



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월31일
(11) 등록번호 10-1984561
(24) 등록일자 2019년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/04 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/04 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0144991
(22) 출원일자 2016년11월02일
심사청구일자 2016년11월02일
(65) 공개번호 10-2018-0047989
(43) 공개일자 2018년05월10일
(56) 선행기술조사문헌
학술논문, 2010*
학술논문, 2015*
KR1020160056992 A
KR101332480 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
(72) 발명자
서정길
경기도 용인시 기흥구 동백8로 90, 2409동 1001호(동백동, 백현마을모아미래도아파트)
히레마스 비시와나스
경기도 용인시 처인구 명지로 109, 103호 (역북동)
황순하
경기도 파주시 탄현면 풍평이길 80-7
(74) 대리인
해움특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김준규

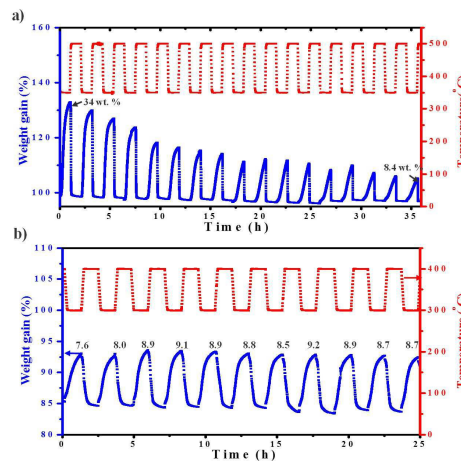
(54) 발명의 명칭 **공용혼합물 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 산화 마그네슘계 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 공용혼합물을 증진제로서 포함하고 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함함으로써 우수한 사이클 능력을 갖는 산화 마그네슘계 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도7



본 발명에 따르면, 기존의 산화 마그네슘계 이산화탄소 포집용 흡착제들이 고온에서 CO₂ 흡착 성능은 우수하지만 사이클 특성이 열악하여 상용화 또는 공정화에 적용되기 어려웠던 문제를 극복하여, CO₂ 흡착 성능이 종래 기술에 비하여 크게 떨어지지 않으면서도 사이클 특성이 월등히 개선된 고체 흡착제를 제공할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 공융혼합물 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제는 흡착 및 재생의 반복 사이클 동안 MgO의 구조적인 변화가 억제됨으로써 매우 우수한 사이클 특성을 갖기 때문에, 다양한 산업에서 상용화 및 공정화에 적용되어 우수한 효과를 발휘하는 것이 가능하다.

(52) CPC특허분류

- B01D 53/62* (2013.01)
- B01J 20/041* (2013.01)
- B01J 20/08* (2013.01)
- B01J 20/3042* (2013.01)
- B01J 20/3078* (2013.01)
- B01J 20/3483* (2013.01)
- B01D 2253/1124* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016008694
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 신진연구
 연구과제명 실시간 직접 관찰기법을 통한 전기화학적 반응의 메커니즘 연구
 기여율 1/2
 주관기관 명지대학교 산학협력단
 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 F16SN26T3402
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 BK2 플러스 사업
 연구과제명 폐기물기반 에너지 환경 융합기술 사업
 기여율 1/2
 주관기관 명지대학교 산학협력단
 연구기간 2016.03.01 ~ 2017.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

공용혼합물(eutectic mixture)을 포함하는 증진제, 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제로서, 상기 공용혼합물이 질산칼륨(KNO_3) 및 질산리튬(LiNO_3)의 공용혼합물이고, 상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체의 마그네슘/알루미늄 몰비가 4.0 내지 5.0이며, 상기 질산칼륨 및 질산리튬이 1:1 내지 1:4의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 공용혼합물이 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 45중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제.

청구항 6

삭제

청구항 7

2종 이상의 알칼리 질산염을 혼합하고 분쇄하여 공용혼합물을 제조하는 단계;

상기 공용혼합물을 공용 온도 이상으로 가열하여 균질화하는 단계;

균질화된 공용혼합물을 냉각 후 재분쇄하여 공용혼합물 분말을 제조하는 단계;

상기 공용혼합물 분말을 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체와 혼합하는 단계; 및

공용혼합물 분말과 혼합된 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 소성하는 단계를 포함하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법으로서,

상기 알칼리 질산염이 질산칼륨 및 질산리튬의 공용혼합물 이고,

상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체의 마그네슘/알루미늄 몰비가 4.0 내지 5.0이며,

상기 공용혼합물이 질산칼륨 및 질산리튬을 1:1 내지 1:4의 몰비로 혼합한 것임을 특징으로 하는, 이산화탄소

포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체는

용매에 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 및 산을 첨가하고 교반하는 단계;

상기 용매를 증발시켜 고체를 수득하는 단계; 및

상기 고체를 소성하여 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 수득하는 단계

로부터 제조되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 공융혼합물이 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 45중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 균질화 단계는 공융혼합물의 공융 온도보다 80 내지 150℃ 더 높은 온도에서 8 내지 16시간 동안 가열하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 소성은 질소 가스 하에 300 내지 500℃에서 4 내지 8시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 마그네슘 전구체가 수산화 마그네슘, 질산 마그네슘 및 아세트산 마그네슘으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 15

제 8 항에 있어서,

상기 알루미늄 전구체가 알루미늄 테트라 부톡사이드, 알루미늄 이소프로폭시드 및 질산 알루미늄으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 16

제 8 항에 있어서,

상기 소성은 500 내지 900℃에서 4 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 17

제 8 항에 있어서,

상기 산이 질산, 아세트산, 염산, 황산 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 18

제 8 항에 있어서,

상기 용매가 에탄올, 메탄올, 아이소프로필 알코올 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 공용혼합물의 공용 온도 이상으로 가열함으로써 공용혼합물의 용융을 유도하는 단계; 및

공용혼합물이 용융된 흡착제에 이산화탄소 가스를 도입하는 단계

를 포함하는 이산화탄소 흡착 방법으로서,

상기 공용혼합물이 질산칼륨 및 질산리튬의 공용혼합물이고,

상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체의 마그네슘/알루미늄 몰비가 4.0 내지 5.0이며,

상기 질산칼륨 및 질산리튬이 1:1 내지 1:4의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡착 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 흡착제를 250 내지 300℃로 가열하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡착 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 재생 방법으로서,

상기 공용혼합물이 질산칼륨 및 질산리튬의 공용혼합물이고,

상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체의 마그네슘/알루미늄 몰비가 4.0 내지 5.0이며,

상기 질산칼륨 및 질산리튬이 1:1 내지 1:4의 몰비로 혼합되고,

이산화탄소 흡착이 완료된 상기 흡착제를 400 내지 550℃로 5 내지 20분간 가열하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 재생방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 가열을 N₂ 분위기 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 재생방법.

