



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월20일
(11) 등록번호 10-2046794
(24) 등록일자 2019년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/04 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/041 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0135286
(22) 출원일자 2017년10월18일
심사청구일자 2017년10월18일
(65) 공개번호 10-2019-0043343
(43) 공개일자 2019년04월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR101543962 B1
KR1020150125880 A
Harim Jeon 외 6인, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 414 (2012) 75- 81*
Takuya Harada 외 3인, Chem. Mater. 2015, 27, 1943-1949*
*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)
정옥진
경기도 성남시 분당구 수내로 181, 305동 202호 (분당동, 셋별마을우방아파트)
(74) 대리인
해움특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 박함용

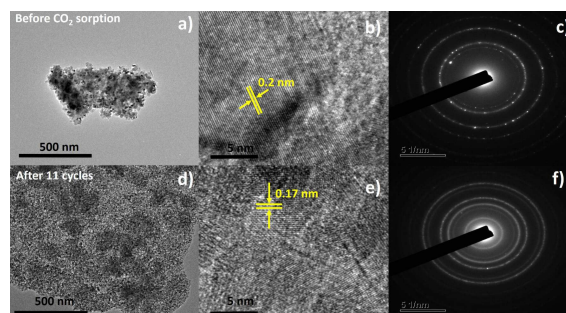
(54) 발명의 명칭 **공용혼합물 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법**

(57) 요약

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

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.

대표도 - 도7



- (52) CPC특허분류
B01J 20/0248 (2013.01)
B01J 20/3021 (2013.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/3483 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)

트리비노 모니카 루이스

경기도 용인시 처인구 명지로 116, 명현관 (남동, 명지대학교용인캠퍼스)

- (72) 발명자
황순하
 경기도 파주시 탄현면 풍뎡이길 80-7
히레마스 비슈어나드
 경기도 용인시 처인구 명지로 109, 103호 (역북동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 1345250368
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 이공학학술연구기반구축
 연구과제명 에너지환경 융합기술연구소
 기 여 율 1/5
 주관기관 명지대학교
 연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 1345262362
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(교육부)
 연구과제명 저농도, 분산형 CO2 포집용 환경소재 및 시스템 개발
 기 여 율 4/5
 주관기관 명지대학교
 연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

공용혼합물(eutectic mixture)을 포함하는 증진제, 및 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제로서, 상기 공용혼합물이 질산칼륨(KNO₃) 및 질산리튬(LiNO₃)의 공용혼합물이고, 상기 공용혼합물이 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 40중량% 포함되며, 상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체가 TiO₂를 2 내지 10중량% 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

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

청구항 5

삭제

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/산화타이타늄 복합체와 혼합하는 단계; 및

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

상기 공용혼합물이 질산칼륨 및 질산리튬의 공용혼합물이고,

상기 공용혼합물이 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 40중량% 포함되며,

상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체가 TiO₂를 2 내지 10중량% 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포

집용 흡착제의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체는

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

상기 용매를 증발시켜 고체를 수득하는 단계; 및

상기 고체를 소성하여 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 수득하는 단계

로부터 제조되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

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 11

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 12

제 8 항에 있어서,

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

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 타이타늄 전구체가 타이타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 타이타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 타이타늄 아이소프로폭사이드(titanium isopropoxide), 타이타늄 메톡사이드(titanium methoxide) 및 타이타늄 에톡사이드(titanium ethoxide)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

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

청구항 15

제 8 항에 있어서,

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

청구항 16

제 8 항에 있어서,

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

청구항 17

삭제

청구항 18

공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 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 공용혼합물이 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 40중량% 포함되며,

상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체가 TiO₂를 2 내지 10중량% 포함하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡착 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

100% CO₂를 도입하는 경우, 상기 흡착제를 250 내지 325℃로 가열하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡착 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

30% 이하의 CO₂를 도입하는 경우, 상기 흡착제를 200 내지 300℃로 가열하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡착 방법.

청구항 21

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

상기 공용혼합물이 질산칼륨 및 질산리튬의 공용혼합물이고,

상기 공용혼합물이 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 40중량% 포함되며,

상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체가 TiO₂를 2 내지 10중량% 포함하며,

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

청구항 22

제 21 항에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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, 허용가능

한 온도 범위로 인하여 가장 유력한 후보로서 평가받고 있다.

- [0008] 반응물(흡착제와 피흡착물) 모두를 용해시킬 수 있는 능력 때문에, 활성 성분들이 이온화되거나 활성화될 수 있는 용융 혼합물과 같은 용융된 염에 의해 증진된 MgO는 CO₂ 흡착량과 속도로 인해 차세대 흡착제로서 고려되고 있다. 수많은 CO₂ 담체(알칼리/알칼리성 탄산염)와 증진제(알칼리/알칼리성 질산염) 및 그들의 조합이 흡착제 분야에서 조사되고 있다.
- [0009] 그러나, 탄산화물(즉, MgCO₃)의 높은 안정성 때문에 아직까지 MgO를 위한 적합한 증진제 및/또는 촉매는 개발되지 않고 있다. MgO의 탄산염화는 결정 구조를 입방체 MgO로부터 삼방정계 구조의 MgCO₃로 변경시키는데, 이는 응집으로 인하여 MgO 반응성의 붕괴를 야기한다. MgO의 더 높은 반응성을 제한하거나 하는 노력은 아직 시도 중이다.
- [0010] 이와 같은 배경하에, 본 발명자들은 공유혼합물 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 복합 산화물을 포함하는 신규한 이산화탄소 포집용 흡착제가 우수한 사이클 특성을 발휘한다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 공유혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 공유혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 흡착제를 이용한 이산화탄소 흡착 방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 흡착제의 재생 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는, 공유혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 공유혼합물은 2종 이상의 알칼리 질산염의 혼합물인 것을 특징으로 할 수 있으며, 특히, 공유혼합물이 질산칼륨(KNO₃) 및 질산리튬(LiNO₃)의 공유혼합물인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 질산칼륨 및 질산리튬은 1:1 내지 1:4의 몰비로 혼합될 수 있다.
- [0019] 본 발명에서, 상기 공유혼합물은 전체 흡착제의 중량에 대하여 20 내지 40중량% 포함되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 복합체는 TiO₂가 2 내지 10중량% 함유된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 양태는, 2종 이상의 알칼리 질산염을 혼합하고 분쇄하여 공유혼합물을 제조하는 단계; 상기 공유혼합물을 공용 온도 이상으로 가열하여 균질화하는 단계; 균질화된 공유혼합물을 냉각 후 재분쇄하여 공유혼합물 분말을 제조하는 단계; 상기 공유혼합물 분말을 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체와 혼합하는 단계; 및 공유혼합물 분말과 혼합된 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 소성하는 단계를 포함하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 방법에서, 상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체는 용매에 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 및 산을 첨가하고 교반하는 단계; 상기 용매를 증발시켜 고체를 수득하는 단계; 및 상기 고체를 소성하여 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 수득하는 단계로부터 제조되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 균질화 단계는 공유혼합물의 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.

- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 마그네슘 전구체는 수산화 마그네슘, 질산 마그네슘 및 아세트산 마그네슘으로부터 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 타이타늄 전구체는 타이타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 타이타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 타이타늄 아이소프로폭사이드(titanium isopropoxide), 타이타늄 메톡사이드(titanium methoxide) 및 타이타늄 에톡사이드(titanium ethoxide)로부터 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체의 제조에 있어서의 소성은 500 내지 900℃에서 4 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0026] 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.
- [0027] 본 발명의 또 다른 양태는, 공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 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.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 방법은 100% CO₂ 분위기에서, 상기 흡착제를 250 내지 325℃로 가열하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0029] 본 발명에서, 상기 방법은 30% 이하의 CO₂ 분위기에서, 상기 흡착제를 200 내지 300℃로 가열하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0031] 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

- [0033] 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.
- [0034] 즉, 본 발명에 따른 공용혼합물 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 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

- [0036] 도 1(a)은 MT_(x) 흡착제의 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸다.
- 도 1(b)는 EM_(0.3)MT_(x) 흡착제의 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸다.
- 도 2(a)는 MT_(x) 흡착제의 N₂ 흡착-탈착 등온선 및 기공 분포 곡선을 나타낸다.
- 도 2(b)는 EM_(0.3)MT_(x) 흡착제의 N₂ 흡착-탈착 등온선 및 기공 분포 곡선을 나타낸다.
- 도 3은 상이한 MgO 함량을 갖는 EM_(0.3)MT_(x) 샘플의 CO₂ 포집 성능을 나타낸다.
- 도 4(a)는 100% CO₂ 하에서 온도에 따른 CO₂ 흡착량을 나타낸다.
- 도 4(b)는 15% CO₂ 하에서 온도에 따른 CO₂ 흡착량을 나타낸다.
- 도 5(a)는 EM-MgO 흡착제의 사이클 특성을 나타낸다.
- 도 5(b)는 EM_(0.3)MT_(0.98) 흡착제의 사이클 특성을 나타낸다.
- 도 5(c)는 EM_(0.3)MT_(0.95) 흡착제의 사이클 특성을 나타낸다.

도 6(a) 내지 (f)는 CO₂ 흡착 전 및 11회 사이클 이후의 EM_(0.3)MT_(0.95) 흡착제의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 7(a) 내지 (f)는 CO₂ 흡착 전 및 11회 사이클 이후의 EM_(0.3)MT_(0.95) 흡착제의 FE-TEM 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명의 구체적인 구현예에 대해서 상세히 설명한다.
- [0038] 본 발명은 공융혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제에 관한 것이다.
- [0039] 본 발명에 있어서, "증진제(promoter)"란 흡착제에 포함되어 촉매와 같이 작용하거나 직접 반응에 참여함으로써 흡착제의 흡착 활성을 향상시키는 물질을 의미한다.
- [0040] 본 발명에 있어서, "공융혼합물(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.
- [0041] 본 발명에서는, 공융혼합물을 산화마그네슘/산화타이타늄 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.
- [0042] 활성물질(MgO), 공융혼합물 및 지지체(TiO₂)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.
- [0043] 종래의 공융혼합물 증진된 MgO 흡착제는 고도로 이온화된 MgO 종들에 의하여 우수한 CO₂ 흡착 성능을 나타내지만, 사이클 성능은 열악한 단점이 있었다. 이는 고도로 활성화된 MgO 종들이 입방계 MgO로부터 삼방정계 MgO로 빠르게 구조적인 재배치를 하기 때문인 것으로 생각된다. 비록, 고온에서 Mg²⁺와 CO₃²⁻ 이온 모두의 용해에 의해 CO₂ 탈착이 촉진될 수 있지만, 흡착-탈착 공정 동안의 격자 변형이 빠른 것으로 믿어진다.
- [0044] 일반적으로, 탈착 에너지는 재생이 더욱 쉽도록 최소화되어야 한다. 그러나, 안정한 MgCO₃의 형성으로 인하여, 생성된 종들은 탈착 단계동안 더 큰 뒤틀림을 겪는다. 이 문제를 해결하기 위한 하나의 제한은 MgO의 탄산화를 더 높은 온도 범위에서 수행하여 상이한 강도의 다양한 염기점들(즉, 약염기, 중염기, 강염기)을 형성하도록 하는 것이다. 탈착 에너지가 염기점들의 강도에 의존하여 변화할 것이라는 점은 명백하지만, MgO 내에 유사한 종류의 염기점들을 생성하는 것은 어렵다. 그러나, 용해된 Mg²⁺와 CO₃²⁻ 종들 사이의 상호작용은 MgO와 반응하지 않는 제3의 종을 첨가하여 제어하는 것이 가능하다.
- [0045] 본 발명에서는, 산화마그네슘/산화타이타늄(MgO-TiO₂)을 복합체로서 형성하고 여기에 공융혼합물을 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 있다는 것을 발견하였다.
- [0046] 상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체는 바람직하게는 MgO 및 TiO₂로 구성되며, 여기에서 MgO가 90 내지 98중량% 포함되고, TiO₂가 2 내지 10중량% 포함되는 것이 바람직하다. TiO₂의 함량이 2중량% 미만인 경우 Ti의 함량이 너무 적어 원하는 사이클 특성을 발휘하는 것이 어렵고, 10중량% 초과인 경우 Mg의 함량이 너무 적어서 요구되는 CO₂ 포집량을 달성하는 것이 어렵다. 본 발명의 일 실시예에서는, 95중량%의 MgO 및 5중량%의 TiO₂로 구성된 흡착제가 매우 우수한 사이클 특성을 발휘한다는 것을 확인하였다.
- [0047] 본 발명에 따른 공융혼합물은 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체 흡착제의 표면에 도입된 후 공융 온도 이상으로 가열됨으로써 용융물, 즉, 액체 상으로 변하게 되는데, 용융된 공융혼합물은 이에 따라 복합체 흡착제의 표

면에 넓게 퍼지고, 또한 흡착제의 기공 내로 침투하게 된다.

