 mL를 처리하고 80℃에서 1시간 동안 교반시킨다. 아민화된 비드를 여과하고 탈염수로 중성 pH까지 세척한다.

[0114] **IER_B의 합성 과정:**

[0115] 1 L 반응기에 젤라틴 1%(질량비) 및 염화나트륨 2%(질량비)를 45℃에서 1시간 동안 340 mL의 물에 용해시킨다. 또 다른 플라스크에 벤조일퍼옥사이드 1 g을 스티렌 59.7 g, 디비닐벤젠 3.9 g(함량 80%) 및 C_{11}-C_{13} 이소파라핀 65.3 g의 혼합물에 용해시킨다. 다음으로 생성된 혼합물을 반응기에 부가한다. 반응 혼합물을 교반하여 70℃까지 2시간 동안 가열한 후, 온도를 80℃까지 승온시켜서 3시간 동안 유지한 후, 90℃까지 6시간 동안 승온시킨다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 깔때기 유리 필터 및 진공 흡입기를 이용하여 비드를 여과시킨다. 비드를 톨루엔으로 세척하고 회전 증발기에서 건조시킨다.

[0116] 폴리스티렌-디비닐벤젠 비드는 클로로메틸화 반응을 이용하여 관능화시킨다. 이렇게 얻어진 비드 5 g을 클로로메틸메틸에테르 50 mL를 함유하는 3구 플라스크에 부가한다. 혼합물을 1시간 동안 교반한 후 염화아연 2 g을 부가하고 40℃까지 가열하여 24시간 동안 유지시킨다. 그 후, 비드를 여과하고 25% HCl과 물로 세척하여 클로로메틸화 비드를 얻는다. 벤질아민 유닛을 얻기 위해 클로로메틸화 비드는 하기 절차를 이용하여 아민화시킨다. 클로로메틸화된 비드는 메틸알(methylal) 27 g을 갖는 3구 플라스크에 넣고 1시간 동안 교반시킨다. 이 혼합물에 헥사메틸렌테트라민 16 g 및 물 13 g을 부가하고 24시간 동안 온화하게 환류시킨다. 비드를 여과하고 물로 세척한다. 1차 아민을 갖기 위해서는 가수분해 단계에 이어 염기로 처리하는 것이 필요하다. 비드는 염산(30%)-에탄올(95%)(부피비 1:3) 용액 140 mL을 함유하는 3구 플라스크에 부가하고 반응 혼합물을 80℃까지 가열하여 20시간 동안 유지시킨다. 그 후, 비드를 여과하고 물로 세척한다. 이 단계에서 아민을 양성자화하여 염기를 유리시키고, 2 M NaOH 용액 50 mL를 처리하고 80℃에서 1시간 동안 교반시킨다. 아민화된 비드를 여과하고 탈염수로 중성 pH까지 세척한다.

[0117] **IER_C의 합성 과정:**

[0118] 1 L 반응기에 젤라틴 1%(질량비) 및 염화나트륨 2%(질량비)를 45℃에서 1시간 동안 340 mL의 물에 용해시킨다. 또 다른 플라스크에 벤조일퍼옥사이드 1 g을 스티렌 58.8 g, 디비닐벤젠 4.9 g(함량 80%) 및 C_{11}-C_{13} 이소파라핀 63.2 g의 혼합물에 용해시킨다. 다음으로 생성된 혼합물을 반응기에 부가한다. 반응 혼합물을 교반하여 70℃까지 2시간 동안 가열한 후, 온도를 80℃까지 승온시켜서 3시간 동안 유지한 후, 90℃까지 6시간 동안 승온시킨다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 깔때기 유리 필터 및 진공 흡입기를 이용하여 비드를 여과시킨다. 비드를 톨루엔으로 세척하고 회전 증발기에서 건조시킨다.

