



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0109811
(43) 공개일자 2015년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/10 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0033175

(22) 출원일자 2014년03월21일

심사청구일자 2014년03월21일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김성현

서울특별시 강남구 영동대로 210 5-1008 (대치동, 쌍용아파트)

신동건

서울특별시 서초구 사임당로1길 22, 6-201(해청빌라)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

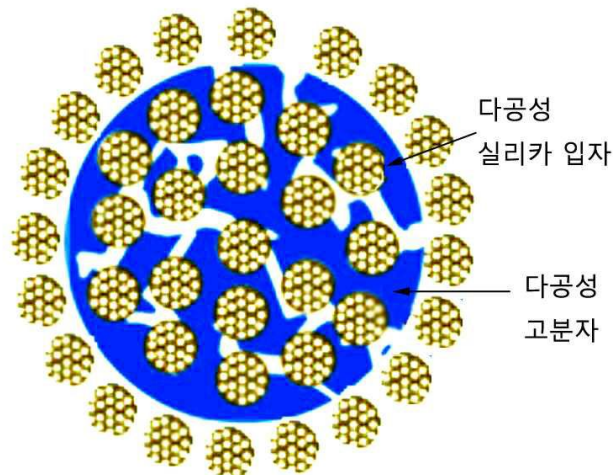
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 열적 안정성이 우수한 다공성 실리카-고분자 복합 지지체 제조방법

(57) 요약

본 발명은 성형 공정이 필요 없고, 열적 안정성이 우수한 다공성 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 다공성 고분자 지지체에 표면이 개질된 다공성 실리카를 결합시키는 공정을 통해 제조된 다공성 실리카-고분자 지지체는 다공성 고분자 지지체 외부에 가수 분해된 다공성의 실리카 입자가 결합되어 있는 형태이고, 두가지 물질로 구성 되어있어 아민의 물리적 결합 및 화학적 결합이 가능하여 높은 흡착 효과를 달성할 수 있으며, 크기가 100-300 μm 정도로 구현될 수 있어, 종래 유동층 공정이나, 이동층 공정 등에서 별도의 성형 공정 없이, 사용 가능한 형태로 제조될 수 있으며, 열적 내구성이 높아 이산화탄소 흡착제의 지지체뿐만 아니라 약물전달용 메디컬 소재, 촉매 등 광범위한 용도로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정현철

경기도 구리시 체육관로 66, 102동 508호(수택동,
한숲아파트)

이창훈

경기도 고양시 덕양구 충장로 84 221동 1304호(행
신동, 샘터마을2단지)

조동현

서울특별시 동대문구 무학로49길 33, 204호(
용두동, 에벤에셀)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2011-0031986

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 Korea CCS 2020사업

연구과제명 유무기 복합 아민계 고효율 신흡수제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 실란커플링제를 pH 4-5인 알코올/물 혼합 용액에 첨가한 후, 실리카 입자를 투입한 다음 가수분해반응을 수행하여 실리카 입자의 표면을 개질하는 단계;
- (2) 고분자 전구체-모노머 혼합물 및 기공유도물질을 1:0.5-1.5 중량비로 혼합하는 단계;
- (3) 상기 단계 (1)에서 얻은 표면이 개질된 실리카 입자를 상기 단계 (2)에서 얻은 혼합물질에 첨가한 후, 혼합하여 실리카-고분자 복합 지지체를 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (1)에서 상기 실리카 입자 및 실란커플링제는 1: 18-25 몰비로 첨가되는 것을 특징으로 하는 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 (1)에서 상기 실란커플링제는 3-(트리메톡시)프로필메타크릴레이트, 글리시독시프로필트리메톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 (1)에서 상기 유기용액은 C_1-C_6 직쇄 또는 측쇄 알코올 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 고분자 전구체-모노머 혼합물을 구성하는 상기 모노머는 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스티렌 및 1,3-부타디엔 중에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 고분자 전구체는 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 테트라에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)에서 기공유도물질은 자일렌, 톨루엔, 사이클로헥산, 도데실벤젠 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 성형 공정이 필요 없고, 열적 안정성이 우수한 다공성 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화탄소는 대표적인 온실가스로 지구 전체 온실가스의 70%이상을 차지하고 있어 이산화탄소 감축이 온실가스 감축의 실질적인 핵심이 되고 있다. 화석연료를 다량으로 사용하는 화력발전소, 제철소, 석유화학공장, 시멘트 공장 등이 CO₂의 대량 배출원이 되고 있으며 이런 대량 발생원의 이산화탄소를 포집하여 저장하는 CCS(Carbon Capture and Storage) 기술을 지속적으로 개발하고 있다.

