(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0110645
(43) 공개일자 2014년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01J 20/06* (2006.01) *B01J 20/22* (2006.01)
*C07C 211/10* (2006.01) *C07C 211/14* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0025320
(22) 출원일자 2013년03월08일
심사청구일자 2013년03월08일

(71) 출원인
**고려대학교 산학협력단**
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
**홍창섭**
서울 성북구 오패산로 46, 109동 1602호 (하월곡동, 월곡두산위브아파트)
**이우람**
서울 송파구 가락로23길 16-12, (송파동)
(74) 대리인
**곽현규**

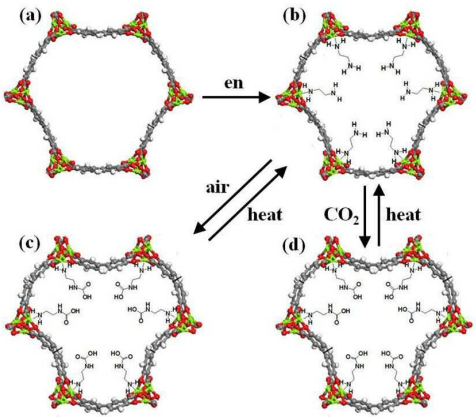
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡착제**

## (57) 요 약

일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체를 포함하되, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 상기 일차 아민기가 그래프트된 이산화탄소 흡착제가 제공된다.

*대 표 도* - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 2012-0008901 |
| 부처명 | 교육과학기술부 |
| 연구사업명 | Korea CCS 2020사업 |
| 연구과제명 | 혁신적인 CO2 포집용 금속-유기 골격체 개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 주관기관 | 고려대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2012.06.01 ~ 2013.05.31 |

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체를 포함하되,

상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 상기 일차 아민기가 그래프트된 이산화탄소 흡착제.

**청구항 2**

제1 항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 골격체는 $M_2$(dobpdc)로 구성되는 이산화탄소 흡착제:

여기서, 금속 M은 Zn, Mg, Co, Fe, Ni 또는 Mn이고,

dobpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이다.

**청구항 3**

제1 항에 있어서,

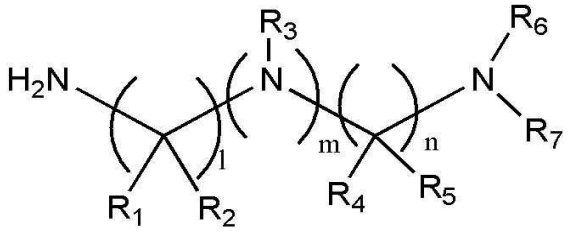
상기 다가 아민은 골격 내에 N을 함유하거나 함유하지 않는 2가 또는 3가 아민인 이산화탄소 흡착제.

**청구항 4**

제1 항에 있어서,

상기 다가 아민은 하기 일반식 1로 표현되는 이산화탄소 흡착제.

[일반식 1]




$R_1$, $R_2$, $R_4$, $R_5$는 각각 독립적으로 수소, -F, -Cl, -Br, -CN, $-NO_2$, -OH, -CN, 치환 또는 비치환된 $C_1$-$C_{30}$ 알킬, 또는 $-(CH_2)_pNR_aR_b$이고,

$R_3$, $R_6$, $R_7$은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 $C_1$-$C_{30}$ 알킬, 또는 $-(CH_2)_pNR_aR_b$이며,

l, n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

p는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며,

m은 0 또는 1이고,

$R_a$, $R_b$는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 $C_1$-$C_{30}$ 알킬이다.

**청구항 5**

제1 항에 있어서,

상기 다가 아민의 자유 아민기는 일차 아민, 이차 아민 또는 삼차 아민인 이산화탄소 흡착제.

**청구항 6**

제1 항 내지 제5 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.15 bar 이산화탄소 분압 조건, 온도 범위 25 내지 120℃에서 이산화탄소 흡착 성능이 2.5 mmol/g 이상인 이산화탄소 흡착제.

