



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0039326
(43) 공개일자 2020년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/306 (2017.01) B01J 20/20 (2018.01)
B01J 20/30 (2006.01) C01B 32/324 (2017.01)
C01B 32/342 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/306 (2017.08)
B01J 20/20 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2018-0119078

(22) 출원일자 2018년10월05일

심사청구일자 2018년10월05일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이기봉

서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호(돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)

위안 씨양저우

서울특별시 성북구 안암로 145, 제2공학관 234호 (안암동5가)

최승완

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 402동 701호(권선동, 수원아이파크시티4단지)

(74) 대리인

송인호, 윤형근, 최영중, 최관락

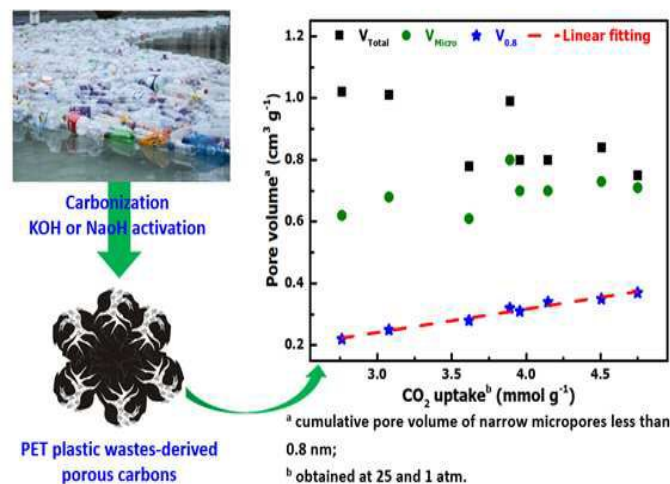
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 플라스틱으로부터 제조된 다공성 탄소 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 플라스틱으로부터 제조된 다공성 탄소 및 이의 제조 방법을 개시한다. 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 플라스틱을 미리 설정된 활성화 온도에서 알칼리금속수산화물 활성화제로 활성화하여 제조된 다공성 탄소가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/3085 (2013.01)

C01B 32/324 (2017.08)

C01B 32/342 (2017.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1D1A1B07050321

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구(1년~5년)

연구과제명 온실가스 포집을 위한 바이오매스 기반 고성능 다공성 탄소 흡착제 개발

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B7-2424

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국에너지기술연구원

연구사업명 위탁연구

연구과제명 원료가스 고품위화를 위한 황화합물 제거용 흡착제 개발

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

플라스틱을 미리 설정된 활성화 온도에서 알칼리금속수산화물 활성화제로 활성화하여 제조된 다공성 탄소.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 플라스틱은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 플라스틱인 다공성 탄소.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활성화제는 LiOH, NaOH 및 KOH 중 하나 또는 이들을 소정 비율로 혼합한 것인 다공성 탄소.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 활성화 온도는 700 내지 1000 ° C 범위를 갖는 다공성 탄소.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소는 이산화탄소 흡착제 용도를 갖는 다공성 탄소.

청구항 6

플라스틱을 작은 조각으로 분쇄한 후 탄화시키는 단계;

상기 탄화된 플라스틱 시료를 활성화제인 알칼리금속수산화물과 미리 설정된 질량비로 혼합하는 단계; 및

상기 탄화된 플라스틱 시료와 활성화제 혼합물을 미리 설정된 활성화 온도까지 가열하는 단계를 포함하는 다공성 탄소 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 플라스틱은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 플라스틱인 다공성 탄소 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 활성화제는 NaOH 및 KOH 중 하나 또는 이들을 소정 비율로 혼합한 것인 다공성 탄소 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 활성화 온도는 700 내지 1000 ° C 범위를 갖는 다공성 탄소 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라스틱으로부터 제조된 다공성 탄소 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 오늘날 이산화탄소 배출이 온실 가스 효과에 의한 지구 온난화에 분명히 기여하기 때문에 대기 중 이산화탄소 농도의 증가가 인간에게 가장 중요한 문제 중 하나임은 의심의 여지가 없다.
- [0003] 현재 대기 중 이산화탄소 농도는 400 ppm을 넘으며, 증가하는 에너지 수요를 위해 엄청난 양의 화석 연료를 지속적으로 소비하면서 계속 증가하고 있다.
- [0004] 화석 연료는 여전히 발전소와 같은 산업 시설의 주요한 에너지 공급원이고 이러한 곳에서 배출되는 이산화탄소는 전체 이산화탄소 배출량의 약 1/3에 이르고 있다. 발전소에서 배출되는 가스에는 약 5~20%의 이산화탄소가 포함되어 있고, 40~70 ° C의 온도로 배출이 된다.
- [0005] 온실가스 배출로 인한 지구 온난화 문제를 해결하기 위해, 이산화탄소 포집 및 저장 (Carbon dioxide capture and storage, CCS) 기술이 주목을 받고 있는데, 이는 연료의 연소 또는 산업 공정에서 발생하는 CO₂를 포집할 수 있는 기술 및 기술 군을 지칭한다.
- [0006] 온실 가스를 분리 및 포집하기 위한 기술로는 흡수, 흡착, 막 분리 및 극저온 방법이 개발되었다. 이러한 포집 방법 중 흡착은 재생, 스케일 업 가능성 및 온화한 작동 조건에 대한 낮은 에너지 요구 사항의 이점을 나타내는 유망한 기술로 간주되고 있다.
- [0007] 흡착에 기초한 CO₂ 포집을 위해, 활성탄, 제올라이트, 메조 기공 실리카 및 새로운 종류의 하이브리드 결정질 고체를 포함하는 여러 다공성 고체 흡착제가 개발되었다. 그 중에서도 활성탄은 비용 효율성, 화학적 및 기계적 안정성, 잘 발달 된 기공 구조 때문에 널리 사용되고 있다.
- [0008] 기존의 다공성 고체 흡착제를 보다 낮은 비용으로 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다.
- [0009] 한편, 플라스틱 폐기물의 처리는 전 세계적인 문제이며 플라스틱 폐기물을 재사용하거나 업그레이드하는 기술에 대한 수요가 증가하고 있다.
- [0010] 플라스틱은 가볍고 유연하며 내습성이 강하고 상대적으로 저렴하기 때문에 다양한 곳에서 사용되고 있다. 플라스틱 소모량의 증가는 포장, 건축, 자동차, 전기 및 전자 제품, 농업 분야의 주요 응용 분야와 함께 전통적인 플라스틱과 새로운 플라스틱 복합체에 모두 해당되고 있다.
- [0011] 2016년에는 매년 5600 만톤의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)가 생산되고 있다고 보고되었고, 대부분의 PET 제품은 매립이나 해양에서 폐기되었다고 추정된다.
- [0012] PET는 생분해되지 않고 광분해만 되기 때문에 PET 폐기물은 시간이 지남에 따라 더 작은 미세플라스틱 파편으로 분해된다. PET 폐기물에서 유래한 마이크로 플라스틱은 수중 및 해양 생태계에 존재할 수 있으며 결국 사람을 포함한 생물에 섭취되어 축적될 수 있다.
- [0013] 따라서, PET 폐기물을 다양한 용도로 재활용하기 위한 요구가 높아지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2018-0090017호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 저비용이며 친환경적으로 제조된 다공성 탄소 및 이의 제조 방법을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 플라스틱을 미리 설정된 활성화 온도에서 알칼리금속수산화물 활성화제로 활성화하여 제조된 다공성 탄소가 제공된다.
- [0017] 상기 플라스틱은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 플라스틱일 수 있다.
- [0018] 상기 활성화제는 LiOH, NaOH 및 KOH 중 하나 또는 이들을 소정 비율로 혼합한 것일 수 있다.
- [0019] 상기 활성화 온도는 700 내지 1000 ° C 범위를 가질 수 있다.
- [0020] 상기 다공성 탄소는 이산화탄소 흡착제 용도를 가질 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 플라스틱을 작은 조각으로 분쇄한 후 탄화시키는 단계; 상기 탄화된 플라스틱 시료를 활성화제인 알칼리금속수산화물과 미리 설정된 질량비로 혼합하는 단계; 및 상기 탄화된 플라스틱 시료와 활성화제 혼합물을 미리 설정된 활성화 온도까지 가열하는 단계를 포함하는 다공성 탄소 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따르면, 플라스틱 폐기물로부터 다공성 탄소를 제조하며 이를 이산화탄소 포집에 응용할 수 있기 때문에 낮은 비용으로 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 탄소 제조 및 이산화탄소 포집 능력을 나타낸 것이다.
- 도 2는 5 ° C/분, 질소 분위기에서의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 플라스틱 폐기물의 TGA 플롯을 도시한 것이다.
- 도 3은 PET-KOH-x 및 PET-NaOH-x 샘플에 대한 -196 ° C에서의 질소 흡착 및 탈착 등온선을 도시한 것이다.
- 도 4는 PET-KOH-x 및 PET-NaOH-x 샘플의 공극 크기 분포를 나타낸 것이다. 실선과 점선은 미분 공극 부피와 누적 공극 부피를 각각 나타낸다.
- 도 5는 PET-KOH-700, PET-KOH-1000, PET-NaOH-700 및 PET-NaOH-1000의 SEM 이미지를 나타내고, PET-KOH-700 및 PET-NaOH-700의 HR-TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 6은 PET-KOH-x와 PET-NaOH-x의 XRD 스펙트럼 분석 결과이다.
- 도 7은 PET-KOH-x 샘플의 C1s XPS 스펙트럼 분석 결과이다.
- 도 8은 PET-NaOH-x 샘플의 C1s XPS 스펙트럼 분석 결과이다.
- 도 9는 PET-KOH-x와 PET-NaOH-x 샘플의 25 ° C에서의 이산화탄소 흡착 등온선을 나타낸 것이다.
- 도 10은 PET 유래 다공성 탄소의 기공 부피에 따른 25 ° C 및 1 기압에서의 이산화탄소 흡착능을 플롯한 것이다.
- 도 11은 PET-KOH-700 및 PET-NaOH-700 샘플에 대한 25, 50 및 75 ° C에서의 이산화탄소 흡착 등온선을 나타낸 것이고, 점선은 Langmuir 모델 피팅을 나타낸 것이다.
- 도 12는 30 ° C, 1 atm에서 PET-KOH-700 (짙은 녹색 실선)과 PET-NaOH-700 (파란색 점선)을 사용하여 이산화탄소 흡착-탈착 연속 사이클 테스트를 한 결과이다.
- 도 13은 PET-KOH-700 및 PET-NaOH-700 샘플에 대하여 25 ° C 및 50 ° C에서 질소에 대한 이산화탄소의 IAST 선택도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.
- [0025] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포

