



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0142680
(43) 공개일자 2017년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/18 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 20/186 (2013.01)
B01D 53/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0076552
(22) 출원일자 2016년06월20일
심사청구일자 2016년06월20일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호
(옥동, 롯데인벤스로얄아파트)

팜티호영
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동)

(74) 대리인
특허법인다나

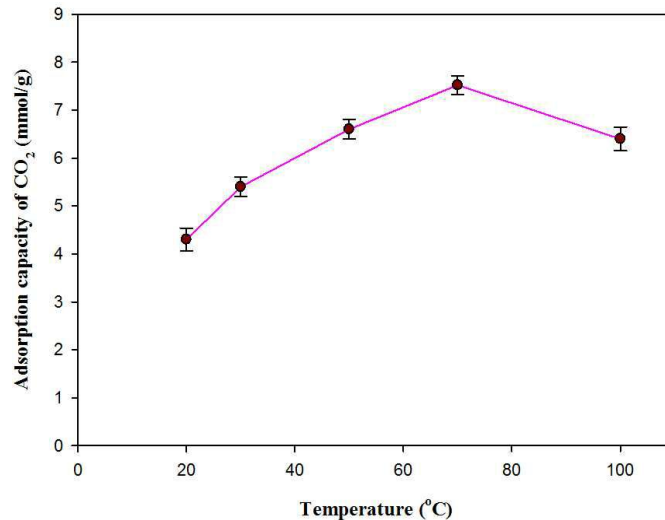
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 흡착제 및 이를 이용한 이산화탄소의 제거방법

(57) 요약

본 발명은 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 이를 이용한 이산화탄소의 제거방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하여 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피가 커 이산화탄소에 대한 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 100℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 이산화탄소를 높은 선택성으로 분리 및/또는 흡착할 수 있으므로 이산화탄소의 분리 및/또는 제거가 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 20/28007 (2013.01)

B01J 20/28064 (2013.01)

B01D 2253/108 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

Y02C 10/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

알킬렌디아민은 에틸렌디아민 및 프로필렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

알킬렌디아민은 나노 제올라이트와 수소결합을 이루는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서,

개질된 나노 제올라이트의 평균 입도는 500nm 이하인 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

개질된 나노 제올라이트는, 평균 BET 비표면적이 700 m²/g 이상인 이산화탄소 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

개질된 나노 제올라이트는 기공을 포함하고,

상기 기공의 평균 부피는 0.1 내지 2 cm³/g인 이산화탄소 흡착제.

청구항 7

제1항에 있어서,

흡착제의 이산화탄소 흡착용량은 70±2℃에서 7 mmol/g 내지 8 mmol/g인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 8

제1항에 있어서,

흡착제의 이산화탄소에 대한 선택성 평가 시 하기 식 2를 만족하는 이산화탄소 흡착제:

[식 2]

$$45 \leq (X_{CO_2}/X_{N_2})/(Y_{CO_2}/Y_{N_2}) \leq 60$$

식 2에서,

X_{CO_2} 는 이산화탄소 흡착제에 흡착된 이산화탄소(CO_2)의 몰분율을 나타내고,

X_{N_2} 는 이산화탄소 흡착제에 흡착된 질소(N_2)의 몰분율을 나타내며,

Y_{CO_2} 는 반응기에 주입된 이산화탄소(CO_2)의 몰분율을 나타내고,

Y_{N_2} 는 반응기에 주입된 질소(N_2)의 몰분율을 나타낸다.

청구항 9

탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 흡착제에 흡착시켜 이산화탄소를 제거하는 단계를 포함하는 이산화탄소의 제거방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

흡착은 10℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되는 이산화탄소의 제거방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 이를 이용한 이산화탄소의 제거방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 대기 중 온실가스의 농도가 급증하면서 지구 표면 온도가 빠른 속도로 높아지고 있으며, 이에 따라 지구의 평균 표면 온도가 지난 100년간 0.74℃ 상승한 것으로 나타났다. 이러한 온도 변화는 해수면 상승과 이상기후 현상 등을 일으키고 있을 뿐만 아니라 생태계의 파괴를 초래하고 있어 그 문제가 심각한 실정이다. 온실가스에는 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 수소화불화탄소류, 과불화탄소류, 오존, 수증기 등이 있다. 이 중 다른 산업 가스는 산업시설에서 배출 정도를 통제할 수 있으며, 포집 후 다른 물질로 전환 분해시킬 수 있으나 이산화탄소는 화학적으로 안정한 물질이므로 다른 물질로 전환하기 위해서는 보다 많은 에너지가 요구되며, 그 과정에서 보다 많은 이산화탄소가 배출되는 현상이 발생된다. 또한, 전체 온실가스 배출량 중 이산화탄소는 약 80%를 차지하고 있어 온실가스를 줄이는 것은 곧 이산화탄소의 발생량을 낮추는 것이라고 해도 과언이 아니다.