[0003] 이산화탄소 포집을 위한 방법으로는 크게 습식 흡수법, 건식 흡착법, 막 분리법 등이 있으며 이 중 가장 많이 상용화 되어온 습식 흡수법에 의한 이산화탄소 포집 기술은 흡수 속도가 빠르나 아민에 의한 장비 부식이 크며, 탈착시 많은 에너지가 사용되는 단점들로 인해 건식 흡착법에 의한 포집기술이 대체 기술로 전망되고 있다.

[0004] 최근 이산화탄소 흡수, 또는 흡착제를 통한 흡착제의 지지체로서 현재 실리카와 PMMA가 많이 사용되고 있다. 지지체의 사용 결정에는 흡착 성능도 중요하지만 물질의 안정성, 공정의 적용에 용이성 등 많은 요인들을 고려해야 한다.

[0005] 현재까지 개발된 흡착제 중에는 KR10-2008-0100973에 개시된 바와 같이, 실리카형 지지체를 사용한 흡착제의 지지체로 사용하는 경우에는 흡착 성능이 좋고 열에 안정화된 성질을 나타내나, 가격이 비싸고, 벌크 상태에서는 nm 단위의 파우더 형태를 나타내고 있기 때문에 유동층 공정 및 이동층 공정에 적용하기 위해서는 성형이 요구되는 문제점이 있고, 성형시 마모를 통해 효율이 절감되는 현상이 나타나기도 한다.

[0006] 한편, KR10-2008-0039278에 개시된 PMMA와 같은 고분자 지지체를 사용할 경우 공정의 적용시 성형 없이 바로 사용할 수 있는 장점과 비 표면적의 증가로 보다 높은 흡착량을 기대할 수 있으나, 이에 비해 흡착 성능이 다소 낮고, 열에 약한 경향이 있어, 흡착제에 사용될 수 있는 새로운 지지체의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 종래 흡착제 제조 시, 사용되는 실리카와 같은 지지체를 사용하거나, 고분자 지지체 사용 시, 발생하는 문제점을 해결하기 위하여 성형 공정이 필요하지 않으면서, 열적 안정성이 우수한 다공성 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, (1) 실란커플링제를 pH 4-5인 알코올/물 혼합 용액에 첨가한 후, 실리카 입자를 투입한 다음 가수분해반응을 수행하여 실리카 입자의 표면을 개질하는 단계;

[0009] (2) 고분자 전구체-모노머 혼합물 및 기공유도물질을 1:0.5-1.5 중량비로 혼합하는 단계;

[0010] (3) 상기 단계 (1)에서 얻은 표면이 개질된 실리카 입자를 상기 단계 (2)에서 얻은 혼합물질에 첨가한 후, 혼합하여 실리카-고분자 복합 지지체를 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 다공성 고분자 지지체에 표면이 개질된 다공성 실리카를 결합시키는 공정을 통해 제조된 다공성 실리카-고분자 지지체는 다공성 고분자 지지체 외부에 가수 분해된 다공성의 실