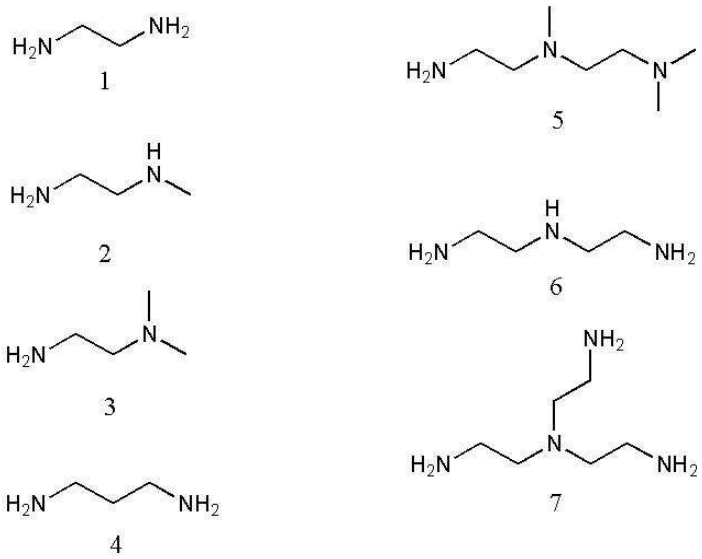
**청구항 7**

하기 화학식 1 내지 7로부터 선택되는 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체를 포함하되,

상기 다공성 금속-유기 골격체는 금속과 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트의 복합체로 구성되며,

상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 상기 다가 아민의 일차 아민기가 그래프트된 이산화탄소 흡착제.

[화학식 1 내지 7]




**청구항 8**

제7 항에 있어서,

25℃, 0.15 bar의 이산화탄소 분압 조건에서 이산화탄소 흡착 성능이 3.3 mmol/g 이상인 이산화탄소 흡착제.

**청구항 9**

제7 항에 있어서,

25℃, 0.39 mbar의 이산화탄소 분압 조건에서 이산화탄소 흡착 성능이 2.8 mmol/g 이상인 이산화탄소 흡착제.

**청구항 10**

제7 항에 있어서,

25℃, 0.39 mbar의 이산화탄소 분압 조건에서 공기 중 $N_2$에 대한 $CO_2$의 선택도가 50,000 이상인 이산화탄소 흡착제.

**청구항 11**

제7 항에 있어서,

25℃, 0.15 bar의 이산화탄소 분압 조건에서 배가스 중 $N_2$에 대한 $CO_2$의 선택도가 100 이상인 이산화탄소 흡착제.

**청구항 12**

에틸렌디아민이 그래프트된 $Mg_2$(dobpdc)로 구성된 다공성 금속-유기 골격체를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

**청구항 13**

금속과 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트의 복합체로 구성된 다공성 금속-유기 골격체를 제공하는 단계;

상기 다공성 금속-유기 골격체에 일차 아민기를 함유한 다가 아민을 그래프트시켜 아민 결합 흡착제를 제조하는 단계; 및

상기 아민 결합 흡착제를 이산화탄소에 노출시켜 상기 이산화탄소를 흡착하는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착 방법.

**청구항 14**

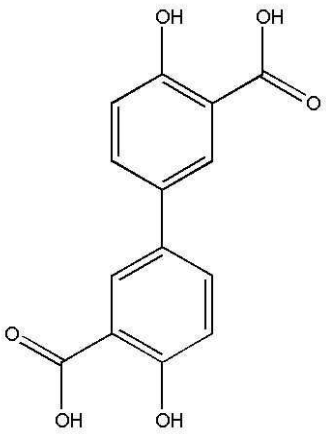
하기 화학식 8로 표시되는 $H_4$dobpdc와 금속할라이드를 유기 용매 중에서 반응시켜 용매화된 금속-dobpdc 복합체로 구성된 다공성 금속-유기 골격체를 형성하는 단계;

상기 금속-유기 골격체를 가열하여 활성화시키는 단계;

상기 활성화된 금속-유기 골격체에 일차 아민기를 함유한 다가 아민을 처리하는 단계; 및

상기 처리된 금속-유기 골격체를 정제하여 고체 결정을 얻는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

[화학식 8]




# 명 세 서

## 기 술 분 야

[0001] 본 명세서에 개시된 기술은 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 공기 및 배가스에서 효과적으로 이산화탄소를 포집할 수 있는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 지구 온난화의 주범으로 지목되고 있는 이산화탄소 배출의 30~40%가 화력발전소에서 나오고 있다. 따라서 발전소 배가스에 포함되어 있는 약 0.15 bar의 이산화탄소를 포집할 수 있는 흡착제 개발은 매우 중요하다. 이와 더불어 공기 중의 이산화탄소를 직접 포집하는 기술이 주목받고 있는데 배가스 중 $CO_2$를 잡는 기술은 이산화탄소 배출량을 줄이는 데 머물지만 직접적인 공기 중 이산화탄소 포집기술은 지구의 이산화탄소량을 줄일 수 있는 장점이 있다(A. Goeppert, M. Czaun, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7833-7853).