[0119] 폴리스티렌-디비닐벤젠 비드는 클로로메틸화 반응을 이용하여 관능화시킨다. 이렇게 얻어진 비드 5 g을 클로로메틸메틸에테르 50 mL를 함유하는 3구 플라스크에 부가한다. 혼합물을 1시간 동안 교반한 후 염화아연 2 g을 부가하고 40℃까지 가열하여 24시간 동안 유지시킨다. 그 후, 비드를 여과하고 25% HCl과 물로 세척하여 클로로메틸화 비드를 얻는다. 벤질아민 유닛을 얻기 위해 클로로메틸화 비드는 하기 절차를 이용하여 아민화시킨다. 클로로메틸화된 비드는 메틸알(methylal) 27 g을 갖는 3구 플라스크에 넣고 1시간 동안 교반시킨다. 이 혼합물에 헥사메틸렌테트라민 16 g 및 물 13 g을 부가하고 24시간 동안 온화하게 환류시킨다. 비드를 여과하고 물로 세척

한다. 1차 아민을 갖기 위해서는 가수분해 단계에 이어 염기로 처리하는 것이 필요하다. 비드는 염산(30%)-에탄올(95%)(부피비 1:3) 용액 140 mL을 함유하는 3구 플라스크에 부가하고 반응 혼합물을 80℃까지 가열하여 20시간 동안 유지시킨다. 그 후, 비드를 여과하고 물로 세척한다. 이 단계에서 아민을 양성자화하여 염기를 유리시키고, 2 M NaOH 용액 50 mL를 처리하고 80℃에서 1시간 동안 교반시킨다. 아민화된 비드를 여과하고 탈염수로 중성 pH까지 세척한다.

[0120] **IER_D의 합성 과정:**

[0121] 1 L 반응기에 젤라틴 1%(질량비) 및 염화나트륨 2%(질량비)를 45℃에서 1시간 동안 340 mL의 물에 용해시킨다. 또 다른 플라스크에 벤조일퍼옥사이드 1 g을 스티렌 57.8 g, 디비닐벤젠 5.86 g(함량 80%) 및 C_{11}-C_{13} 이소파라핀 63.84 g의 혼합물에 용해시킨다. 다음으로 생성된 혼합물을 반응기에 부가한다. 반응 혼합물을 교반하여 70℃까지 2시간 동안 가열한 후, 온도를 80℃까지 승온시켜서 3시간 동안 유지한 후, 90℃까지 6시간 동안 승온시킨다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 깔때기 유리 필터 및 진공 흡입기를 이용하여 비드를 여과시킨다. 비드를 톨루엔으로 세척하고 회전 증발기에서 건조시킨다.

[0122] 폴리스티렌-디비닐벤젠 비드는 클로로메틸화 반응을 이용하여 관능화시킨다. 이렇게 얻어진 비드 5 g을 클로로메틸메틸에테르 50 mL를 함유하는 3구 플라스크에 부가한다. 혼합물을 1시간 동안 교반한 후 염화아연 2 g을 부가하고 40℃까지 가열하여 24시간 동안 유지시킨다. 그 후, 비드를 여과하고 25% HCl과 물로 세척하여 클로로메틸화 비드를 얻는다. 벤질아민 유닛을 얻기 위해 클로로메틸화 비드는 하기 절차를 이용하여 아민화시킨다. 클로로메틸화된 비드는 메틸알(methylal) 27 g을 갖는 3구 플라스크에 넣고 1시간 동안 교반시킨다. 이 혼합물에 헥사메틸렌테트라민 16 g 및 물 13 g을 부가하고 24시간 동안 온화하게 환류시킨다. 비드를 여과하고 물로 세척한다. 1차 아민을 갖기 위해서는 가수분해 단계에 이어 염기로 처리하는 것이 필요하다. 비드는 염산(30%)-에탄올(95%)(부피비 1:3) 용액 140 mL을 함유하는 3구 플라스크에 부가하고 반응 혼합물을 80℃까지 가열하여 20시간 동안 유지시킨다. 그 후, 비드를 여과하고 물로 세척한다. 이 단계에서 아민을 양성자화하여 염기를 유리시키고, 2 M NaOH 용액 50 mL를 처리하고 80℃에서 1시간 동안 교반시킨다. 아민화된 비드를 여과하고 탈염수로 중성 pH까지 세척한다.