리카 입자가 결합되어 있는 형태이고, 두가지 물질로 구성 되어있어 아민의 물리적 결합 및 화학적 결합이 가능하여 높은 흡착 효과를 달성할 수 있으며, 크기가 100-300 μm 정도로 구현될 수 있어, 종래 유동층 공정이나, 이동층 공정 등에서 별도의 성형 공정 없이, 사용 가능한 형태로 제조될 수 있으며, 열적 내구성이 높아 이산화탄소 흡착제의 지지체 뿐만 아니라 약물전달용 메디컬 소재, 촉매 등 광범위한 용도로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 실리카-고분자 복합 지지체를 모식화하여 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 실리카-고분자 복합 지지체의 전자현미경 분석 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [0014] 본 발명의 일 측면에 따르면, (1) 실란커플링제를 pH 4-5인 알코올/물 혼합 용액에 첨가한 후, 실리카 입자를 투입한 다음 가수분해반응을 수행하여 실리카 입자의 표면을 개질하는 단계;
- [0015] (2) 고분자 전구체-모노머 혼합물 및 기공유도물질을 1:0.5-1.5 중량비로 혼합하는 단계;
- [0016] (3) 상기 단계 (1)에서 얻은 표면이 개질된 실리카 입자를 상기 단계 (2)에서 얻은 혼합물질에 첨가한 후, 혼합하여 실리카-고분자 복합 지지체를 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 실리카-고분자 복합 지지체의 제조방법이 개시된다.
- [0017] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 다공성 고분자 지지체에 표면이 개질된 다공성 실리카를 결합시키는 공정을 통해 제조된 다공성 실리카-고분자 지지체는 도 1에 나타낸 바와 같이, 다공성 고분자 지지체 외부에 가수 분해된 다공성의 실리카 입자가 결합되어 있는 형태이고, 두 가지 다른 물질로 구성되어 있어, 아민의 물리적 결합 및 화학적 결합이 가능하여 높은 흡착효과를 달성할 수 있으며, 크기가 100-300 μm 정도로 구현될 수 있어, 종래 유동층 공정이나, 이동층 공정 등에서 별도의 성형 공정 없이, 사용 가능한 형태로 제조될 수 있으며, 열적 내구성이 높아 이산화탄소 흡착제의 지지체뿐만 아니라, 약물전달용 메디컬 소재, 촉매 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0018] 한편, 본 발명에 따른 제조방법을 상세히 살펴보면, 상기 단계 (1)은 실리카 입자의 표면을 개질하기 위해서 실란커플링제를 이용하여 가수분해 하는 공정으로서, 상기 (1) 단계에서, pH 4-5인 유기용액/물 혼합용액에 실란커플링제를 첨가한 후, 가수분해를 수행하게되면, 실란커플링제가 단량체 형태로 표면개질 반응에 참여하게 되어 상기 산도(pH)를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 산도를 조절하기 위해서 첨가되는 산용액으로는 아세트산, 인산, 묽은 염산 중에서 어느 하나를 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0020] 상기 (1) 단계의 가수분해 공정 수행 시, pH 4 미만 또는 pH 5초과의 산도에서 실란커플링제를 첨가하여 실리카 입자의 표면을 개질하기 위해 가수분해 공정을 수행하는 경우에는 실란커플링제의 축합반응이 우세하여 올리고머 형태가 되어 표면개질이 잘 일어나지 않는 문제점이 있을 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (1)에서 상기 실리카 입자 및 실란커플링제는 1: 18-25 몰비로 첨가되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 실리카 입자 및 실란커플링제의 몰비가 1:18 미만인 경우에는 실란 커플링제와 실리카 표면의 실라놀기와 반응이 충분하게 이루어지지 않는 문제점이 있을 수 있고, 상기 실리카 입자 및 실란커플링제의 몰비가 1:25 초과인 경우에는 실란커플링제의 축합반응을 촉진시켜 실란 커플링제가 올리고머 형태가 되어 표면개질이 잘 일어나지 않는 문제점이 있을 수 있다.