[0004] 이산화탄소는 주로 석유, 석탄과 같은 화석연료의 연소에 의해 배출되고 있는 가운데, 화석연료의 연소로 인한 이산화탄소 배출을 억제하고자 하는 노력과 함께 배출된 이산화탄소를 대기로부터 포집하기 위한 기술들이 연구되고 있다. 하나의 예로서, 특허문헌 1은 공기로부터 이산화탄소를 물리적으로 또는 화학적으로 포획하고 제거하는 포획용제를 사용하여 주변 공기로부터 이산화탄소를 효과적으로 추출하기 위한 방법을 개시하고 있다. 또한, 특허문헌 2는 수산화나트륨이나 수산화칼륨과 같은 강 알칼리성 수산화 용제, 또는 나트륨 또는 칼륨 탄산염수와 같은 탄산염 용제를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 개시하고 있다.

[0005] 그러나, 현재까지 개발된 기술들은 이산화탄소 분리 및/또는 흡착 효율이 낮고, 일반 대기와 같이 이산화탄소

외에 질소(N₂), 산소(O₂) 등의 가스가 높은 농도로 존재할 경우 이산화탄소만을 선택적으로 제거하기 어려운 한계가 있다.

[0006] 따라서, 이산화탄소의 분리 및/또는 흡착 과정에서 이산화탄소가 배출되지 않고, 이산화탄소에 대한 흡착 성능이 뛰어날 뿐만 아니라 질소(N₂) 등의 가스가 공존하는 혼합가스로부터 이산화탄소(CO₂)만을 선택적으로 분리 및/또는 흡착시킬 수 있는 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제공개공보 제2006-036396호

(특허문헌 0002) 국제공개공보 제2007-016271호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이산화탄소의 분리 및/또는 흡착 과정에서 이산화탄소(CO₂)를 분리 및/또는 흡착시키는 효율이 뛰어날 뿐만 아니라 흡착 시 추가적인 에너지가 요구되지 않아 100℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 이산화탄소(CO₂)에 대한 높은 선택성을 갖는 이산화탄소 흡착제를 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 흡착제를 이용한 이산화탄소의 제거방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 이에, 본 발명은 일실시예에서, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 흡착제에 흡착시켜 이산화탄소를 제거하는 단계를 포함하는 이산화탄소의 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하여 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피가 최적화됨으로써 이산화탄소에 대한 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 100℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 이산화탄소를 높은 선택성으로 분리 및/또는 흡착할 수 있으므로 이산화탄소의 분리 및/또는 제거가 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 알킬렌디아민과 나노 제올라이트의 결합관계를 나타낸 이미지이다.

도 2는 (a) 나노 제올라이트와 (b) 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 주사전자현미경(SEM) 분석한 이미지이다.

도 3은 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 적외선 분광(IR) 분석한 그래프이다.