[0123] 상기 실시예들에 따른 비드는 비드가 충전층 반응기 또는 공기 투과성 층에 포함된 실험 장비에서 테스트될 수 있다. 장치(rig)는 **도 1**에 개략적으로 도시되어 있다. 주위 대기 유입 구조(1)가 있고 실제 반응기 유닛(8)은 수착제 물질(3)의 층이 위치하는 컨테이너 또는 벽(7)을 포함한다. 예를 들어 탈착을 위해 증기가 사용되는 경우 탈착을 위한 유입 구조(4)가 있고 추출을 위한 반응기 출구(5)가 있다. 또한, 반응기를 배기하기 위한 진공 유닛(6)이 있다.

[0124] 상기 수착제를 탈착시키는 건조 가스를 사용하는 흡착 측정에 있어서, 건조 샘플 6 g을 내경 40 mm, 높이 40 mm의 실린더에 채우고 CO_2 흡착/탈착 장치에 넣었고, 여기에서 이를 600분 동안 20, 40, 60 및 80%의 상대 습도를 갖는 450 ppmv CO_2를 포함하는 30℃에서 2.0 NL/분의 공기 흐름에 노출시켰다. 흡착 전에 2.0 NL/분의 기류를 사용하여 수착제를 94℃로 가열함으로써 수착제 층(sorbent bed)을 탈착시켰다. 흡착제에 흡착된 CO_2의 양은 실린더를 떠나는 공기 흐름의 CO_2 함량을 측정하는 적외선 센서의 신호 통합에 의해 결정되었다.

[0125] 수착제를 탈착시키는 증기를 이용하는 흡착 측정을 위하여 60 mm의 내경 및 60 mm의 높이를 갖는 사각형 반응기(squared reactor)에 건조 샘플 15 g을 채우고 CO_2 흡착/탈착 장치에 위치시키고, 450 ppmv CO_2를 함유하고 20, 40, 60 및 80%의 상대 습도를 갖는 15℃에서의 11 NL/min의 흐름에 600분 동안 노출시켰다. 흡착 전에, 수착제 베드를 200 mbarabs로 만든 후 3 mL/min의 수증기를 반응기에 주입하여 약 95℃의 수착제 베드 온도에 도달시킨 후 이 온도에서 6분 동안 수착제를 유지하였다. 반응기를 닫고 압력을 200 mbarabs로 설정한 후 목표 압력에 도달하면 반응기를 대기압으로 재가압하였다. 수착제에 흡착된 CO_2의 양은 반응기를 떠나는 공기 스트림의 CO_2 함량을 측정하는 적외선 센서의 신호 통합에 의해 결정하였다.

[0126] **구체적인 실시예:**

[0127] 이 실시예에서, 4개의 샘플을 분석하고 비교하였다: 본원에서, 하나는 25 m^2/g 초과의 BET 표면적을 갖는, 고표면적을 갖는 것(IER_A)으로 언급되고; 두번째는, 25 m^2/g 미만의 낮은 표면적을 갖는 것(IER_B)으로 언급된다.

[0128] 추가 분석은 동일한 기본 구조이지만 최적의 표면적 및 기공률 분포를 갖는 2개의 샘플, 즉 IER_C와 IER_D이다.

