(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0041251
(43) 공개일자 2023년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01) *B01J 20/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/305 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0124641
(22) 출원일자 2021년09월17일
심사청구일자 2021년09월17일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이기봉
서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호(돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)
장민주
서울특별시 서초구 바우뫼로 91, 108동 801호(양재동, 우성아파트)
(74) 대리인
송인호, 윤형근, 최관락

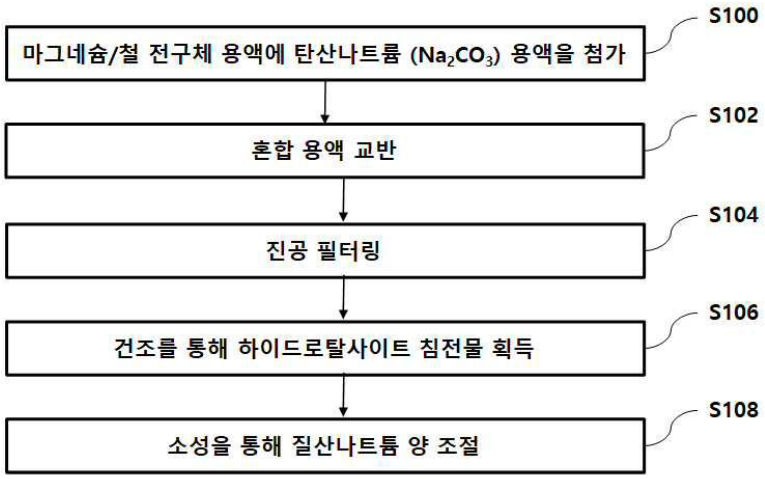
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **산화철이 포함된 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 금속 산화물을 포함하는 고온 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 산화철(III)이 포함된 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 금속 산화물을 포함하는 고온 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명에 따르면, 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법으로서, 마그네슘 전구체와 철 전구체를 포함하는 용액에 탄산나트륨 용액을 첨가하는 단계; 진공 필터링 및 건조를 통해 하이드로탈사이트 침전물을 획득하는 단계; 및 상기 침전물을 350 내지 500 °C 온도 범위에서 소정 시간 동안 소성하여 미리 설정된 마그네슘/철 비율을 갖는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제를 획득하는 단계를 포함하는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/0229 (2013.01)
B01J 20/04 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711039400
과제번호 2016R1A5A1009592
부처명 미래창조과학부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711128052
과제번호 2018M3D3A1A01055761
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명 일산화탄소의 선택적 회수를 위한 금속염이 포함된 다공성 탄소 기반 고성능 흡착제 및 흡착 공정 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법으로서,

마그네슘 전구체와 철 전구체를 포함하는 용액에 탄산나트륨 용액을 첨가하는 단계;

진공 필터링 및 건조를 통해 하이드로탈사이트 침전물을 획득하는 단계; 및

상기 침전물을 350 내지 500 ° C 온도 범위에서 소정 시간 동안 소성하여 미리 설정된 마그네슘/철 비율을 갖는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제를 획득하는 단계를 포함하는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 마그네슘 전구체와 철 전구체는 질산염 형태를 가지며,

상기 미리 설정된 마그네슘/철 비율은 3 내지 12 범위를 갖는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 마그네슘 전구체와 철 전구체는 질산마그네슘 ($Mg(NO_3)_2$)과 질산철 ($Fe(NO_3)_3$)을 증류수에 녹인 질산염 용액 형태로 제공되는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 미리 설정된 마그네슘/철 비율을 통해 상기 흡착제는 산화마그네슘 (MgO)과 감마-산화철(III)을 포함하는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 마그네슘 전구체와 철 전구체를 포함하는 용액과 탄산나트륨 용액을 첨가한 용액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 10±0.5의 범위로 조절하는 단계를 더 포함하는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법.

