



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0159041
(43) 공개일자 2022년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01J 20/20 (2018.01) B01J 20/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3078 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0066855
(22) 출원일자 2021년05월25일
심사청구일자 2021년05월25일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101
김충희
인천광역시 미추홀구 재념이길61번길 17 현대주택 101호
(74) 대리인
이은철, 이수찬

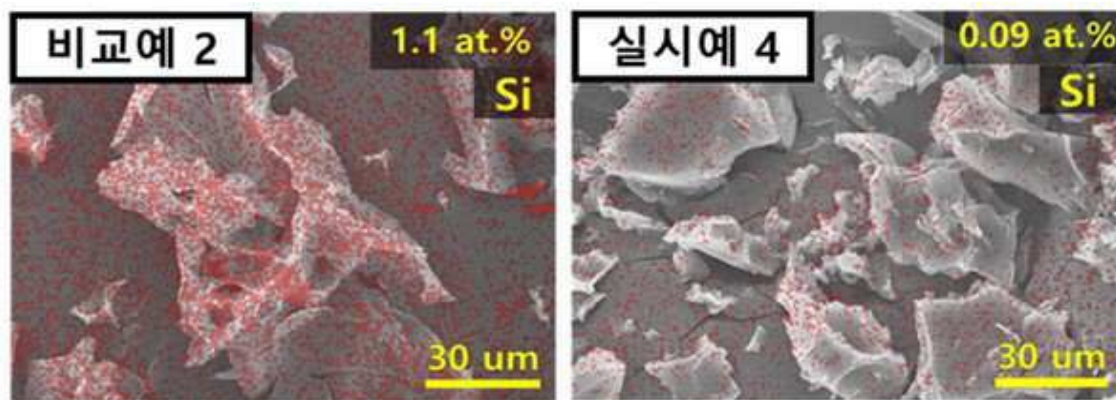
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 알칼리금속 수산화물을 이용한 화학적활성화 및 규소제거법을 이용하여 미세기공이 발현된 고비표면적 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 솔방울을 탄소전구체로 사용하여 질소분위기 하에서 열처리하는 탄화과정을 거친 후, 수산화칼륨(KOH) 등의 알칼리금속 수산화물을 이용한 화학적활성화 및 규소제거법을 통해 종래 활성탄소에 비하여 우수한 이산화탄소 포집을 나타내는 활성탄소를 제공함에 따라, 자동차, 전철, 비행기 및 선박과 같은 다양한 분야에 응용이 가능한 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/20 (2018.01)

B01J 20/28014 (2013.01)

B01J 20/28057 (2013.01)

B01J 20/3085 (2013.01)

B01D 2253/102 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

Y02C 20/40 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 활성탄소 전구체로서 슬방울을 열처리하여 탄화하는 탄화단계;
- 2) 산화규소제거를 위한 알칼리수용액을 제조하는 단계;
- 3) 상기 2) 단계에서 제조된 알칼리수용액과 상기 1) 단계에서 탄화된 활성탄소 전구체를 혼합 및 열처리하여 산화규소를 제거하는 단계;
- 4) 상기 3) 단계에서 제조된 탄소시료와, 알칼리금속 수산화물로써 KOH 및 NaOH 중 어느 1종을 선택한 후 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및
- 5) 상기 4) 단계에서 제조된 혼합물을 활성화 과정을 통해 활성탄소를 제조하는 단계; 를 포함하는 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 슬방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 1) 단계에서, 슬방울의 탄화는 질소분위기 하에서 1시간 내지 5시간 동안 500℃ 내지 900℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 슬방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 2) 단계에서, 상기 알칼리수용액은 수산화나트륨(sodium hydroxide), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 불화수소(hydrogen fluoride), 염산(hydrochloric acid) 및 황산(sulfuric acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고, 상기 알칼리수용액의 농도는 0.1 M 내지 10 M인 것을 특징으로 하는 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 슬방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 3) 단계에서 산화규소의 제거는 80℃ 내지 200℃의 온도에서 1 시간 내지 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 슬방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 4) 단계에서 상기 혼합은 상기 탄소시료와 상기 알칼리금속 수산화물을 1:1 내지 1:10의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 슬방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 5) 단계에서 활성화 과정은 600℃ 내지 1000℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 슬방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 5) 단계에서 활성화 과정은 1 내지 5시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다양한 대체에너지 소재분야에서 응용할 수 있는 이산화탄소 포집용 활성탄소 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 솔방울을 탄소전구체로 사용하여 질소분위기 하에서 열처리하는 탄화과정을 거친 후, 수산화칼륨(KOH) 등의 알칼리금속 수산화물을 이용한 화학적활성화 및 규소제거법을 통해, 종래 활성탄소에 비해 우수한 이산화탄소 포집을 갖는 활성탄소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 이산화탄소가 지구온난화의 주요 원인으로 주목되면서, 이산화탄소 포집 및 저장기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 또한 최근 한정된 도시공간에서 많은 인구의 생활을 함으로써 도시화 지역에서의 실내 공기질과 관련된 문제가 새로운 환경문제로 부각되고 있으며, 쾌적한 실내 환경에 대한 관심이 증가함에 따라 실내 공기의 질을 개선하기 위한 적정관리가 대두되고 있다.