도 4는 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 온도에 따른 이산화탄소 흡착용량을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 이를 이용한 이산화탄소의 제거방법에 관한 것이다.
- [0019] 대기 중 온실가스의 농도가 급증하면서 지구 표면 온도가 빠른 속도로 높아지고 있다. 이러한 온도 변화는 해수면 상승과 이상기후 현상 등을 일으키고 있을 뿐만 아니라 생태계의 파괴를 초래하고 있어 그 문제가 심각한 실정이다. 온실가스에는 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 수소화불화탄소류, 과불화탄소류, 오존, 수증기 등이 있다. 이 중 가장 높은 비중을 차지하는 이산화탄소는 주로 석유, 석탄과 같은 화석연료의 연소에 의해 배출되고 있는 가운데, 화석연료의 연소로 인한 이산화탄소 배출을 억제하고자 하는 노력과 함께 배출된 이산화탄소를 대기로부터 포집하기 위한 기술들이 연구되고 있다. 그러나, 현재까지 개발된 기술들은 이산화탄소의 분리 및/또는 흡착 과정에서 높은 에너지가 요구되므로 이산화탄소의 배출이 발생되고 이산화탄소 분리 및/또는 흡착 효율이 낮을 뿐만 아니라 일반 대기와 같이 이산화탄소 외에 질소(N₂), 산소(O₂) 등의 가스가 높은 농도로 존재할 경우 이산화탄소만을 선택적으로 제거하기 어려운 한계가 있다.
- [0020] 이에, 본 발명은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 이를 이용한 이산화탄소의 제거방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하여 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피가 최적화됨으로써 이산화탄소에 대한 흡착 성능이 우수할 뿐만 아니라 100℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 이산화탄소를 높은 선택성으로 분리 및/또는 흡착할 수 있으므로 이산화탄소의 분리 및/또는 제거가 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0023] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명은 일실시예에서 이산화탄소를 제거하기 위한 흡착제를 제공한다.
- [0026] 본 발명에 따른 상기 흡착제는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하고, 상기 나노 제올라이트는 규소 산화물(SiO₄)과 알루미늄 산화물(AlO₄)이 3차원적으로 산소(O) 원자를 공유하면서 네트워킹을 형성하는 구조를 갖는다. 이때 상기 나노 제올라이트는 내·외부에 수 나노미터(nm) 수준의 채널과 기공을 포함하고, 입자 표면과 내·외부에 형성된 기공 및 채널의 표면은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 형태를 갖는다.
- [0027] 여기서, 개질이란 도 1에 나타낸 바와 같이 나노 제올라이트와 알킬렌디아민이 수소결합을 이루는 것을 말한다. 구체적으로, 도 1과 같이 알킬렌디아민의 질소(N) 원자가 나노 제올라이트의 하이드록시기(-OH)에 결합된 수소(H) 원자와 수소결합을 형성하거나 또는 나노 제올라이트의 표면에 존재하는 산소(O) 원자가 알킬렌디아민의 수소(H) 원자와 수소 결합을 형성하는 것을 의미한다.
- [0028] 상기 나노 제올라이트는 입자의 표면과 내·외부에 형성된 기공 및 채널의 표면이 알킬렌디아민으로 개질된 형태를 가져 평균 BET 비표면적은 물론 기공 및 채널의 평균 부피가 최적화되므로 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제는 이산화탄소를 높은 효율로 흡착시킬 수 있다.
- [0029] 이때, 상기 알킬렌디아민은 알킬렌기 양 말단에 아민기를 포함하는 화합물이라면 특별히 제한되는 것은 아니나 알킬렌기의 사슬 길이가 길어질수록 이산화탄소에 대한 흡착능이 저하되므로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 포함하는 알킬렌디아민을 사용하는 것이 바람직하다. 하나의 예로서, 상기 알킬렌디아민은 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 또는 부틸렌디아민일 수 있으며, 구체적으로는 이산화탄소의 흡수 효율이 높은 에틸렌디아민 및 프로필렌디아민 중 어느 하나일 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 알킬렌디아민은 나노 제올라이트를 개질하여 분자 내에 존재하는 2개의 아민기 중 어느 하나는 나노 제올라이트와 수소결합을 형성하고, 나머지 하나는 1차 아민기(-NH₂)로 존재할 수 있다. 상기 1차 아민기(-NH₂)의 경우 식 1에 나타낸 바와 같이 나노 제올라이트의 표면에서 이산화탄소와 선택적으로 반응하여 흡착시키는 기능을 갖는다.