청구항 6

마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법으로서,

마그네슘 전구체와 철 전구체를 포함하는 용액에 탄산나트륨 용액을 첨가하는 단계;

진공 필터링 및 건조를 통해 하이드로탈사이트 침전물을 획득하는 단계; 및

상기 침전물을 소정 시간 동안 소성하여 마그네슘/철 비율이 3 내지 12 범위를 갖는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제를 획득하는 단계를 포함하는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항에 따른 방법을 통해 제조되는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화철(III)이 포함된 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 금속 산화물을 포함하는 고온 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다양한 산업에서 공통적으로 사용하는 화석연료로 인해 대기 중으로 배출되는 온실가스는 지구 온난화를 포함한 여러 기후변화 현상의 주요 원인으로 지목되고 있다.

[0003] 따라서 지속가능한 발전을 위해서 온실가스 배출량 중 70% 이상을 차지 하고 있는 이산화탄소 배출량을 저감할 수 있는 기술의 개발이 중요하다.

[0004] 이산화탄소 포집 공정을 도입한 발전소인 석탄가스화 복합화력발전소 (IGCC)에서는 에너지 효율을 위해 250~500 ° C에서 이산화탄소를 포집하는 것이 가장 이상적이다.

[0005] 이 온도 영역에서 이산화탄소의 흡착에 적합한 소재는 하이드로탈사이트로 알려져 있으나, 산화마그네슘 (MgO), 산화칼슘 (CaO), 또는 지르코네이트 계열 흡착제보다 흡착성능이 낮다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-1917810호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 복합화력발전소에서 이산화탄소 흡착성능을 높일 수 있는 산화철이 포함된 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 금속 산화물을 포함하는 고온 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조 방법을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법으로서, 마그네슘 전구체와 철 전구체를 포함하는 용액에 탄산나트륨 용액을 첨가하는 단계; 진공 필터링 및 건조를 통해 하이드로탈사이트 침전물을 획득하는 단계; 및 상기 침전물을 350 내지 500 ° C 온도 범위에서 소정 시간 동안 소성하여 미리 설정된 마그네슘/철 비율을 갖는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제를 획득하는 단계를 포함하는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법이 제공된다.

[0009] 상기 마그네슘 전구체와 철 전구체는 질산염 형태를 가지며, 상기 미리 설정된 마그네슘/철 비율은 3 내지 12 범위를 가질 수 있다.

[0010] 상기 마그네슘 전구체와 철 전구체는 질산마그네슘 ($Mg(NO_3)_2$)과 질산철 ($Fe(NO_3)_3$)을 증류수에 녹인 질산염 용액 형태로 제공될 수 있다.

[0011] 상기 미리 설정된 마그네슘/철 비율을 통해 상기 흡착제는 산화마그네슘 (MgO)과 감마-산화철(III)을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 마그네슘 전구체와 철 전구체를 포함하는 용액과 탄산나트륨 용액을 첨가한 용액에 염기성 용액을 첨가하

여 pH를 10±0.5의 범위로 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법으로서, 마그네슘 전구체와 철 전구체를 포함하는 용액에 탄산나트륨 용액을 첨가하는 단계; 진공 필터링 및 건조를 통해 하이드로탈사이트 침전물을 획득하는 단계; 및 상기 침전물을 소정 시간 동안 소성하여 마그네슘/철 비율이 3 내지 12 범위를 갖는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제를 획득하는 단계를 포함하는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제 제조 방법이 제공된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기한 방법을 통해 제조되는 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제가 제공된다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 기존 알루미늄 전구체 대신 철 전구체를 도입하여 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제를 합성하고, 이산화탄소 흡착제 합성 시 Mg/Fe 비율과 소성온도를 조절하여 성능이 우수한 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제 합성 과정의 순서도이다.

도 2는 본 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 실제 제조 과정을 나타낸 도면이다.

도 3은 Mg/Fe 비율에 따른 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 구조적 변화를 나타낸 도면이다.

도 4는 500 ° C에서 소성한 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제(실선)와 마그네슘-알루미늄 하이드로탈사이트 기반 흡착제(점선)의 300 ° C, CO_2 1 atm에서 이산화탄소 흡착 거동 (표기된 숫자는 마그네슘/금속 비율을 의미함)을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 실시예에 따른 소성 온도에 따른 흡착제의 구조적 변화를 나타낸 도면이다.