[0003] 대두되는 실내 공기 문제를 해결하기 위해, 활성탄소의 전구체로서 바이오매스 물질이 각광받고 있다. 바이오매스 물질은 토양으로부터 흡수되어 식물세포에 형성된 산화규소를 포함하고 있어, 산화규소의 제거를 통한 추가적인 기공성 향상을 나타낼 수 있는 잠재력을 갖고 있다. 이중 솔방울은 산화규소를 다량 포함하고 있어 이산화탄소 포집용 활성탄소의 전구체로서 적절하다.

[0004] 이에 본 발명자는, 알칼리금속 수산화물을 이용한 화학적활성화 및 산화규소제거법을 이용하여 미세기공이 발현된 고비표면적 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 수산화칼륨(KOH)을 이용한 화학적활성화와 추가적인 규소제거를 통하여 비표면적과 미세기공 부피가 증가된 솔방울기반의 활성탄소를 제조하여, 기존의 활성탄소보다 높은 이산화탄소 포집능력을 나타내는 이산화탄소 포집용 활성탄소 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법으로서, 1) 활성탄소 전구체로서 솔방울을 열처리하여 탄화하는 탄화단계; 2) 산화규소제거를 위한 알칼리수용액을 제조하는 단계; 3) 상기 2) 단계에서 제조된 알칼리수용액과 상기 1) 단계에서 탄화된 활성탄소 전구체를 혼합 및 열처리하여 산화규소를 제거하는 단계; 4) 상기 3) 단계에서 제조된 탄소시료와, 알칼리금속 수산화물로써 KOH 및 NaOH 중 어느 1종을 선택한 후 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 5) 상기 4) 단계에서 제조된 혼합물을 활성화 과정을 통해 활성탄소를 제조하는 단계; 를 포함한다.

[0007] 바람직하게, 상기 1) 단계에서, 솔방울의 탄화는 질소분위기 하에서 1시간 내지 5시간 동안 500℃ 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0008] 바람직하게, 상기 2) 단계에서, 상기 알칼리수용액은 수산화나트륨(sodium hydroxide), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 불화수소(hydrogen fluoride), 염산(hydrochloric acid) 및 황산(sulfuric acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고, 상기 알칼리수용액의 농도는 0.1 M 내지 10 M일 수 있다.

[0009] 바람직하게, 상기 3) 단계에서 산화규소의 제거는 80℃ 내지 200℃ 의 온도에서 1 시간 내지 24 시간 동안 수행될 수 있다.

[0010] 바람직하게, 상기 4) 단계에서 상기 혼합은 상기 탄소시료와 상기 알칼리금속 수산화물을 1:1 내지 1:10의 중량 비로 혼합할 수 있다.