- [0031] [식 1] $2(R-NH_2) + CO_2 \rightarrow R-NH-CO-NH-R + H_2O$
- [0032] 하나의 예로서, 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 대상으로 적외선 분광분석을 수행할 경우, 1차 아민 결합을 나타내는 피크는 약 $1600 \pm 5 cm^{-1}$ 및 $2880 \pm 10 cm^{-1}$ 에서 확인될 수 있다.
- [0033] 한편, 상기 나노 제올라이트는 나노 수준의 평균 입도를 갖는 입자일 수 있다. 본 발명은 흡착제에 포함되는 개질된 나노 제올라이트의 평균 입도를 나노 수준으로 조절함으로써 평균 BET 비표면적을 극대화할 수 있다. 구체적으로 상기 나노 제올라이트의 평균 입도는 500nm 이하, 400nm 이하, 300nm 이하, 200nm 이하일 수 있고, 보다 구체적으로는 10 내지 200 nm, 20 내지 150 nm, 50 내지 150 nm, 50 내지 100 nm, 90 내지 150 nm, 120 내지 150 nm, 90 내지 110 nm, 80 내지 120 nm, 80 내지 110 nm 또는 90 내지 100 nm일 수 있다. 또한, 평균 입도분포는 평균 입도가 80 내지 110 nm인 제올라이트가 전체 제올라이트의 약 80%이고, 평균 입도가 90 내지 100 nm인 제올라이트가 전체 제올라이트의 약 90%일 수 있다.
- [0034] 본 발명은 흡착제에 포함되는 개질된 나노 제올라이트의 평균 입도를 상기 범위로 조절함으로써 낮은 입도로 인한 결정성 저하를 방지하면서 평균 BET 표면적 및 기공의 평균 부피를 최적화할 수 있다.
- [0035] 하나의 예로서, 개질된 나노 제올라이트의 평균 BET 비표면적은 $700 m^2/g$ 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로, 평균 BET 비표면적은 700 내지 $1200 m^2/g$, 700 내지 $1000 m^2/g$, 700 내지 $950 m^2/g$, 700 내지 $800 m^2/g$, 또는 700 내지 $750 m^2/g$ 일 수 있다.
- [0036] 다른 하나의 예로서, 개질된 나노 제올라이트에 형성된 기공의 평균 부피는 0.1 내지 $2 cm^3/g$ 일 수 있다. 보다 구체적으로 기공의 평균 부피는 0.1 내지 $1 cm^3/g$, 0.3 내지 $1 cm^3/g$, 0.37 내지 $1 cm^3/g$, 0.4 내지 $1 cm^3/g$, 0.4 내지 $0.8 cm^3/g$, 또는 0.4 내지 $0.6 cm^3/g$ 일 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 나노 제올라이트의 입자 형태는 평균 BET 표면적이 넓은 형태라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 나노 제올라이트는 비드(Bead), 펠렛(pellet), 큐브(cube) 또는 칩(chip) 등의 형태를 가질 수 있다.
- [0038] 이와 더불어, 개질된 나노 제올라이트는 알킬렌디아민을 나노 제올라이트 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 나노 제올라이트 100 중량부에 대하여 0.1 내지 40 중량부, 0.1 내지 30 중량부, 0.5 내지 20 중량부, 0.5 내지 15 중량부, 1 내지 15 중량부, 5 내지 20 중량부 또는 2 내지 10 중량부로 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질되어 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피가 최적화되고 이산화탄소와 선택적으로 흡착할 수 있는 나노 제올라이트를 포함하여 낮은 온도에서도 높은 효율 및 선택성으로 이산화탄소를 분리 및/또는 제거할 수 있다.
- [0040] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 전체 중량 중 알킬렌디아민이 10 중량%를 차지하는 경우, $70 \pm 2^\circ C$ 에서 이산화탄소에 대한 흡착용량이 $7 mmol/g$ 내지 $8 mmol/g$ 일 수 있으며, 구체적으로는 상기 흡착제는 $7.0 mmol/g$ 내지 $7.5 mmol/g$, $7.2 mmol/g$ 내지 $7.7 mmol/g$, $7.5 mmol/g$ 내지 $8.0 mmol/g$, $7.3 mmol/g$ 내지 $7.6 mmol/g$ 또는 $7.4 mmol/g$ 내지 $7.5 mmol/g$ 의 흡착용량을 나타낼 수 있다.
- [0041] 다른 하나의 예로서, 상기 이산화탄소 흡착제는 질소(N_2) 등을 포함하는 혼합가스에 존재하는 이산화탄소도 선택적으로 흡착시킬 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 $100^\circ C$ 이하의 온도에서 질소(N_2)와 함께 혼합된 이산화탄소에 대한 선택성 평가를 수행할 경우, 하기 식 2를 만족할 수 있다:
- [0042] [식 2]
- [0043] $45 \leq (X_{CO_2}/X_{N_2})/(Y_{CO_2}/Y_{N_2}) \leq 60$
- [0044] 식 2에서,
- [0045] X_{CO_2} 는 이산화탄소 흡착제에 흡착된 이산화탄소(CO_2)의 몰분율을 나타내고,
- [0046] X_{N_2} 는 이산화탄소 흡착제에 흡착된 질소(N_2)의 몰분율을 나타내며,
- [0047] Y_{CO_2} 는 반응기에 주입된 이산화탄소(CO_2)의 몰분율을 나타내고,