합되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 탄소 제조 및 이산화탄소 포집 능력을 나타낸 것이다.
- [0027] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 실시예는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 폐기물을 알칼리금속수산화물을 통해 활성화하여 다공성 탄소를 제조하며, 이는 온실가스를 포집하는데 사용된다.
- [0028] 저렴하고 효율적인 활성탄을 생산하기 위한 신규 탄소 전구체로, 플라스틱 폐기물이 다양한 측면에 기초하여 고려될 수 있다. 이 중 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)는 C, H 및 O만으로 이루어지며 많은 양의 탄소가 함유되어 있다 (PET에서 C의 60wt % 이상).
- [0029] 도 2는 5 ° C/분, 질소 분위기에서의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 플라스틱 폐기물의 TGA 플롯을 도시한 것이다.
- [0030] 도 2에 도시된 바와 같이, PET 플라스틱 폐기물은 질소 퍼지 분위기에서 600 ° C에서 완전히 탄화될 수 있다.
- [0031] 본 발명에서는 상기한 PET의 특성을 고려하여 PET 플라스틱 폐기물을 활성화하여 다공성 탄소를 제조하고, 이를 온실가스 포집에 적용하였다.
- [0032] 여기서, 온실가스는 이산화탄소, CF₄ 등을 포함할 수 있으며, 이하에서는 다공성 탄소를 이산화탄소 포집을 위한 흡착제로 사용하는 것을 주로 살펴본다.
- [0033] 이하에서는 PET를 탄소 전구체로 하여 다공성 탄소를 제조하는 것을 설명할 것이나, 이에 한정됨이 없이 PP, PE와 같은 다양한 플라스틱으로부터 다공성 탄소가 제조될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, PET 플라스틱 폐기물을 탄화시킨 후, 탄화된 PET 시료를 소정 온도에서 활성화하여 다공성 탄소를 제조한다.
- [0035] 바람직하게, 활성화제는 LiOH, NaOH, KOH 등의 알칼리금속수산화물일 수 있으며, 보다 바람직하게, 활성화제는 NaOH 및 KOH 중 하나 또는 이들을 소정 비율로 혼합한 것일 수 있다.
- [0036] 다공성 탄소의 기공 특성은 활성화 온도에 크게 영향을 받으며, 바람직하게, 이산화탄소 포집에 적합한 기공이 형성될 수 있도록 활성화 온도는 700 내지 1000° C 범위일 수 있다.
- [0037] 여기서, PET로부터 제조된 다공성 탄소의 기공 사이즈는 0.5 내지 5nm일 수 있으며, 이 중 이산화탄소 포집에 적합한 기공 사이즈는 0.8nm로 알려져 있다.
- [0038] 탄화된 PET 시료를 활성화하여 다공성 탄소를 제조함에 있어, 본 실시예에 따른 활성화제 및 활성화 온도는 0.8nm 사이즈의 기공을 다수 형성하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0039] 이하에서는, 다공성 탄소의 제조 방법 및 이산화탄소 흡착능을 상세하게 살펴본다.
- [0040] **실시예: PET 플라스틱 폐기물 기반 다공성 탄소의 합성**
- [0041] 탄소 전구체로 PET 플라스틱 폐기물이 사용되었다.
- [0042] 먼저, PET 플라스틱 폐기물을 작은 조각으로 분쇄하여 PET 시료를 얻고난 후, 질소 분위기 하에서 수평 원통형 (실린더) 600 ° C 전기로(내경 50mm)에서 1 시간 동안 탄화하였다.
- [0043] 그리고, 수평 원통형 전기로에서 채취한 탄화 PET 시료와 KOH 또는 NaOH를 1:2의 질량비로 60 ° C 증류수에서 1 시간 혼합하였다.
- [0044] 물을 제거하기 위해 110° C의 전기로에서 건조시킨 후, 혼합물을 수평 원통형 전기로에서 5 ° C/분의 가열 속도로 700 ° C 내지 1000 ° C의 소성 온도까지 가열한 후 200 mL/분 유속의 질소 흐름에서 1 시간 동안 열처리하였다.
- [0045] KOH 또는 NaOH에 의해 활성화된 시료를 10% HCl를 이용하여 미반응물을 제거하고 여과액의 pH가 중립이 될 때까지 탈이온수로 여러 번 세척한 후, 110 ° C의 전기로에서 24 시간 동안 건조하였다.
- [0046] KOH 또는 NaOH에 의해 활성화된 샘플은 PET-KOH-x 또는 PET-NaOH-x로 표시한다(여기서 x는 화학적 활성화를 위한 온도).

[0047] **PET-KOH-700을 이용한 CO₂ 흡착 성능 평가 방법**

[0048] Micromeritics ASAP 2020 모델 분석기를 이용하여 -196 ° C에서 얻은 질소 흡착 등온선으로부터 PET 기반 다공성 탄소의 기공 특성을 평가하고, 25, 50, 및 75 ° C의 3 가지 다른 온도에서 샘플에 대하여 이산화탄소 흡착 및 질소 흡착을 수행하였다.