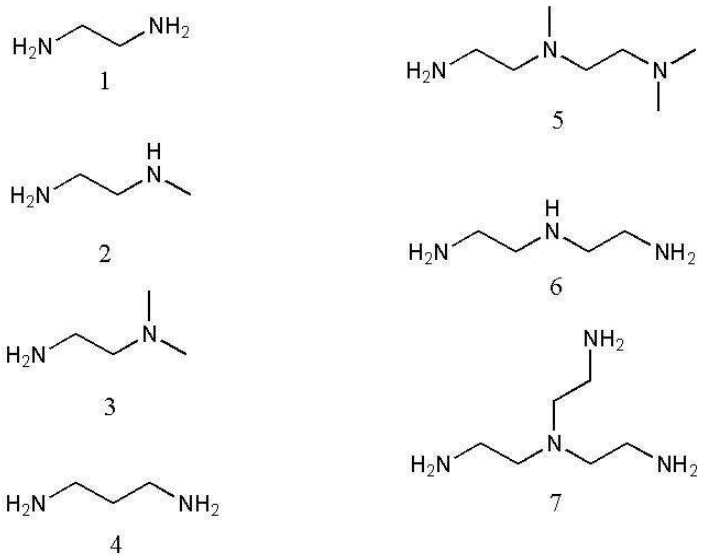
[0003] 이를 위해 매우 낮은 농도의 공기 중 이산화탄소 (0.39 mbar 분압)를 포집할 수 있는 흡착제 개발이 요구된다.

## 발명의 내용

[0004] 본 발명의 일 측면에 의하면, 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체를 포함하되, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 상기 일차 아민기가 그래프트된 이산화탄소 흡착제가 제공된다.

[0005] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 하기 화학식 1 내지 7로부터 선택되는 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체를 포함하되, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 금속과 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트의 복합체로 구성되며, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 상기 다가 아민의 일차 아민기가 그래프트된 이산화탄소 흡착제가 제공된다.

[0006] [화학식 1 내지 7]



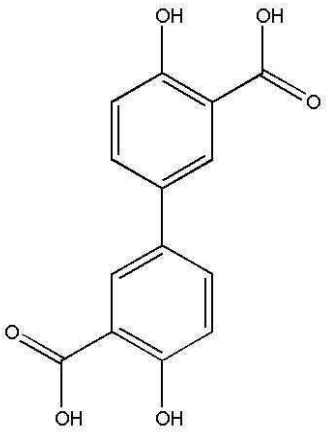

[0007]

[0008] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 에틸렌디아민이 그래프트된 $Mg_2$(dobpdc)로 구성된 다공성 금속-유기 골격체를 포함하는 이산화탄소 흡착제가 제공된다.

[0009] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 금속과 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트의 복합체로 구성된 다공성 금속-유기 골격체를 제공하는 단계; 상기 다공성 금속-유기 골격체에 일차 아민기를 함유한 다가 아민을 그래프트시켜 아민 결합 흡착제를 제조하는 단계; 및 상기 아민 결합 흡착제를 이산화탄소에 노출시켜 상기 이산화탄소를 흡착하는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착방법이 제공된다.

[0010] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 하기 화학식 8로 표시되는 $H_4$dobpdc와 금속할라이드를 유기 용매 중에서 반응시켜 용매화된 금속-dobpdc 복합체로 구성된 다공성 금속-유기 골격체를 형성하는 단계; 상기 금속-유기 골격체를 가열하여 활성화시키는 단계; 상기 활성화된 금속-유기 골격체에 일차 아민기를 함유한 다가 아민을 처리하는 단계; 및 상기 처리된 금속-유기 골격체를 정제하여 고체 결정을 얻는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법이 제공된다.

[0011] [화학식 8]



[0012]

## 도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 활성화된 $Mg_2$(dobpdc)를 에틸렌디아민으로 그래프트하는 과정 및 공기 또는 배가스 중에서 $CO_2$ 포집을 나타낸 개략도이다.

도 2는 아민 결합 흡착제 내에서 아민이 이산화탄소를 포집하는 과정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 1-en에 대한 $CO_2$의 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.

도 4는 25℃에서 $N_2$, $O_2$의 흡착 등온선을 나타낸다.

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소 흡수제의 흡착-탈착 등온선을 나타낸다.

도 6은 시뮬레이션 공기(0.39 mbar $CO_2$, 21% $O_2$, $N_2$ balance)를 이용하여 TSA 사이클을 측정한 것이다.