- [0048] Y_{N_2} 는 반응기에 주입된 질소(N_2)의 물분율을 나타낸다.
- [0049] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 상기 식 2의 조건을 45 내지 60으로 만족시킬 수 있고, 구체적으로는 45 내지 50, 50 내지 55, 55 내지 60, 45 내지 55, 50 내지 60, 45 내지 47, 53 내지 54, 또는 55 내지 57로 만족시킬 수 있다.
- [0050] 상기 이산화탄소 흡착제는 개질된 나노 제올라이트의 외부 표면과 내부 기공 표면에 위치하는 1차 아민($-NH_2$)기가 이산화탄소와 선택적으로 반응하여 화학적 흡착을 이루므로 100℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서도 이산화탄소를 높은 선택성으로 흡착시킬 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 흡착시켜 이산화탄소를 제거하는 단계를 포함하는 이산화탄소의 제거방법을 제공한다.
- [0053] 본 발명에 따른 이산화탄소의 제거방법은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하여 평균 BET 비표면적과 기공의 평균 부피가 최적화된 이산화탄소 흡착제를 이용함으로써 대기 중에 존재하는 이산화탄소를 높은 효율로 선택적으로 분리 및/또는 제거할 수 있다.
- [0054] 이때, 이산화탄소의 흡착 시 온도는 10℃ 내지 200℃에서 수행될 수 있고, 구체적으로는 10℃ 내지 200℃, 10℃ 내지 200℃, 10℃ 내지 200℃, 10℃ 내지 200℃, 10℃ 내지 200℃ 또는 10℃ 내지 200℃에서 수행될 수 있다.
- [0055] 본 발명은 상기 온도범위에서 이산화탄소와 이산화탄소 흡착제 간의 반데르 발스 인력 저하를 방지하여 화학적 흡착률을 극대화할 수 있다.
- [0057] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0058] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0060] **실시예 1 내지 3. 이산화탄소 흡착제의 제조**

- [0061] NaOH(0.7 g)과 소듐 알루미늄네이트($NaAlO_2$, 0.294 g)를 증류수(120 mL)에 용해시킨 혼합용액을 20±3℃에서 5시간 동안 숙성시킨 후, 실리카졸(13.2 g)을 적가하고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 그 후 균일한 혼합물을 180℃에서 24시간 동안 가열하고, 고체 생성물을 원심분리한 다음 증류수로 pH가 5에 도달할 때까지 세척하였다. 세척된 고체 생성물을 120℃에서 12시간 동안 건조 하여 나노 제올라이트를 얻었다.
- [0062] 메탄올에 에틸렌디아민을 용해시켜 30부피% 농도로 에틸렌디아민이 용해된 용액을 제조하고, 제조된 용액에 먼저 얻은 나노 제올라이트(2g)를 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 22±2℃에서 150±10rpm으로 60분간 교반하고 여과한 다음 여과된 고형물을 100±5℃에서 3시간 동안 건조시켜 에틸렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 얻었다. 이때, 에틸렌디아민 용액의 사용량 및 이산화탄소 흡착제에 함유된 에틸렌디아민의 함량은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	에틸렌디아민 용액의 사용량	이산화탄소 흡착제에 함유된 에틸렌디아민의 함량
실시예 1	5ml	1 중량%
실시예 2	50ml	10 중량%
실시예 3	75ml	15 중량%

[0065] **비교예 1. 나노 제올라이트의 제조**

- [0066] NaOH(0.7 g)과 소듐 알루미늄네이트($NaAlO_2$, 0.294 g)를 증류수(120 mL)에 용해시킨 혼합용액을 20±3℃에서 5시

간 동안 숙성시킨 후, 실리카졸(13.2 g)을 적가하고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 그 후 균일한 혼합물을 180℃에서 24시간 동안 가열하고, 고체 생성물을 원심분리한 다음 증류수로 pH가 5에 도달할 때까지 세척하였다. 세척된 고체 생성물을 120℃에서 12시간 동안 건조 하여 나노 제올라이트를 얻었다.

[0068] 비교예 2. 알킬렌디아민으로 개질된 제올라이트의 제조

[0069] 상기 실시예 1에서 나노 제올라이트 대신에 평균 입도가 $2\pm 1\mu\text{m}$ 인 제올라이트를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 에틸렌디아민으로 개질된 제올라이트를 얻었다.

[0071] 실험예 1.

[0072] 본 발명에 따라 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 표면 특성을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0073] 먼저, 실시예 2와 비교예 1 내지 3에서 얻은 제올라이트를 대상으로 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4700, Japan) 분석을 수행하여 나노 제올라이트의 평균 입도를 측정하였다.