[0129] **흡착제의 기공 크기, 기공 부피 및 비표면적:**

[0130] 비표면적 측정 방법:

[0131] 질소 흡착 측정을 Quantachrome ASiQ 상에서 77 K에서 수행하였다. 사용된 샘플의 질량은 0.2 내지 1.0 g였다. 상기 샘플은 상당량의 물을 함유하므로, 그의 고유 기공률 및 기공 구조를 변화시키지 않는 처리를 이용하는 것이 중요하다. 따라서, 탈기 전에, 물을 제거하고 이를 메탄올, 아세톤, 및 n-헵탄의 순서로 더 낮은 비점을 갖는 유기 용매로 대체하는 단계를 포함하는, elutropic row 방법을 이용하여 샘플을 처리하였다. 샘플 2 g을 프릿(frit)이 장착된 크로마토그래피 컬럼 내에 넣고, 감소하는 극성 순으로 각각의 용매 20 cm3으로 플러싱하였다. 그 다음, 상기 샘플을 페트리 디쉬 상에 펼치고 40℃에서 24시간 동안 진공 오븐 내에 놓았다. 그 후, 상기 샘플을 측정 전 12시간 동안 진공 하에 70℃에서 탈기하였다.

[0132] BET(Brunauer, Emmett und Teller) 표면적 분석을 ISO 9277 법을 적용하여 이용하였다.

[0133] 비표면적 측정 결과를 하기 표 1에 기재한다:

[0134] 표 1: BET법을 사용하여 N_2 흡착 측정에 의해 계산되고 결정된 비표면적

[0135]

샘플 ID	SBET / $m^2 g^{-1}$
IER_A	44.2
IER_B	8.8
IER_C	13
IER_D	19

[0136] 수은 기공률 측정:

[0137] 수은 기공률 측정을 수행하여 N_2 흡착 측정을 통하여 접근할 수 없는 기공 크기 및 기공 부피를 분석하였다. 수은 기공률 측정을 수행하기 위하여, 다음 파라미터를 이용하였다:

[0138] · 수은 표면 장력: 0.48 N/m

[0139] · 수은 접촉각: 150°

[0140] · 최대 압력: 400 MPa

[0141] · 속도 증가: 6 내지 19 MPa/min

[0142] Hg 압입 전, 샘플을 70℃에서 12시간 동안 진공 하에 탈기하였다.

[0143] Hg 기공률 분석 결과를 도 2 및 3에 제시하고 다음 표 2에 요약한다.

[0144] 표 2: Hg 기공률 측정에 의하여 얻어진 기공률 데이터

[0145]

샘플 ID	총 기공 부피/$cm^3 g^{-1}$	기공 직경/nm	50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피
IER_A	0.42	20-60	0.05
IER_B	0.30	50-300	0.25
IER_C	0.65	50-350	0.60
IER_D	0.41	20-110	0.36

[0146] 원소 분석:

[0147] 물질의 원소 분석을 LECO CHN-900 연소로를 사용하여 수행하였다. 측정 전에, 샘플을 막자사발(mortar)에서 연마(grinding)하고 90℃에서 2시간 동안 N_2 흐름(2L/min) 하에 처리하였다.

[0148] 물질 분석 결과는 표 3 내지 6에 요약된다.

[0149] 표 3: IER_A의 원소 분석 결과

원소	Nr. 1/중량%	Nr. 2/중량%	Nr. 3/중량%	평균/중량%
C	79.70	80.41	78.55	79.55
H	8.06	8.10	8.43	8.01
N	8.46	8.43	7.91	8.27

[0150]

[0151] 표 4: IER_B의 원소 분석 결과

원소	Nr. 1/중량%	Nr. 2/중량%	평균/중량%
C	78.59	78.56	78.58
H	8.26	8.25	8.26
N	10.88	10.99	10.94

[0152]

[0153] 표 5: IER_C의 원소 분석 결과

원소	Nr. 1/중량%	Nr. 2/중량%	평균/중량%
C	81.05	81.08	81.07
H	8.16	8.17	8.17
N	9.37	9.12	9.25

[0154]

[0155] 표 6: IER_D의 원소 분석 결과

원소	Nr. 1/중량%	Nr. 2/중량%	평균/중량%
C	77.90	77.85	77.88
H	8.04	8.16	8.10
N	8.70	8.69	8.70

