

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0148749

(43) 공개일자 2021년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)

B01J 20/20 (2018.01) B01J 20/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3085 (2013.01)

B01D 53/62 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0066045

(22) 출원일자 2020년06월01일

심사청구일자 2020년06월01일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

옥용식

서울특별시 성북구 인촌로17가길 64 래미안안암 104동 702호

이기봉

서울특별시 성북구 북악산로 844 브라운스톤 돈암 아파트 110동 1203호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최훈식

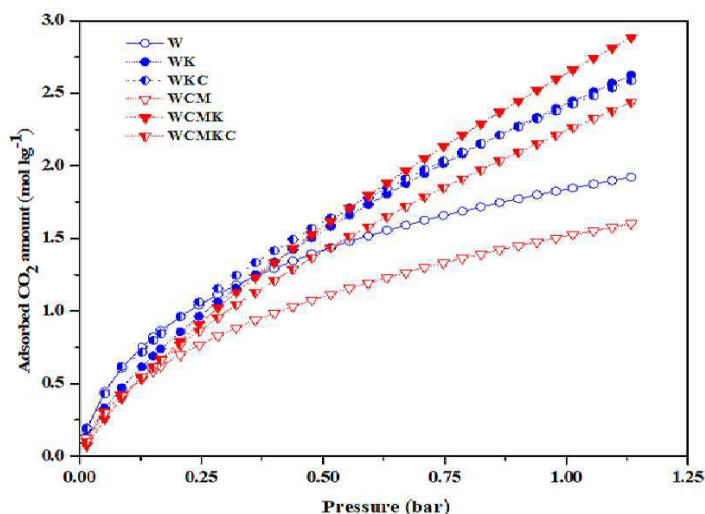
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 바이오차를 이용한 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 바이오매스를 이용하여 바이오차를 제조하는 단계; 및 상기 바이오차에 KOH 활성화 및 CO₂ 활성화 중 어느 하나 이상을 수행하는 단계;를 포함하고, 표면적이 1000 m²/g 이상이고 총 공극 부피가 0.5 cm³/g 이상인 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/20 (2018.01)
B01J 20/28061 (2013.01)
B01J 20/28073 (2013.01)
B01J 20/3021 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01D 2253/102 (2013.01)
B01J 2220/4825 (2013.01)
B01J 2220/4881 (2013.01)

(72) 발명자

권정환

서울특별시 서초구 잠원로3길 20 잠원2차 중앙하이츠아파트 B동 1501호

최승완

서울특별시 성북구 화랑로 299, 101동 316호, 장위동, 한일노벨리아시티

아반티 데샤니 이갈라비타나

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 안암캠퍼스 생명과학서관 423

디싸나야케 파바니 둘란자

서울특별시 성북구 안암로 117 해피원룸텔

조유라

서울특별시 성북구 인촌로22길 15 영산빌딩 503호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485016760
과제번호	ARQ201804021003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	안심살생물제관리기반기술개발사업(R&D)
연구과제명	살생물제의 노출경로 및 누적사용에 따른 안전성 평가기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

바이오매스를 이용하여 바이오차를 제조하는 단계; 및
상기 바이오차에 KOH 활성화 및 CO₂ 활성화 중 어느 하나 이상을 수행하는 단계를 포함하고,
표면적이 1000 m²/g 이상이고 총 공극 부피가 0.5 cm³/g 이상인 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 바이오매스는,
임목부산물 100wt%, 또는 임목부산물 60wt% 내지 80wt% 및 계분 20wt% 내지 40wt%의 혼합물을 포함하고,
상기 바이오매스는 분쇄 및 체질(sieve)을 통하여 50 μ m 이하의 크기로 구비되는 것을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 바이오매스는 고정상 하강기류 기화장치 내로 8 Kg/h 내지 15 Kg/h의 속도로 공급원료로 제공하여 바이오차로 제조되되,
상기 고정상 하강기류 기화장치 내에서의 가스흐름속도는 3 L/s 내지 5 L/s이고, 상기 바이오매스의 상기 고정상 하강기류 기화장치 내에서의 잔류시간은 2시간 내지 5시간인 것인 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 KOH 활성화는,
상기 바이오차를 상기 바이오차의 중량을 기준으로 100중량비 내지 150중량비의 1M의 KOH 용액 중에 1시간 내지 3시간 동안 함침시키고,
함침이 완료된 바이오차를 질소 분위기 내에서 800 °C 내지 900 °C의 온도로 1.5시간 내지 3시간 동안 가열하여 KOH로 활성화된 바이오차를 제조하고,
상기 KOH로 활성화된 바이오차를 탈이온수를 이용하여 pH가 중성화되도록 세척하고,
100 °C 내지 150 °C 온도의 오븐에서 건조시키는 것을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 바이오차는 순차적으로 상기 KOH 활성화와 상기 CO₂ 활성화를 수행하는 것을 포함하고,

상기 KOH 활성화는,

상기 바이오차를 상기 바이오차의 중량을 기준으로 100 중량비 내지 150 중량비의 1 M의 KOH 용액 중에 1 시간 내지 3 시간 동안 침지시키고,

침지가 완료된 바이오차를 질소 분위기 내에서 800 °C 내지 900 °C의 온도로 1.5 시간 내지 3 시간 동안 가열하고,

상기 KOH로 활성화된 바이오차를 탈이온수를 이용하여 pH가 중성화되도록 세척하고,

100 °C 내지 150 °C 온도의 오븐에서 건조시키고,

상기 CO₂ 활성화는,

반응기 내에 400 mL/min 내지 700 mL/min으로 이산화탄소를 주입하면서 500 °C 내지 700 °C의 온도로 0.5 시간 내지 2 시간 동안 가열하는 것을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제는 S 또는 N을 포함하는 관능기를 구비하는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제는 하기 식에 따른 N₂에 대한 CO₂ 선택도 (S_{CO₂/N₂})는 14 내지 46인 것을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

(식)

$$S_{CO_2/N_2} = \frac{q_{CO_2}/P_{CO_2}}{q_{N_2}/P_{N_2}}$$

여기서, S_{CO₂/N₂}는 N₂에 대한 CO₂ 선택도이고, q_{CO₂}는 CO₂의 흡착량이며, q_{N₂}는 N₂의 흡착량이며, P_{CO₂}는 CO₂의 압력이고, P_{N₂}는 N₂의 압력임.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 의하여 제조된 이산화탄소 흡착제로,

상기 이산화탄소 흡착제는 바이오매스를 이용하여 제조된 바이오차를 KOH 활성화 및 CO₂ 활성화 중 어느 하나 이상을 수행하여 구비되고,

표면적이 1000 m²/g 이상이고 총 공극 부피가 0.5 cm³/g 이상이고,

S 또는 N을 포함하는 관능기를 구비하며,

하기 식에 따른 N₂에 대한 CO₂ 선택도 (S_{CO₂/N₂})는 14 내지 46인 것을 포함하는 이산화탄소 흡착제.

(식)

$$S_{CO_2/N_2} = \frac{q_{CO_2}/P_{CO_2}}{q_{N_2}/P_{N_2}}$$

여기서, S_{CO_2/N_2} 는 N_2 에 대한 CO_2 선택도이고, q_{CO_2} 는 CO_2 의 흡착량이며, q_{N_2} 는 N_2 의 흡착량이며, P_{CO_2} 는 CO_2 의 압력이고, P_{N_2} 는 N_2 의 압력임.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 바이오매스는 임목부산물 100wt%로 이루어지고,

상기 바이오차에 순차적으로 KOH 활성화 및 CO_2 활성화를 수행하여 구비되는 것인 이산화탄소 흡착제.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 바이오매스는 임목부산물 70wt%와 계분 30wt%로 이루어지고,

상기 바이오차에 KOH 활성화만을 수행하여 구비되는 것인 이산화탄소 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오차를 이용한 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 신규한 제조방법에 의하여 이산화탄소 흡착용량 및 재생효율이 향상된 바이오차를 이용한 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] CCS (Carbon Capture & Sequestration)기술은 화석연료의 사용으로 인해 급격하게 늘어난 CO_2 를 포집 및 격리시키는 기술이다. 기후변화에 대응하는 다양한 기술 중 하나이며, CO_2 저감 기술 중 가장 핵심적인 기술로 분류되어 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. CO_2 포집 기술은 분리공정 적용 위치에 따라서 크게 연소 전 포집 (pre-combustion), 연소 후 포집 (post-combustion), 순산소 연소 (oxyfuel combustion)의 세 가지 형태로 구분된다. 연소 후 포집은 공정의 마지막 과정에서 배출되는 이산화탄소를 포집하는 방법이며, 적용 기술이 다양하다는 장점이 있다.