[0049] 흡착 실험 전에 다공성 탄소 소재를 150 ° C에서 12 시간 진공 전처리하여 흡착되어 있는 분자들을 제거하였다.

[0050] 동적 이산화탄소 흡착 테스트 및 사이클 운전 안정성 테스트는 25, 50, 75 ° C 및 대기압에서 열중량 분석 (TGA, Q50, TA Instruments)을 사용하여 수행되었다. 동적 이산화탄소 흡착 측정에서, 흡착은 이산화탄소 흐름에서 6 시간 동안 수행되었다. 사이클 운전 안정성 테스트에서는 1 시간 동안 이산화탄소 흡착과 1.5 시간 질소 퍼지로 탈착하는 단일 사이클을 사용하여 10회의 흡착-탈착 사이클을 반복했다.

[0051] 수학적 식 1에 나타낸 Langmuir 등온선 모델은 실험 데이터를 맞추기 위해 사용되었고, Clausius-Clapeyron 방정식을 사용하여 등온 흡착 열량 (Q_{st})을 계산하였다. 여기서 q_e (mmol g^{-1})는 평형에서 흡착된 양이고, $q_{\max}$ (mmol g^{-1})는 최대 흡착 용량이고, K_L (atm^{-1})은 Langmuir 상수이며, p (atm)는 압력이다.

수학적 식 1

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L p}{1 + K_L p}$$

[0052]

[0053] 이산화탄소 흡착 능력뿐만 아니라, 질소에 대한 이산화탄소의 선택도 또한 개발된 흡착제의 성능을 평가하기 위한 또 하나의 중요한 요인이다. 이산화탄소에 대한 선택도 ($S_{i,j}$)를 계산하기 위해 이산화탄소 및 질소 단일 성분 등온선에 대해 ideal adsorbed solution theory (IAST)을 사용하였다. 식에서 Q_i 와 p_i 는 각각 성분 i 의 흡착량과 분압이다.

수학적 식 2

$$S_{i,j} = \frac{Q_i/p_i}{Q_j/p_j}$$

[0054]

[0055] **PET 기반 다공성 탄소에 의한 이산화탄소 흡착에 관한 결과**

[0056] PET 기반 다공성 탄소의 -196 ° C에서의 흡착 등온 거동은 도 3에서 볼 수 있으며 표면적과 기공 부피는 표 1에 요약되어 있다.

표 1

[0057]

Sample	S_{BET}	V_{Total}	V_{micro}	$V_{0.8}$
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$		
PET-KOH-700	1812	0.75	0.71	0.37
PET-KOH-800	2006	0.84	0.73	0.35
PET-KOH-900	1860	0.80	0.70	0.31
PET-KOH-1000	1689	0.78	0.61	0.28
PET-NaOH-700	1707	0.80	0.70	0.34
PET-NaOH-800	2060	0.99	0.80	0.33

PET-NaOH-900	1926	1.01	0.68	0.25
PET-NaOH-1000	2023	1.02	0.62	0.22

[0058] 표 1에서, S_{BET} 는 BET 모델을 이용하여 측정된 것이고, V_{Total} 는 $P/P_0 \sim 0.99$ 에서 총 기공 부피, V_{micro} 는 Dubinin-Radushkevich 방정식으로부터 결정된 미세 기공부피, $V_{0.8}$ 는 0.8nm보다 작은 미세 기공들의 누적 기공부피이다.

[0059] 모든 샘플에 대해 질소 흡착 등온선은 국제 순수 및 응용 화학 연합 (IUPAC) 분류에 따라 유형 I로 분류할 수 있으며, 이로부터 제조된 다공성 탄소는 전형적으로 미세 다공성 물질이라고 생각할 수 있다.

[0060] PET-KOH-x 및 PET-NaOH-x 샘플의 기공 크기 분포는 도 4에서와 같이 -196°C 에서의 질소 흡착 등온선과 비국부 밀도 함수 이론 (NLDFT) 모델을 사용하여 추가로 추정되었다. 각각의 샘플에서 상이한 피크가 검출되었고 모든 샘플에서 미세 기공이 잘 발달되었음을 확인할 수 있다. 기공 크기의 대부분은 2.0 nm 미만이었으며 특히 PET-KOH-x 샘플의 경우 이산화탄소 포집에 효과적인 것으로 기대할 수 있다.

[0061] 도 5는 샘플의 SEM 및 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0062] PET-KOH-700, PET-KOH-1000, PET-NaOH-700 및 PET-NaOH-1000의 4 가지 샘플 간에 SEM 이미지를 바탕으로 명백한 형태학적 차이를 발견할 수 없다.

[0063] PET-KOH-700과 PET-NaOH-700의 HR-TEM 이미지는 2.0 nm보다 작은 크기의 균일하게 분포된 기공을 보여 주며, 탄화 및 활성화 과정을 통하여 잘 발달된 미세 기공이 생성됨을 나타낸다고 할 수 있다. HR-TEM 이미지에서 확인된 기공 크기는 질소 흡착 등온선에서 계산된 값과 유사한 값을 갖는다. .

[0064] 도 6은 PET-KOH-x 및 PET-NaOH-x 샘플의 XRD 스펙트럼을 도시한다. 모든 샘플에서 유사한 XRD 스펙트럼이 얻어졌으며 낮은 2θ 값에서 넓게 확산되어 나타난 피크는 제조된 PET 기반 다공성 탄소가 주로 무정형임을 나타낸다. 또한, 다수의 XRD 피크는 샘플이 이중 표면을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0065] C1s XPS 스펙트럼을 PET-KOH-x 및 PET-NaOH-x 샘플에 대해 측정한 결과를 각각 도 7 및 8에 나타내었다.

표 2

[0066]

Peaks		C1	C2	C3	C4	C5
Functional groups		C-C, C-H	C-O	C-O-C, C=O	O=C-O	Satellite peak
PET-KOH-700	Binding energy (eV)	284.2	285.2	286.7	288.9	291.0
	Relative area (%)	52.8	23.7	8.5	7.9	7.1
PET-KOH-800	Binding energy (eV)	284.1	285.2	286.7	288.6	290.4
	Relative area (%)	55.4	19.1	10.9	7.5	7.0
PET-KOH-900	Binding energy (eV)	284.2	285.2	286.8	288.7	290.5
	Relative area (%)	58.2	18.6	11.1	7.3	4.8
PET-KOH-1000	Binding energy (eV)	284.3	285.5	287.0	288.8	292.7
	Relative area (%)	64.0	14.5	10.2	6.7	4.6
PET-NaOH-700	Binding energy (eV)	284.1	285.4	286.8	288.6	290.3
	Relative area (%)	59.7	16.4	9.9	7.3	6.6
PET-NaOH-800	Binding energy (eV)	284.2	285.2	286.7	288.7	290.6
	Relative area (%)	60.0	13.9	13.4	6.4	6.3

PET-NaOH-900	Binding energy (eV)	284.3	285.6	286.8	288.6	290.8
	Relative area (%)	71.6	9.6	6.8	5.4	6.6
PET-NaOH-1000	Binding energy (eV)	284.3	285.5	286.7	288.5	290.7
	Relative area (%)	72.8	8.4	6.3	5.3	7.2

[0067] 표 2에 요약된 대로 C1s XPS 스펙트럼은 5 가지 성분 피크로 나눌 수 있다. 284.2 eV에서는 C-C/C-H, 285.4 eV에서는 C-O, 286.8 eV에서는 C=O/C-O-C, 288.7 eV에서는 O=C-O, 그리고 290.5 eV에서는 방향족 링의 $\pi=\pi^*$ 전이에 의해 발생된 위성 피크를 확인할 수 있다. C1 피크의 상대적 면적은 모든 샘플에서 지배적이었고, 이는 탄소 원자가 주로 C-C 또는 C-H 작용기에 존재함을 나타낸다. 활성화 온도가 700에서 1000 ° C로 증가하면 C1 피크의 상대적 면적은 PET-KOH-x의 경우 52.8%에서 64.0%로 증가하고 PET-NaOH-x의 경우 59.7%에서 72.8%로 증가하여 높은 활성화 온도에서 흑연화가 더 많이 진행됨을 확인할 수 있다.