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화 마그네슘계 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 공용 혼합물을 증진제로서 포함하고 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함함으로써 우수한 사이클 능력을 갖는 산화 마그네슘계 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전 세계적인 에너지 수요는 제1 연료인 화석 연료에 주로 의존하고 있고, 정부의 기후 변화를 막기 위한 정책들에도 불구하고 화석 연료는 다가오는 10년에도 계속해서 증가할 것으로 예상된다. 화석 연료의 연소는 여전히 지구 온난화에 기여하는 이산화탄소 발생의 가장 큰 원인이다. 2013년의 CO₂ 발생 농도는 296ppmv로서, 이는 1800년대 중반에 비하여 40% 더 증가한 수치이며, 최근 10년간 2ppm/년의 평균 성장률을 보였다. 화석 연료가 전력 부분에서 중심을 유지하기 위해서, 현재 존재하거나 앞으로 새로 만들어질 공장들은 현실적이고 비용-효율적인 CO₂ 포집 기술을 성공적으로 구현해야만 할 것이다.

[0003] 탄소 포집 및 저장(carbon capture and sequestration (또는 storage); CCS)은 인공의 이산화탄소를 그의 공급 원으로부터 포집하고 이를 대기 중에 방출하기 이전에 저장하는 것을 포함하는 물리적 공정이다. CCS는 CO₂를 분리하고 액화하며 저장함으로써 CO₂가 큰 규모로 방출되는 것을 줄이는데, 온실가스를 줄이기 위한 가장 현실적인 조건으로 여겨지고 있다.

[0004] CCS 기술 개발의 성패는 이산화탄소의 포집, 압축, 수송 및 저장 등의 세부 요소기술로부터의 성공적인 연구개발 및 실증에 달려있지만, 그 중에서도 CO₂ 포집 기술이 CCS 전체 처리 비용의 약 80%를 차지하기 때문에 미국,

유럽, 일본 등의 선진국을 중심으로 CO₂ 포집 기술에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.

- [0005] 수성 아민과 같은 액상 염기 매질을 이용한 CO₂ 흡착은 이미 널리 사용되고 성숙한 반면, 고체 매질을 이용한 CO₂ 흡착은 더욱 현실적이고 저비용의 대안으로서 미래의 CO₂ 포집 기술로서 고려되고 있다. 고체 흡착제는 액체 흡착제와는 다르게 주변 온도에서부터 700℃까지 매우 넓은 온도 범위에서 사용될 수 있고, 사이클 동안 폐기물이 더 적게 발생하며, 소모된 고체 흡착제는 과도한 환경적 예방책 없이도 쉽게 처리될 수 있는 장점이 있다.
- [0006] CO₂ 흡착을 위한 고체 매질로서 제올라이트, 활성 탄소, 금속 산화물, 하이드로탈사이트, 유기-무기 혼성 및 금속-유기 구조체(metal-organic framework) 등이 다양한 매질들이 고려되고 있으며, 최근에는 알칼리 금속 산화물을 기반으로 한 흡착제가 주목받고 있다. 다양한 알칼리 금속 산화물에 대한 연구가 진행되었으나, 이들 중 산화마그네슘(MgO) 기반 금속 산화물이 적합한 열역학적 기준, 넓고 조정가능한 염기도 및 염기 강도, 허용가능한 온도 범위로 인하여 가장 유력한 후보로서 평가받고 있다.
- [0007] 그러나, MgO 기반의 흡착제는 온도 스윙(temperature-swing) 운영 하에서의 다중 흡착/탈착 과정에서 그들의 모폴로지(morphology) 및 상(phase)의 지속적인 변화로 인하여 응집이나 비가역적 CO₂ 흡착에 대한 저항성이 부족하였다.
- [0008] 최근에는, 공융혼합물(eutectic mixture)에 의하여 증진된 MgO가 우수한 CO₂ 흡착 성능과 속도로 인하여 미래의 CO₂ 포집용 고체 흡착제로서 개발되고 있다. 그러나, 이들 흡착제들 역시 흡착과 재생의 다중 사이클 하에서 발생하는 모폴로지와 결정성의 변화로 인한 CO₂ 흡착 성능의 열화는 여전히 해결해야할 과제로 남아있다.
- [0009] 이와 같은 배경하에, 본 발명자들은 공융혼합물 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합 산화물을 포함하는 신규한 이산화탄소 포집용 흡착제가 우수한 사이클 특성을 발휘한다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 공융혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 공융혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 흡착제를 이용한 이산화탄소 흡착 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 흡착제의 재생 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는, 공융혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 공융혼합물은 2종 이상의 알칼리 질산염의 혼합물인 것을 특징으로 할 수 있으며, 특히, 공융혼합물이 질산칼륨(KNO₃) 및 질산리튬(LiNO₃)의 공융혼합물인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 질산칼륨 및 질산리튬은 1:1 내지 1:4의 몰비로 혼합될 수 있다.
- [0016] 본 발명에서, 상기 공융혼합물은 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 45중량% 포함되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체는 마그네슘/알루미늄의 몰비가 4.0 내지 5.0인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 양태는, 2종 이상의 알칼리 질산염을 혼합하고 분쇄하여 공융혼합물을 제조하는 단계; 상기 공융혼합물을 공융 온도 이상으로 가열하여 균질화하는 단계; 균질화된 공융혼합물을 냉각 후 재분쇄하여 공융혼합물 분말을 제조하는 단계; 상기 공융혼합물 분말을 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체와 혼합하는 단계; 및

공용혼합물 분말과 혼합된 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 소성하는 단계를 포함하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공한다.