[0156]

[0157] **흡착 측정:**

[0158] 건조 샘플 6 g을 40 mm 내경 및 40 mm의 높이를 갖는 원통형 용기 내로 충전하고 CO_2 흡착/탈착 장치 내에 넣었으며, 여기에서, 600 min 동안 30℃의 온도에 상응하는 60% 상대 습도를 갖는, 450 ppm CO_2를 함유하는 30℃의 2.0 NL/min의 공기 흐름에 노출되었다. 흡착 전에, 흡착제를 2.0 NL/min의 공기 흐름 하에 94℃로 가열함으로써 수착제 베드를 탈착시켰다. 상기 반응기를 떠나는 공기 스트림의 CO_2 함량을 측정하는 적외선 센서의 신호의 통합(integration)에 의하여 흡착제 상에 흡착된 CO_2의 양을 결정하였다. 30℃ 및 60% RH에서의 CO_2 평형 용량은 도 4에 도시된다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이, LSA-CPFA 수착제는 1.1 내지 1.3 mmol/g의 평형 용량을 나타내는 다른 수착제에 비해 가장 큰 CO_2 누적 용량(1.7 mmol/g)을 나타낸다. 평형 용량의 차이는 수착제의 상이한 질소 함량에 의해 입증된 바와 같이 샘플 내 상이한 아민 탑재에 기인한다(표 3 내지 6 참조). 유입 가스의 RH를 20 내지 80% 사이로 변화시키면 도 6과 같이 모든 수착제가 사이클 CO_2 용량의 선형 증가를 나타낸다. 이러한 거동은 아민계 수착제에 대한 RH 의존성에 대해 알려진 것과 일치한다.

[0159] CO_2 흡착의 측정 결과는 표 7에 요약된다.

[0160] 표 7: 수착제에 대한 CO_2 누적 흡착 용량

샘플 ID	누적 CO_2 용량/CO_2(mmol)/건조 수착제(g)
IER_A	1.1
IER_B	1.7
IER_C	1.2
IER_D	1.3

[0161]

[0162] **사이클릭 흡착/탈착 측정:**

[0163] 사이클릭 흡착/탈착 용량을 20 내지 80% 범위의 주위 공기의 상대 습도에서 연속 실험으로 측정하였다. 탈착 공정을 가온 유체를 사용하여 수행하여 흡착제의 온도를 증가시켰다. 이러한 구체적인 실시예에서, 포화 증기를 사용하였다. 수착제 베드를 주위 공기를 사용하여 200분 동안 먼저 흡착시켰다. 흡착이 완료되면, 시스템의 압력을 200 mbarabs로 내렸다. 상기 압력에 도달되자마자, 포화 증기를 수착제 베드에 공급하여 ca 95℃의 온도에 도달하였다. 그 후, 60℃의 온도에 도달할 때까지 수착제를 200 mbarabs으로 가져갔다. 이러한 사이클을 여러번 반복하고 그 결과를 **도 5**에 도시한다.

[0164] **도 6**은 유사한 실험 결과를 나타내지만, 이 경우 2.0 NL/min의 공기 흐름을 사용하여 흡착제를 94℃로 가열하여 탈착 과정을 수행하였다. 이 사이클을 여러 번 반복하였다.

[0165] 수착제를 탈착하기 위해 증기를 적용하고 20 내지 80% 범위의 RH를 갖는 공기를 사용함으로써, IER_A의 탈착 용량은 사이클릭 흡착/탈착 용량의 일정한 감소(constant decay)를 나타내는 반면, IER_B는 대략 80%의 RH에서 일정해질 때까지 사이클릭 흡착/탈착 용량의 일정한 증가를 나타낸다. IER_C 및 IER_D만이 측정된 RH 범위에서 본질적으로 일정한 거동을 나타낸다.