[0011] 바람직하게, 상기 5) 단계에서 활성화 과정은 600℃ 내지 1000℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0012] 바람직하게, 상기 5) 단계에서 활성화 과정은 1 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 규소제거 후 화학적활성화를 이용하여 비표면적 및 기공부피가 크게 증가한 활성탄소를 제조할 수 있으며, 우수한 이산화탄소 포집을 통해 이산화탄소 포집과 관련한 여러 분야에 응용이 가능하며 고부가 가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소 포집용 활성탄소의 EDS mapping 사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 이산화탄소 포집용 활성탄소의 질소 흡착 등온선이다.

도 3는 본 발명에 따른 이산화탄소 포집용 활성탄소의 이산화탄소 포집 등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 규소제거법 및 화학적활성화를 이용한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하는 방법에 있어서, 보다 상세하게는, 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조방법으로서, 1) 활성탄소 전구체로서 솔방울을 열처리하여 탄화하는 탄화단계; 2) 산화규소제거를 위한 알칼리수용액을 제조하는 단계; 3) 상기 2) 단계에서 제조된 알칼리수용액과 상기 1) 단계에서 탄화된 활성탄소 전구체를 혼합 및 열처리하여 산화규소를 제거하는 단계; 4) 상기 3) 단계에서 제조된 탄소시료와, 알칼리금속 수산화물로써 KOH 및 NaOH 중 어느 1종을 선택한 후 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 5) 상기 4) 단계에서 제조된 혼합물을 활성화 과정을 통해 활성탄소를 제조하는 단계; 를 포함한다.

[0016] 상기 1) 단계에서, 솔방울의 탄화는 질소분위기 하에서 1시간 내지 5시간 동안 500℃ 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0017] 상기 2) 단계에서, 상기 알칼리수용액은 수산화나트륨(sodium hydroxide), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 불화수소(hydrogen fluoride), 염산(hydrochloric acid) 및 황산(sulfuric acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고, 상기 알칼리수용액의 농도는 0.1 M 내지 10 M일 수 있다.

[0018] 상기 3) 단계에서 산화규소의 제거는 80℃ 내지 200℃ 의 온도에서 1 시간 내지 24 시간 동안 수행될 수 있다.

[0019] 상기 4) 단계에서 상기 혼합은 상기 탄소시료와 상기 알칼리금속 수산화물을 1:1 내지 1:10의 중량비로 혼합할 수 있다.

[0020] 상기 5) 단계에서 활성화 과정은 600℃ 내지 1000℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0021] 상기 5) 단계에서 활성화 과정은 1 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.

[0023] 이하, 실시 예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0025] 실시예 1.

[0026] 솔방울 2g을 활성탄소 전구체로 하여 튜브형 퍼니스에 넣고 질소분위기 하에서 승온속도 3℃/min로 900℃까지 승온시켜 60분간 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후, 상기 탄화된 활성탄소 전구체를 볼밀을 이용하여 분쇄한 뒤, 증류수로 세척하고, 진공오븐에서 건조한 다음, 활성탄소 전구체를 1 M의 KOH 수용액과 혼합하여 90℃에서 24시간 동안 열처리하여 산화규소를 제거하였다. 이후, 산화규소가 제거된 활성탄소 원료의 pH가 7 내지 8에 도달할 때까지 수세하였다. 이렇게 얻은 탄소시료와 활성화제로서 KOH를 1 : 1 중량비로 혼합하여, 튜브형 퍼니스에 위치시키고, 질소분위기 하에서 승온속도 3℃/min로 900℃에서 1시간 동안 활성화 과정을 통해

이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0028] 실시예 2.

[0029] 활성화 과정에서 탄소시료와 KOH를 1 : 2 중량비로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0031] 실시예 3.

[0032] 활성화 과정에서 탄소시료와 KOH를 1 : 4 중량비로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0034] 실시예 4.

[0035] 활성화 과정에서 탄소시료와 KOH를 1 : 6 중량비로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0037] 실시예 5.