[0003] 흡착, 분리막분리, 저온분리 (cryogenic separation) 등과 같은 CO_2 포집을 위한 다양한 연구가 수행되어 왔다. 이러한 기술은 위험한 부산물의 발생억제, 용이한 재생, 낮은 에너지 소비 등의 이점을 제공한다. 제올라이트, 메조포러스 실리카, 활성탄소, 산화금속 및 금속 유기 골격 구조 (Metal Organic Frameworks, MOFs) 등과 같은 다양한 고체 흡착제는 최근 가스 분리를 위하여 다양하게 연구되어 왔다. 최근 연구는 주로 CO_2 흡착용량의 확대 및 표면적과 포어구조의 향상을 통한 물질 선택도의 향상, 또는 화학적 활성을 통한 알칼리도를 증가시키는 것이 주를 이룬다. 반면, 큰 스케일의 생산에 의한 높은 비용과, 재생의 비효율성은 최근 CO_2 흡착의 주요 연구과제가 되었다.

[0004] 바이오차 (biochar)는 바이오매스 (biomass)를 열분해시켜 얻은 물질로서 최근에 토양의 탄소 격리, 금속 고정화 및 비옥화와 관련된 다기능 물질로 인식되고 있는 탄소 기반 물질이다. 바이오차는 제한된 산소 공급 하에서 바이오매스의 열분해에 의해 생산되며, 다양한 유형의 바이오매스인 가금류 퇴비, 축산 분뇨, 하수오니 및 제지 슬러지는 상이한 특성을 갖는 바이오차의 생산에 적용할 수 있다. 농업 부산물로부터 기원하는 작물 잔사는 토양에서 식물 영양 주기를 유지하고 토질 또는 작황을 유지하는데 필수적인 공급원일 수 있다. 그러나 작물 잔사의 과도한 공급은 상기 잔사를 들판에서 직접 태우거나, 바다나 육지에 버릴 때 환경오염을 유발하였다. 따라서 이와 같은 부정적인 영향들을 방지하기 위해서 잔사에 대한 다양한 이용방법에 대해서 연구를 하고 있다.

[0005] 선행특허: 한국공개특허 제2015-0139152호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 바이오차를 이용하여 성능이 향상된 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 다양한 바이오매스를 이용하여 활성화된 바이오차를 제조하고, 이를 이용한 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하기 위함이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 실시예들은 바이오매스를 이용하여 바이오차를 제조하는 단계; 및 상기 바이오차에 KOH 활성화 및 CO₂ 활성화 중 어느 하나 이상을 수행하는 단계;를 포함하고, 표면적이 1000 m²/g 이 상이고 총 공극 부피가 0.5 cm³/g 이상인 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 포함한다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 바이오매스는, 임목부산물 100wt%, 또는 임목부산물 60wt% 내지 80wt% 및 계분 20wt% 내지 40wt%의 혼합물을 포함하고, 상기 바이오매스는 분쇄 및 체질(sieve)을 통하여 50μm 이하의 크기로 구비될 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 바이오매스는 고정상 하강기류 기화장치 내로 8 Kg/h 내지 15 Kg/h의 속도로 공급원료로 제공하여 바이오차로 제조되되, 상기 고정상 하강기류 기화장치 내에서의 가스흐름속도는 3 L/s 내지 5 L/s이고, 상기 바이오매스의 상기 고정상 하강기류 기화장치 내에서의 잔류시간은 2시간 내지 5시간일 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 KOH 활성화는, 상기 바이오차를 상기 바이오차의 중량을 기준으로 100중량비 내지 150중량비의 1M의 KOH 용액 중에 1시간 내지 3시간 동안 함침시키고, 함침이 완료된 바이오차를 질소 분위기 내에서 800 °C 내지 900 °C의 온도로 1.5시간 내지 3시간 동안 가열하여 KOH로 활성화된 바이오차를 제조하고, 상기 KOH로 활성화된 바이오차를 탈이온수를 이용하여 pH가 중성화되도록 세척하고, 100 °C 내지 150 °C 온도의 오븐에서 건조시키는 것을 포함할 수 있다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 바이오차는 순차적으로 상기 KOH 활성화와 상기 CO₂ 활성화를 수행하는 것을 포함하고, 상기 KOH 활성화는, 상기 바이오차를 상기 바이오차의 중량을 기준으로 100 중량비 내지 150 중량비의 1 M의 KOH 용액 중에 1 시간 내지 3 시간 동안 함침시키고, 함침이 완료된 바이오차를 질소 분위기 내에서 800 °C 내지 900 °C의 온도로 1.5 시간 내지 3 시간 동안 가열하고, 상기 KOH로 활성화된 바이오차를 탈이온수를 이용하여 pH가 중성화되도록 세척하고, 100 °C 내지 150 °C 온도의 오븐에서 건조시키고, 상기 CO₂ 활성화는, 반응기 내에 400 mL/min 내지 700 mL/min으로 이산화탄소를 주입하면서 500 °C 내지 700 °C의 온도로 0.5 시간 내지 2 시간 동안 가열하는 것을 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 이산화탄소 흡착제는 S 또는 N을 포함하는 관능기를 구비할 수 있다.

[0014] 일 실시예에서, 상기 이산화탄소 흡착제는 하기 식에 따른 N₂에 대한 CO₂ 선택도 (S_{CO2/N2})는 14 내지 46인 것을 포함할 수 있다.

[0015] (식)

$$S_{CO_2/N_2} = \frac{q_{CO_2}/P_{CO_2}}{q_{N_2}/P_{N_2}}$$

[0016] 여기서, S_{CO2/N2}는 N₂에 대한 CO₂ 선택도이고, q_{CO2}는 CO₂의 흡착량이며, q_{N2}는 N₂의 흡착량이며, P_{CO2}는 CO₂의 압력이고, P_{N2}는 N₂의 압력임.

[0018] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 실시예들은 전술한 방법에 의하여 제조된 이산화탄소 흡착제로, 상기 이산화탄소 흡착제는 바이오매스를 이용하여 제조된 바이오차를 KOH 활성화 및 CO₂ 활성화 중 어느 하나 이상을

수행하여 구비되고, 표면적이 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고 총 공극 부피가 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상이고, S 또는 N을 포함하는 관능기를 구비하며, 위의 식에 따른 N_2 에 대한 CO_2 선택도 ($S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$)는 14 내지 46인 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 저가의 비용으로 높은 이산화탄소 흡착능을 갖는 바이오차를 이용한 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명에 따르면 계분 등을 바이오매스로 이용함으로써 가축 폐기물을 처리할 수 있고, 복수회 재사용이 가능한 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 실험예 1 내지 실험예 6에 대한 25°C 에서의 이산화탄소 흡착 등온선을 나타내었다.

도 2는 실험예 1 내지 실험예 6에 대한 30°C , 1 bar에서의 시간에 따른 CO_2 흡착을 나타낸 그래프이다.

도 3은 실험예 1 내지 실험예 6에 따른 바이오차의 SEM 이미지이다.

도 4는 (a) W, (b) WK, (c) WKC, (d) WCM, (e) WCMK, 및 (f) WCMKC에 대한 라만 스펙트럼(Curve-fitted Raman spectra)을 나타내었다.

도 5는 (a) W, (b) WK, (c) WKC, (d) WCM, (e) WCMK, 및 (f) WCMKC에 대한 C1s XPS 스펙트럼을 나타내었다.

도 6은 WKC 및 WCMK 각각에 대해서 IAST 선택성을 그래프로 나타내었다.

도 7은 (a) WKC 및 (b) WCMK에 대해서 30°C , 1 bar에서의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[0023] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 성분, 반응 조건, 성분의 함량을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0024] 또한, 본 발명에서 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30% 까지를 포함하는 모든 정수들 뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 바이오매스를 이용하여 바이오차를 제조하는 단계; 및 상기 바이오차에 KOH 활성화 및 CO_2 활성화 중 어느 하나 이상을 수행하는 단계;를 포함하고, 표면적이 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고 총 공극 부피가 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있다.