[0166] 상기 수착제 물질은 또한 일반적으로 10 내지 25 m^2/g 범위의 BET 비표면적을 가지며, 50 내지 350 nm 범위의 누적 기공 부피가 0.3 내지 1.5 cm^3/g 범위가 되도록 하는 기공 부피 분포를 갖는, 이산화탄소를 가역적으로 결합시킬 수 있는 아미노 관능기를 갖는 고체 무기 비-중합체 지지체 물질일 수 있다.

[0167] 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 실리카-알루미나(SiO_2-Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 마그네시아(MgO), 점토, 및 이들의 혼합물이 가능하다.

[0168] 유기 중합체 물질에 대하여, 바람직하게는 유기 또는 유기, 비-중합체 지지체 물질에 대하여, 수은 압입법에 의하여 측정된 총 기공 부피는 0.3 내지 0 내지 7 cm^3/g이고, 및/또는 수은 압입법에 의하여 측정된 기공 직경 분포는 기공 부피의 90%, 바람직하게는 95%가 50 내지 300 nm 범위에 있는 것이다.

[0169] 이러한 기공률 특징을 갖는 실리카 마이크로스피어는 다음 절차를 사용하여 제조될 수 있다:

[0170] 단분산 콜로이드성 SiO_2를 시드 성장법(seeded growth method)에 의하여 제조하였다. 상업적으로 이용가능한 Ludox AS-40 실리카 졸 입자인 시드를 암모니아(2 mol/L), 탈이온수(6 mol/L) 및 에탄올의 혼합물에 첨가하여 현탁액을 형성하였다. 반응 혼합물을 25℃로 유지하면서 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS, 2.2 mol/L)를 조절된 속도에서 교반 하에 상기 혼합물에 첨가하였다. 시드 성장에 의하여 단분산 SiO_2 입자가 얻어졌다. 500 nm 직경을 갖는 단분산 SiO_2 마이크로스피어를 얻은 다음, 700℃에서 2시간 동안 하소한 후, 220℃에서 5시간 동안 수열 처리하여, 하소 중 손실된 표면 실라놀기를 회수하였다.

[0171] 결과의 실리카 물질은 10 m^2/g의 비표면적, 95 nm의 중간 기공 직경, 0.3 cm^3/g의 Hg 압입 기공률측정에 의하여 결정된 총 기공 부피, 및 500 ㎛의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0172] 이러한 기공률 특징을 갖는 알루미나 마이크로스피어는, 예를 들어 Saint Gobain Nor Pro- 촉매 담체로부터 상업적으로 이용 가능하다. 표면 히드록실기를 가지지 않은 알파-알루미나를 함침에 의한 개질을 위하여 사용할 수 있다.

[0173] 이러한 기공률 특징을 갖는 티타니아 마이크로스피어는, Saint Gobain Nor Pro - 촉매 담체로부터 상업적으로 이용 가능하다. 표면 히드록실기를 가지지 않은 루틸 티타니아를 함침에 의한 개질을 위하여 사용할 수 있다.