[0038] 활성화 과정에서 탄소시료와 KOH를 1 : 8 중량비로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0040] 실시예 6.

[0041] 활성화 과정에서 탄소시료와 KOH를 1 : 10 중량비로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0043] 실시예 7.

[0044] 활성화 과정이 600℃의 온도에서 1시간 동안 진행되는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0046] 실시예 8.

[0047] 활성화 과정이 700℃의 온도에서 1시간 동안 진행되는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0049] 실시예 9.

[0050] 활성화 과정이 800℃의 온도에서 1시간 동안 진행되는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0052] 실시예 10.

[0053] 활성화 과정이 1000℃의 온도에서 1시간 동안 진행되는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 이산화탄소 포집용 활성탄소를 제조하였다.

[0055] **비교예 1.**

[0056] 술방울 2g을 활성탄소 전구체로 하여 튜브형 퍼니스에 넣고 질소분위기 하에서 승온속도 3℃/min로 900℃까지 승온시켜 60분간 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후, 상기 탄화된 활성탄소 전구체를 볼밀을 이용하여 분쇄한 뒤, 증류수로 세척하고, 진공오븐에 건조하였다.

[0058] **비교예 2.**

[0059] 상기 비교예 1과 동일한 과정을 실시한 후, 활성탄소 전구체를 1 M의 KOH 수용액과 혼합하여 90℃에서 24시간 동안 열처리하여 산화규소를 제거하였다. 이후, 산화규소가 제거된 활성탄소 원료의 pH가 7 내지 8에 도달할 때까지 수세하였다.

[0061] **비교예 3.**

[0062] 상기 비교예 1과 동일한 과정을 실시한 후, 활성탄소 전구체와 KOH를 1 : 6 중량비로 혼합하여, 튜브형 퍼니스에 위치시키고, 질소분위기 하에서 승온속도 3℃/min로 900℃에서 1시간 동안 활성화를 진행하였다.

[0064] 아래 [표 1]은 본 발명에 따른 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 술방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 제조조건을 나타낸 것이다.

표 1

샘플명	솔방울(g)	탄화과정 승온속도 (°C/min)	탄화온도 (°C)	탄화시간 (min)	규소제거 반응온도 (°C)	규소제거 반응시간 (h)	활성화제량 (g)	활성화과정 승온속도 (°C/min)	활성화온도 (°C)	활성화시간 (min)	규소함량 (%)
실시에 1	2	3	900	60	90	24	2	3	900	60	0.15
실시에 2	2	3	900	60	90	24	4	3	900	60	0.15
실시에 3	2	3	900	60	90	24	8	3	900	60	0.09
실시에 4	2	3	900	60	90	24	12	3	900	60	0.09
실시에 5	2	3	900	60	90	24	16	3	900	60	0.04
실시에 6	2	3	900	60	90	24	20	3	900	60	0
실시에 7	2	3	900	60	90	24	2	3	600	60	0.05
실시에 8	2	3	900	60	90	24	2	3	700	60	0.04
실시에 9	2	3	900	60	90	24	2	3	800	60	0.03
실시에 10	2	3	900	60	90	24	2	3	1000	60	0
비교예 1	2	3	900	60	-	-	-	-	-	-	2.03
비교예 2	2	3	900	60	90	24	-	-	-	-	1.1
비교예 3	2	3	900	60	-	-	12	3	900	60	0.4

[0065]

[0066] **측정에 1. 본 발명에서 제조한 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소 표면의 구조와 형태 및 규소함유량 관찰**

[0067] Scanning Electron Microscopy (SU8010, Hitach Co., LTD)와 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 통해 본 발명에서 제조한 활성탄소 표면의 구조와 형태 및 규소함유량을 관찰하였다.