- [0023] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 단계 (1)에서 상기 실란커플링제는 3-(트리메톡시)프로필메타크릴레이트(TMSPM), 글리시독시프로필트리메톡시실란(GPTMS), 아미노프로필트리메톡시실란(APS) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 단계 (1)에서 상기 유기용액은 C_1-C_6 직쇄 또는 측쇄 알코올 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 제조방법에 있어서, 상기 (2) 단계의 고분자 전구체-모노머 혼합물 및 기공유도물질을 1:0.5-1.5 중량비로 혼합하는 공정으로서, 상기 전구체-모노머 혼합물 및 기공유도물질의 혼합비가 중요한 요인으로 작용하는데, 상기 전구체-모노머 혼합물 및 기공유도물질의 혼합비를 벗어나는 경우에는 기공이 형성이 되지 않거나, 흡착에 적합하지 않은 미세기공만 생성되는 문제점이 있을 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 단계 (2)의 고분자 전구체-모노머 혼합물을 구성하는 상기 모노머는 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스티렌 및 1,3-부타디엔 중에서 선택되는 1종 이상이고,
- [0027] 상기 고분자 전구체는 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 테트라에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 실리카-고분자 복합 지지체의 제조 시, 상기 고분자는 고분자 전구체와 모노머를 혼합하여 사용하는 것이 바람직한데, 만약 모노머만 사용하여 고분자를 제조하는 경우에는 비드 형태의 크기가 구현되지 못하는 문제점이 있을 수 있다.
- [0029] 특히 상기 모노머로 메틸 메타크릴레이트를 선택하고, 고분자 전구체로 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트를 선택하여 혼합하여 사용하는 경우, 열 안정성 효과를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 단계 (2)에서 기공유도물질은 자일렌, 톨루엔, 사이클로헥센, 도데실벤젠 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백하다.
- [0032] **실시예 1**
- [0033] (1) 단계 1: 실리카 입자 표면 개질
- [0034] 에탄올 및 탈이온수를 80:20 부피비로 혼합한 용액 300 mL에 아세트산 용액을 이용하여 pH가 4.5가 되도록 제조한 후, 상기 혼합 용액에 실란커플링제 3-(트리메톡실릴)프로필 메타크릴레이트(TMSPM)를 49.44 g 첨가하여 가수분해 한 다음 한 다음, 실리카 입자 6 g을 첨가한 후, 5 시간 동안 교반하여 실리카 입자의 표면개질 하였다. 반응 종결 후, 세척 및 건조하였다. 이때, 상기 실리카 입자 표면의 실라놀기에 대한 실란커플링제의 몰비는 1:20이다.
- [0035] (2) 단계 2: 실리카-PMMA 복합 지지체 제조
- [0036] 메틸 메타크릴레이트(MMA) 및 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA)가 1 : 2 중량비로 혼합된 모노머 15 g과 기공유도물질인 톨루엔 : 자일렌을 2 : 1 중량비로 10 g을 첨가한 다음, 상기 단계 1에서 얻은 표면이 개질된 실리카 3 g을 첨가하여 교반하였다.

[0037] 상기 혼합 용액에 개시제 벤조일 페록사이드(BPO)를 0.15 g(monomer 대비 1 wt%)를 첨가하고, 혼합한 후, 탈이온수 300 ml에 PVA 3 g을 분산시킨 용액을 첨가한 다음 80 ℃에서 200-300 rpm으로 10 시간 동안 교반하였다.

[0038] 반응 종결 후, 탈이온수 및 메탄올을 이용하여 세척한 후, 60℃의 온도에서 건조하여 실리카-PMMA 복합 지지체를 제조하였다.

[0039] 실시예 2

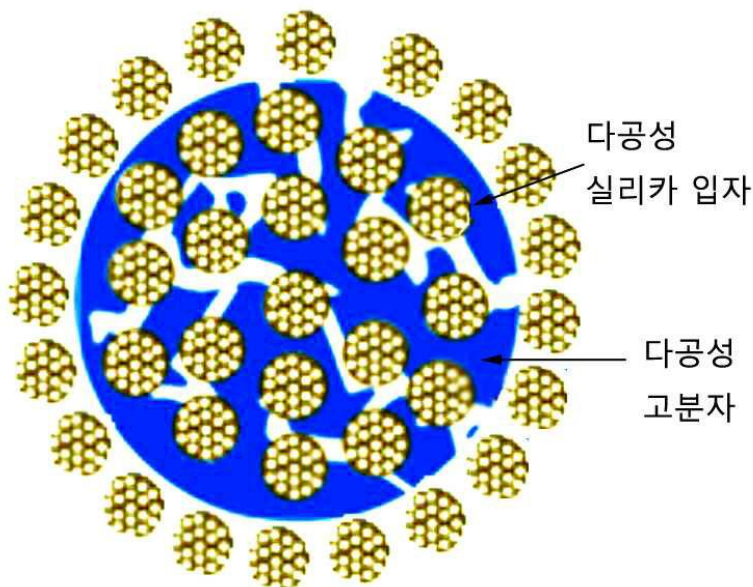
[0040] 기공유도물질인 톨루엔:자일렌을 2:1 중량비로 혼합한 용액을 10 g 사용하는 대신 5 g을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카-PMMA 복합 지지체를 얻었다.

[0041] 실험예 1

[0042] 상기 실시예 1에서 얻은 실리카-PMMA 복합 지지체는 전자현미경 분석 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 구형의 100-300 μm 형태인 것이 확인되었고, PMMA 표면이 실리카 입자로 둘러싸여 있는 형태가 확인되었으며, 본 발명에 따른 실리카-PMMA 복합 지지체는 열적 안정성이 우수하므로 유동층 흡착공정에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2