- [0048] 본 발명에서, 상기 공용혼합물은 2종 이상의 알칼리 질산염의 혼합물일 수 있다. 상기 알칼리 질산염은 질산나트륨(NaNO_3), 질산리튬(LiNO_3) 및 질산칼륨(KNO_3)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.
- [0049] 상기 공용혼합물이 질산칼륨 및 질산리튬의 2원 공용혼합물인 경우 K:Li의 몰비가 1:1 내지 1:4의 범위를 만족하는 것이 CO_2 흡착 성능의 관점에서 바람직하고, 1:1.5 내지 1:3의 비로 혼합하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 상기 공용혼합물은 전체 흡착제의 중량에 대하여 10 내지 50중량% 포함되는 것이 바람직하고, 20 내지 40중량% 포함되는 것이 더욱 바람직하며, 25 내지 35중량% 포함되는 것이 가장 바람직하다. 공용혼합물의 함량이 전체 흡착제 중 10중량% 미만인 경우 CO_2 흡착 성능 증진 효과가 미약하고, 공용혼합물 함량이 50중량%를 초과하는 경우, 과량의 공용혼합물이 흡착제의 활성점을 덮고 CO_2 가스 확산을 방해하는 두꺼운 층을 만들기 때문에 CO_2 흡착 성능이 오히려 급격하게 감소하게 된다.
- [0051] 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 CO_2 가 반응하게 되는데, 이는 종래의 흡착제가 CO_2 가스와 기체-고체 반응을 통하여 CO_2 를 포집하였던 것을 대신하여, 고체-액체-기체의 3상 경계면(triple-phase boundary; TPB)에서 CO_2 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, CO_2 가 흡착되어 탄산 마그네슘으로 탄산화되는 것을 돕는다.
- [0053] 본 발명의 다른 양태는, 공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.
- [0054] 구체적으로, 본 발명의 흡착제의 제조방법은 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 제조하는 단계; 공용혼합물 분말을 제조하는 단계; 상기 공용혼합물 분말을 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체와 혼합하는 단계; 및 공용혼합물 분말과 혼합된 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 소성하는 단계로부터 제조될 수 있다.
- [0055] 여기에서, 상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 제조하는 단계는, 용매에 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 및 산을 첨가하고 교반하는 단계; 상기 용매를 증발시켜 고체를 수득하는 단계; 및 상기 고체를 소성하여 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 수득하는 단계에 의하여 제조될 수 있다.
- [0056] 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.
- [0057] 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.
- [0058] 또한, 상기 타이타늄 전구체는 타이타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 타이타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 타이타늄 아이소프로폭사이드(titanium isopropoxide), 타이타늄 메톡사이드(titanium methoxide), 타이타늄 에톡사이드(titanium ethoxide) 등을 사용할 수 있으며, 특히, 타이타늄 테트라 부톡사이드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0059] 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.
- [0060] 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.
- [0061] 본 발명에 있어서, 용매의 증발은 용매의 종류에 따라 적절한 공지된 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 예를 들

어, 에탄올의 경우 50 내지 70℃에서 24 내지 72시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 용매의 증발이 완료되면 고체 상을 수득할 수 있다.

- [0062] 이와 같이 수득된 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.
- [0063] 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.
- [0064] 본 발명에 있어서, 상기 공용혼합물은 전체 흡착제의 중량에 대하여 10 내지 50중량% 포함되는 것이 바람직하고, 20 내지 40중량% 포함되는 것이 더욱 바람직하며, 25 내지 35중량% 포함되는 것이 가장 바람직하다.
- [0065] 공용혼합물의 균질화 단계는 공용혼합물의 공용 온도보다 80 내지 150℃ 더 높은 온도에서 8 내지 16시간 동안 가열함으로써 공용혼합물이 용융된 상태에서 균질화될 수 있도록 한다.
- [0066] 균질화가 완료된 공용혼합물을 냉각하여 고체상으로 만든 다음, 다시 한번 완전히 분쇄하여 분말의 형태로 산화마그네슘/산화타이타늄 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.
- [0067] 2차 소성으로 공용혼합물이 용융되어 액체의 상태로 흡착제의 표면에 넓게 퍼지고 기공 내로 완전히 침투하게 되면, 다시 실온으로 냉각함으로써 고체상의 공용혼합물 증진된 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체 흡착제를 제조할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 또 다른 양태는, 공용혼합물을 포함하는 증진제 및 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 흡착제를 사용하여 이산화탄소를 흡착하는 방법에 관한 것이다.
- [0069] 본 발명의 흡착제는 공용혼합물의 공용 온도 이상에서 공용혼합물이 용융되어 액상이 되면 이산화탄소 흡착을 개시할 수 있다. 따라서, 본 발명의 공용혼합물 증진된 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체 흡착제를 이용한 이산화탄소의 흡착 방법은 상기 흡착제를 공용혼합물의 공용 온도 이상으로 가열함으로써 공용혼합물의 용융을 유도하는 단계; 및 공용혼합물이 용융된 흡착제에 이산화탄소 가스를 도입하는 단계를 포함한다.
- [0070] 본 발명의 공용혼합물 증진된 산화마그네슘/산화타이타늄 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 흡착제에 있어서, 이산화탄소 흡착 개시 온도는 공용혼합물의 함량에는 무관하고 공용혼합물의 공용 온도에만 의존한다.
- [0071] 또한, CO₂ 농도에 따라 흡착 개시 온도를 달리 설정하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는, (K,Li)NO₃-MgO-TiO₂ 흡착제가 100% CO₂ 분위기 하에서는 250 내지 325℃에서 우수한 이산화탄소 흡착 성능을 발휘하고, 300℃에서 가장 높은 CO₂ 흡착 성능을 발휘한다는 것을 확인하였으며, 15% CO₂ 분위기 하에서는 200 내지 250℃에서 우수한 흡착 성능을 발휘한다는 것을 확인하였다.
- [0073] 본 발명의 또 다른 양태는, 공용혼합물 증진된 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체 흡착제의 재생 방법에 관한 것이다. 상기 재생방법은 이산화탄소 흡착이 완료된 상기 흡착제를 400 내지 550℃로 5 내지 20분간 가열함으로써 수행할 수 있으며, N₂ 분위기 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는, 본 발명에 따른 CO₂ 고체 흡착제는 약 450℃ 부근에서부터 탈착이 진행되어, 종래 기술의 고체 흡착제에 비하여 현저히 낮은 온도에서 탈착이 시작된다는 것을 확인하였다. 이와 같이 저온 탈착은 CO₂ 흡착제의 재생을 위하여 에너지가 더 적게 소모될 수 있다는 점에서 유의미하다.