- [0019] 상기 방법에서, 상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체는 용매에 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 및 산을 첨가하고 교반하는 단계; 상기 용매를 증발시켜 고체를 획득하는 단계; 및 상기 고체를 소성하여 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 획득하는 단계로부터 제조되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 균질화 단계는 공용혼합물의 공용 온도보다 80 내지 150℃ 더 높은 온도에서 8 내지 16 시간 동안 가열하여 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 또한, 상기 소성은 질소 가스 하에 300 내지 500℃에서 4 내지 8시간 동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 마그네슘 전구체는 수산화 마그네슘, 질산 마그네슘 및 아세트산 마그네슘으로부터 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 알루미늄 전구체는 알루미늄 테트라 부톡사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드 및 질산 알루미늄으로부터 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0022] 상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체의 제조에 있어서의 소성은 500 내지 900℃에서 4 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 본 발명에서, 상기 산은 질산, 아세트산, 염산, 황산 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 아이소프로필 알코올 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 양태는, 공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 공용혼합물의 공용 온도 이상으로 가열함으로써 공용혼합물의 용융을 유도하는 단계; 및 공용혼합물이 용융된 흡착제에 이산화탄소 가스를 도입하는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착 방법을 제공한다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 흡착제를 250 내지 300℃로 가열하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 양태는, 이산화탄소 흡착이 완료된 상기 흡착제를 400 내지 550℃로 5 내지 20분간 가열하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 재생방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따르면, 기존의 산화 마그네슘계 이산화탄소 포집용 흡착제들이 고온에서 CO₂ 흡착 성능은 우수하지만 사이클 특성이 열악하여 상용화 또는 공정화에 적용되기 어려웠던 문제를 극복하여, CO₂ 흡착 성능이 종래 기술에 비하여 크게 떨어지지 않으면서도 사이클 특성이 월등히 개선된 고체 흡착제를 제공할 수 있다.
- [0028] 즉, 본 발명에 따른 공용혼합물 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제는 흡착 및 재생의 반복 사이클 동안 MgO의 구조적인 변화가 억제됨으로써 매우 우수한 사이클 특성을 갖기 때문에, 다양한 산업에서 상용화 및 공정화에 적용되어 우수한 효과를 발휘하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 MgO-Al₂O₃ 흡착제 및 공용혼합물-MgO-Al₂O₃ 흡착제의 X-선 회절 패턴(XRD)을 나타낸다.
- 도 2는 공용혼합물-MgO-Al₂O₃ 흡착제의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지를 나타낸다.
- 도 3은 다양한 MgO계 흡착제의 비-등온 CO₂ 흡착 성능을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 다양한 MgO계 흡착제의 등온 CO₂ 흡착 성능을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 공용혼합물-MgO-Al₂O₃ 흡착제의 온도에 따른 CO₂ 흡착 성능을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 공용혼합물-MgO-Al₂O₃ 흡착제의 *in-situ* XRD 패턴을 나타낸다.
- 도 7은 공용혼합물-MgO 흡착제 및 공용혼합물-MgO-Al₂O₃ 흡착제의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명의 구체적인 구현예에 대해서 상세히 설명한다.
- [0031] 본 발명은 공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명에 있어서, "증진제(promoter)"란 흡착제에 포함되어 촉매와 같이 작용하거나 직접 반응에 참여함으로써 흡착제의 흡착 활성을 향상시키는 물질을 의미한다.
- [0033] 본 발명에 있어서, "공용혼합물(eutectic mixture)"이란 2종 이상으로 된 고체로서, 마치 일종의 고체 화합물처럼 일정한 녹는점을 나타내고, 용해로 생긴 액상이 원래의 고체상과 같은 조성을 나타내는 고체 결정 혼합물을 의미하며, 미세한 이종의 결정이 혼합되어 있지만 겉보기에는 균일한 혼합물의 형태를 갖는다.
- [0034] 본 발명에서는, 공용혼합물을 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체 흡착제의 증진제로서 사용하는 경우, CO₂ 흡착 능력이 다소 손실되지만, 흡착 및 재생의 반복 사이클 동안 MgO의 구조적인 변화가 억제됨으로써 매우 우수한 사이클 특성을 갖게 된다는 것을 확인하였다.
- [0035] 활성물질(MgO), 공용혼합물 및 지지체(Al₂O₃)로 이루어진 CO₂ 흡착제에 있어서, 모든 성분들의 분산성이 증가하면 CO₂ 흡착 성능이 최대로 증가하지만, MgO의 상과 모폴로지의 비가역적인 변화로 인하여 안정성은 크게 감소할 것이 예상된다. 또한, MgO의 함량을 많이 하고 증진제와 지지체의 함량을 적게 함으로써 MgO의 상과 모폴로지를 유지시키는 경우 안정성은 크게 증가하지만 반대로 CO₂ 흡착 성능은 낮아지게 된다. 이와 같이, 안정성과 CO₂ 흡착 성능은 서로 트레이드-오프(trade-off) 관계를 나타내는 것으로 여겨져 왔다.
- [0036] 그러나, 산화마그네슘/산화알루미늄(MgO-Al₂O₃)을 복합체로서 형성하고 여기에 공용혼합물을 증진제로서 사용하는 경우, CO₂ 흡착 성능이 상대적으로 크게 감소되지 않도록 유지하면서도 CO₂ 흡착-재생 과정에서의 흡착제의 구조적인 변형을 효율적으로 억제함으로써 사이클 안정성이 매우 우수한 고체 흡착제를 얻을 수 있다.
- [0037] 상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체에 있어서, Mg/Al의 몰비는 4.0 내지 5.0인 경우가 바람직하며, 약 5.0의 Mg/Al의 몰비를 갖는 것이 가장 바람직하다. Mg/Al의 몰비가 5.0을 초과하는 경우 과량의 MgO로 인하여 공용혼합물과 함께 지지체에 효율적으로 분산될 수 없기 때문에 모폴로지 및 상의 지속적인 변화를 억제할 수 없게 되며, 그에 따라 다중 흡착/탈착 공정 하에서 활성 파괴 등의 문제가 발생하게 된다.
- [0038] 본 발명에 따른 공용혼합물은 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체 흡착제의 표면에 도입된 후 공용 온도 이상으로 가열됨으로써 용융물, 즉, 액체 상으로 변하게 되는데, 용융된 공용혼합물은 이에 따라 복합체 흡착제의 표면에 넓게 퍼지고, 또한 흡착제의 기공 내로 침투하게 된다.
- [0039] 본 발명에서, 상기 공용혼합물은 2종 이상의 알칼리 질산염의 혼합물일 수 있다. 상기 알칼리 질산염은 질산나트륨(NaNO₃), 질산리튬(LiNO₃) 및 질산칼륨(KNO₃)으로부터 선택된 2종의 공용혼합물의 형태로 사용될 수 있으며, 질산칼륨 및 질산리튬의 2원 공용혼합물인 경우 다른 조합의 공용혼합물에 비하여 가장 우수한 증진 효과를 발휘할 수 있다. 질산칼륨과 질산리튬의 2원 공용혼합물 다음으로는 질산리튬과 질산나트륨의 조합이 우수한 증진 효과를 발휘한다.
- [0040] 상기 공용혼합물이 질산칼륨 및 질산리튬의 2원 공용혼합물인 경우 K:Li의 몰비가 1:1 내지 1:4의 범위를 만족하는 것이 CO₂ 흡착 성능의 관점에서 바람직하고, 1:1.5 내지 1:3의 비로 혼합하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 공용혼합물은 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 45중량% 포함되는 것이 바람직하고, 30 내지 42.5중량% 포함되는 것이 더욱 바람직하며, 35 내지 40 중량% 포함되는 것이 가장 바람직하다. 공용혼합물의 함량이 전체 흡착제 중 20중량% 미만인 경우 CO₂ 흡착 성능 증진 효과가 미약하고, 공용혼합물 함량이 45중량%를 초과하는 경우, 과량의 공용혼합물이 흡착제의 활성점을 덮고 CO₂ 가스 확산을 방해하는 두꺼운 층을 만들기 때문에 CO₂ 흡착 성능이 오히려 급격하게 감소하게 된다.
- [0042] 본 발명에 따른 공용혼합물은 공용 온도 이상에서 용융되어 액체의 형태로 산화 마그네슘계 흡착제의 표면을 덮고, 또한 흡착제의 기공 구조 내부로 침투한다. 이와 같이 액체 상태의 공용혼합물과 고체 흡착제의 경계면에서 CO₂가 반응하게 되는데, 이는 종래의 흡착제가 CO₂ 가스와 기체-고체 반응을 통하여 CO₂를 포집하였던 것을 대신하여, 고체-액체-기체의 3상 경계면(triple-phase boundary; TPB)에서 CO₂ 흡착 반응을 효율적으로 발생시키고,