도 7은 배가스(150 mbar $CO_2$, $N_2$ balance)에서의 TSA 사이클을 나타낸다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0015] 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소 흡착제는 다공성 금속-유기 골격체(Metal-Organic Frameworks, MOFs)를 기본 구조로 포함한다. 금속-유기 골격체는 결정성 고체로서 다공성을 지니므로 기체 흡착에 유리하다. 바람직하게는 금속-유기 골격체는 공동 쪽으로 고밀도의 열린 금속자리(open metal sites)를 포함할 수 있다.

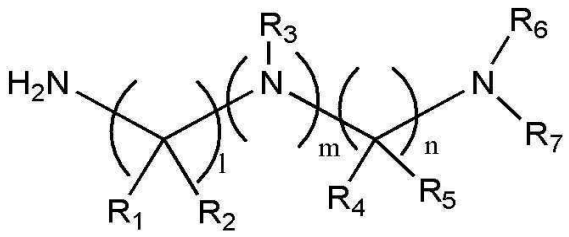
[0016] 바람직하게는 상기 다공성 금 Ni 또는 Mn이다. 그리고 dobpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트(4,4'속-유기 골격체는 $M_2$(dobpdc)로 구성될 수 있다. 여기서, 금속 M은 Zn, Mg, Co, Fe,-dioxido-3,3'-biphenyldicarboxylate)이다.

[0017] 상기 다공성 금속-유기 골격체에 아민기능화를 함으로써 이산화탄소 흡착제가 낮은 농도의 이산화탄소를 포집할 수 있다. 특히 공기 중 이산화탄소 포집을 위해서는 MOFs의 공동 안에 고밀도의 아민기를 도입하는 것이 바람직하다. 상기 아민기의 도입에 의해 아민기와 $CO_2$의 탄소 원자 간의 상호작용에 의한 흡착엔탈피를 획기적으로 향상시킬 수 있다. 이러한 아민기능화는 일차 아민기를 함유한 다가 아민을 도입함으로써 달성될 수 있다. 이 경우, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 상기 일차 아민기가 그래프트될 수 있다. 열린 금속자리는 루이스 산(Lewis acid)으로 작용하며, 상기 일차 아민기는 2개의 수소기를 포함함으로써 열린 금속자리에 잘 배위결합될 수 있다. 또한 남아있는 자유 아민기는 공동으로 들어오는 $CO_2$를 효과적으로 포집할 수 있다.

[0018] 상기 다가 아민은 2개, 3개, 또는 그 이상의 개수의 아민기 말단을 가질 수 있다. 예를 들어 상기 다가 아민은 골격 중간에 N을 함유하거나 함유하지 않는 2가 또는 3가 아민일 수 있다. 한편, 상기 다가 아민의 자유 아민기는 일차 아민, 이차 아민 또는 삼차 아민일 수 있다.

[0019] 이러한 다가 아민은 하기 일반식 1로 표현될 수 있다.

[0020] [일반식 1]



[0021]

[0022] $R_1$, $R_2$, $R_4$, $R_5$는 각각 독립적으로 수소, -F, -Cl, -Br, -CN, $-NO_2$, -OH, -CN, 치환 또는 비치환된 $C_1$-$C_{30}$ 알킬, 또는 $-(CH_2)_pNR_aR_b$이고,

[0023] $R_3$, $R_6$, $R_7$은 각각 독립적으로 수소, 히드록시, 치환 또는 비치환된 $C_1$-$C_{30}$ 알킬, 또는 $-(CH_2)_pNR_aR_b$이며,

[0024] l, n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

[0025] p는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며,

[0026] m은 0 또는 1이고,

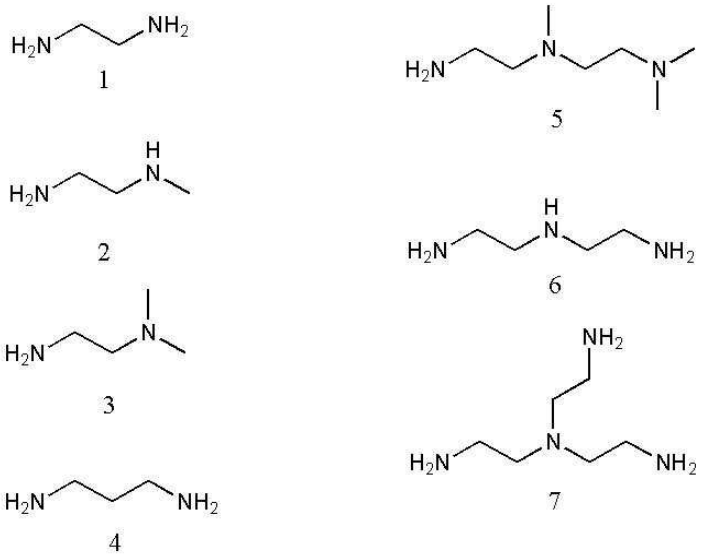
[0027] $R_a$, $R_b$는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 $C_1$-$C_{30}$ 알킬이다.