[0068] 도 9에서 볼 수 있듯이, PET-KOH-x의 이산화탄소 흡착능은 PET-NaOH-x의 흡착능보다 높았으며, KOH 활성화가 이산화탄소 포집을 위해 PET에서 얻어진 다공성 탄소를 제조하는데 더 효과적임을 나타낸다.

[0069] 700 ° C에서 활성화가 진행된 PET-KOH-700은 PET-KOH-x 시료 중 가장 높은 이산화탄소 흡착량을 보였고 PET-NaOH-700 시료는 1 atm에서 PET-NaOH-x 시료 중 3.86 mmol g⁻¹의 가장 높은 이산화탄소 흡착량을 나타냈다.

[0070] PET-KOH-x 및 PET-NaOH-x 샘플의 경우 활성 온도가 700에서 1000 ° C로 증가함에 따라 이산화탄소 흡착능이 점차 감소하였다. 이산화탄소 흡착 변화의 경향은 비표면적 (S_{BET}) 또는 전체 기공 부피 (V_{Total})와 명확한 관계를 나타내지 않았다.

[0071] 이산화탄소 흡착과 기공 특성 사이의 관계를 파악하기 위해, 도 10에서 보는 바와 같이 다양한 기공 크기를 갖는 기공 부피의 함수로 25 ° C와 1 기압에서의 이산화탄소 흡착능 상관관계를 조사하였다. 이산화탄소 흡착능이 전체 기공 부피 (V_{Total}) 및 미세기공 부피 (V_{Micro})와는 명확한 관계가 나타나지 않았으나, PET-KOH-x 및 PET-NaOH-x 샘플 모두에 대해 0.8 nm 이하의 미세기공 부피 ($V_{0.8}$)와는 양호한 선형 경향($R^2=0.975$)을 보였다.

[0072] PET-KOH-700과 PET-NaOH-700의 흡착 등온선은 도 11에서와 같이 25, 50, 75 ° C에서 측정되고 비교되었다. 세 가지 온도 모두에서 PET-KOH-700은 PET-NaOH-700보다 높은 이산화탄소 흡착능을 보여, 이산화탄소 흡착제를 제조하기 위해 700 ° C에서 PET 플라스틱을 활성화시키기 위해 KOH가 NaOH보다 더 효율적임을 나타낸다.

[0073] 대기압에서, PET-KOH-700의 이산화탄소 흡착능은 25 ° C에서 4.42 mmol g⁻¹, 50 ° C에서 2.63 mmol g⁻¹, 75 ° C에서 1.35 mmol g⁻¹에 이르렀으며 PET-NaOH-700의 이산화탄소 흡착능은 25 ° C에서 3.86 mmol g⁻¹, 50 ° C에서 2.31 mmol g⁻¹, 75 ° C에서 1.25 mmol g⁻¹이었다.

[0074] 온도가 증가할수록 PET-KOH-700과 PET-NaOH-700 모두에 대해 이산화탄소 흡착능이 감소되었으며, 이는 발열 반응이 이산화탄소 흡착 과정을 지배한다는 것을 의미한다. 또한 흡착 등온선 데이터는 흡착제 표면 위에 흡착물의 단일층 범위를 가정한 가장 일반적인 흡착 모델인 Langmuir 등온선 모델(식 1)을 사용하여 나타내어졌다.

표 3

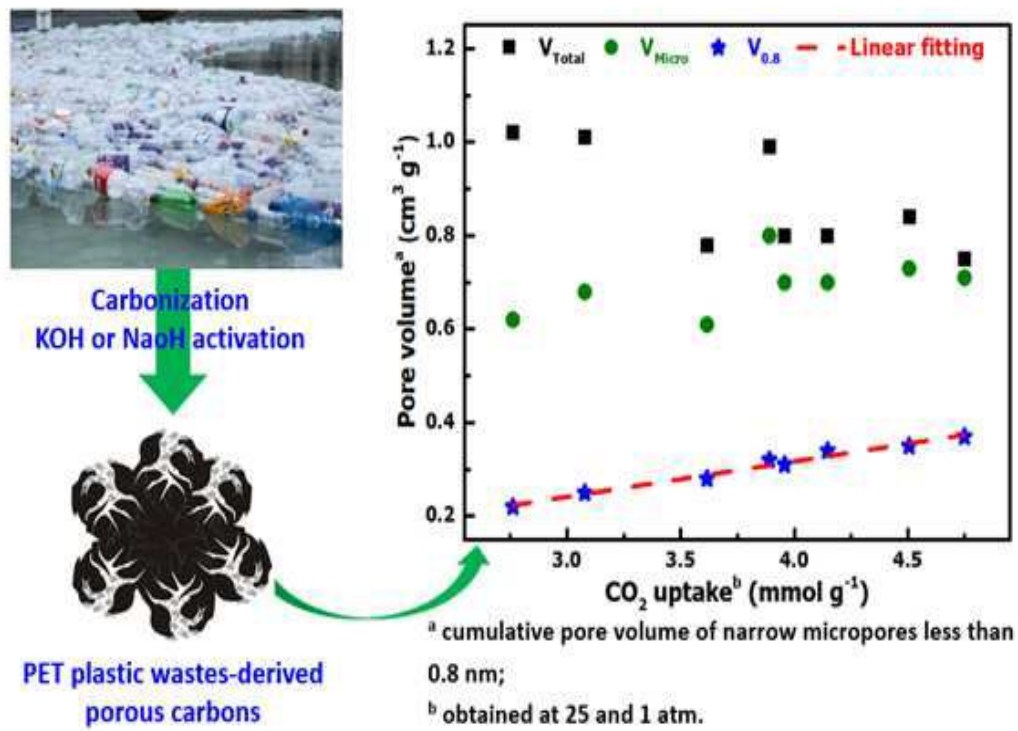
[0075]

Sample	Temp.	q_{max}	K_L	$H (= q_{max} \times K_L)$	R^2
	(° C)	(mmol g ⁻¹)	(10 ⁻³ atm ⁻¹)	(10 ⁻³ mmol g ⁻¹ atm ⁻¹)	
PET-KOH-700	25	10.32	0.73	7.53	0.9993
	50	8.10	0.47	3.81	0.9998
	75	5.11	0.35	1.79	0.9999
PET-NaOH-700	25	8.18	0.87	7.12	0.9987
	50	6.02	0.61	3.67	0.9995
	75	3.83	0.48	1.84	0.9998