도 6은 소성 온도에 따른 300 ° C, CO_2 1 atm에서 Mg/Fe=12인 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 이산화탄소 흡착 거동을 나타낸 도면이다.

도 7은 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 이산화탄소 흡착 메커니즘을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.

[0018] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 본 실시예는 하이드로탈사이트 기반 흡착제와 이산화탄소 사이의 화학흡착을 촉진시켜 흡착성능을 증진시키기 위해 기존 알루미늄 전구체 대신 철 전구체를 도입하여 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제를 합성한다.

[0021] 본 실시예에 따르면, 이산화탄소 흡착제 합성 시 Mg/Fe 비율과 소성온도를 조절하여 흡착성능을 개선한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제 합성 과정의 순서도이고, 도 2는 본 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 실제 제조 과정을 나타낸 것이다.

[0023] 본 실시예에서는 기존 이산화탄소 흡착제로 많이 사용되었던 마그네슘-알루미늄 하이드로탈사이트와 달리, 알루미늄 대신 질산염 형태의 철 전구체를 사용하여 공침법으로 이산화탄소 흡착제를 합성한다.

[0024] 도 1 내지 도 2를 참조하면, 질산마그네슘 ($Mg(NO_3)_2$)과 질산철 ($Fe(NO_3)_3$)을 증류수에 녹인 질산염 용액(마그네슘 전구체 및 철 전구체)에 탄산나트륨 (Na_2CO_3) 용액을 첨가한다(단계 100).

[0025] 혼합한 용액의 pH는 1.5 몰 농도의 수산화나트륨 (NaOH) 용액으로 10±0.5의 범위로 조절한다.

[0026] 단계 100에서 제조된 혼합 용액을 60 ° C에서 24시간 동안 교반한다(단계 102).

[0027] 교반 이후, 진공 필터링을 수행하고(단계 104), 110 ° C에서 건조를 거쳐 최종 하이드로탈사이트 침전물을 얻는다(단계 106).

[0028] 단계 106에서 얻은 샘플은 300, 400, 500, 600, 또는 700 ° C의 온도에서 3시간 동안 소성하여 구조 내에 존재하는 질산나트륨($NaNO_3$)의 양을 조절한다(단계 108).

[0029] 바람직하게, 본 실시예에 따른 소성온도는 350 내지 500 ° C일 수 있고, Mg/Fe 비율은 3 내지 12일 수 있다.

[0030] 도 3은 Mg/Fe 비율에 따른 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 구조적 변화를 나타낸 것이다.

[0031] 도 3의 (a)는 마그네슘-철 하이드로탈사이트의 XRD 패턴을 나타낸 것이고, 도 3의 (b)는 500 ° C에서 3시간 소성 후 결과를 나타낸 것이다.

[0032] Mg/Fe의 비율을 달리하며 합성한 하이드로탈사이트를 소성 후 XRD 패턴으로 구조 분석을 한 결과 Mg/Fe의 비율이 3 이상인 흡착제에 대해서 산화마그네슘 (MgO)과 감마-산화철(III) (γ-Fe_2O_3)로 구성된 혼합 금속 산화물과 질산나트륨($NaNO_3$)이 관찰된다.

[0033] 반면 Mg/Fe=0.3인 흡착제는 알파-산화철(III) (α-Fe_2O_3)의 결정 구조를 가진다.

[0034] 도 4는 500 ° C에서 소성한 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제(실선)와 마그네슘-알루미늄 하이드로탈사이트 기반 흡착제(점선)의 300 ° C, CO_2 1 atm에서 이산화탄소 흡착 거동 (표기된 숫자는 마그네슘/금속 비율을 의미함)을 나타낸 것이다.

[0035] 도 4에 도시된 바와 같이, 열중량분석기(TGA)로 300 ° C, CO_2 1 atm 조건에서 이산화탄소 흡착성능을 평가한 결과 모든 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제가 기존 마그네슘-알루미늄 하이드로탈사이트 기반 흡착제보다 높은 흡착성능을 나타낸다.