또한 벌크 고체 격자의 활성을 용이하게 한다. 공용혼합물이 공용 온도 이상에서 용융되면 용융된 공용혼합물은 Mg-O의 이온성 결합을 용해하는 용매로서 작용하여, CO₂가 흡착되어 탄산 마그네슘으로 탄산화되는 것을 돕는다.

- [0043] 본 발명의 다른 양태는, 공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.
- [0044] 구체적으로, 본 발명의 흡착제의 제조방법은 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 제조하는 단계; 공용혼합물 분말을 제조하는 단계; 상기 공용혼합물 분말을 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체와 혼합하는 단계; 및 공용혼합물 분말과 혼합된 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 소성하는 단계로부터 제조될 수 있다.
- [0045] 여기에서, 상기 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 제조하는 단계는, 용매에 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 및 산을 첨가하고 교반하는 단계; 상기 용매를 증발시켜 고체를 획득하는 단계; 및 상기 고체를 소성하여 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 획득하는 단계에 의하여 제조될 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 공용혼합물 분말을 제조하는 단계는 2종 이상의 알칼리 질산염을 혼합하고 분쇄하여 공용혼합물을 제조하는 단계; 상기 공용혼합물을 공용 온도 이상으로 가열하여 균질화하는 단계; 및 균질화된 공용혼합물을 냉각 후 재분쇄하여 공용혼합물 분말을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0047] 본 발명에서 상기 마그네슘 전구체는 당해 기술분야에서 알려진 마그네슘 전구체를 사용할 수 있으며, 수산화마그네슘, 질산 마그네슘 및 아세트산 마그네슘으로부터 선택되는 마그네슘 전구체를 사용할 수 있다. 특히, 아세트산 마그네슘을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 상기 알루미늄 전구체는 알루미늄 테트라 부톡사이드, 알루미늄 이소프로폭시드, 질산 알루미늄 등을 사용할 수 있으며, 특히, 알루미늄 테트라 부톡사이드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명에서, 상기 금속 전구체의 복합체화 반응은 산성 조건 하에서 수행되는 것이 바람직하며, 이를 위하여 금속 전구체와 함께 산을 함께 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 산은 질산, 아세트산, 염산, 황산 또는 이들의 조합을 사용하는 것이 바람직하며, pH가 4.0 내지 6.0이 되도록 하는 양으로 사용하는 것이 좋다.
- [0050] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 교반은 금속 전구체가 복합체로 형성되기 위한 충분한 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 교반은 4 내지 10시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 용매의 증발은 용매의 종류에 따라 적절한 공지된 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 예를 들어, 에탄올의 경우 50 내지 70℃에서 24 내지 72시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 용매의 증발이 완료되면 고체 상을 획득할 수 있다.
- [0052] 이와 같이 획득된 고체 상은 500℃ 이상에서 1차 소성함으로써 물리적/화학적으로 흡착된 수분, 휘발성 화합물 등의 불순물을 제거할 수 있다. 상기 1차 소성은 500 내지 900℃에서 4 내지 10시간 동안 가열하여 수행될 수 있으며, 바람직하게는 530 내지 700℃에서 4 내지 6시간 동안 가열하여 수행될 수 있다. 이 때, 상기 가열은 3 내지 10℃/분의 승온 속도, 바람직하게는 4 내지 7℃/분의 승온 속도로 수행될 수 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서, 공용혼합물은 2종 이상의 알칼리 질산염을 혼합하고 분쇄하며, 균질화함으로써 얻어질 수 있다. 상기 알칼리 질산염은 질산나트륨(NaNO₃), 질산리튬(LiNO₃) 및 질산칼륨(KNO₃)으로부터 선택된 2종 또는 3종의 공용혼합물의 형태로 사용될 수 있으며, 질산칼륨 및 질산리튬의 2원 공용혼합물인 것이 가장 바람직하다. 상기 공용혼합물이 질산칼륨 및 질산리튬의 2원 공용혼합물인 경우 K:Li의 몰비가 1:1 내지 1:4의 범위를 만족하는 것이 CO₂ 흡착 성능의 관점에서 바람직하고, 1:1.5 내지 1:3의 비로 혼합하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 상기 공용혼합물은 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 45중량% 포함되는 것이 바람직하고, 30 내지 42.5중량% 포함되는 것이 더욱 바람직하며, 35 내지 40 중량% 포함되는 것이 가장 바람직하다.
- [0055] 공용혼합물의 균질화 단계는 공용혼합물의 공용 온도보다 80 내지 150℃ 더 높은 온도에서 8 내지 16시간 동안 가열함으로써 공용혼합물이 용융된 상태에서 균질화될 수 있도록 한다.
- [0056] 균질화가 완료된 공용혼합물을 냉각하여 고체상으로 만든 다음, 다시 한번 완전히 분쇄하여 분말의 형태로 산화마그네슘/산화알루미늄 흡착제에 도입한다. 분말 형태의 공용혼합물이 고체 흡착제의 표면에 위치하면, 2차 소성을 진행하여 공용혼합물이 용융된 상태로 흡착제의 표면과 기공 내로 침투할 수 있도록 한다. 상기 2차 소성은 질소 가스 하에 300 내지 500℃에서 4 내지 8시간 동안 수행하는 것이 좋고, 1 내지 5℃/분의 승온 속도로

가열함으로써 수행하는 것이 바람직하다.

[0057] 2차 소성으로 공용혼합물이 용융되어 액체의 상태로 흡착제의 표면에 넓게 퍼지고 기공 내로 완전히 침투하게 되면, 다시 실온으로 냉각함으로써 고체상의 공용혼합물 증진된 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체 흡착제를 제조할 수 있다.

[0058] 본 발명의 또 다른 양태는, 공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체를 포함하는 흡착제를 사용하여 이산화탄소를 흡착하는 방법에 관한 것이다.