[0074] 또한, 상기 제올라이트를 $100\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 탈기하고, 질소(N_2) 가스 및 BET 분석기(ASAP 2020, Micromeritics Instrument Co., Norcross, GA, USA)를 이용하여 제올라이트의 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피를 측정하였다. 측정된 결과를 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

표 2

	평균 입도	평균 BET 비표면적	기공의 평균 부피
실시예 1	80~110 nm	$701.24\pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$	$0.332\pm 0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$
실시예 2	80~110 nm	$736.85\pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$	$0.293\pm 0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$
실시예 3	80~110 nm	$776.18\pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$	$0.198\pm 0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$
비교예 1	80~110 nm	$698.19\pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$	$0.369\pm 0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$
비교예 2	$2\pm 1\mu\text{m}$	$25.2\pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$	$0.131\pm 0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$

[0077] 도 2를 살펴보면, 본 발명에 따라 에틸렌디아민으로 개질된 실시예 2의 나노 제올라이트는 육면체를 포함하는 다면체의 입자 형태를 갖고, 평균 입도는 80 내지 110nm, 구체적으로는 90 내지 100nm인 것으로 확인되었다. 또한, 알킬렌디아민으로 개질되어 표면이 거친 것으로 나타났다. 반면, 제조예 1의 나노 제올라이트는 평균 입도와 입자 형태는 실시예 2의 나노 제올라이트와 유사하나 표면이 알킬렌디아민으로 개질되지 않아 매끈한 것으로 알 수 있다.

[0078] 또한, 표 2를 살펴보면, 실시예의 나노 제올라이트는 비교예 1의 나노 제올라이트와 대비하여 평균 BET 비표면적은 증가하는 것으로 확인되었다. 이는 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트가 알킬렌디아민으로 개질되지 않은 나노 제올라이트와 비교하여 평균 입도는 유사하나 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피는 상이함을 나타내는 것이다.

[0080] 실험예 2.

[0081] 본 발명에 따른 나노 제올라이트에 함유된 알킬렌디아민의 결합상태를 확인하여 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0082] 구체적으로, 실시예 2에서 얻은 나노 제올라이트로 KBr 펠릿을 제조한 후 400 내지 4500cm^{-1} 의 적외선 영역에서 4cm^{-1} 의 분해능으로 퓨리에 변환-적외선 분광(FT-IR) 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0083] 도 3을 살펴보면, 실시예 2의 나노 제올라이트는 $510\pm 10\text{cm}^{-1}$ 및 $1000\pm 10\text{cm}^{-1}$ 영역에 제올라이트에 함유된 알루미늄 산화물과 규소 산화물을 나타내는 피크가 존재하고, $1600\pm 10\text{cm}^{-1}$ 및 $2880\pm 10\text{cm}^{-1}$ 영역에 1차 아민기에서

확인되는 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 나노 제올라이트는 물을 포함하여 $1620 \pm 25 \text{cm}^{-1}$ 와 $3432 \pm 10 \text{cm}^{-1}$ 영역에서 OH기의 신축(stretching) 및 굽힘(bending) 진동을 나타내는 피크를 존재하는 것으로 나타났다.

[0084] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 나노 제올라이트는 표면에 알킬렌디아민이 결합된 구조를 갖고, 내부에 소량의 물을 함유하는 것을 알 수 있다.

[0086] **실험예 3.**

[0087] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제의 이산화탄소 흡착성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0089] **가. 이산화탄소 흡착용량 평가**

[0090] 먼저, 반응기(직경: 3cm, 높이: 40cm) 안에 실시예 2에서 얻은 제올라이트를 투입하고, 이산화탄소(CO₂)를 반응기 내에 30분간 공급하면서 이산화탄소 분석기(Series 9610-Alpha Omega Instruments)를 이용하여 나노 제올라이트를 거쳐 반응기 외부로 빠져 나오는 이산화탄소(CO₂)의 농도를 측정하였다. 이때, 상기 이산화탄소는 반응기의 내부 압력이 1 atm을 유지하도록 0.4±0.1 L/min의 속도로 반응기에 주입하였다. 또한, 이산화탄소의 주입시 반응기의 온도는 25±1℃로 조절하였으며, 측정된 결과로부터 나노 제올라이트 단위 질량당 이산화탄소 흡착용량을 도출하였다.

[0091] 이와 동일한 방법으로 비교예 1 내지 3에서 얻은 제올라이트의 단위 질량당 이산화탄소 흡착용량을 함께 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	이산화탄소 흡착용량
실시예 2	7.48±0.05 mmol/g
비교예 1	2.86±0.05 mmol/g
비교예 2	0.17±0.05 mmol/g

[0094] 표 3에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따라 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트는 이산화탄소에 대한 흡착성능이 우수한 것으로 나타났다.