[0027] 종래에는, 이산화탄소를 흡착하기 위하여 활성탄을 주로 사용하였다. 반면, 활성탄은 바이오매스를 이용하는 바이오차에 비하여 비용이 높고, 효과적으로 재생이 어렵다는 단점이 있다. 반면, 본 실시예에 따른 바이오차는

활성탄의 가격의 대략 15% 미만으로 매우 경제적이다.

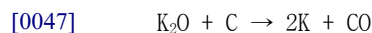
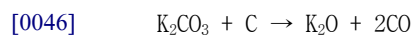
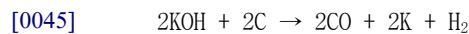
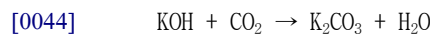
- [0028] 또한, 종래에는 바이오차를 이산화탄소 흡착에 이용하는 연구에 대해서 거의 수행되지 않았으나, 본 발명의 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 바이오매스를 이용하여 신규한 방법으로 바이오차를 제조함으로써, 향상된 이산화탄소 흡착능과 함께 복수회 재사용이 가능한 바이오차, 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있다.
- [0029] 본 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 저가로 높은 효율을 갖도록 제조할 수 있으므로, 큰 규모의 설비에도 용이하게 적용할 수 있다. 또한, 계분을 이용할 수 있으므로, 가축농가에서 발생하는 폐기물을 재사용할 수 있어 친환경적이고 가축농가에서의 폐기물을 처리하는 방법의 대안으로 제공될 수 있다.
- [0030] 상기 바이오매스는, 임목부산물 100wt%, 또는 임목부산물 60wt% 내지 80wt% 및 계분 20wt% 내지 40wt%의 혼합물을 포함하고, 상기 바이오매스는 분쇄 및 체질(sieve)을 통하여 50 μ m 이하의 크기로 구비되는 것을 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 혼합물 중 상기 계분은 20wt% 내지 40wt%의 범위로 혼합되어 상기 바이오매스에 점도를 부여하고 바이오매스를 공급원료로 반응기 내에 주입이 용이하도록 할 수 있다. 예컨대, 상기 혼합물 중 상기 계분의 함량이 20wt% 미만이면 상기 혼합물 중에서 계분이 균일하게 분산되기 어렵고, 40wt% 초과이면 호퍼를 통하여 반응기 중으로 공급하는 경우 호퍼를 막거나 브리징(bridging)이 형성될 수 있으며 반응기의 하부측에서의 공급원료의 흐름을 방해하여 문제될 수 있다.
- [0032] 구체적으로, 상기 바이오매스는 임목부산물 100wt%이거나, 또는 임목부산물 70wt%와 계분 30wt%의 혼합물 일 수 있다.
- [0033] 상기 임목부산물은 계분보다 크기가 더 크고 고정 탄소함량이 높다. 또한, 상기 임목부산물 또는 계분을 바이오매스로 공급원료로 이용하여 바이오차를 제조하는 과정에서, 상기 임목부산물은 상기 계분보다는 늦게 반응하게 되며 상대적으로 낮은 연소율을 갖는다. 따라서, 임목부산물로 제조된 바이오차는 계분을 이용하여 제조된 바이오차에 비하여 낮은 다공성과 표면적으로 구비된다.
- [0034] 상기 계분 (chicken manure)은 합성가스를 제조하기 위하여 전체 전환반응이 수행되는 경향이 있고, 높은 고정탄소를 갖는 임목부산물은 낮은 합성가스 수율과 품질을 갖는 바이오차를 형성하는 경향이 있다. 반면, 본 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제는 상기 임목부산물 또는 계분 등을 포함하는 바이오매스를 이용하여 제조된 바이오차는 KOH 활성화 및 CO₂ 활성화 중 어느 하나 이상을 수행하여 성능을 이산화탄소 흡착능을 향상시킬 수 있다.
- [0035] 상기 바이오매스는 고정상 하강기류 기화장치 내로 8 Kg/h 내지 15 Kg/h의 속도로 공급원료로 제공하여 바이오차로 제조되되, 상기 고정상 하강기류 기화장치 내에서의 가스흐름속도는 3 L/s 내지 5 L/s이고, 상기 바이오매스의 상기 고정상 하강기류 기화장치 내에서의 잔류시간은 2시간 내지 5시간일 수 있다.
- [0036] 상기 바이오매스는 고정상 하강기류 기화장치 내로 공급원료로 제공되되, 8 Kg/h 내지 15 Kg/h의 속도로 제공될 수 있다. 상기 속도가 8 Kg/h 미만이면 공정효율이 저하되고 또한 상기 기화장치 내에서 바이오매스의 흐름에서 난류 (turbulence flow)가 형성되어 반응이 균일하지 않게 수행될 수 있다. 또한 속도가 15 Kg/h 초과이면, 일부 바이오차로 전환되지 않을 수 있으며 제조된 바이오차의 표면 특성 등이 불균일한 문제가 발생할 수 있다. 상기 기화장치 내에서, 가스흐름속도와 잔류시간은 전술한 범위 내에서 수행되어야, 전체적으로 균일하게 반응이 완결될 수 있다.
- [0037] 구체적으로, 상기 바이오매스는 상기 고정상 하강기류 기화장치내로 10kg/h의 속도로 제공될 수 있으며, 이때 가스흐름속도는 4 L/s이고, 기화장치 내에서의 공급원료의 잔류시간은 3시간일 수 있다.
- [0038] 이와 같이 제조된 바이오차 (Biochar)는 다공성의 탄소질 물질로, 산소가 제공되는 조건하에서 유기물질이 열화학적으로 변환되어 제조될 수 있다. 상기 바이오차는 기본 작용기가 존재하고 다공성의 구조를 가질 수 있다.
- [0039] 상기 KOH 활성화는, 상기 바이오차를 상기 바이오차의 중량을 기준으로 100중량비 내지 150중량비의 1M의 KOH 용액 중에 1시간 내지 3시간 동안 함침시키고, 함침이 완료된 바이오차를 질소 분위기 내에서 800 ℃ 내지 900 ℃의 온도로 1.5시간 내지 3시간 동안 가열하여 KOH로 활성화된 바이오차를 제조할 수 있다. 상기 KOH로 활성화된 바이오차를 탈이온수를 이용하여 pH가 중성화되도록 세척하고, 100 ℃ 내지 150 ℃ 온도의 오븐에서 건조시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0040] 구체적으로는, 상기 KOH 활성화는, 상기 바이오차와 상기 1M의 KOH 용액을 중량비로 1:1로 혼합하여 2시간 동안

함침시키고, 함침이 완료된 바이오차를 질소 분위기 내에서 850℃의 온도로 2시간 동안 가열할 수 있다. 이어서, 탈이온수를 이용하여, pH가 7이 될 때까지 수회 세척하고, 110 ℃ 온도의 오븐에서 밤새 건조시킬 수 있다.

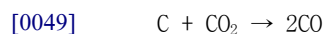
[0041] 별법으로, 상기 바이오차는 순차적으로 상기 KOH 활성화와 상기 CO₂ 활성화를 수행하는 것을 포함할 수 있다. 이때, 상기 KOH 활성화는, 상기 바이오차를 상기 바이오차의 중량을 기준으로 100 중량비 내지 150 중량비의 1 M의 KOH 용액 중에 1 시간 내지 3 시간 동안 함침시키고, 함침이 완료된 바이오차를 질소 분위기 내에서 800 ℃ 내지 900 ℃의 온도로 1.5 시간 내지 3 시간 동안 가열하고, 상기 KOH로 활성화된 바이오차를 탈이온수를 이용하여 pH가 중성화되도록 세척하고, 100 ℃ 내지 150 ℃ 온도의 오븐에서 건조시킬 수 있다. 이어서 수행되는 상기 CO₂ 활성화는, 반응기 내에 400 mL/min 내지 700 mL/min으로 이산화탄소를 주입하면서 500 ℃ 내지 700 ℃의 온도로 0.5 시간 내지 2 시간 동안 가열하는 것을 포함할 수 있다.