부호의 설명

[0174] 1 주위 공기, 주위 공기 유입 구조

2 흡착 관류 모드에서 흡착 유닛 뒤의 주위 공기의 유출

3 수착제 물질

4 증기, 탈착을 위한 증기 유입 구조

5 추출을 위한 반응기 유입

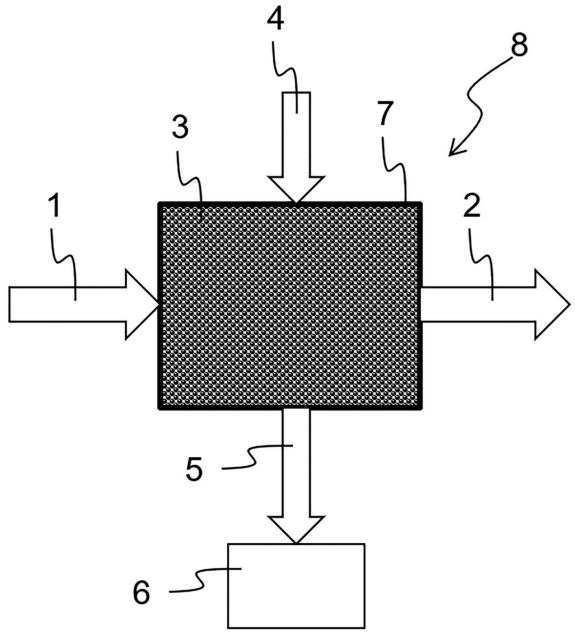
6 진공 유닛/분리기

7 벽

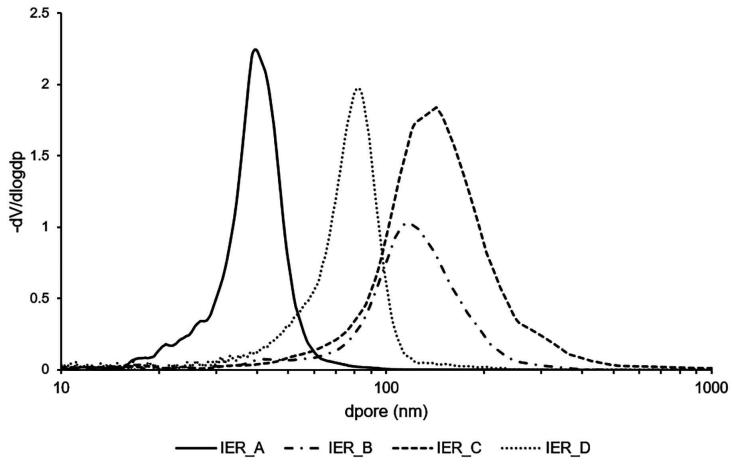
8 반응기 유닛

도면

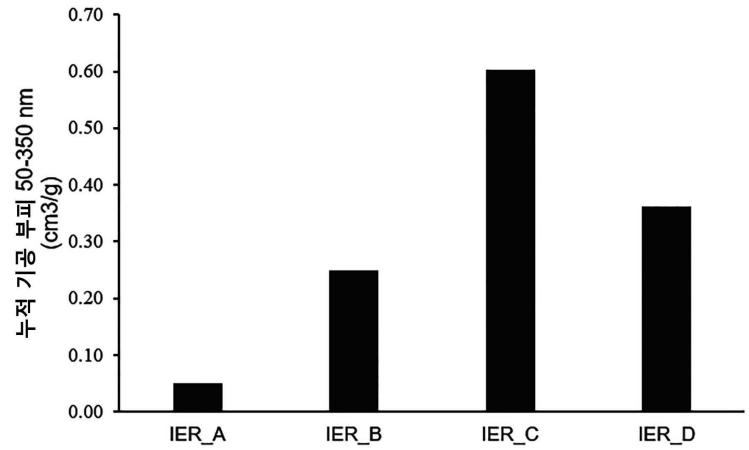
도면1



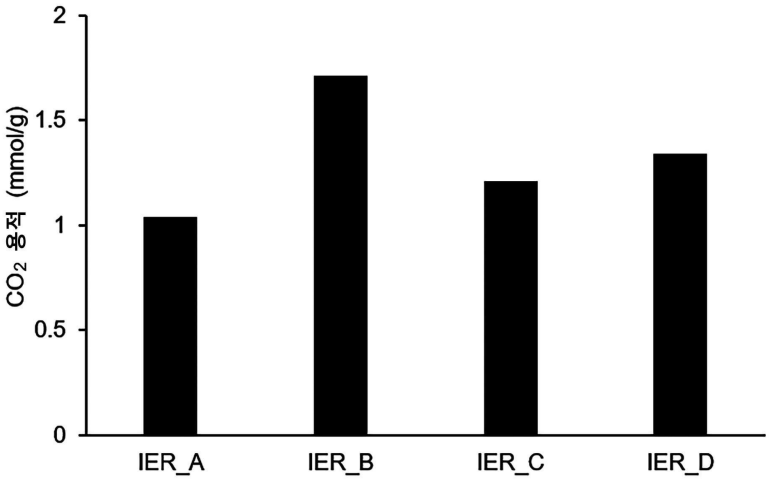
도면2



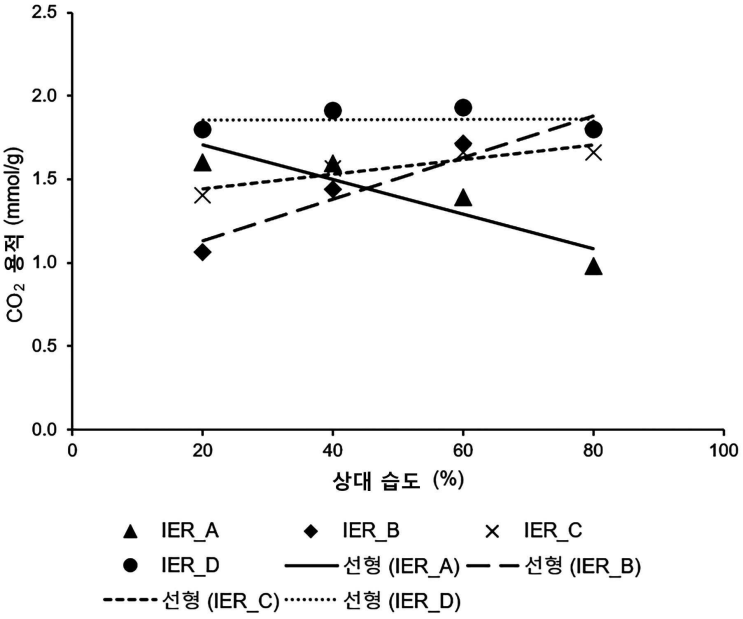
도면3


0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