[0059] 본 발명의 흡착제는 공용혼합물의 공용 온도 이상에서 공용혼합물이 용융되어 액상이 되면 이산화탄소 흡착을 개시할 수 있다. 따라서, 본 발명의 공용혼합물 증진된 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체 흡착제를 이용한 이산화탄소의 흡착 방법은 상기 흡착제를 공용혼합물의 공용 온도 이상으로 가열함으로써 공용혼합물의 용융을 유도하는 단계; 및 공용혼합물이 용융된 흡착체에 이산화탄소 가스를 도입하는 단계를 포함한다.

[0060] 본 발명의 공용혼합물 증진된 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체 흡착제는 공용혼합물의 공용 온도 이상에서 이산화탄소 흡착이 개시되는데, 공용혼합물의 종류, 조성, 성분비 등을 조절하여 공용 온도를 조정함으로써, 이산화탄소 흡착 개시 온도를 제어할 수 있다. 본 발명의 흡착체에 있어서, 이산화탄소 흡착 개시 온도는 공용혼합물의 함량에는 무관하고 공용혼합물의 공용 온도에만 의존한다. 본 발명의 일 실시예에서는, (K,Li)NO₃-MgO-Al₂O₃ 흡착제가 250 내지 300°C에서 우수한 이산화탄소 흡착 성능을 발휘한다는 것을 확인하였으며, 특히, 300°C에서 가장 우수한 CO₂ 흡착 성능을 발휘한다는 것을 확인하였다.

[0061] 본 발명의 또 다른 양태는, 공용혼합물 증진된 산화마그네슘/산화알루미늄 복합체 흡착제의 재생 방법에 관한 것이다. 상기 재생방법은 이산화탄소 흡착이 완료된 상기 흡착제를 400 내지 550°C로 5 내지 20분간 가열함으로써 수행할 수 있으며, N₂ 분위기 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는, 본 발명에 따른 CO₂ 고체 흡착제는 약 400°C 부근에서부터 탈착이 진행되어, 종래 기술의 고체 흡착체에 비하여 현저히 낮은 온도에서 탈착이 시작된다는 것을 확인하였다. 이와 같이 저온 탈착은 CO₂ 흡착제의 재생을 위하여 에너지가 더 적게 소모될 수 있다는 점에서 유의미하다.

[0063] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위하여 일부 실험방법과 조성을 나타낸 것으로, 본 발명의 범위가 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0065] **실시예 1: EM-MgO-Al₂O₃ 흡착제 제조**

[0066] 에탄올 용액 100ml에 알루미늄 테트라 부톡사이드를 4.92g 첨가하고, 마그네슘 아세테이트를 Mg/Al 몰비가 각각 3.0, 4.0 및 5.0이 되도록 첨가하였다. 그리고 나서, 촉매로서 질산(70%)을 5ml 첨가하여 5시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 550°C에서 5시간동안 소성하여 MgO-Al₂O₃ 고체를 수득하였다.

[0067] KNO₃ 3.39g 및 LiNO₃ 1.61g을 완전히 혼합하고 분쇄하여 2원 공용 혼합물을 제조하였다. 상기 2원 공용혼합물을 225°C에서 12시간 동안 용융시켜 용융물이 균질화되도록 하였다. 균질화가 완료된 질산염 혼합물을 고체상이 될 때까지 냉각시킨 후 다시 한번 완전히 분쇄하여 공용혼합물 분말을 제조하였다.

[0068] 상기 공용혼합물 분말 30중량%를 MgO-Al₂O₃ 복합체 70중량%와 물리적으로 혼합한 후, 400°C에서 4시간 소성하여, Mg/Al의 몰비가 각각 3.0, 4.0 및 5.0인 (K,Li)NO₃ 증진된 MgO-Al₂O₃ 복합체 흡착제를 제조하였다.

[0070] **실시예 2: X-선 회절 패턴(XRD) 분석**

[0071] 상기 MgO-Al₂O₃ 복합체와 (K,Li)NO₃-증진된 MgO-Al₂O₃ 복합체에 대하여 X-선 회절 패턴 분석기(D-Max2500-PC, Rigaku)를 사용하여 X-선 회절 패턴 분석을 수행한 결과를 각각 도 1(a) 및 도 1(b)에 나타내었다.

[0072] 도 1(a)의 XRD 패턴에서는 MgO 및 Al₂O₃ 양쪽에 해당하는 회절 피크가 존재한다는 것을 알 수 있다. Mg/Al의 몰비가 3.0에서 5.0으로 증가함에 따라, 회절 피크는 MgO 쪽으로 더욱 이동하였고, Al₂O₃의 회절 피크의 강도는 감소하였다.

[0073] 또한, 도 1(b)의 XRD 패턴에서는 MgO 및 Al₂O₃의 회절 패턴 외에도 LiNO₃ 및 KNO₃에 해당하는 회절 피크가 각각 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 이 경우, MgO-Al₂O₃ 피크의 강도는 도 1(a)에서 확인된 강도에 비하여 감소한

것을 알 수 있다. 이는 모든 활성종들(Mg, O, Al, K)이 샘플 내에서 전체적으로 고르게 분배되었다는 것을 의미한다.

[0074] 도 1(b)에서도 Mg/Al이 몰비가 증가함에 따라 MgO가 더 뚜렷한 피크를 나타내었으며, 이는 결정화도가 증가하여 CO₂ 흡착이 더욱 유리해진다는 것을 의미한다.

[0076] **실시예 3: FE-SEM 이미지 분석**

[0077] 실시예 1에서 제조한 Mg/Al의 몰비가 각각 3.0, 4.0 및 5.0인 (K,Li)NO₃-MgO-Al₂O₃ 흡착제에 대하여 Helios 650을 사용하여 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지를 얻은 결과를 각각 도 2(a) 내지 (c)에 나타내었다.

[0078] 도 2(a) 내지 (c)에서, 공융혼합물-MgO-Al₂O₃ 샘플은 거친 표면 모폴로지를 나타낸다는 것을 확인할 수 있다. 이는 MgO-Al₂O₃ 복합체가 공융혼합물로 코팅되고 그 후 바로 고온 용융에 의해 활성화되는 동안 MgO-Al₂O₃의 표면 개질로 인한 결과로 생각된다.

[0079] 또한, 도 2(a) 내지 (c)로부터 Mg/Al 몰비가 증가하면, 흡착제 입자의 크기가 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 흡착제 입자 크기의 증가는 고르게 분산된 증진제 및 지지체를 포함한 활성물질이 증가하였음을 의미한다.