[0075] 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.

[0077] **제조예 1: MgO-TiO₂ 흡착제 제조**

[0079] 연성 템플릿 삼블록 공중합체로서 HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H(Pluronic P₁₂₃, Sigma-Aldrich) 1g을 무수에탄올(94.5%, 삼천 화학) 50ml에 첨가하여 4시간 동안 용해하였다. 그리고 나서, 질산마그네슘 6수화물 (Mg(NO₃)₂·6H₂O)(99%, Sigma-Aldrich) 및 타이타늄 아이소프로폭사이드(Ti[OCH(CH₃)₂]₄)(≥97%, Sigma-Aldrich)를 전체 복합체에 대한 MgO의 비율이 각각 0.90, 0.95, 0.97 및 0.98가 되도록 첨가하여 용해시킨 후, 완전한 가수분해를 위하여 질산(70%) 5ml를 첨가하였다. 5시간 동안 교반하고 나서, 용액을 60℃에서 48시간 동안 증발시킴으로써 금속 전구체의 자기조립을 유도하였다. 용매가 증발되고 난 후 얻어진 고체를 550℃에서 5시간 동안 5℃ 램핑(ramping)으로 소성하여 정렬된 중형기공성 흡착제인 MgO-TiO₂ 복합체(MT_(x), x는 MgO의 중량비)를 수득하였다.

[0081] **제조예 2: EM-MgO-TiO₂ 흡착제의 제조**

[0083] KNO₃ 3.39g 및 LiNO₃ 1.61g을 완전히 혼합하고 분쇄하여 2원 공용 혼합물을 제조하였다. 상기 2원 공용혼합물을 225℃에서 12시간 동안 용융시켜 용융물이 균질화되도록 하였다. 균질화가 완료된 질산염 혼합물을 고체상이 될 때까지 냉각시킨 후 다시 한번 완전히 분쇄하여 공용혼합물 분말을 제조하였다.

[0084] 상기 공용혼합물 분말 30중량%를 MgO-TiO₂ 복합체 70중량%와 물리적으로 혼합한 후, 400℃에서 4시간 소성하여, (K,Li)NO₃ 증진된 MgO-TiO₂ 복합체 흡착제(EM_(0.3)MT_(x))를 제조하였다.

[0086] **제조예 3: EM-MgO의 제조**

[0088] 질산마그네슘 6수화물을 400℃에서 4시간 동안 소성하여 얻어진 MgO를 제조예 2에 기재된 방법으로 공용 혼합물과 결합시켜, (K,Li)NO₃ 증진된 MgO 흡착제(EM-MgO)를 제조하였다.

[0090] **실시예 1: X-선 회절 패턴(XRD) 분석**

[0092] 상기 MT_(x) 및 EM_(0.3)MT_(x) 흡착제에 대하여 X-선 회절 패턴 분석기(D-Max2500-PC, Rigaku)를 사용하여 X-선 회절 패턴 분석(2θ=20-80)을 수행한 결과를 각각 도 1(a) 및 도 1(b)에 나타내었다.

[0093] 도 1(a)의 XRD 패턴에서는 MgO에 해당하는 회절 피크가 관측되었으나, TiO₂는 상대적으로 적은 함량으로 인하여 회절 피크가 관측되지 않았다. 이는 MgO 틀/framework 내에 TiO₂가 고르게 분산되었기 때문인 것으로도 해석된다.

[0094] 반면, MgO의 회절 피크의 강도는 MgO의 함량에 따라 증가하였는데, 이는 MgO 결정의 형성을 의미한다.

[0095] 도 1(b)의 XRD 패턴에서는 MgO의 회절 패턴 외에도 LiNO₃ 및 KNO₃에 해당하는 회절 피크가 각각 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 이 경우, MgO 피크의 강도는 도 1(a)에서 확인된 강도에 비하여 감소한 것을 알 수 있는데, 이는 모든 활성종들이 샘플 내에서 전체적으로 고르게 분배되었다는 것을 의미한다.

[0097] **실시예 2: 표면 특성 분석**

[0099] MgO 틀 내에 혼입된 TiO₂의 효과와 MT_(x) 샘플 내의 구조적인 특성을 N₂ 흡착-탈착 분석을 사용하여 조사하였다.

[0100] MT_(x) 및 EM_(0.3)MT_(x) 흡착제에 대하여 298K에서 BELSORP-mini(BEL JAPAN INC.)를 사용하여 측정된 N₂ 흡착-탈착 등온선 및 기공 분포 곡선(pore size distribution; PSD)을 도 2(a) 및 (b)에 나타내었다.

[0101] 모든 샘플은 IV-유형의 흡착 등온선 및 H1-유형의 히스테리시스 루프(hysteresis loop)를 나타내었는데, 이로부터 샘플들이 중형기공성 구조와 원통형 기공을 갖는다는 것을 확인할 수 있다. 전형적으로, N₂ 흡착은 더 높은 분압(p/p₀>0.5)에서 발생하였는데, 이는 더 큰 부피를 갖는 중형기공들의 존재 때문이다.

[0102] PSD 그래프에서, MgO 흡착제의 기공 크기 분포가 EM의 결합 이후에 더 큰 크기 쪽으로 옮겨간 것을 확인할 수 있는데, 이는 복합체 구조를 형성하는 활성 종들이 재분배되었다는 것을 의미한다.

[0104] 또한, $MT_{(x)}$ 및 $EM_{(0.3)}MT_{(x)}$ 흡착제의 조직 특성을 평균 결정 크기, 비표면적, CO_2 포집 및 MgO 전환율에 대하여 분석하여 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다. CO_2 포집 및 MgO 전환율 값은 아래의 실시예 3의 결과로부터 얻었다.

[0106] 표 1에서, 평균 결정 크기는 XRD 결과로부터 Scherrer의 방정식을 이용하여 계산하였고, 비표면적은 BET 분석 방법으로 계산하였으며, CO_2 포집은 TGA 분석으로 얻었다.