[0036] 소성된 마그네슘-철 하이드로탈사이트 중 알파-산화철(III) (α-Fe_2O_3)의 결정 구조를 가지는 흡착제의 흡착성능은 매우 낮게 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0037] 이는 앞서 언급한 감마-산화철(III) (γ-Fe_2O_3)의 활성 흡착점으로 작용할 수 있는 빈 양이온 자리(cation vacancy)가 알파-산화철(III) (α-Fe_2O_3)에는 존재하지 않아 다른 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제에 비해 흡착성능이 낮은 것이라 추측된다.

[0038] 표 1은 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제와 마그네슘-알루미늄 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 300 ° C, CO_2 1 atm에서의 흡착성능을 비교한 것이다.

표 1

[0039]

Mg/Fe 비율	CO_2 흡착성능 (mmol/g)	Mg/Al 비율	CO_2 흡착성능 (mmol/g)
0.3	0.86	-	-
3	1.13	3	0.62
6	4.82	-	-
10	6.31	10	0.74
12	6.17	-	-

[0040] 표 1에서 확인할 수 있듯이 같은 마그네슘/금속의 비율을 가지는 하이드로탈사이트 소재라도 사용한 철과 알루미늄의 차이에 의해 이산화탄소 흡착성능이 크게 차이가 난다.

[0041] Mg/Al=3인 샘플보다 Mg/Fe=3인 샘플이 약 1.8 배, Mg/Al=10인 샘플보다 Mg/Fe=10인 샘플이 약 8.5 배 높은 흡착성능을 보여주는 것을 확인할 수 있다.

[0042] 도 5는 본 실시예에 따른 소성 온도에 따른 흡착제의 구조적 변화를 나타낸 것이고, 도 6은 소성 온도에 따른 300 ° C, CO_2 1 atm에서 Mg/Fe=12인 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 이산화탄소 흡착 거동을 나타낸 것이다.

[0043] 표 2는 소성온도에 따른 Mg/Fe=12인 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 300 ° C, CO_2 1 atm에서 이산화탄소 흡착 성능을 나타낸 것이다.

표 2

[0044]

소성온도(° C)	CO_2 흡착성능 (mmol/g)
300	4.49
400	10.5
500	6.17
600	0.92
700	0.58

[0045] 초반 이산화탄소 흡착성능이 높았던 Mg/Fe=12인 하이드로탈사이트 기반 흡착제에 대해서 흡착제 구조내의 질산나트륨($NaNO_3$)의 양을 조절하기 위해 소성온도를 300~700 ° C 사이에서 변화시켜 소성을 진행하였다.

[0046] 소성온도가 증가할수록 질산나트륨($NaNO_3$)의 양이 감소하였고 특히 700 ° C에서 소성하였을 때 페로페리클레이스($Mg_{1-x}Fe_xO$)로 구조적 변화가 관찰된다.

[0047] 도 6과 표 2를 참조하면, 소성 온도가 400° C인 경우 이산화탄소 흡착성능이 가장 높은 것을 확인할 수 있다.

[0048] 흡착제 구조 내에 존재하는 질산나트륨($NaNO_3$)의 양이 감소하여 이산화탄소와 반응할 수 있는 염기성 활성점이 감소하기 때문에 흡착성능이 소성온도가 증가할수록 낮아지는 경향을 보인다.

[0049] 도 7은 마그네슘-철 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 이산화탄소 흡착 메커니즘을 나타낸 것이다.