[0081] **실시예 4: CO₂ 흡착 성능 비교**

[0083] **4-1. 비등온 CO₂ 흡착 시험**

[0084] 아래의 6종의 고체 흡착제에 대한 비-등온 CO₂ 흡착-재생 성능을 열중량 분석계(TGA N-1000, SCINCO)을 사용하여 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0086] (a) (K,Li)NO₃-MgO

[0087] (b) NaNO₃-MgO

[0088] (c) (K,Li)NO₃-MgO-Al₂O₃

[0089] (d) MgO-Al₂O₃

[0090] (e) MgO

[0091] (f) NaNO₃-MgO-Al₂O₃

[0093] 상기 샘플들 중, (c) 및 (d)는 실시예 1에서 제조한 것 중 Mg/Al=5.0인 것을 사용하였다.

[0094] (a) (K,Li)NO₃-MgO는 KNO₃:LiNO₃=59:41의 몰비로 균질화한 후 MgO와 혼합하여 사용하였으며, (b) NaNO₃-MgO 및 (f) NaNO₃-MgO-Al₂O₃는 물을 용매로서 사용한 습윤 함침법을 사용하여 제조하였으며, 건조 이후 케이크를 공기 분위기에서 450로 소성하여 완성하였다. 이 때, NaNO₃의 적재량은 20중량%로 하였다. (e) MgO는 대정화학에서 구매하여 사용하였다.

[0096] 도 3에서 확인 가능한 바와 같이, 알칼리 금속 질산염 또는 공융혼합물에 의해 증진된 고체 흡착제((a) 내지 (c))가 증진제를 포함하지 않는 흡착제((d) 및 (e))에 비하여 우수한 CO₂ 흡착 성능을 나타내었다.

[0097] 흥미롭게도, 2원 공융혼합물은 MgO와 MgO-Al₂O₃를 모두 활성화시키는 것이 가능한 반면, NaNO₃는 오직 MgO만을 활성화시키고, MgO-Al₂O₃는 전혀 활성화시키지 못할 뿐만 아니라, 오히려 활성을 저해한다는 것을 (d) 및 (f)의 결과로부터 확인할 수 있다.

[0098] 본 발명에 따른 흡착제인 (c) 공융혼합물-MgO-Al₂O₃은 테스트된 흡착제 중에서 중간 정도의 CO₂ 흡착 성능을 나타내었으며, (d) MgO-Al₂O₃ 흡착제 및 (e) MgO 흡착제보다 우수한 CO₂ 흡착 성능을 나타내었다.

[0100] **4-2. 등온 CO₂ 흡착 시험**

- [0102] 상기 샘플 중 (a) 내지 (e)를 대상으로 등은 CO₂ 흡착 성능 시험을 열중량 분석계(TGA N-1000, SCINCO)을 사용하여 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0103] 등은 CO₂ 흡착 성능 시험 역시 공융혼합물 또는 NaNO₃에 의해 증진된 고체 흡착제((a) 내지 (c))가 증진제를 포함하지 않는 흡착제((d) 및 (e))에 비하여 우수한 CO₂ 흡착 성능을 나타내었다. 또한, 본 발명에 따른 흡착제인 (c) 공융혼합물-MgO-Al₂O₃은 테스트된 흡착제 중에서 중간 정도의 CO₂ 흡착 성능을 나타내었으며, (d) MgO-Al₂O₃ 흡착제 및 (e) MgO 흡착제보다 우수한 CO₂ 흡착 성능을 나타내었다.
- [0105] **4-3. 온도에 따른 CO₂ 흡착 성능**
- [0107] 도 5은 실시예 1에서 제조한 (K,Li)NO₃-MgO-Al₂O₃-5.0 흡착제를 각각 250℃, 275℃, 300℃, 350℃ 및 375℃에서 60분 동안 등은 CO₂ 흡착 시험을 수행한 결과를 나타낸다.
- [0108] 본 실험에서 CO₂ 흡착 온도는 모두 공융혼합물의 공융점 이상으로 설정하였다.
- [0109] 도 5에서 확인 가능한 바와 같이, 온도에 따른 CO₂ 흡착량은 처음 온도가 250℃에서 300℃로 상승함에 따라 증가하는 경향성을 나타내었다. 이후 300℃에서 가장 우수한 CO₂ 흡착량인 6.6 중량%을 나타낸 다음, 이어서 온도를 증가시키에 따라 흡착 성능은 감소하여 375℃에서 2.2 중량%까지 가파르게 감소하였다.
- [0110] 본 발명의 (K,Li)NO₃-MgO-Al₂O₃-5.0 흡착제의 경우 250 내지 300℃에서 가장 우수한 CO₂ 흡착 성능을 발휘한다는 것을 확인하였다.
- [0112] **실시예 5: *in-situ* XRD 분석**
- [0114] 본 발명에 따른 공융혼합물-MgO-Al₂O₃ 흡착제의 반응 메커니즘을 이해하기 위하여 *in-situ* XRD 분석을 X-ray 회절분석기(D-Max-III C, Rigaku)를 사용하여 25 내지 500℃의 온도 범위에 걸쳐서 CO₂ 및 N₂ 가스의 흐름 내에서 각각 수행하였다. 온도는 5℃/분의 속도로 승온하였으며, 측정 온도에서는 각각 2분간 홀딩하였다. 그 결과를 도 6(a) 및 (b)에 각각 나타내었다.
- [0116] 도 6(a) 및 (b) 모두에서, 공융혼합물에 해당하는 피크 강도는 온도가 증가함에 따라 조금씩 감소하다가 250℃ 이상에서는 완전히 사라졌다. 이는 공융혼합물이 비정질상으로 변형하였다는 것을 증명해준다. 반면, MgO-Al₂O₃에 해당하는 피크는 각각 지속적으로 관측되고 있어 이들의 상이 변화하지 않았다는 것을 알 수 있다.
- [0117] 도 6(a)에서는 도 6(b)와 비교할 때 2개의 새로운 특징적인 피크가 2θ = 32.76°, 53.46° 인 부분에서 서서히 발생하는 것이 확인되는데, 이는 MgCO₃ 상의 성장을 나타낸다. 즉, MgCO₃는 250℃ 부근부터 형성되기 시작한다는 것을 알 수 있다. 상기 MgCO₃에 해당하는 피크 강도는 온도의 증가에 따라 증가하였다.
- [0118] 한편, 500℃에서 MgCO₃의 피크 강도는 감소하였다. 이는 500℃가 탈착 개시 온도라는 것을 의미한다.
- [0119] 도 6(a)의 최상단 그래프에서 확인 가능한 바와 같이, CO₂ 대기 하에서 냉각을 수행한 경우 최종적인 상은 MgO, MgCO₃ 및 공융혼합물에 해당하는 회절 피크를 갖는다.
- [0120] 한편, N₂ 가스 흐름 내에서 승온 시험한 도 6(b)의 경우 공융혼합물의 피크가 250℃ 이상에서 사라진 것을 제외하고는 특정 피크가 생성된 것은 확인되지 않았다.
- [0122] **실시예 6: 사이클 특성 시험**
- [0124] 본 발명의 흡착제의 사이클 특성을 비교하기 위하여, 실시예 3의 CO₂ 흡착 성능 시험에서 가장 우수한 CO₂ 흡착 성능을 나타낸 (K,Li)NO₃-MgO 흡착제와 본 발명의 (K,Li)NO₃-MgO-Al₂O₃-5.0 흡착제의 CO₂ 흡착/탈착 사이클 프로파일을 측정하여 도 7(a) 및 (b)에 각각 나타내었다.
- [0125] 도 7(a)에서, (K,Li)NO₃-MgO는 첫번째 사이클에서 350℃에서 1시간 동안 34중량%에 해당하는 우수한 흡착을 나타내었다. 이는 벌크 MgO가 용융된 공융혼합물 내에서 용해되는 방식으로 활성화되었기 때문이다. 그러나, 17번