[0069] **측정에 2. 본 발명에서 제조한 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 기공구조 특성**

[0070] 본 발명에 따른 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 기공구조 특성을 77 K 액체질소분위기 하에서 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정함으로써 관찰하였다. 질소등온흡착실험 후에는, P/P_0 (P : 부분압력 ; P_0 : 포화증기압)이 약 0.05에서 0.25 사이일 때의 흡착량에 대해서, BET 식을

이용하여 BET 비표면적을 구하였다. 또한, 전체 기공부피는 P/P_0 가 0.99일 때 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.

[0072] **측정예 3. 본 발명에서 제조한 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 이산화탄소 포집능력 관찰**

[0073] 본 발명에 따른 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 이산화탄소 포집능력을 측정하기 위하여, 각 활성탄소 샘플을 온도 200 °C에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 12 시간 동안 탈기시켰다. 그 다음 BEL-Max 기기(BEL Japan)를 이용하여 온도 273 K에서 이산화탄소 포집을 측정하였다. 1회 평균 시료량은 0.5 g으로 정하여 실시하였다.

[0075] 아래 [표 2]는 본 발명에 따른 화학적활성화 및 규소제거법에 의한 솔방울기반의 이산화탄소 포집용 활성탄소의 비표면적, 미세기공부피 및 이산화탄소 포집량을 나타낸 것이다.

표 2

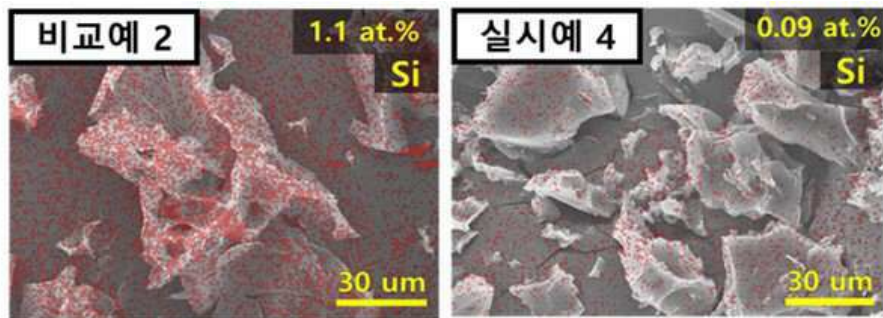
	비표면적 (m^2/g)	미세기공부피 (cm^3/g)	이산화탄소 포집량 (mmol/g)
실시예 1	733	0.331	3.55
실시예 2	1138	0.402	5.93
실시예 3	1483	0.607	6.16
실시예 4	1846	0.808	6.57
실시예 5	1406	0.573	6.02
실시예 6	1238	0.459	5.97
실시예 7	477	0.145	2.23
실시예 8	508	0.123	2.58
실시예 9	564	0.162	2.89
실시예 10	606	0.175	3.03
비교예 1	336	0.114	2.14
비교예 2	623	0.303	3.39
비교예 3	1114	0.406	5.98

[0076]

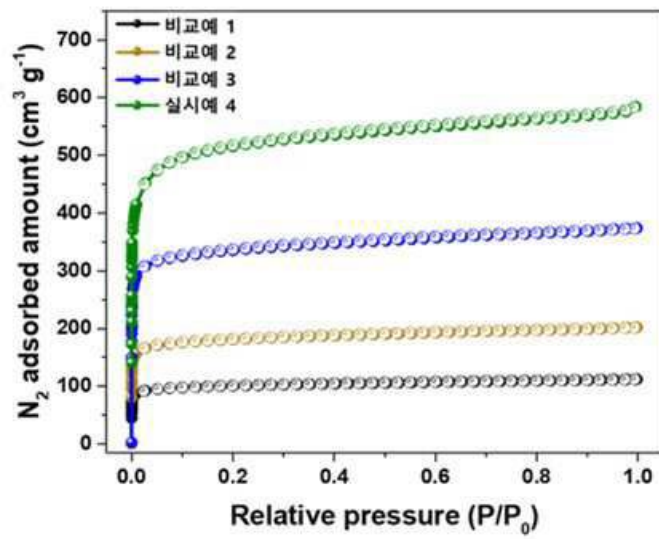
[0077] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