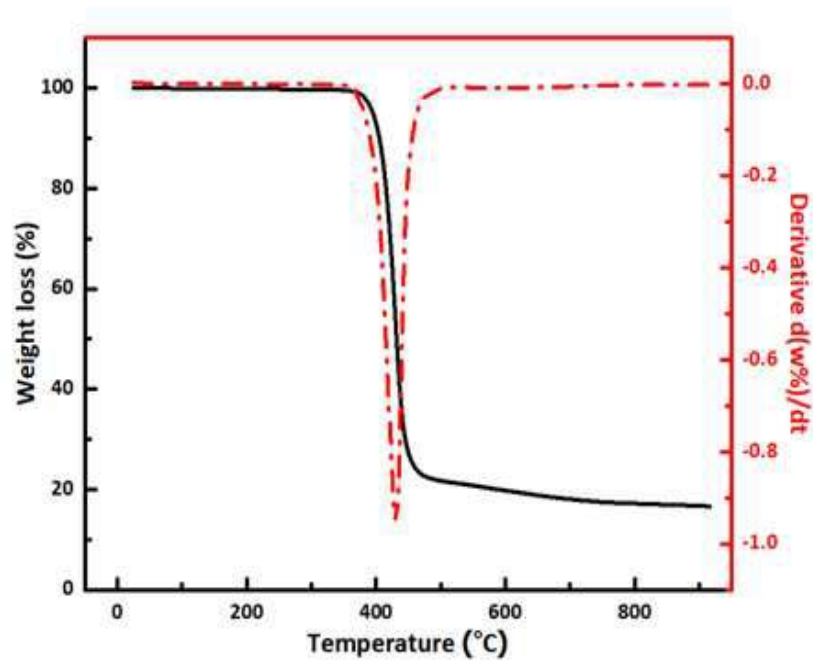
- [0076] 표 3은 Langmuir 등온선 모델 파라미터를 보여주고 있다. PET-KOH-700과 PET-NaOH-700의 흡착 등온선 데이터는 R^2 값이 0.998보다 크게 나타나 Langmuir 등온선 모델에 잘 맞는다고 볼 수 있다. Langmuir 모델을 이용하여 계산된 최대 이산화탄소 흡착 용량은 25 ° C 및 1 기압에서 PET-KOH-700의 경우 10.32 mmol g⁻¹에 도달하고 PET-NaOH-700의 경우 8.18 mmol g⁻¹에 도달한다.
- [0077] 도 12는 TGA를 사용하여 PET-KOH-700 및 PET-NaOH-700에 대하여 이산화탄소 흡착/탈착 연속운전에 대한 안정성 테스트 결과를 보여준다. PET-KOH-700에서는 3.05 mmol g⁻¹, PET-NaOH-700에 대해서는 2.76 mmol g⁻¹의 안정한 흡착능이 10 회 반복하는 동안 빠른 흡착-탈착 동역학 거동과 함께 잘 유지되었다. 한편, PET-KOH-700과 PET-NaOH-700은 간단한 질소 퍼지로 쉽게 재생이 될 수 있다는 것을 확인할 수 있다.
- [0078] 식 2를 이용한 선택도 계산에서는 질소와 이산화탄소만 포함되어 있고 질소와 이산화탄소의 분압의 합은 1 기압과 같다고 가정하였다. 도 13은 PET-KOH-700 및 PET-NaOH-700에 대하여 25 ° C와 50 ° C에서 질소에 대한 이산화탄소의 IAST 선택도를 나타낸다. PET-KOH-700과 PET-NaOH-700은 75 ° C에서 질소 흡착이 없었으므로 75 ° C에서의 선택도는 여기에서 고려하지 않았다.
- [0079] 선택도 값과 변화는 두 샘플에서 매우 유사하게 나타났는데, PET-KOH-700에 대해서는 25 ° C에서는 15.8~7.5, 50 ° C에서는 28.7~13.6의 선택도가, PET-NaOH-700에 대해서는 25 ° C에서는 14.2~6.4, 50 ° C에서는 31.1~13.3의 선택도를 얻을 수 있었다. 선택도는 이산화탄소 분압의 증가에 따라 감소하는 추세를 보여 주었고, 이는 질소에 대한 이산화탄소 선택도가 이산화탄소 분압이 낮을 때 바람직하다는 것을 나타낸다.
- [0080] 대기 상태에서의 이산화탄소 농도 (~400ppm)에서, 질소에 대한 이산화탄소의 선택도는 PET-KOH-700의 경우 25 ° C에서 16이었다. 석탄 화력 발전소의 일반적인 연소 후 연소 가스에는 85 vol%의 질소와 15 vol%의 이산화탄소를 함유하고 있는 경우가 많은데, 이때 질소에 대한 이산화탄소의 선택도는 PET-KOH-700의 경우는 50 ° C에서 26에 이른다. 따라서, PET-KOH-700은 대기 환경에 대한 우수한 이산화탄소/질소 선택도뿐만 아니라 연소 후 가스에 대한 우수한 이산화탄소/질소 선택도를 가지고 있음을 알 수 있다.
- [0081] PET 플라스틱에서 얻은 PET-KOH-700 다공성 탄소는 매우 높은 이산화탄소 흡착능뿐만 아니라 실용화를 위하여 매우 중요한 요구사항인 우수한 이산화탄소/질소 선택성, 우수한 연속 운전성, 쉬운 재생성 및 빠른 흡착-탈착 동적 거동을 보여 산업용 이산화탄소 포집에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.
- [0082] PET 플라스틱 폐기물로부터의 다공성 탄소 개발을 통하여 비용 효율적이고 유망한 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있으며 PET 플라스틱 폐기물로 인한 환경 문제를 완화할 수 있을 것으로 기대된다.
- [0083] 상기한 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