의 연속적인 사이클 이후 CO₂ 흡착 성능의 유효한 감소가 확인되었다. 이는 벌크 MgO가 CO₂ 흡착-탈착의 사이클을 겪으면서 확연한 구조적 변형을 겪음으로써 안정성이 저하되고 CO₂ 흡착 성능의 손실이 발생하였기 때문이다. 34중량%였던 처음의 흡착 능력은 16 사이클 이후에 8.4중량%까지 떨어진 것을 확인할 수 있었으며, 이후의 사이클에서 흡착 능력이 더욱 열화될 것을 예상할 수 있다.

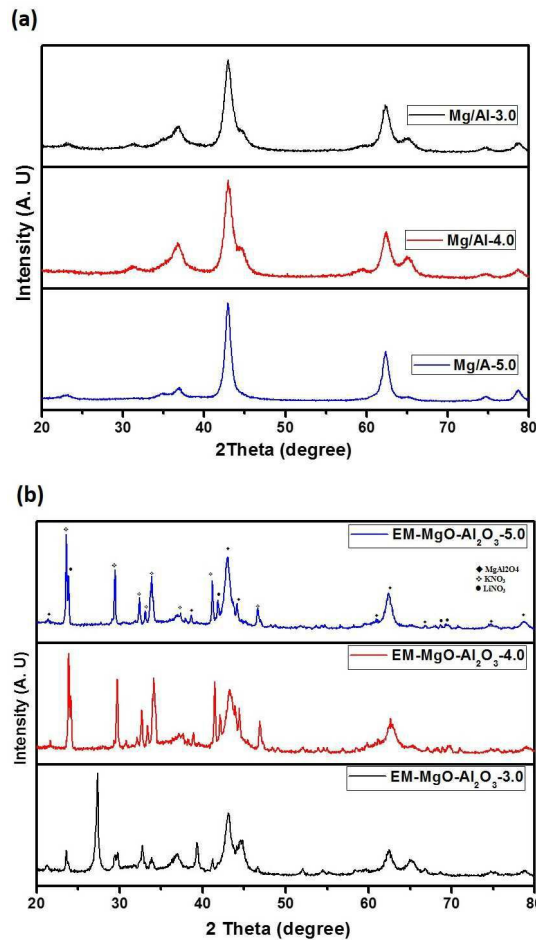
[0126] 한편, 도 7(b)에서 확인 가능한 바와 같이, 본 발명의 공융혼합물-MgO-Al₂O₃ 흡착제는 11번의 연속적인 사이클 동안 매우 안정적인 CO₂ 흡착능을 나타내었으며, MgO의 활성으로 인하여 오히려 흡착 성능이 향상되는 현상도 발생하였다. 본 발명의 CO₂ 흡착제의 경우 11번 이후의 추가의 사이클에서도 안정적인 CO₂ 흡착 성능을 발휘할 것을 예상할 수 있다.

[0127] 또한, 도 7(b)에서, 공융혼합물-MgO-Al₂O₃의 흡착 온도와 탈착 온도는 각각 300℃ 및 400℃로 도 7(a)에 비하여 감소하였다. 이는 MgO-Al₂O₃ 복합체가 MgO와 CO₂ 사이의 결합 특성을 제어할 수 있고, 급격한 구조적 변화가 제어될 수 있다는 것을 의미하며, 흡착제의 재생이 더 효율적으로 이루어질 수 있다는 것을 의미한다.

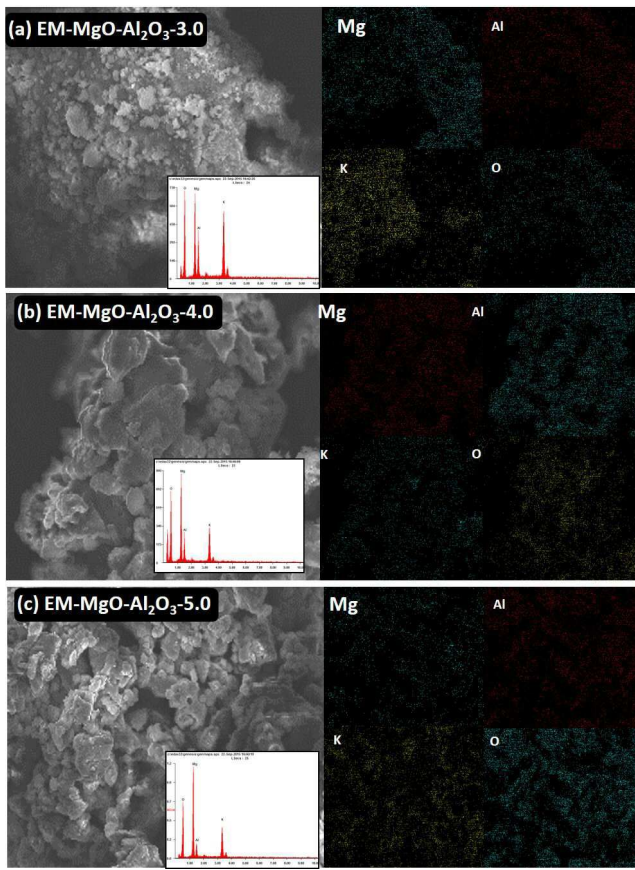
[0129] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