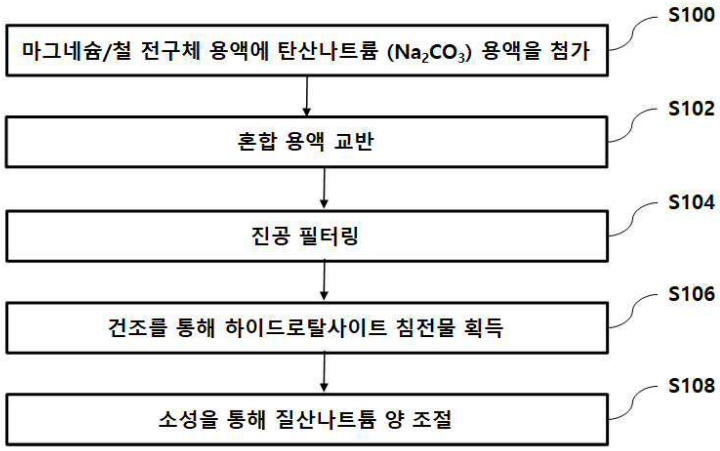
[0050] 도 7을 참조하면, 400 ° C에서 소성한 Mg/Fe=12인 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 표면에 존재하는 다량의 질산나트륨($NaNO_3$)이 용융된 이후 이산화탄소가 흡착제 표면의 활성점과 접촉이 활발해짐에 따라 흡착성능이 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0051] 이를 통해 최종적으로 400 ° C에서 소성한 Mg/Fe=12의 비율을 가지는 마그네슘-하이드로탈사이트 기반 흡착제의 이산화탄소 흡착성능이 10.5 mmol/g로 가장 높게 나타난다.

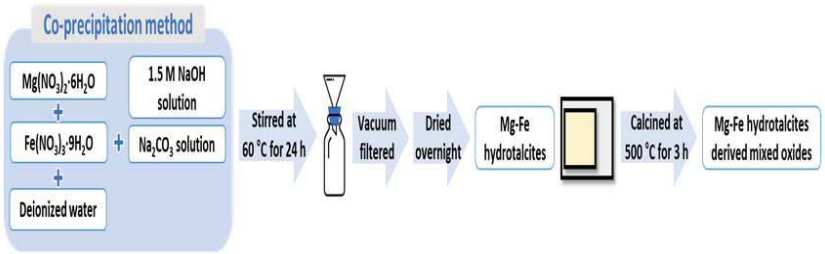
[0052] 상기한 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