[0042] 구체적으로는, 상기 KOH 활성화는, 상기 바이오차와 상기 1M의 KOH 용액을 중량비로 1:1로 혼합하여 2시간 동안 함침시키고, 함침이 완료된 바이오차를 질소 분위기 내에서 850℃의 온도로 2시간 동안 가열하는 것을 포함할 수 있다. 이어서, 탈이온수를 이용하여, pH가 7이 될 때까지 수회 세척하고, 110 ℃ 온도의 오븐에서 밤새 건조시킬 수 있다. 또한, 상기 CO₂ 활성화는, 상기 반응기 내에 500 mL/min으로 이산화탄소를 주입하면서 550 ℃의 온도로 1 시간 동안 가열하는 것을 포함할 수 있다.

[0043] 상기 KOH 활성화에 의하여 하기와 같은 반응이 일어난다.



[0048] 또한, 상기 CO₂ 활성화는 하기와 같은 반응이 일어난다.



[0050] 전술한 방식으로 KOH 활성화 또는 CO₂ 활성화가 수행됨으로써, 상기 바이오차의 공극 등을 균일하게 확장할 수 있으며, 이에 의하여 구비된 공극은 견고하고 구조적으로 안정하므로 이산화탄소 흡착제로 안정적인 재사용이 가능하게 할 수 있다.

[0051] 상기 KOH 활성화에 의하여, K₂CO₃ 및 K₂O 등의 칼륨화합물이 제조되고, 상기 칼륨화합물은 바이오차의 탄소 구조 내로 K⁺를 삽입하여 탄소층과 탄소층 사이의 공간을 확장시킬 수 있다. 또한, CO₂ 활성화 과정에서, CO₂는 바이오차의 탄소와 반응하여 CO를 형성하고, 이에 의하여 바이오차의 미세공극을 형성시킬 수 있다.

[0052] 상기 이산화탄소 흡착제는 S 또는 N을 포함하는 관능기를 구비할 수 있다. 상기 이산화탄소 흡착제는 전술한 방법으로 제조됨으로써 표면에 S 또는 N을 포함하는 관능기를 구비하고 이에 의하여 CO₂ 흡착능을 향상시킬 수 있다.

[0053] 상기 이산화탄소 흡착제는 하기 식에 따른 N₂에 대한 CO₂ 선택도 (S_{CO₂/N₂})는 14 내지 46인 것을 포함할 수 있다.

[0054] (식)

[0055]
$$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{q_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}_2}}{q_{\text{N}_2}/P_{\text{N}_2}}$$

[0056] 여기서, S_{CO₂/N₂}는 N₂에 대한 CO₂ 선택도이고, q_{CO₂}는 CO₂의 흡착량이며, q_{N₂}는 N₂의 흡착량이며, P_{CO₂}는 CO₂의 압력이고, P_{N₂}는 N₂의 압력이다.

[0057] 본 발명의 다른 측면에 따르면 본 발명은 전술한 방법에 의하여 제조된 이산화탄소 흡착제로, 상기 이산화탄소

흡착제는 바이오매스를 이용하여 제조된 바이오차를 KOH 활성화 및 CO₂ 활성화 중 어느 하나 이상을 수행하여 구비되고, 표면적이 1000 m²/g 이상이고 총 공극 부피가 0.5 cm³/g 이상이고, S 또는 N을 포함하는 관능기를 구비하며, 위의 식에 따른 N₂에 대한 CO₂ 선택도 (S_{CO₂/N₂})는 14 내지 46인 것을 포함할 수 있다.

[0058] 상기 바이오매스는 임목부산물 100wt%로 이루어지는 경우, 상기 바이오차에 순차적으로 KOH 활성화 및 CO₂ 활성화를 수행하여 구비될 수 있다.

[0059] 별법으로, 상기 바이오매스는 임목부산물 70wt%와 계분 30wt%로 이루어지는 경우, 상기 바이오차에 KOH 활성화만을 수행하여 구비될 수 있다.

[0061] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0063] 1. 이산화탄소 흡착제의 제조

[0065] 실험예 1 (W)

[0066] 메스키트 임목부산물(mesquite wood chips)을 분쇄한 후 체(sieve)를 이용하여 체질하여 50 μm 메쉬 사이즈로 100wt%의 메스키트 임목부산물로 이루어진 바이오매스를 준비하였다. 준비한 바이오매스를 공급원료로 이용하여 고정상 하강기류 기화장치(fixed-bed downdraft gasifier, All Power Labs, Berkeley, CA)에 10kg/h의 속도로 제공하면서 바이오차를 제조하였다. 이때, 기화장치의 가스흐름속도는 4 L/s이고, 기화장치 내에서의 공급원료의 잔류시간은 3시간이었다. 바이오차 제조방법은 Ng et al. (2017) (Ng WC, You S, Ling R, Gin KYH, Dai Y, Wang CH. Co-gasification of woody biomass and chicken manure: syngas production, biochar reutilization, and cost-benefit analysis. Energy 2017;139:732-42.)에 따라 제조하였다.

[0068] 실험예 2 (WK)

[0069] 실험예 1과 같이 준비된 바이오차 10g을 1M의 KOH 용액과 중량비로 1:1 (고형분:용액)이 되도록 혼합하고, 2시간 동안 상온에서 교반하였다. 교반이 완료된 후, 혼합물을 5분 동안 16,800 RCF로 원심분리를 수행하였다. 이어, 함침된 바이오차 샘플을 110 °C 오븐에서 밤새도록 건조시켰고, 전기로(muffle furnace) 내에서 200 mL/min의 질소를 주입하면서 850 °C에서 2시간 동안 반응시켜 바이오차를 활성화시켰다. KOH로 활성화된 바이오차를 탈이온수를 이용하여 pH가 중성화될 때까지 세척하였고, 110 °C 온도의 오븐에서 밤새도록 건조시켰다. KOH 활성화과정에서 매스손실은 30% 미만이다.

[0071] 실험예 3 (WKC)

[0072] 실험예 1과 같이 준비된 바이오차 10g을 1M의 KOH 용액과 중량비로 1:1 (고형분:용액)이 되도록 혼합하고, 2시간 동안 상온에서 교반하였다. 교반이 완료된 후, 혼합물을 5분 동안 16,800 RCF로 원심분리를 수행하였다. 이어, 함침된 바이오차 샘플을 110 °C 오븐에서 밤새도록 건조시켰고, 전기로(muffle furnace) 내에서 200 mL/min의 질소를 주입하면서 850 °C에서 2시간 동안 반응시켜 바이오차를 활성화시켰다. KOH로 활성화된 바이오차를 탈이온수를 이용하여 pH가 중성화될 때까지 세척하였고, 110 °C 온도의 오븐에서 밤새도록 건조시켰다. KOH로 활성화된 바이오차 5g을 다시 7 °C/min의 속도로 가열하여 550 °C까지 온도를 상승시키고, 550 °C에서 1시간 동안 500 mL/min 흐름속도의 CO₂를 이용하여 2차 활성화를 수행하였다. KOH 및 CO₂ 활성화과정에서 매스손실은 30% 미만이다.

[0074] 실험예 4 (WCM)

[0075] 하기와 같이 바이오매스를 준비하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일하게 이산화탄소 흡착제로 사용되는 바이

오차를 제조하였다.

[0076] 메스키트 임목부산물을 분쇄한 후 시브를 이용하여 체질하여 50 μm 메쉬 사이즈로 준비하고, 계분 (chicken manure)를 분쇄한 후 시브를 이용하여 체질하여 50 μm 메쉬 사이즈로 각각 준비하였다. 미분하여 준비된 메스키트 임목부산물과 계분을 각각 70wt%와 30wt%로 혼합하여 바이오매스를 준비하였다. 준비된 바이오매스를 실험예 1과 같은 방법으로 바이오차를 제조하였다.

[0078] 실험예 5 (WCMK)

[0079] 실험예 4와 같이 제조된 바이오매스를 이용하여, 실험예 2와 동일하게 KOH로 활성화된 바이오차를 제조하였다.

[0081] 실험예 6 (WCMKC)

[0082] 실험예 4와 같이 제조된 바이오매스를 이용하여, 실험예 3과 동일하게 KOH 및 CO_2 로 활성화된 바이오차를 제조하였다.

[0084] 하기 표 1은 실험예 1 내지 실험예 6을 정리한 내용이다.