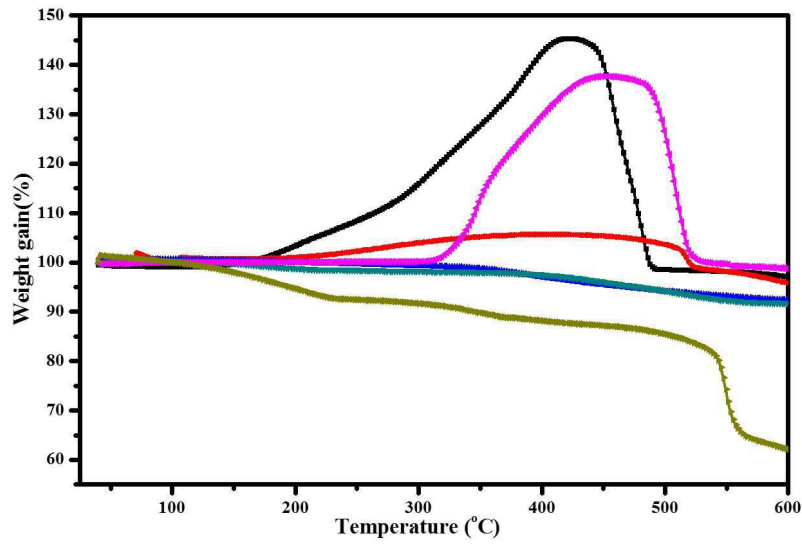
도면1



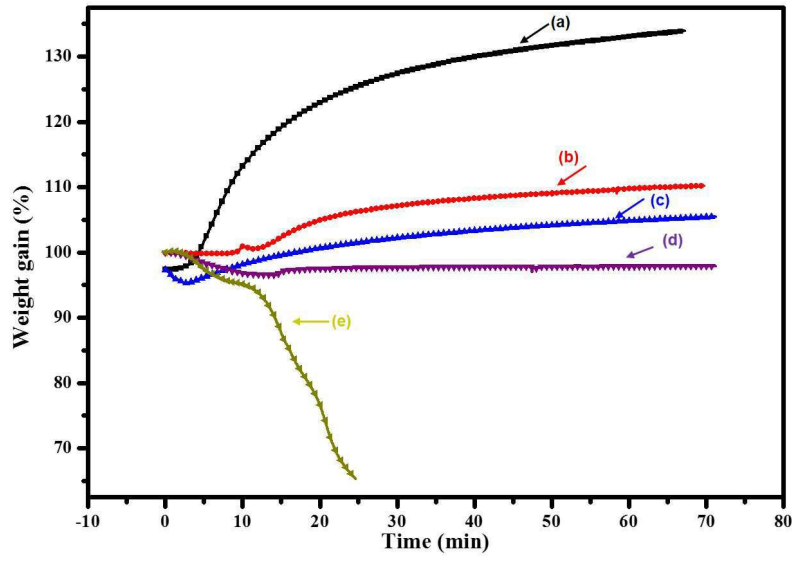
도면2



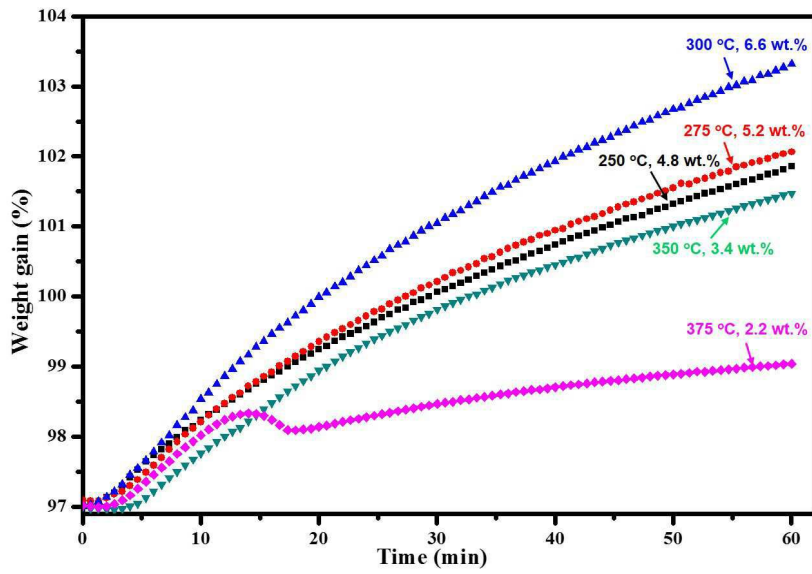
도면3



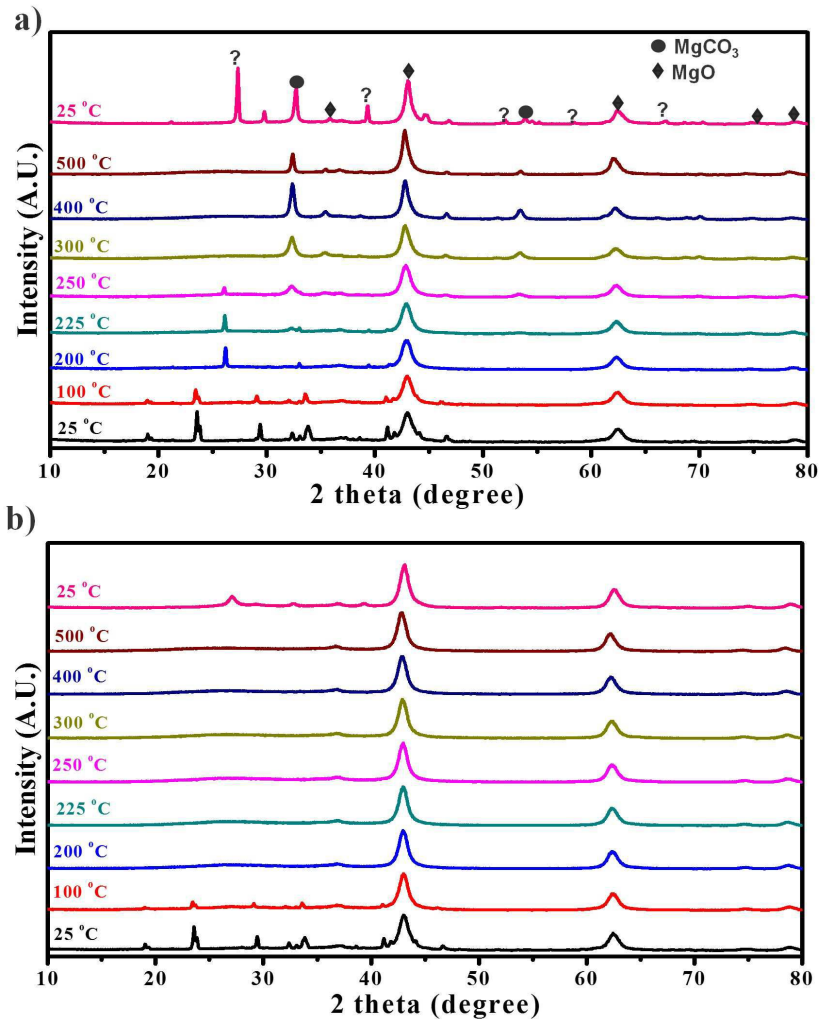
도면4



도면5



도면6



도면7