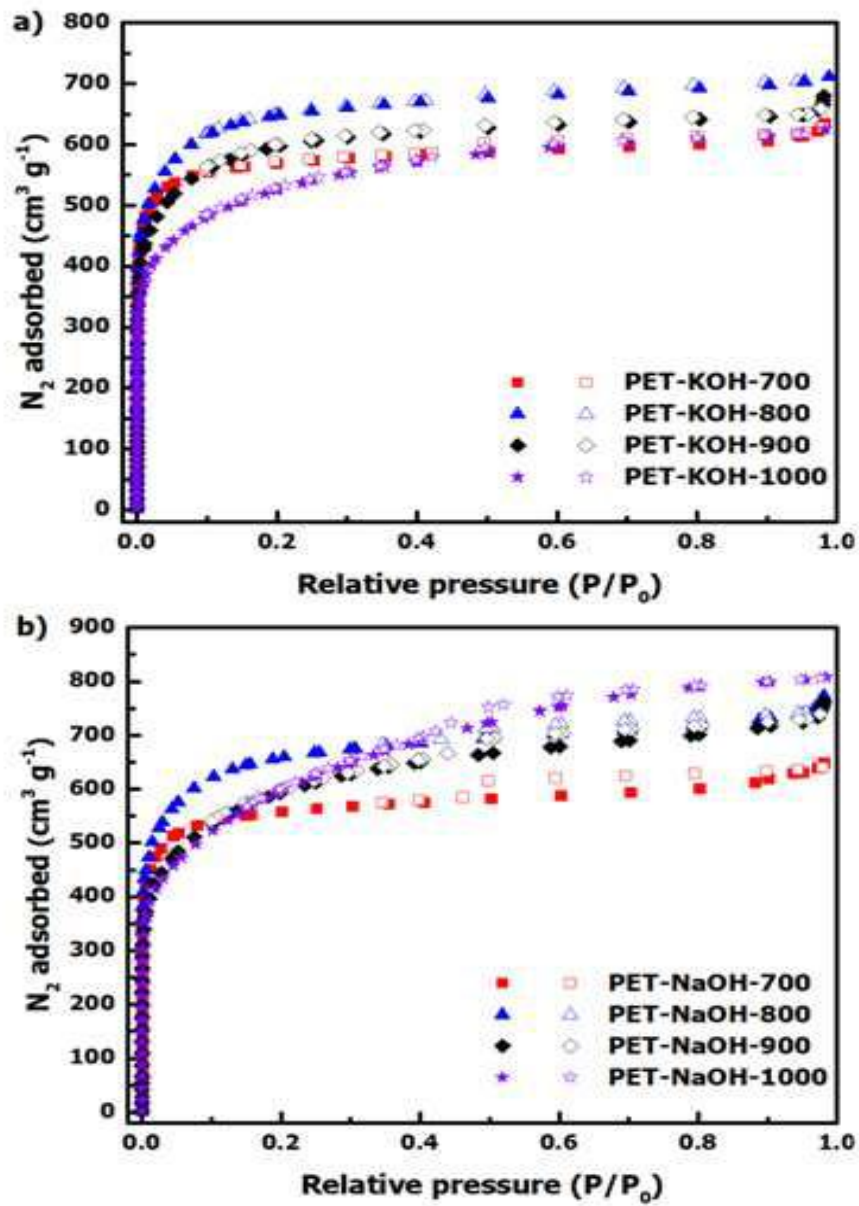
도면1



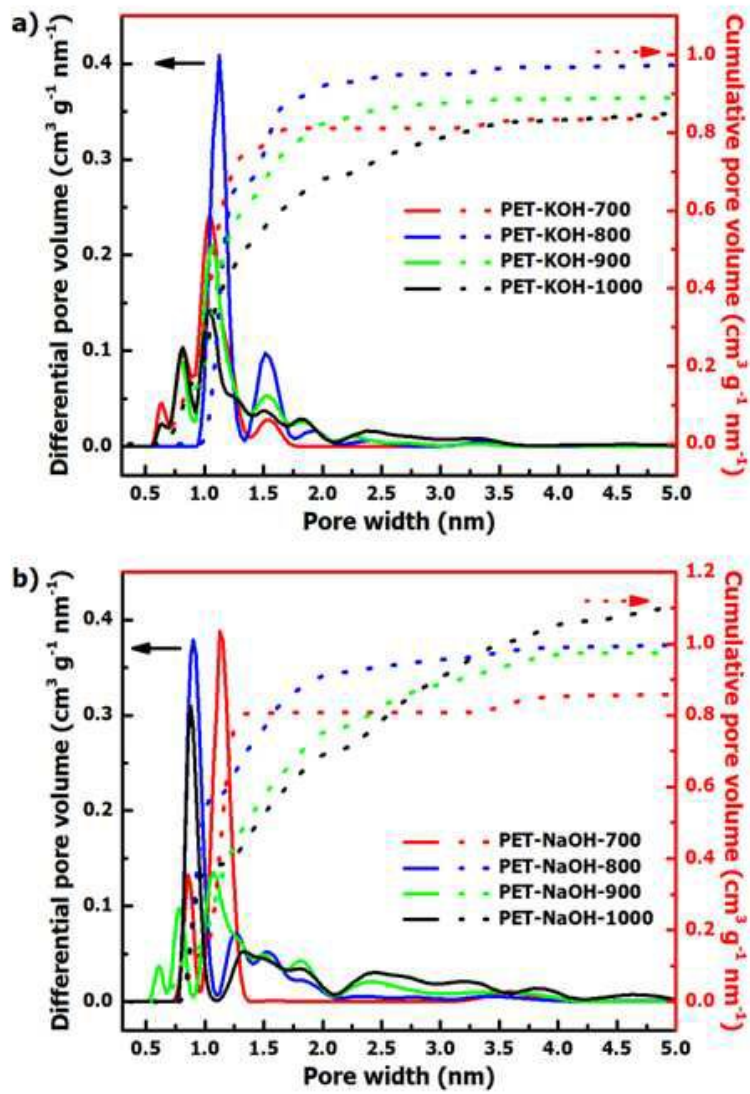
도면2



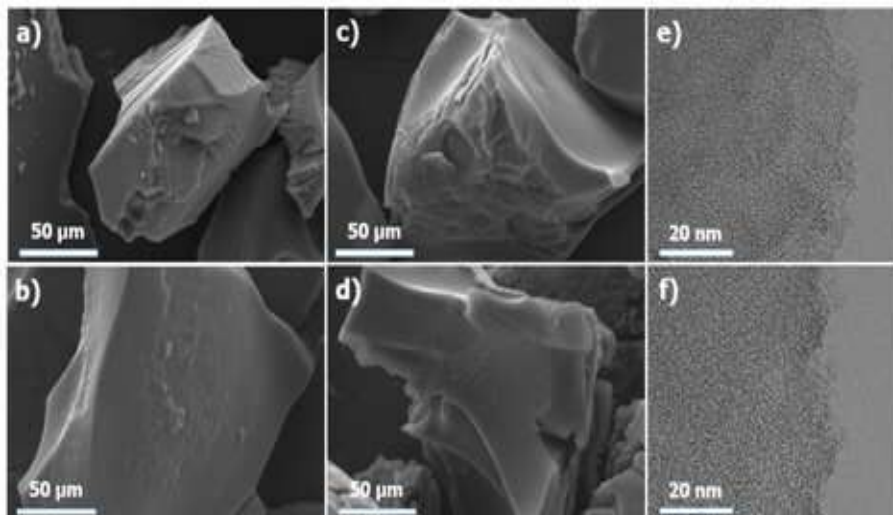
도면3



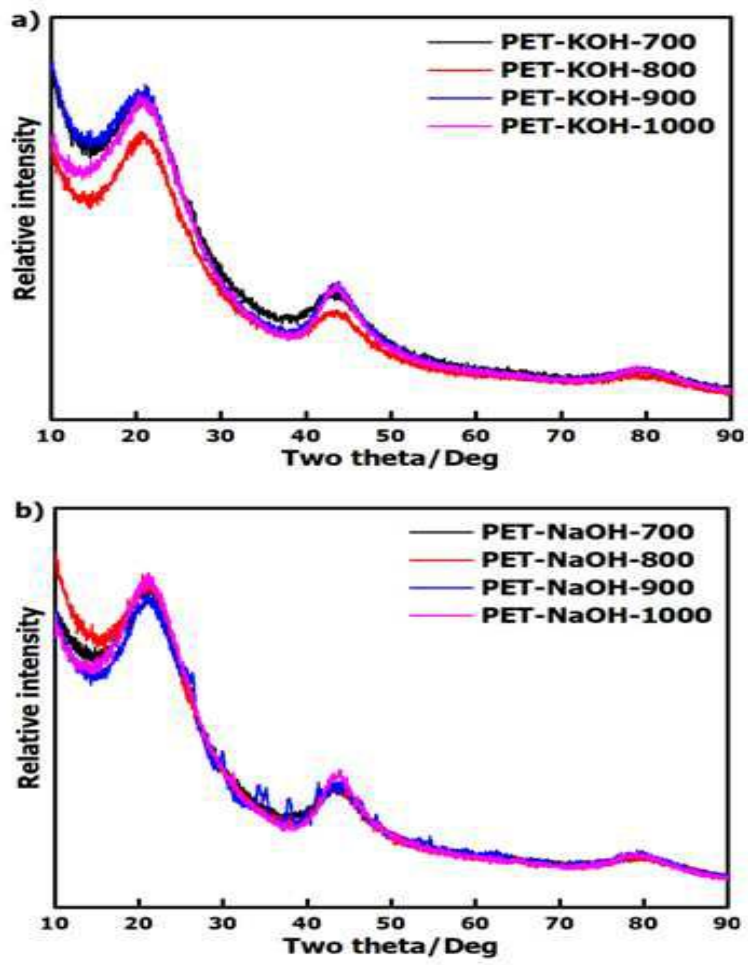