표 1

구분		바이오매스		활성화	
		임목부산물	계분	KOH	CO_2
실험예1	W	100wt%	0wt%	x	x
실험예2	WK	100wt%	0wt%	o	x
실험예3	WKC	100wt%	0wt%	o	o
실험예4	WCM	70wt%	30wt%	x	x
실험예5	WCMK	70wt%	30wt%	o	x
실험예6	WCMKC	70wt%	30wt%	o	o

[0087] (x : 미수행, o : 수행)

[0089] 2. 이산화탄소 흡착능 평가

[0091] 위와 같이 제조된 실험예 1 내지 실험예 6을 이용하여 이산화탄소 흡착능을 평가하였다.

[0092] 실험예 1 내지 실험예 6에 대한 이산화탄소 (CO_2) 흡착 등온선은 실온 (25 $^{\circ}\text{C}$) 및 대기압 (1 bar)에서 부피 흡착 분석기 (volumetric sorption analyzer, ASAP 2020, Micrometrics)를 사용하여 얻었다. 측정 전에, N_2 흡착-탈착 분석 이전에 사용된 것과 동일한 탈기 조건을 적용하여 분석을 수행하였다. 또한, 부피 흡착 분석기를 이용하여 상기 실험예 1 내지 실험예 6의 조직 특성, 바이오차의 비표면적, 공극 부피 및 공극 크기를 평가하였으며, 196 $^{\circ}\text{C}$ 에서 N_2 흡착-탈착 등온선 분석에 의해 평가되었다. 상기 비표면적은 BET 방법 (Brunauer Emmett Teller method)에 의하여, 공극부피와 평균공극 직경은 BJH 방법 (Barret-Joyner-Halender method)에 의하여 확인하였다. 미세공극 부피는 질소 흡착-탈착 데이터 (N_2 adsorption-desorption data)를 이용하여 D-R 식 (Dubinin Radushkevich equation)에 의하여 계산하였고, 공극 크기 분포는 슬릿 포어 모델 (slit pore model)을 가정하여 NLDT (non-localized density functional theory)를 이용하여 계산하였다.

[0093] 실험예 1 내지 실험예 6의 바이오차의 구조적인 특징은 라만 분광법 (LabRam ARAMIS IR2, Horiba Jobin Yvon)을 이용하였고, 바이오차의 표면 관능성은 X-선 광전자 분광법 (XPS, X-TOOL, ULVAC-PHI)를 이용하였다. 또한 바이오차의 원소 조성(C, N, H, S, O)은 원소분석기 (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany)를 사용하여

결정하고, H/C 및 O/C 비율을 계산하였다. 바이오차는 열중량 분석기 (TGA, Q50, TA Instruments)를 이용하여 열중량 측정법 (thermal degradation)으로 공기 (100 mL/min) 중에서 5 °C/min의 속도로 900 °C까지 가열하여 확인하였다.

[0094] 실험예 1 내지 실험예 6의 바이오차의 표면 morphology는 SEM(scanning electron microscopy) (SEM, Quanta 250 FEG)으로 확인하였다.

[0095] 실험예 1 내지 실험예 6의 바이오차의 중량 측정 CO₂ 흡착/흡수는 TGA (Q50, TA Instruments)를 사용하여 단일 중량식 흡착 측정(single gravimetric adsorption measurements)에 대해서 평가하였다. 먼저, 실험예 1 내지 실험예 6에 따른 바이오차 샘플을 150 °C의 온도에서 2 시간 동안 N₂ 흐름 (100 mL/분) 하에서 전처리하였고, 이에 평가를 실시하기 전 샘플에 흡착되어 있는 수증기 등의 분자를 제거하였다. 전처리 후, N₂의 연속 흐름 하에 온도를 30 °C로 감소시키고, 2 시간 동안 30 °C로 유지하여 중량 및 온도를 안정화시켰다. 이어서, 온도를 변화시키지 않고 N₂ 흐름을 CO₂ 흐름(100 mL/분)으로 전환시켰다. 실험예 1 내지 실험예 6의 각각에 대해서 CO₂ 흡수를 6 시간 동안 모니터링하였다. CO₂ 흡수를 6 시간은 CO₂ 흡착 평형에 도달하기에 충분한 시간이다.

[0096] 실험예 1 내지 실험예 6의 바이오차의 재사용 성능과 관련해서, TGA (Q50, TA Instruments)를 사용하여 평가하였다. 전술한 단일 중량식 흡착 측정에 사용된 동일한 전처리 조건 및 안정화 조건과 동일하게 이용하였으며, 이를 사이클에 적용하여 주기적 안정성 평가를 수행하였다. 전처리 후, 10 회의 흡착 및 탈착 사이클을 수행하였다. 각각의 사이클은 CO₂ 흐름 (100 mL/분) 하에서 1 시간 동안의 흡착 및 N₂ 퍼지 (100 mL/분)로 1.5 시간 동안의 탈착으로 수행하였다.

[0097] 선택도를 평가하기 위해 25 °C에서 고압 및 저압 범위에서 각각 가장 높은 흡착을 나타내는 WCMK (실험예 5) 및 WKC (실험예 3)에 대해 N₂ 흡착 등온선을 결정하였다. CO₂ 및 N₂ 흡착 등온선은 듀얼 랑뮤어-프로인들리히 모델 (Dual Langmuir-Freundlich model) (식 (1))을 이용하였다. 이상적인 흡착 용액 이론 (IAST) 모델 (식 (2))을 사용하여 WCMK (실험예 5) 및 WKC (실험예 3)의 CO₂/N₂ 선택도 (S)를 계산하였다.

[0098] 식 (1)

$$q = \frac{q_{\max 1} b_1 P^{1/n_1}}{1 + b_1 P^{1/n_1}} + \frac{q_{\max 2} b_2 P^{1/n_2}}{1 + b_2 P^{1/n_2}}$$

[0099]

[0100] 여기서, q는 흡착량이고, p는 압력이고, q_{max1}, q_{max2}, b₁, b₂, n₁, 및 n₂는 각각 피팅 파라미터(fitting parameter)이다.

[0101] 식 (2)

$$S_{CO_2/N_2} = \frac{q_{CO_2}/P_{CO_2}}{q_{N_2}/P_{N_2}}$$

[0102]

[0103] 여기서, S는 선택도이고, q는 흡착량이며, p는 압력이다.

[0104] 도 1은 실험예 1 내지 실험예 6에 대한 25 °C에서의 이산화탄소 흡착 등온선을 나타내었다. 도 2는 실험예 1 내지 실험예 6에 대한 30 °C, 1 bar에서의 시간에 따른 CO₂ 흡착을 나타낸 그래프이다. 도 3은 실험예 1 내지 실험예 6에 따른 바이오차의 SEM 이미지이다. 도 3에서, (a) W, (b) WK, (c) WKC, (d) WCM, (e) WCMK, 및 (f) WCMKC를 각각 나타내었다.

[0105] 하기 표 2에서는 실험예 1 내지 실험예 6에 따른 바이오차에 대한, 표면적, 공극도 등을 나타내었고, 표 3은 각각의 바이오차에 대한 원소 조성을 분석한 결과이다. 도 4는 (a) W, (b) WK, (c) WKC, (d) WCM, (e) WCMK, 및 (f) WCMKC에 대한 라만 스펙트라(Curve-fitted Raman spectra)를 나타내었고, 도 5는 (a) W, (b) WK, (c) WKC, (d) WCM, (e) WCMK, 및 (f) WCMKC에 대한 C1s XPS 스펙트라를 나타내었다.