표 1

흡착제	평균 결정 크기 (nm)	비표면적 (m^2/g)	CO_2 포집 (중량%)	MgO 전환율 (%)
$MT_{(0.90)}$	18.9	100.6	-	-
$MT_{(0.95)}$	21.4	100.1	-	-
$MT_{(0.97)}$	23.2	93.8	-	-
$MT_{(0.98)}$	27.5	83.2	-	-
$EM_{(0.3)}MT_{(0.90)}$	21.6	5.6	18.6	34.0
$EM_{(0.3)}MT_{(0.95)}$	25.4	9.1	28.4	44.5
$EM_{(0.3)}MT_{(0.97)}$	33.6	9.4	35.0	52.4
$EM_{(0.3)}MT_{(0.98)}$	37.7	11.7	41.1	58.7

[0108]

[0109] 표 1로부터, MgO 흡착제가 EM과 결합하면서 비표면적이 크게 감소한다는 것을 확인할 수 있다. 이는 $MT_{(x)}$ 복합체의 외부 표면에 EM이 더 잘 분산되었다는 것을 의미한다.

[0111] **실시예 3: CO_2 흡착 성능 분석**

[0113] CO_2 흡착-탈착 실험을 열중량 분석기(thermo-gravimetric analyzer, SCINCO, TGA N-1000)를 사용하여 물리적 흡착과 화학적 흡착된 CO_2 모두에 대하여 수행하였다.

[0114] 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 흡착제들을 20mg을 백금 팬에 위치시키고, $400^\circ C$ 에서 60분간 100ml/min로 N_2 를 흘려보내 전처리하였다. 흡착 온도($25^\circ C$)까지 냉각시킨 다음, 순수한 CO_2 를 100ml/min의 유속으로 도입하였다. 흡착에 따른 중량 변화를 mmol/g의 단위로 계산하였다. 얻어진 결과를 도 3에 나타내었다.

[0115] 도 3은 상이한 MgO 함량을 갖는 $EM_{(0.3)}MT_{(x)}$ 샘플의 CO_2 포집 성능을 나타낸다.

[0116] CO_2 흡착은 MgO와 CO_2 의 반응에 의해 $MgCO_3$ 가 형성되는 것과 직접적으로 연관되기 때문에, 흡착 능력은 MgO의 함량에 따라 증가하였다.

[0117] 또한, 주목할만한 점은 모든 샘플에 대해서 개시 온도(CO_2 흡착이 시작하는 온도, 약 $190^\circ C$) 및 offset 온도(CO_2 흡착이 포화되는 온도, 약 $450^\circ C$)는 동일하였다. 이는 EM 내의 MgO의 이온화로부터 유래한 염기도의 성질이 MgO의 용해 함량과 관계없이 모든 샘플에서 유사하다는 것을 의미한다. 그러나, 염기도의 양은 이온화 가능 MgO의 함량에 따라 달라진다.

[0118] 표 1에서, $EM_{(0.3)}MT_{(0.98)}$ 샘플은 41.1중량%에 해당하는 가장 높은 흡착 능력을 나타내었으며, 약 59%에 해당하는 가장 높은 MgO 전환율을 나타내었다.

[0120] **실시예 4: 온도에 따른 CO_2 흡착 성능 분석**

[0122] 온도에 따른 EM-MT 흡착제의 CO_2 흡착 성능을 분석하기 위하여, 100% CO_2 에서 건조한 조건에서 온도를 250,

300, 325, 350 및 370℃로 하여 각각의 경우의 CO₂ 흡착을 분석하였다(도 4(a)).

[0123] 또한, 15% CO₂ 조건에서 온도를 200 내지 300℃ 범위로 하여 CO₂ 흡착을 분석하였다(도 4(b)).

[0124] 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, CO₂ 포집은 처음에는 온도가 250에서 300℃으로 증가함에 따라 증가하였다. CO₂ 포집 최대치는 300℃에서 30중량% 이상으로 관측되었다.

[0125] 그러나, 온도의 추가 증가는 CO₂ 포집의 감소를 야기하였다. 흥미롭게도, 300℃보다 높은 온도에서는, 325℃에서 약 23중량%에 해당하는 상당한 CO₂ 포집이 관측되었을 뿐이었다. 온도의 추가적인 증가에 따라, CO₂ 포집은 크게 감소하였다.

[0126] 비록, 이러한 행동이 고온 CO₂ 흡착에 불리한 것으로 보여지지만, CO₂ 포집의 급작스러운 감소는 MgCO₃의 효율적인 재생산을 위한 offset 온도를 정밀하게 설정할 수 있다는 점에서 유리하다.

[0127] CO₂ 포집의 속도는 낮은 온도에서(250℃) 극초반(<10분)에는 매우 빠르게 나타났다가, 120분에는 평형에 도달하였다. 그러나, 온도를 보다 증가시킨 경우에 흡착 속도는 감소하였다. 300℃에서 초기 10분간 CO₂ 포집 곡선은 완만한 증가를 나타내었으며, 이후 매우 빠른 CO₂ 포집으로 빠르게 전환되었다. 300℃에서 CO₂의 흡착량은 비록 초기의 흡착 속도는 느렸지만, 250℃에서의 그것보다 더 많았다.

[0128] 동일한 경향성이 희석된 CO₂ 농도에서도 관측되었다(도 4(b)). 그러나, 최적 온도는 100% CO₂ 분위기에서와 비교할 때 달라졌다. 최대 흡착량은 250℃에서 18중량%였다. 이는 최적의 CO₂ 흡착 온도는 CO₂ 농도에 따라 달라진다는 것을 의미한다.

[0129] 이러한 행동은 염기점들의 특성/강도로부터 기인한 것이다. 희석된 CO₂ 분위기하에서 300℃의 CO₂ 흡착은 2중량%로 100% CO₂와 비교할 때 매우 크게 감소하였다.

[0130] 그러나, 희석된 조건에서 CO₂ 흡착은 종래에 알려진 CO₂ 흡착량보다 더 높은 것으로 나타났다. 이는 본 발명의 흡착제가 희석된 조건에서의 CO₂ 흡착에 잘 적용될 수 있다는 것을 의미한다.

[0132] **실시예 5: 사이클 특성 분석**

[0134] 도 5(a) 내지 (c)는 각각 EM-MgO, EM_(0.3)MT_(0.98) 및 EM_(0.3)MT_(0.95) 흡착제의 사이클 특성을 나타낸다.

[0135] 도 5(a)에서, EM-MgO 흡착제는 고도로 이온화된 MgO 종들에 의하여 우수한 CO₂ 흡착 성능(>35중량%)을 나타내었다. 그러나, 사이클 성능은 사이클 횟수가 반복됨에 따라 크게 감소하였다. 이는 고도로 활성화된 MgO 종들이 입방체 MgO로부터 삼방정계 MgO로 빠르게 구조적인 재배치를 하기 때문인 것으로 생각된다. 비록, 고온에서 Mg²⁺와 CO₃²⁻ 이온 모두의 용해에 의해 CO₂ 탈착이 촉진될 수 있지만, 흡착-탈착 공정 동안의 격자 변형이 빠른 것으로 믿어진다.