도면4



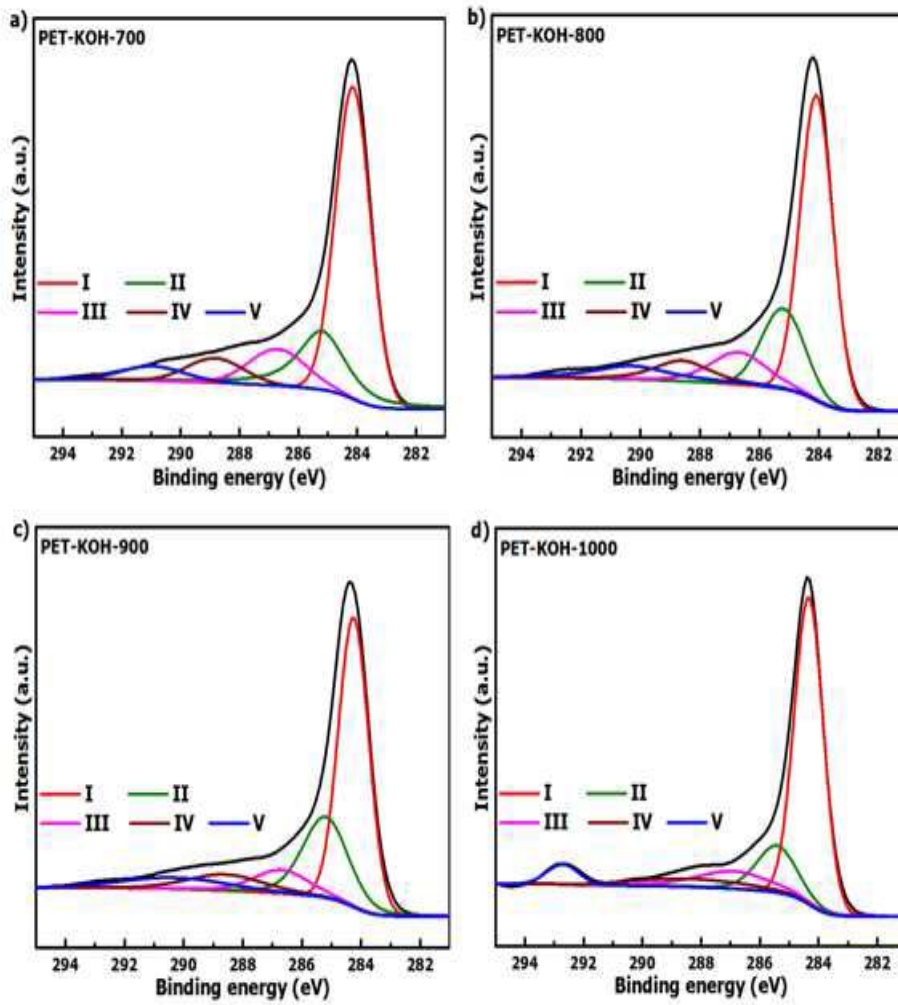
도면5



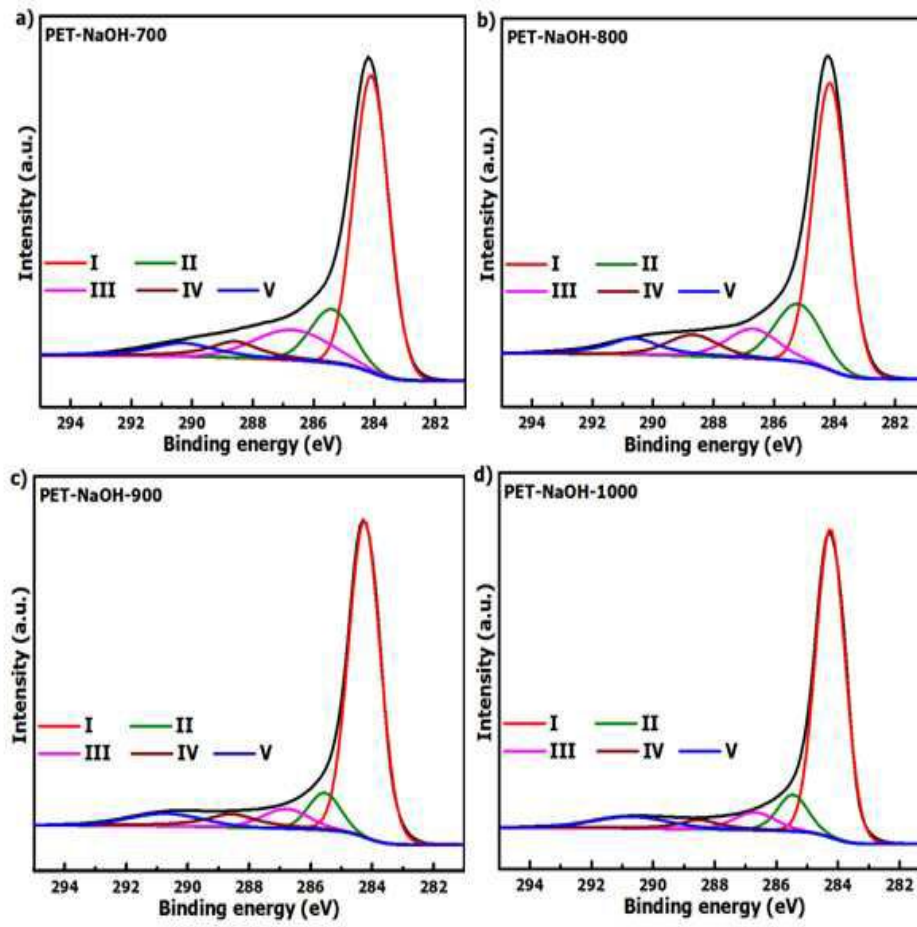
도면6



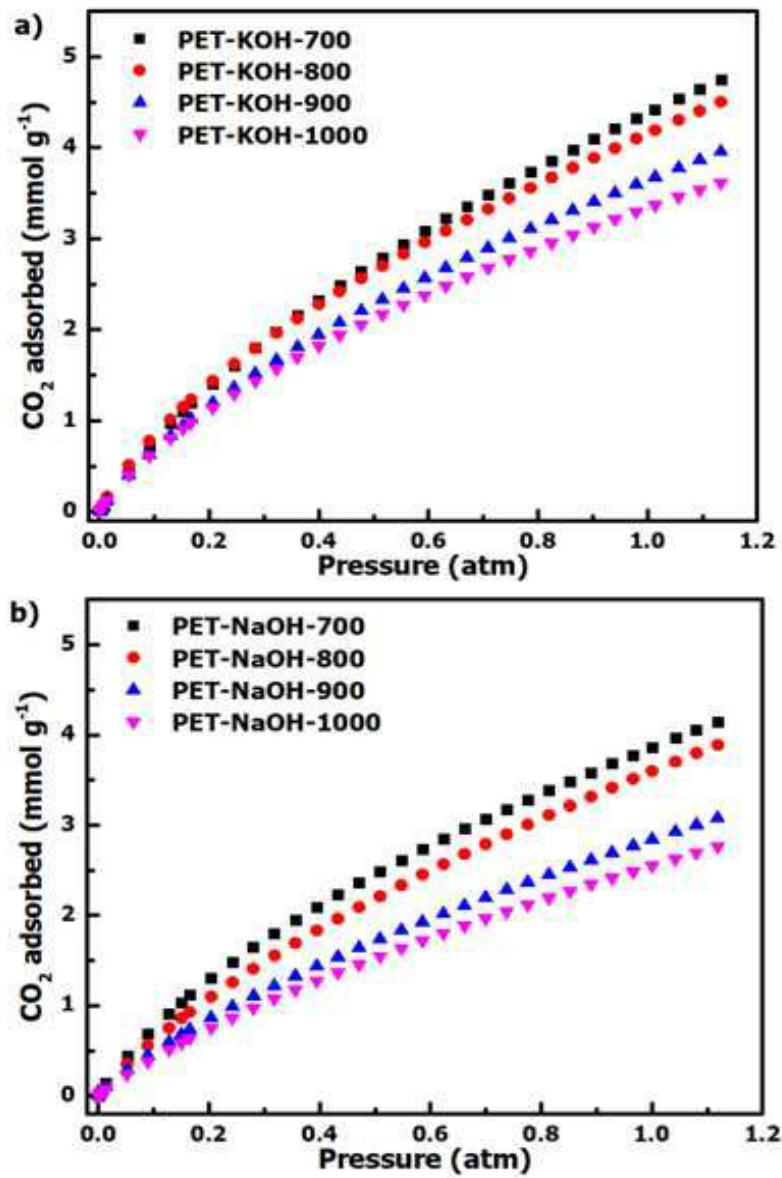
도면7