표 2

[0107]

Type of biochar		표면적 (m^2/g)	총 공극부피 (cm^3/g)	평균 공극 직 경 (nm)	마이크로공극(Micropore) 면적 (m^2/g)	미세공극 부피 (cm^3/g)
실험예1	W	125.7	0.07	2.31	54.6	0.03
실험예2	WK	1281.6	0.71	2.23	611.4	0.32
실험예3	WKC	1012.6	0.56	2.21	421.6	0.22
실험예4	WCM	255.6	0.15	2.38	187.4	0.10
실험예5	WCMK	1408.8	0.83	2.36	690.2	0.36
실험예6	WCMKC	1403.9	0.85	2.45	623.2	0.33

표 3

[0109]

Type of biochar		C %	H %	O%	N%	S%	H/C	O/C	(O+N)/C
실험예1	W	86.62	2.44	9.72	0.55	0.67	0.34	0.08	0.09
실험예2	WK	69.22	3.99	26.30	0.08	0.40	0.69	0.28	0.29
실험예3	WKC	64.83	3.64	30.77	0.38	0.38	0.67	0.36	0.36
실험예4	WCM	78.33	2.54	18.08	0.72	0.34	0.39	0.17	0.18
실험예5	WCMK	72.41	3.63	23.59	0.01	0.37	0.60	0.24	0.24
실험예6	WCMKC	69.51	4.35	24.94	0.76	0.44	0.75	0.27	0.28

[0111]

도 1 내지 도 5와, 표 2 및 표 3을 참조하면, 실험예 1 내지 실험예 6에 따른 CO_2 흡착 등온선에서, 활성화처리를 수행한 샘플이 활성화처리를 수행하지 않은 샘플보다 더 높은 CO_2 흡착 용량을 가짐을 확인할 수 있었다. W (실험예 1), WK (실험예 2), WKC (실험예 3), WCM (실험예 4), WCMK (실험예 5) 및 WCMKC (실험예 6)의 CO_2 흡착 용량은 각각 1.92 mol/kg (84.5 g/kg), 2.63 mol/kg (115.5 g/kg), 2.59 mol/kg (113.8 g/kg), 1.60 mol/kg (70.5 g/kg), 2.92 mol/kg (128.5 g/kg) 및 2.44 mol/kg (107.3 g/kg)이었다. 즉, 6개의 바이오차 중에서, WCMK (실험예 5)는 가장 높은 표면적 및 미세 다공성을 갖고, 또한 가장 높은 CO_2 흡착 용량을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0112]

도 3의 SEM 이미지에서, 두가지의 원료, 임목부산물과 계분으로 이루어진 바이오매스로 제조된 바이오차는 높은 다공성 구조를 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, 미세한 벌집 모양 (허니컴구조)는 임목부산물에 의하여 기인한 것으로 판단된다. 반면, 표 2에 도시된 바와 같이, -196°C 에서의 N_2 흡착-탈착 분석에 의한 표면적 및 공극 부피는 실험예 1 내지 실험예 6이 서로 많은 차이가 남을 확인할 수 있었으며, 이는 바이오매스의 종류와 활성화처리가 상이하기 때문으로 판단된다.

[0113]

활성화처리를 수행하지 않은 실험예 1 (W)와 실험예 4 (WCM)의 바이오차 중 WCM는 BET 비표면적이 $255.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 총 공극부피가 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 로 W ($125.7 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$)보다 높음을 확인할 수 있었다. 이는 임목부산물이 계분에 비하여 크기가 더 크고 고정 탄소의 함량(16.2%)이 높기 때문에 (16.2%), 바이오차의 연소율이 낮아서 상대적으로 W의 표면적이 낮은 것으로 판단된다. WK ($1281.6 \text{ m}^2/\text{g}$)의 BET 비표면적은 W에 비하여 대략 10배임을 확인할 수 있었다. 이와 같이, 활성화처리에 따른 표면적의 증가는 WCMK, WCMKC에서도 나타났으며, KOH 활성화 또는 KOH 및 CO_2 활성화에 의하여 바이오차는 공극 부피와 비표면적이 현저하게 증가됨을 확인할 수 있었다.

[0114]

상기 바이오차를 KOH 활성화 과정에서, K_2O 및 K_2CO_3 와 같은 다른 종류의 칼륨화합물이 형성되고, 이와 같은 칼륨화합물은 탄소 구조 내로 K^+ 를 삽입하여 탄소층과 탄소층 사이의 공간을 확장시킬 수 있고, 이에 의하여 KOH 활성화된 바이오차는 공극부피와 표면적인 증가되는 것으로 확인된다. 또한, CO_2 활성화 과정에서, CO_2 는 바이오차의 탄소와 반응하여 CO를 형성하고, 이는 열부식 (hot corrosion)의 일종으로, 바이오차의 미세공극을 형성시

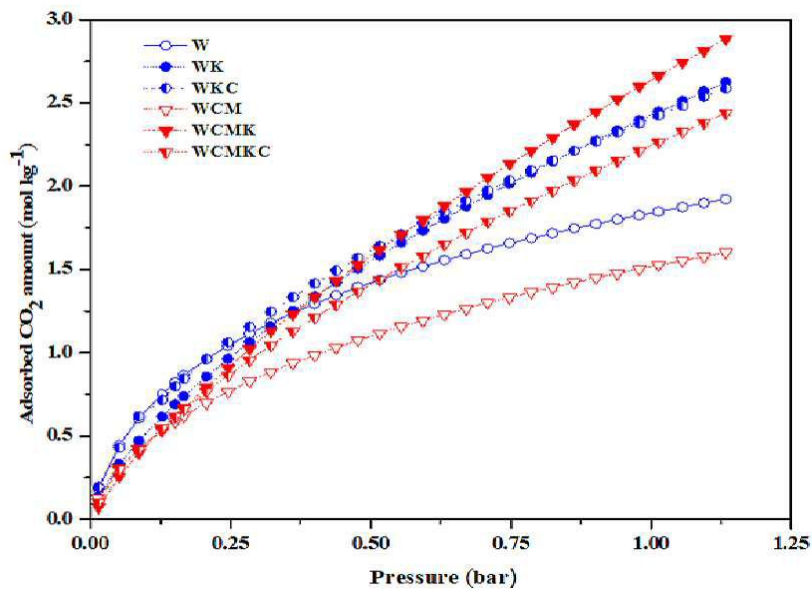
킬 수 있다.