[0095] 구체적으로 실시예 2의 나노 제올라이트는 70±2℃에서 단위 g당 7.48±0.05 mmol의 이산화탄소를 흡착하는 것으로 나타났다. 반면, 알킬렌디아민으로 개질되지 않은 비교예 1의 나노 제올라이트와 알킬렌디아민이 개질된 마이크로미터 수준의 비교예 2의 제올라이트는 이산화탄소에 대한 흡착용량이 현저히 낮은 것으로 확인되었다.

[0096] 또한, 나노 제올라이트가 탄소수 5 이상의 알킬렌디아민으로 개질된 비교예 3의 경우 탄소수가 2인 알킬렌디아민으로 개질된 실시예 2의 제올라이트와 대비하여 이산화탄소에 대한 흡착성능이 낮은 것을 확인되었다.

[0097] 이러한 결과로부터 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트가 이산화탄소에 대한 흡착성능이 우수한 것을 알 수 있다.

[0099] **나. 온도 조건에 따른 이산화탄소 흡착용량 평가**

[0100] 반응기 안에 실시예 2에서 얻은 나노 제올라이트를 투입하고, 이산화탄소(CO₂)를 반응기(직경: 3cm, 높이: 40cm) 내에 30분간 공급한 후 이산화탄소 분석기(Series 9610-Alpha Omega Instruments)를 이용하여 나노 제올라이트를 거쳐 반응기 외부로 빠져 나오는 이산화탄소(CO₂) 농도를 측정하였다. 이때, 상기 이산화탄소는 반응기의 내부 압력이 1atm을 유지하도록 0.4±0.1 L/min의 속도로 반응기에 주입하였다. 또한, 이산화탄소의 주입시 반응기의 온도는 20℃ 내지 100℃로 각각 조절하였으며, 각 온도 별로 측정된 결과로부터 온도에 따른 나노

제올라이트 단위 질량당 이산화탄소 흡착용량을 도출하였다. 그 결과는 표 4 및 도 4에 나타내었다.

표 4

[0101]

흡착 온도 조건	이산화탄소 흡착용량
20±2℃	4.17±0.02 mmol/g
30±2℃	5.29±0.02 mmol/g
50±2℃	6.52±0.02 mmol/g
70±2℃	7.48±0.02 mmol/g
100±2℃	6.21±0.02 mmol/g

[0103]

표 4 및 도 4를 살펴보면, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 20±2℃에서 70±2℃로 온도가 증가함에 따라 이산화탄소 흡착용량이 증가하였으며, 약 75±2℃ 이후의 온도에서는 흡착용량이 점차 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 상기 이산화탄소 흡착제는 약 70±2℃에서 가장 높은 이산화탄소 흡착용량을 갖는 것으로 나타났다.

[0104]

이러한 결과로부터 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 약 70±5℃의 온도범위에서 가장 높은 이산화탄소 흡착용량을 갖는 것을 알 수 있다.

[0106]

다. 이산화탄소에 대한 흡착 선택성 평가

[0107]

이산화탄소에 대한 흡착 선택성을 평가하기 위하여, 반응기 안에 실시예 2에서 얻은 나노 제올라이트를 투입하고, 이산화탄소(CO₂)와 질소(N₂)의 혼합가스를 반응기(직경: 3cm, 높이: 40cm) 내에 30분간 공급한 후 이산화탄소 분석기(Series 9610-Alpha Omega Instruments)를 이용하여 나노 제올라이트를 거쳐 반응기 외부로 빠져 나오는 혼합가스의 이산화탄소(CO₂) 농도를 측정하였다. 이때, 상기 혼합가스는 반응기의 내부 압력이 1atm을 유지하도록 0.4±0.1 L/min의 속도로 반응기에 주입하고, 이산화탄소(CO₂)와 질소(N₂)의 혼합비율은 물 분율 기준으로 1:1로 제어하였다. 또한, 혼합가스의 주입 시 반응기의 온도는 20℃ 내지 100℃로 각각 조절하였으며, 각 온도 별로 측정된 결과로부터 온도에 따른 혼합가스 내 이산화탄소(CO₂)와 질소(N₂)의 물분율을 도출하고, 하기 식 3을 이용하여 이산화탄소에 대한 선택성을 도출하였다. 그 결과는 표 5에 나타내었다:

[0108]

[식 3]

[0109]

$$(X_{CO_2}/X_{N_2})/(Y_{CO_2}/Y_{N_2})$$

[0110]

식 3에서,

[0111]

X_{CO₂}는 개질된 나노 제올라이트에 흡착된 이산화탄소(CO₂)의 물분율을 나타내고,

[0112]

X_{N₂}는 개질된 나노 제올라이트에 흡착된 질소(N₂)의 물분율을 나타내며,

[0113]

Y_{CO₂}는 반응기에 주입된 이산화탄소(CO₂)의 물분율을 나타내고,

[0114]

Y_{N₂}는 반응기에 주입된 질소(N₂)의 물분율을 나타낸다.