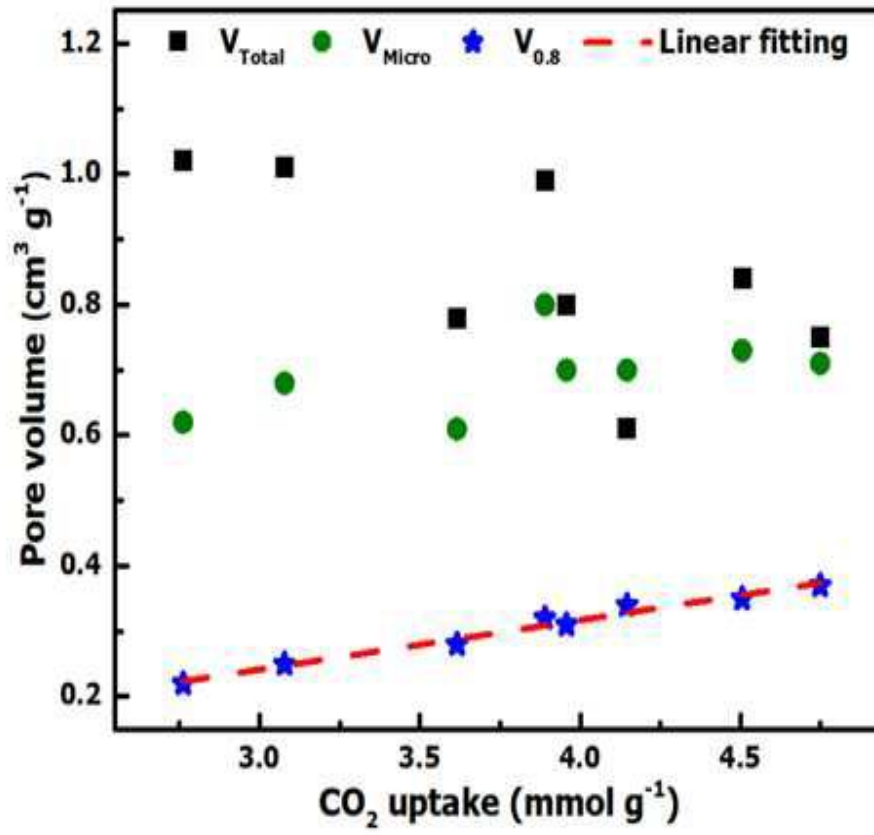
도면8



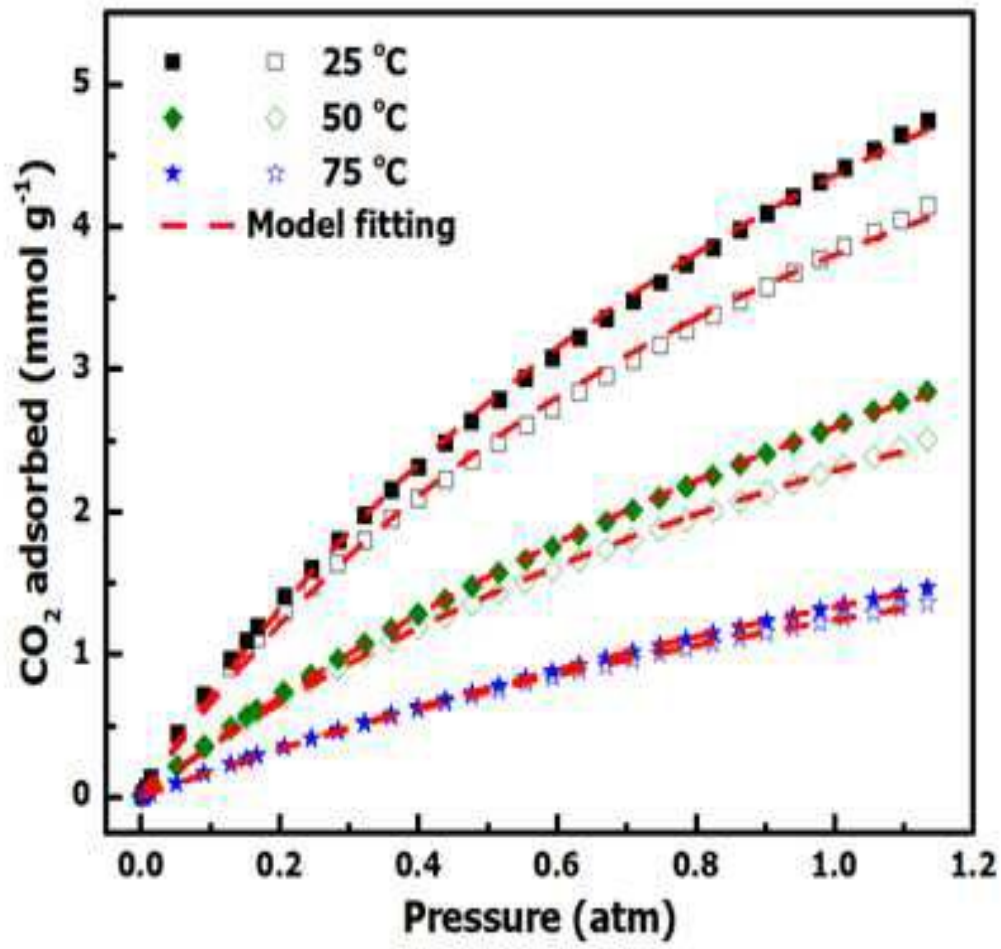
도면9



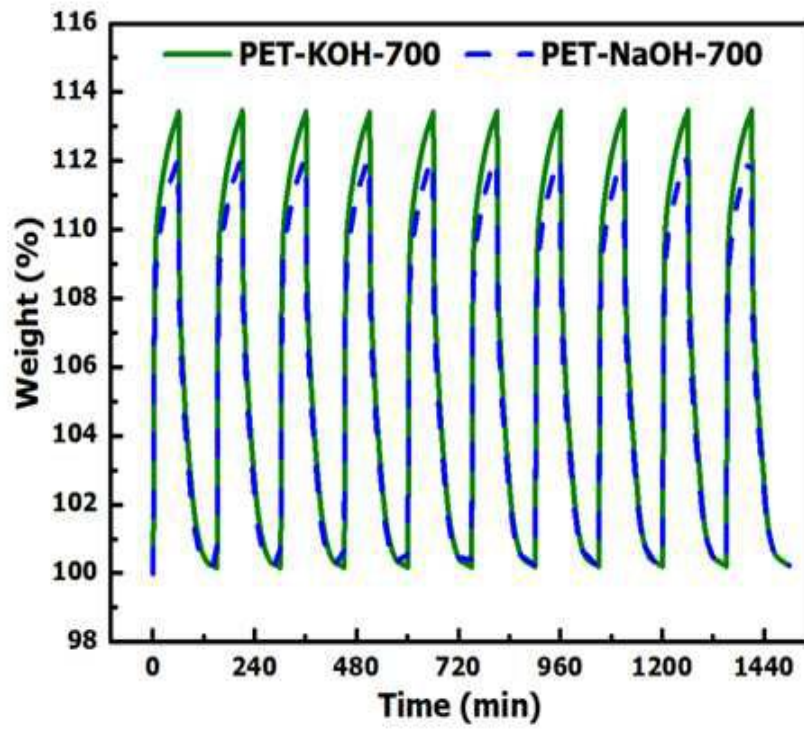
도면10



도면11



도면12



도면13