- [0115] 미세공극 크기는 W를 제외한 모든 바이오차에서 대략 0.6 내지 0.9 nm에 분포해 있으며, 미세공극 크기는 0.35 내지 0.45 nm임을 확인할 수 있었고, 또한 활성화처리에 의하여 미세공극이 더 증가함을 확인할 수 있었다. 반면, 메조공극 (mesopore)은 KOH 활성화된 바이오차와 KOH 및 CO₂ 활성화된 바이오차를 비교했을 때, KOH 및 CO₂ 활성화된 바이오차가 더 많이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이는, CO₂와 탄소 사이의 반응에 의하여 공극이 증가하기 때문으로 판단된다.
- [0116] 상기 메조공극은 임목부산물만을 이용한 바이오매스에 비하여, 임목부산물과 계분을 혼합한 바이오매스에서 더 많이 발달되는 것으로 판단되며, WCMKC (0.85 cm³/g)와 WCMK (0.83 cm³/g)를 높은 공극 부피를 가짐을 확인할 수 있었다. 반면, WCMK (0.36 cm³/g)에서 가장 높은 미세공극 부피가 관찰되었는데, 이는 높은 CO₂ 흡착량에 의하여 기인하는 것으로 판단된다.
- [0117] 도 4를 참조하면, 1000-2000 cm⁻¹ 영역에서 실험예 1 내지 실험예 6에 따른 바이오차의 라만 스펙트럼을 나타내었다. 라만 분광 분석결과, 1601-1605 cm⁻¹ (G 밴드)의 흑연 밴드와 1344-1350 cm⁻¹ (D 밴드)가 나타났다. 2 차 약한 밴드는 1512-1550 cm⁻¹ (G_L 밴드, 카르보닐기를 나타냄), 1778 cm⁻¹ (G_R 밴드, 3-5 고리 및 비정질 탄소 구조를 갖는 방향족을 나타냄) 및 1062-1258 cm⁻¹ (S_R 밴드, 방향족 고리상의 CH 결합을 나타냄)가 나타났다. 피크 면적 값으로 D 및 G 밴드 (AD / AG) 강도 비율은 탄소 구조의 흑연화를 반영한다. 높은 AD / AG 비율은 더 많은 비율의 sp³ 탄소에 대응하고 이는 더 많은 구조적 결함이 존재함을 의미하는 반면, AD / AG 비율이 낮을수록 높은 수준의 탄소 정렬을 나타낸다. KOH 활성화된 바이오차인 WCMK (AD / AG = 1.81)은 KOH 및 CO₂ 활성화된 바이오차인 WCMKC (AD / AG = 2.78)에 비하여 AD / AG 비율이 감소됨을 확인할 수 있었다. KOH 활성화된 바이오차는 정렬된 탄소를 증가시켰고, 이어서 CO₂와의 추가적인 활성화는 탄소 사슬 구조를 감소시킨다.
- [0118] 도 5를 참조하면, C1s XPS 스펙트럼에서 바이오차의 C1s 피크는 지방족 C-C 및 방향족 C=C (283.3-284.2 eV), 지방족 C-C 및 C-H (284.3-284.5 eV), C-OH (284.7-285.8 eV) 및 O-C=O (288.8- 288.9 eV)의 4개로 나타난다. 지방족 C-C 및 방향족 C=C는 바이오매스의 종류 (임목부산물 단독, 또는 임목부산물 및 계분 혼합물)와는 무관하게, 활성화되지 않은 바이오차 > KOH 활성화된 바이오차 > KOH 및 CO₂ 활성화된 바이오차의 순서로 감소된 것을 확인할 수 있었다. 표면에 산소작용기가 다수 증가한 이유는, KOH 활성화과정에서 바이오차의 탄소표면에 산소 원자가 도입되었기 때문으로 판단된다.
- [0119] 표 3은 바이오차의 각각의 조성을 나타내었는데, KOH 활성화된 바이오차는 C %는 감소되고, O %는 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, KOH 및 CO₂ 활성화된 바이오차는 CO₂ 활성화 과정에서 C와 CO₂가 반응하여 C%를 더욱 더 감소시킴을 확인할 수 있었다.
- [0120] 몰비 H / C, O / C, (O + N) / C 및 (O + N + S) / C는 바이오차의 방향족성, 소수성 및 극성을 나타낸다. 활성화를 하지 않은 바이오차 (W, WCM)에 비하여 활성화된 바이오차 (WK, WKC, WCMK, WCMKC)는 상대적으로 높은 H / C, O / C, (O + N) / C를 가짐을 확인할 수 있었는데, 이는 높은 방향족성과, 낮은 소수성을 갖는 것을 의미한다. 여기서, KOH 활성화된 바이오차 (WK, WCMK)와 KOH 및 CO₂ 활성화된 바이오차 (WKC, WCMKC)를 비교하면, KOH 활성화된 바이오차가 낮은 몰비를 가짐을 확인할 수 있는 KOH 활성화된 바이오차가 KOH 및 CO₂ 활성화된 바이오차에 비하여 높은 방향족성 및 소수성을 가짐을 나타낸다.
- [0121] 바이오차가 갖는 비용 효과와 환경 친화성과 함께 활성화된 바이오차의 높은 CO₂ 흡착 용량은 CO₂ 흡착제로서의 사용을 용이하게 할 것으로 판단된다. 서로 다른 바이오매스로 활성화를 수행하지 않은 바이오차인 W (실험예 1)과 WCM (실험예 4)를 비교하면, WCM은 표면적과 미세공극이 높음에도 W에 비해 CO₂ 흡착능이 낮음을 확인할 수 있었다. WCM에 대한 O / C 및 H / C 비율은 W보다 높고, 즉 WCM은 W보다 높은 친수성과 낮은 방향족성을 갖는다. 또한, 이전 연구에서는 탄소질 물질은 습한 조건에서는 H₂O에 대한 높은 친수성에 의하여 CO₂ 흡착능이 감소될 수 있음이 알려진 바 있다. 즉, 소수성 및 무극성인 바이오차는 무극성인 CO₂에 대해서 상대적으로 높은 흡착능을 가질 수 있다. 따라서, W에 비해 WCM가 CO₂ 흡착능이 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

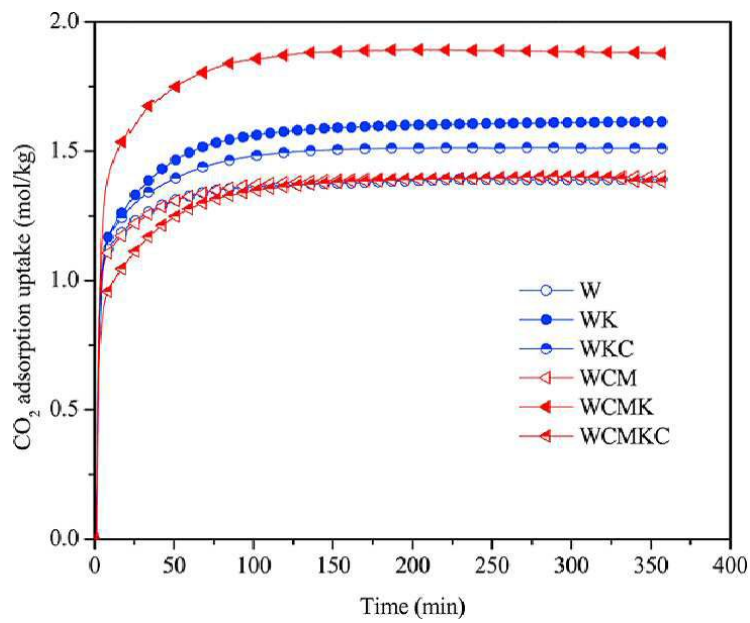
- [0122] 또한, W는 S 함량이 높은 것으로 나타나는 데, 탄소질 물질에서 S의 존재는 CO₂ 흡착능을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 이와 유사하게, WCMKC (실험에 6)는 WCMK (실험에 5)를 제외하고는, 그 외의 바이오차보다 높은 표면적과 공극성을 가짐을 확인할 수 있었다. 반면, 높은 친수성과 낮은 방향족성을 나타내는 높은 H / C 및 O / C 비율을 갖는 WCMKC는 다른 활성화된 바이오차에 비하여 CO₂ 흡착능이 감소됨을 확인할 수 있었다. 특히, 저압 범위 (0-0.05 bar)에서의 WK에 비하여 WKC는 CO₂ 흡착능은 높게 나타났으나, 1bar에서는 WKC에 비하여 WK가 약간 더 높은 CO₂ 흡착능을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0123] WKC는 다른 활성화된 바이오차와 비교했을 때, 낮은 표면적, 낮은 미세공극성과 낮은 소수성 및 낮은 방향족성을 가짐에도, 상당히 높은 CO₂ 흡착능을 나타내었다. 이는, WKC는 WKC를 구성하는 원소 조성에서 높은 N 및 S를 나타내었고, 이는 N 및 S를 포함하는 관능기를 갖기 때문으로 판단된다. 즉, N 및 S를 포함하는 관능기는 탄소 표면 상에서 루이스 염기가 더 많이 존재할 수 있도록 하고, 이에 의한 산성적인 특성이 형성되어 CO₂ 흡착능을 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다.
- [0124] 바이오차의 열분해 실험을 한 결과, 모든 바이오차는 100℃ 이하에서 무게가 감소됨을 확인할 수 있었는데 이는 표면의 수분이 제거되었기 때문으로 판단된다. 또한, W, WK, WKC, WCM, WCMK 및 WCMKC에 대한 무게감소는 200 내지 600 ℃에서 각각 76.59 %, 78.22 %, 57.94 %, 71.73 %, 69.93 % 및 55.23 %임을 확인하였다. 활성화된 바이오차는 활성화되지 않은 바이오차 (W, WCM)에 비하여 휘발성물질이 적게 함유되어 있음을 확인할 수 있었고, 이는 활성화하는 과정에서 고온 (700-1500 ℃) 처리와, KOH 활성화에 의한 것으로 판단된다.
- [0125] 도 6은 WKC 및 WCMK 각각에 대해서 IAST 선택성을 그래프로 나타내었다. 도 7은 (a) WKC 및 (b) WCMK에 대해서 30 ℃, 1 bar에서의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0126] 도 6을 참조하면, CO₂ / N₂ 이원 혼합물 (CO₂ : N₂ = 15 : 85)에 대하여 25 ℃에서 N₂에 대한 CO₂의 IAST 선택성을 WCMK 및 WKC 각각 나타내었는데, WKC는 14.08 내지 45.92으로 8.87 내지 11.09인 WCMK와 비교해서 N₂에 대한 CO₂의 높은 선택성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, 낮은 압력에서는 WKC은 더 높은 선택성을 나타내었는데, 이는 N₂에 비하여 CO₂를 강하게 흡착할 수 있는 더 많은 수의 빈자리(vacancy)가 존재하기 때문으로 판단된다.
- [0127] 도 7을 참조하면, (a) WKC 및 (b) WCMK의 재사용 성능을 확인하였는데, 10회의 CO₂ 흡착 및 탈착 사이클 안정성에 대해서 고압 및 저압에서 각각 수행하였다. WKC 및 WCMK는 10회 연속 사이클을 수행하는 과정에서 초기 흡착 용량의 99 % 이상을 유지함을 나타내었고, 바이오매스의 종류와 무관하게 WKC 및 WCMK의 양측 모두 쉽게 재생하고 우수한 흡착-탈착 속도론을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0128] 전술한 바와 같이, 바이오차는 바이오매스를 그대로 이용하여 제조된 바이오차보다는 상기 바이오차에 KOH, CO₂ 활성화 중 어느 하나 이상을 수행하는 경우 CO₂ 흡착능이 상대적으로 향상됨을 확인할 수 있었다. W 및 WCM에 대하여 KOH 활성화된 WK, WCMK는 표면적 및 다공성이 각각 10배 및 5배 더 증가됨을 확인할 수 있었고, WCMK는 가장 높은 CO₂ 흡착능 (2.92 mol/kg)을 나타냈다. 높은 표면적과 미세공극은 바이오차의 CO₂ 흡착능에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 또한, 바이오차의 소수성, 방향족성, 이중원자는 CO₂ 흡착능에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다. KOH 또는 CO₂ 활성화된 바이오차는 빠른 흡착속도 및 우수한 재생능력을 가졌고, 특히 N₂에 대한 CO₂ 선택성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다.
- [0129] 따라서 KOH 활성화, 또는 KOH 및 CO₂ 활성화는 지구 온난화 방지를 위해 바이오차의 CO₂ 흡착 능력을 향상시키는 효과적인 옵션으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.
- [0131] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