[0136] 도 5(b)는 MgO 틀에 TiO₂가 2중량% 포함된 EM_(0.3)MT_(0.98)의 사이클 성능을 나타낸다. 복합체 구조로 인하여, CO₂ 흡착 성능은 유사한 최적 온도인 350℃에서 EM-MgO의 35중량%에 비하여 다소 떨어진 25 내지 35중량%를 나타내었다. 동시에, 사이클 성능은 다음의 사이클에 의해 지속적으로 감소되었다.

[0137] 반면, 도 5(c)에서, EM_(0.3)MT_(0.95)는 EM-MgO 및 EMMT_(0.98)과 비교할 때 매우 향상된 사이클 성능을 나타내었다. 이는 MgO의 이온화 정도를 제어할 수 있는 복합체 구조가 구조적 재배치를 최소화하였기 때문으로 생각된다. 또한, 더 높은 흡착 성능을 갖는 최적의 흡착 온도는 300℃로 EM-MgO 샘플보다 더 낮았다.

[0138] 도 5(c)에서, 탈착 온도는 EM-MgO 및 EM_(0.3)-MT_(0.98)보다 더 낮은 450℃였다. 이 좁아진 온도 창은 많은 장점을 갖는데, 탈착을 위해 더 낮은 에너지 요구사항을 갖기 때문에 더 넓은 영역으로 적용될 수 있다. MgO를 저온에서 탈착하도록 하는 것은 응집의 가능성을 극복할 수 있게 하여 흡착제가 활성도를 상실하는 것을 방지할 수 있다.

[0139] 흡착-탈착 곡선의 특성 또한 EM-MgO 및 EMMT_(0.98)와 상이하게 나타났다. EM-MgO 및 EMMT_(0.98)의 경우에는, 사이

클 성능이 두 번째 사이클부터 즉각적으로 감소하기 시작하였다. 그러나, EM_(0.3)MT_(0.95)의 경우 처음의 3 사이클 동안에는 CO₂ 포집이 오히려 증가하는 것으로 나타났고, 그 후에도 서서히 감소하였다.

[0140] 이는 MgO 복합체의 활성화에 기인하는 것으로 생각된다. 기대한 바와 같이, 후자의 경우에는 붕괴의 속도가 감소된 것으로 밝혀졌다. EM_(0.3)MT_(0.95) 흡착제는 처음의 5 사이클 동안 80% 이상의 활성을 유지하였다.

[0142] **실시예 6: 흡착제의 모폴로지 변화 분석**

[0144] 흡착-탈착 단계 동안 흡착제의 구조적 변화를 확인하기 위해서, EM_(0.3)MT_(0.95)의 CO₂ 흡착 전과 11번의 사이클 이후의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 및 FE-TEM 조사를 실시하였다.

[0145] 도 6(a) 내지 (f)는 CO₂ 흡착 전 및 11회 사이클 이후의 EM_(0.3)MT_(0.95) 흡착제의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0146] 도 6(a) 내지 (c)는 EM_(0.3)MT_(0.95) 흡착제가 CO₂ 흡착 이전에 작은 입자를 갖는 거친 표면으로 구성된다는 것을 보여준다.

[0147] 그러나, 도 6(d) 내지 (f)에서, 11번의 사이클 이후, 부드러운 표면을 갖는 큰 입자로의 진화가 관찰되었다. 이는 흡착-탈착 단계 동안에 EM 내에 용융된 MgO의 재배열에 기인한다.

[0148] 가장 크게 확대된 도 6(f)를 살펴보면, EM-MT(0.95) 벌크는 여전히 더 작은 크기의 입자로 구성되고 외부에 노출된 입자만 온도 변화에 의한 탈착으로 응집이 발생한 것을 확인할 수 있다.

[0149] 도 7(a) 내지 (f)는 CO₂ 흡착 전 및 11회 사이클 이후의 EM_(0.3)MT_(0.95) 흡착제의 FE-TEM 이미지를 나타낸다.

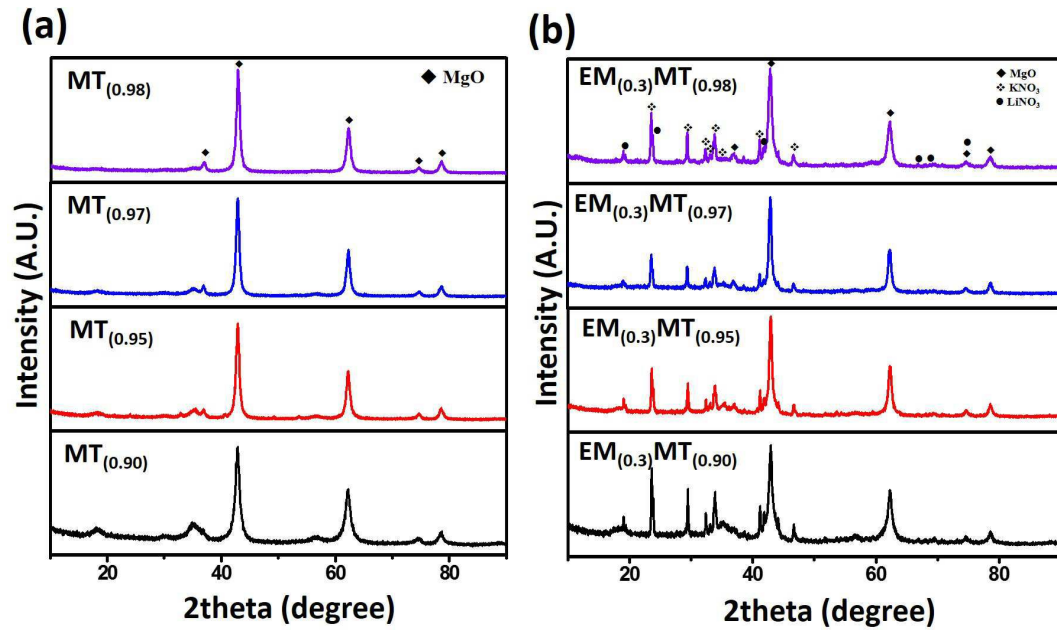
[0150] TEM 이미지는 11사이클의 CO₂ 흡착-탈착 전후에 SEM 이미지와 유사한 변화를 나타낸다. SAED (selected area electron diffraction) 패턴은 감소된 격자 상수를 갖는 비정질 MgO의 형성의 결과로서, 결정화도의 감소를 의미한다. 이는 흡착-탈착 단계 동안 용융된 EM 내에 MgO가 용해되도록 한다.