누적 기공 부피 50-350 nm (cm3/g)
IER_A
IER_B
IER_C
IER_D

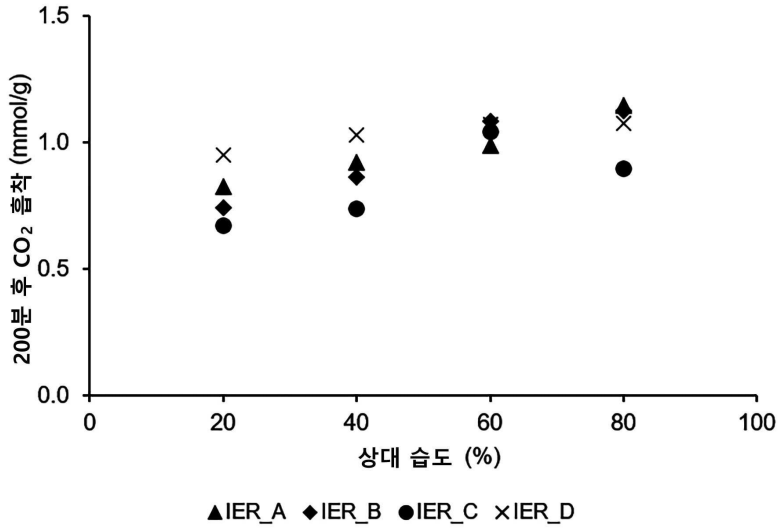
도면4


2
1.5
1
0.5
0
CO2 용적 (mmol/g)
IER_A
IER_B
IER_C
IER_D

도면5


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
CO_2 용적 (mmol/g)
0
20
40
60
80
100
상대 습도 (%)
IER_A
IER_B
IER_C
IER_D
선형 (IER_A)
선형 (IER_B)
선형 (IER_C)
선형 (IER_D)

도면6


1.5
1.0
0.5
0.0
200분 후 CO_2 흡착 (mmol/g)
0
20
40
60
80
100
상대 습도 (%)
▲IER_A ◆IER_B ●IER_C ×IER_D