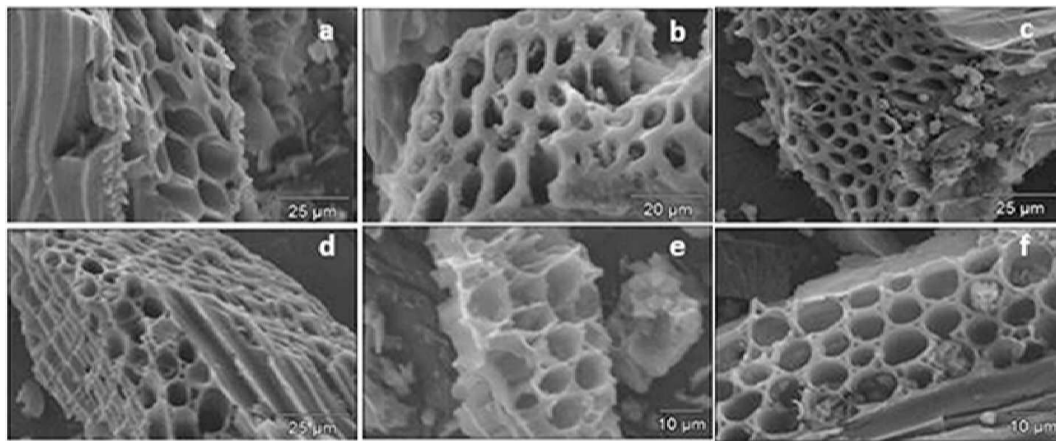
도면1



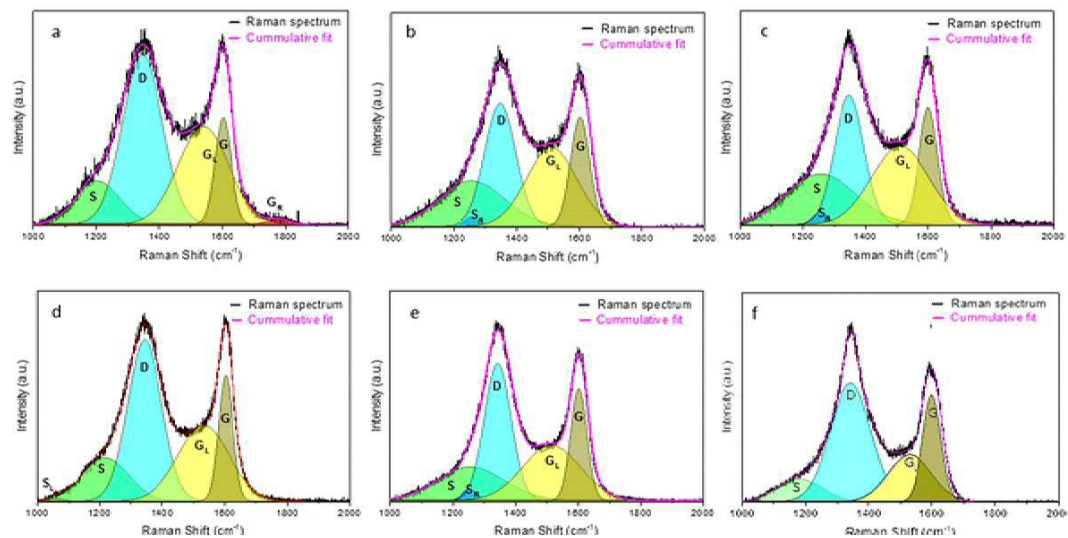
도면2



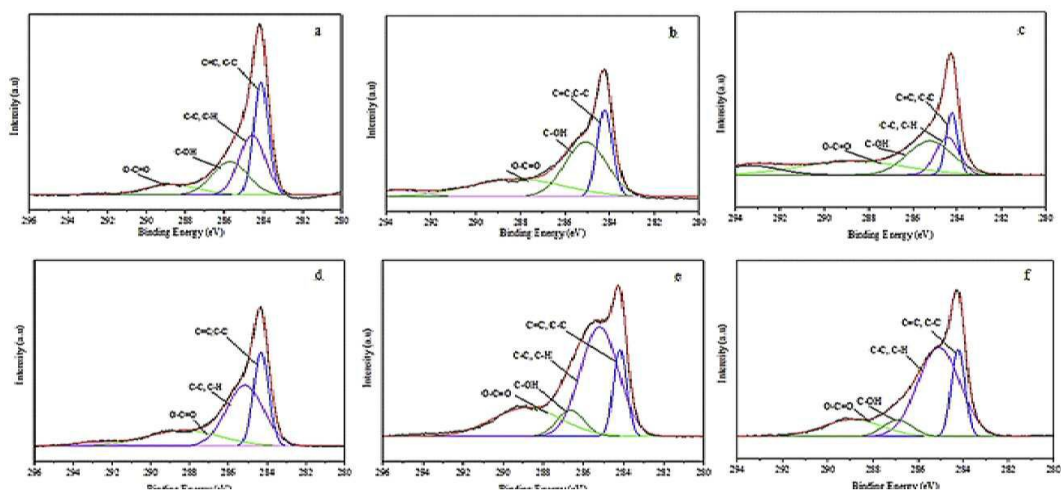
도면3



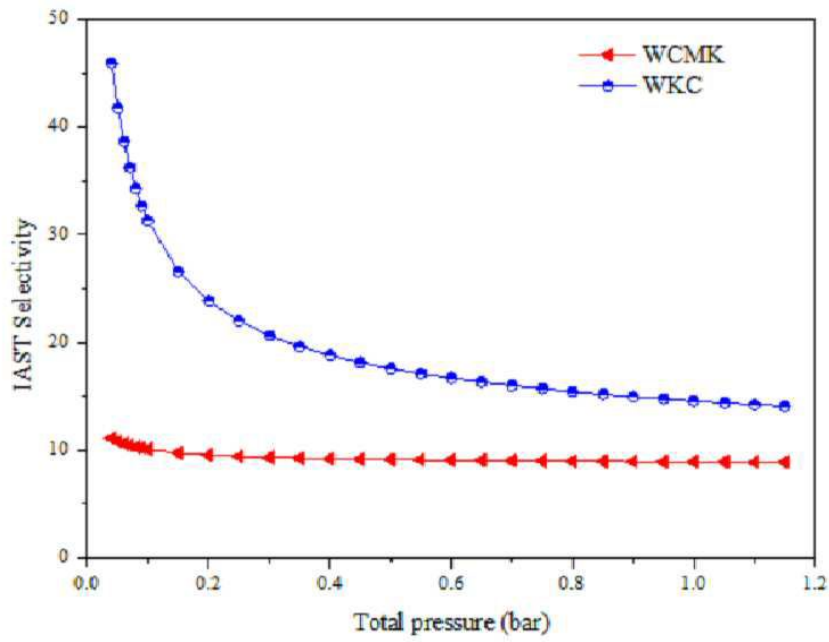
도면4



도면5



도면6



도면7