[0151] 비록 EM_(0.3)MT_(0.95) 흡착제가 가장 높은 수준의 CO₂ 흡착 능력을 나타내는 것은 아니지만, 응집에 대한 강한 저항성을 요구하는 유동상(fluidized-bed) CO₂ 포집을 위한 고체 흡착제로서 실제적인 지원군이 될 수 있다고 믿는다.

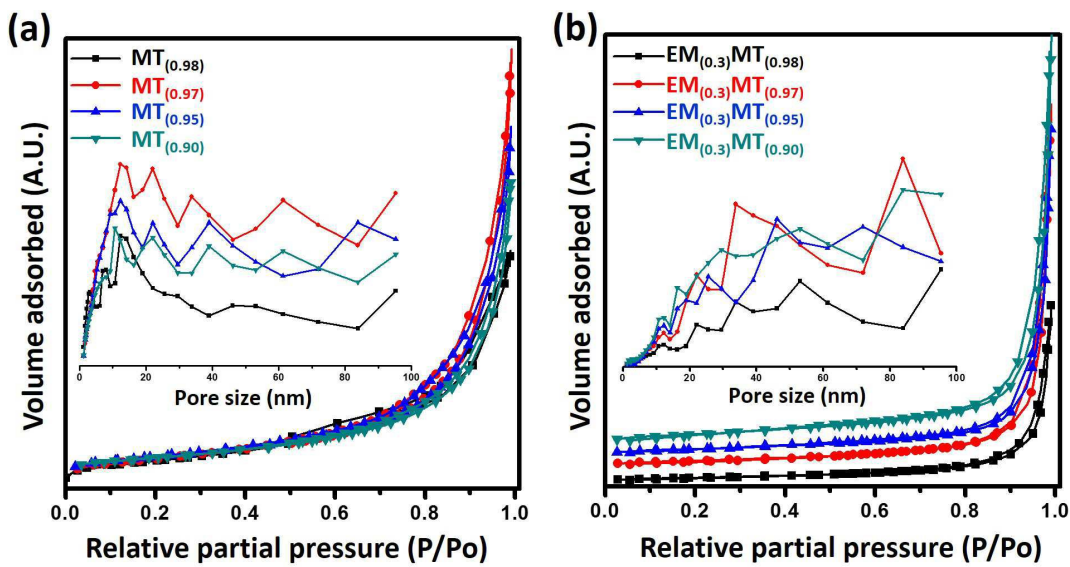
[0153] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