표 5

[0115]

온도 조건	20±2℃	30±2℃	50±2℃	70±2℃	100±2℃
이산화탄소 선택성	46.12	53.68	56.01	61.34	59.27

[0117]

표 5를 살펴보면, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 20±2℃에서 70±2℃로 온도가 증가함에 따라 이산화탄소에 대한 선택성이 46.12에서 61.34로 약 33% 증가하는 것으로 나타났다.

[0118]

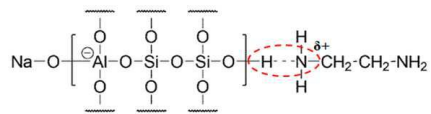
이는 개질된 흡착제의 외부 표면과 내부 기공 표면에 위치하는 1차 아민(-NH₂)기가 온도가 증가함에 따라 이산화

탄소와의 반응성이 향상되고 이에 따라 이산화탄소에 대한 화학적 흡착량이 증가됨을 나타내는 것이다.

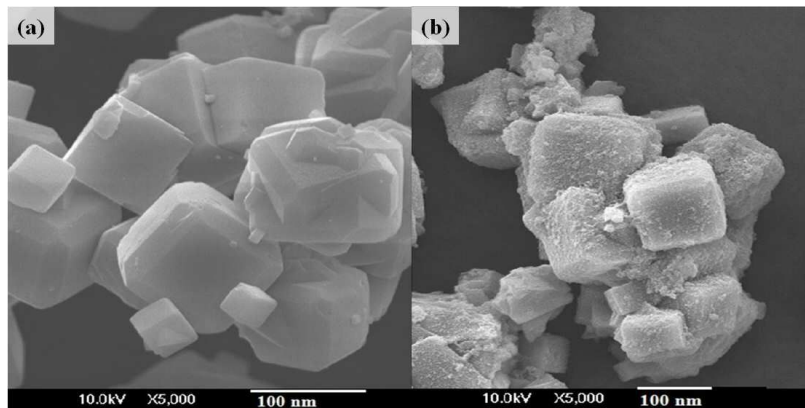
[0120] 이러한 결과로부터 본 발명에 따라 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제는 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피가 최적화되어 이산화탄소에 대한 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 100℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 이산화탄소를 높은 선택성으로 분리 및/또는 흡착할 수 있음을 알 수 있다.

도면

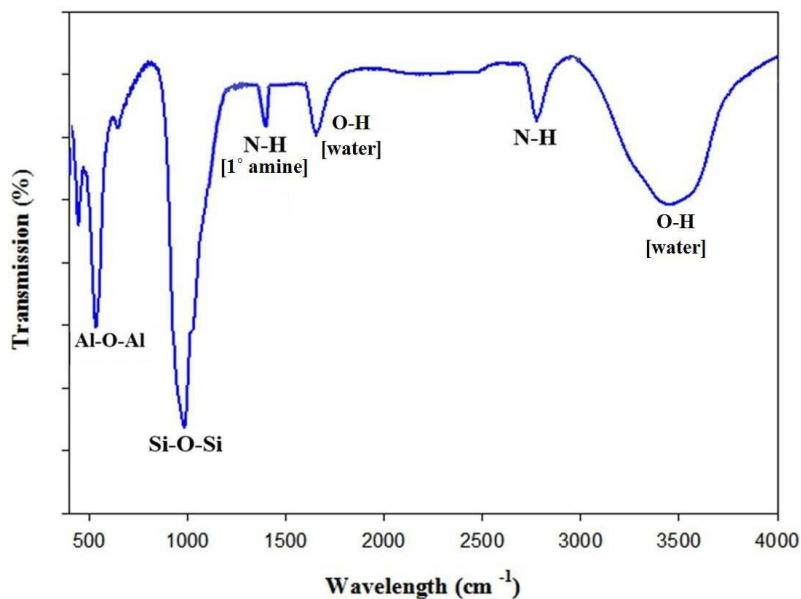
도면1



도면2



도면3



도면4