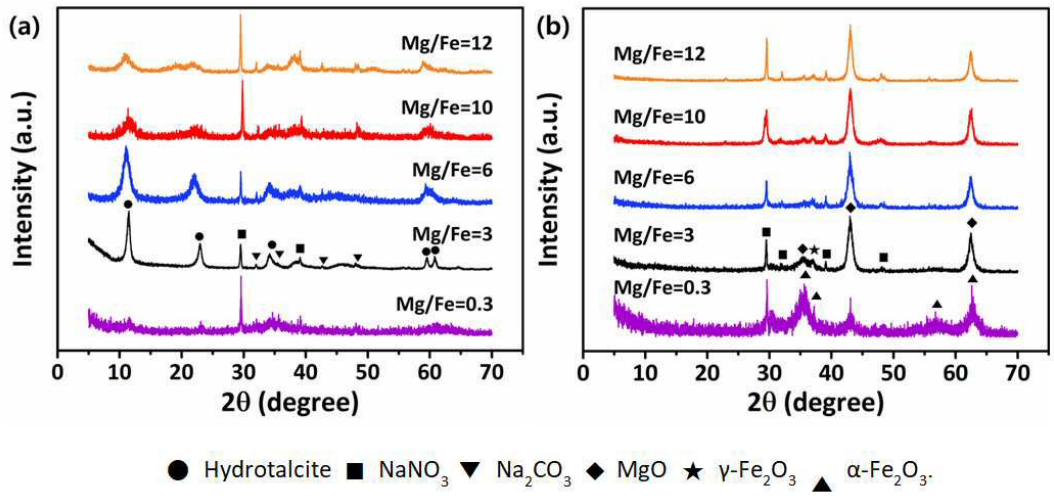
도면1



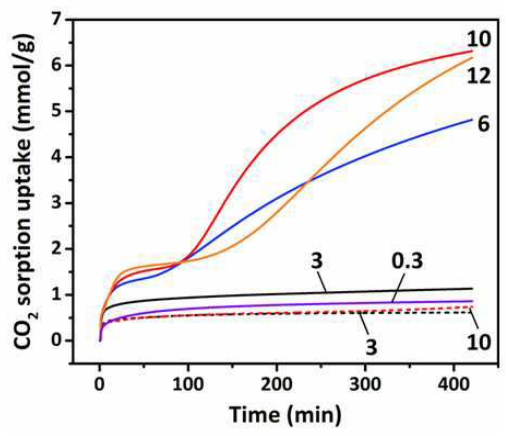
도면2



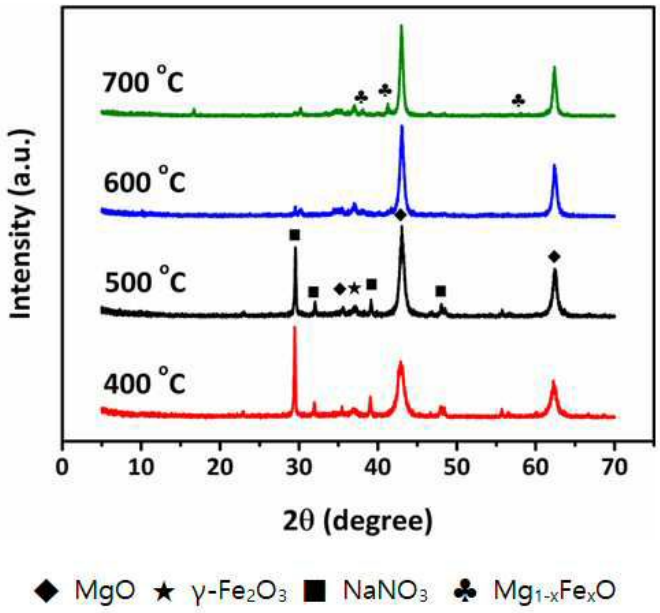
도면3



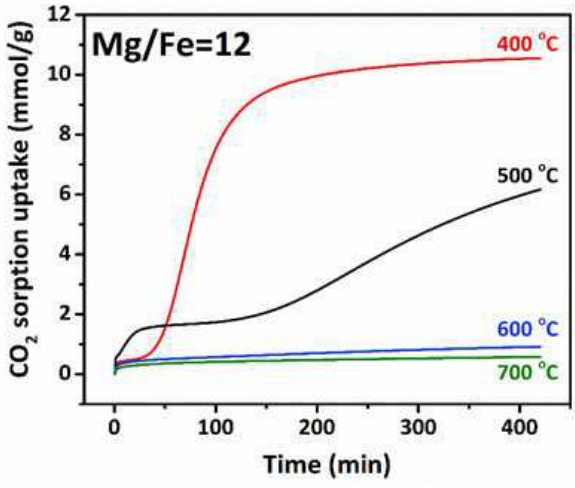
도면4


CO2 sorption uptake (mmol/g)
Time (min)
10
12
6
3
0.3
3
10

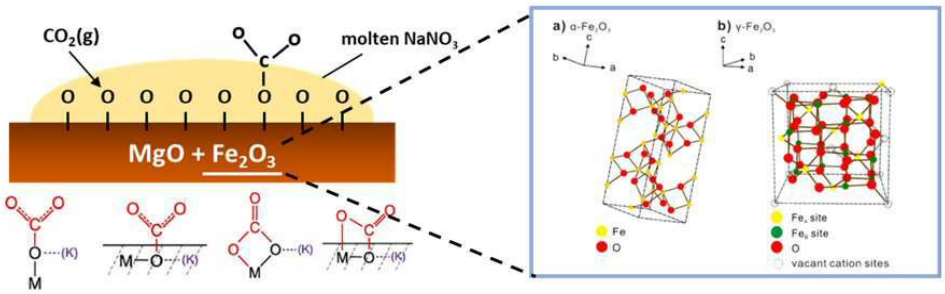
도면5


700 °C
600 °C
500 °C
400 °C
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
◆ MgO ★ γ-Fe2O3 ■ NaNO3 ♣ Mg1-xFexO

도면6


Mg/Fe=12
400 °C
500 °C
600 °C
700 °C
CO2 sorption uptake (mmol/g)
Time (min)

도면7


CO2(g)
molten NaNO3
MgO + Fe2O3
(K)
M
M–O
a) α-Fe2O3
b) γ-Fe2O3
Fe
O
Fe, site
Fe, site
O
vacant cation sites