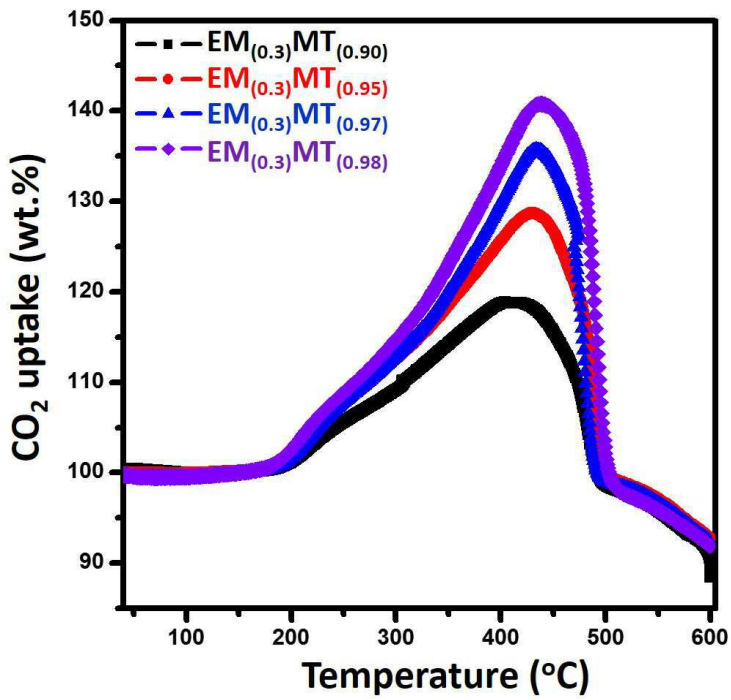
도면1



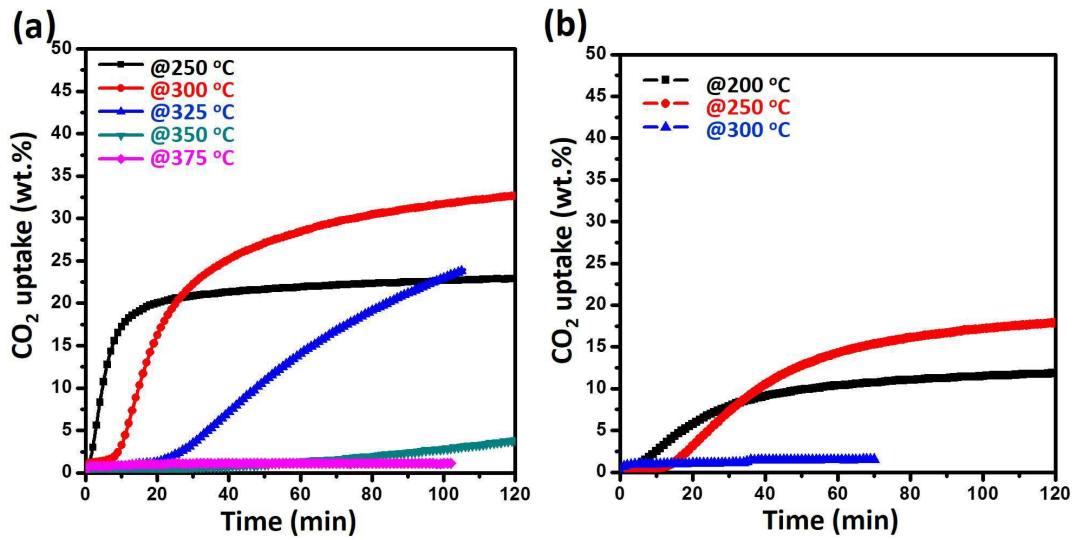
도면2



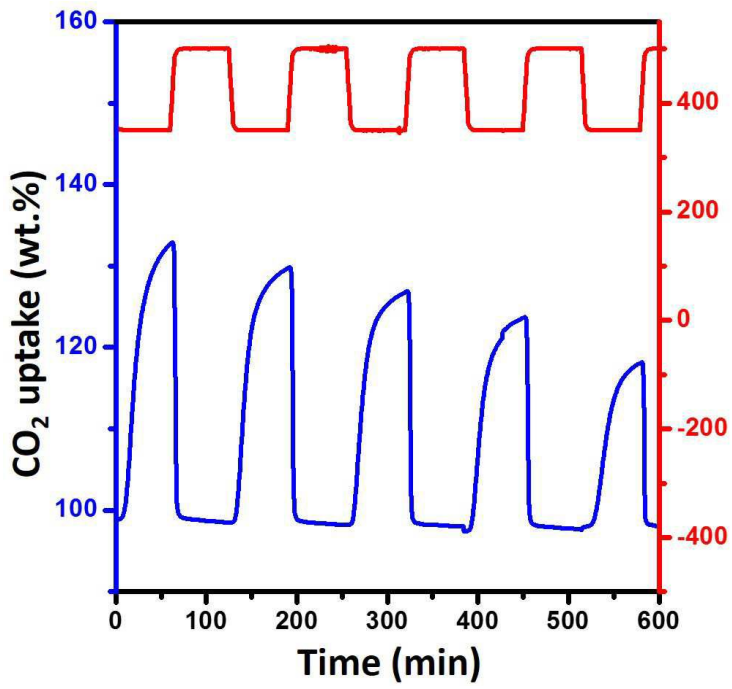
도면3



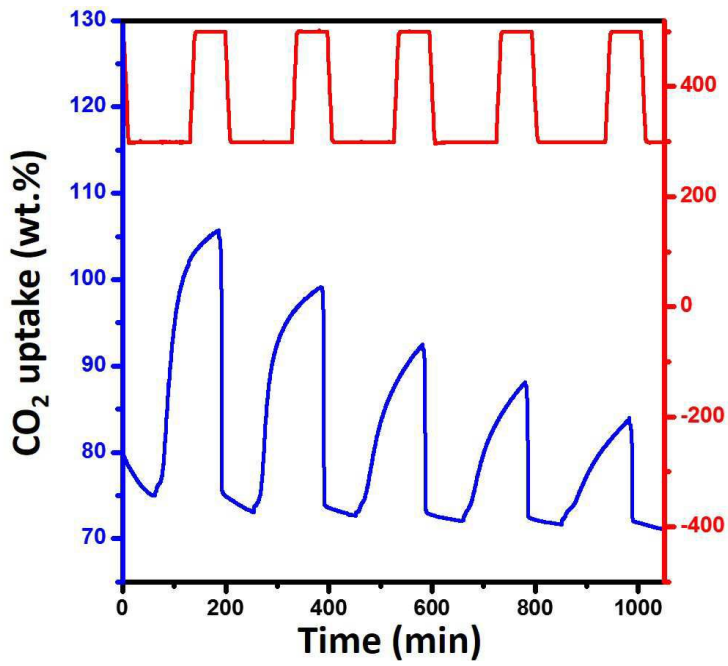
도면4



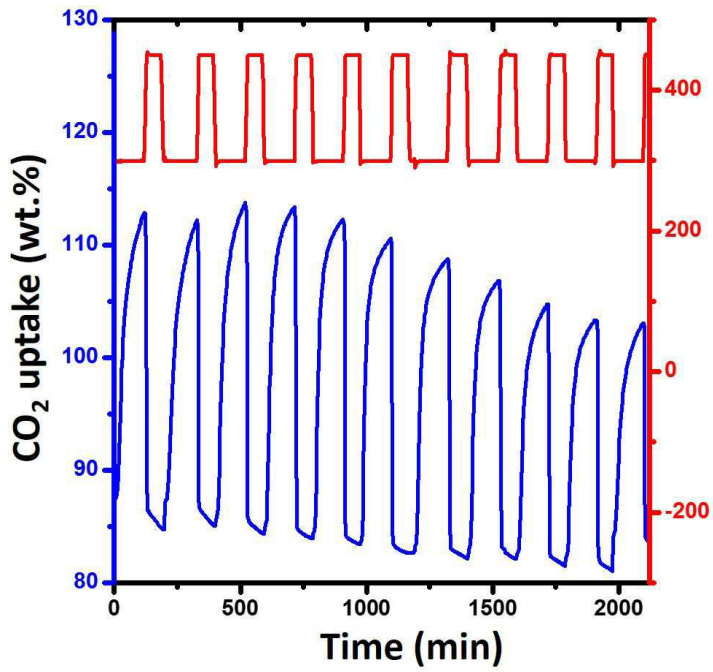
도면5a



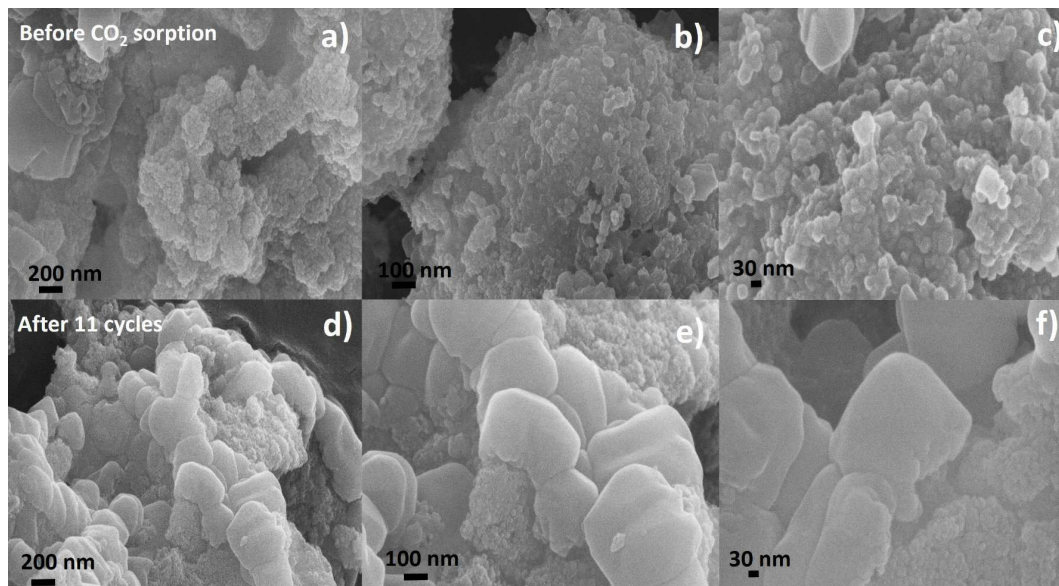
도면5b



도면5c



도면6



도면7