[0028] 본 명세서에 기재된 "치환 또는 비치환된"이라는 표현에서 "치환"은 탄화수소 내의 수소 원자 하나 이상이 각각, 서로 독립적으로, 동일하거나 상이한 치환기로 대체되는 것을 의미한다. 유용한 치환기는 다음을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0029] 이러한 치환기는, -F; -Cl; -Br; -CN; $-NO_2$ -OH; -F, -Cl, -Br, -CN, $-NO_2$ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 $C_1$-$C_{20}$ 알킬기; -F, -Cl, -Br, -CN, $-NO_2$ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 $C_1$-$C_{20}$ 알콕시기; $C_1$-$C_{20}$ 알킬기, $C_1$-$C_{20}$ 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, $-NO_2$ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 $C_6$-$C_{30}$ 아릴기; $C_1$-$C_{20}$ 알킬기, $C_1$-$C_{20}$ 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, $-NO_2$ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 $C_6$-$C_{30}$ 헤테로아릴기; $C_1$-$C_{20}$ 알킬기, $C_1$-$C_{20}$ 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, $-NO_2$ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 $C_5$-$C_{20}$ 사이클로알킬기; $C_1$-$C_{20}$ 알킬기, $C_1$-$C_{20}$ 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, $-NO_2$ 또는 -OH로 치환되거나 비치환된 $C_5$-$C_{30}$ 헤테로사이클로알킬기; 및 $-N(G_1)(G_2)$으로 표시되는 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 이 때, 상기 $G_1$ 및 $G_2$는 서로 독립적으로 각각 수소; $C_1$-$C_{10}$ 알킬기; 또는 $C_1$-$C_{10}$ 알킬기로 치환되거나 비치환된 $C_6$-$C_{30}$ 아릴기일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소 흡착제는 예를 들어 하기 화학식 1 내지 7로부터 선택되는 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체를 포함하지만 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] [화학식 1 내지 7]




[0032]

[0033] 여기서 상기 다공성 금속-유기 골격체는 금속과 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트의 복합체로 구성되며, 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 상기 다가 아민의 일차 아민기가 그래프트된다.

[0034] $CO_2$의 탄소 원자와 아민의 염기도가 강한 상호작용을 유발하게 하기 때문에 선택도와 흡착능이 탁월하게 향상될 수 있다.

[0035] 상기 이산화탄소 흡착제는 넓은 온도 범위에서 뛰어난 흡착 성능을 보일 수 있다. 예를 들어, 0.15 bar 이산화탄소 분압 조건, 온도 범위 25 내지 120℃에서 이산화탄소 흡착 성능이 2.5 mmol/g 이상일 수 있다.

[0036] 25℃, 0.15 bar의 이산화탄소 분압 조건은 화력발전소의 배가스 조건과 유사하다. 이러한 조건에서 이산화탄소 흡착 성능이 2 내지 5 mmol/g이면 우수한 편이라 할 수 있다.

[0037] 한편 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 이산화탄소 흡착제는 25℃, 0.15 bar의 이산화탄소 분압 조건에서 이산화탄소 흡착 성능이 3.3 mmol/g 이상일 수 있다. 흡착 성능이 클수록 우수하므로 특별히 상한이 있는 것은 아니지만, 예를 들어 상기 이산화탄소 흡착 성능은 3.3 내지 5 mmol/g, 바람직하게는 3.3 내지 10 mmol/g일 수 있다. 상기 조건에서 이산화탄소를 효과적으로 제거할 수 있다.

[0038] 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리의 80~90%를 다가 아민이 차지하고 있는 것으로 추정된다. 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리의 밀도를 높이거나, 그래프트된 다가 아민 화합물의 양이나 자유 아민기의 개수가 증가함에 따라 흡착제 성능이 더욱 향상될 수 있다. 이론적으로 동일 조건에서 아민 화합물의 하나의 사슬 내에 자유 아민기가 한 개일 때보다 두 개일 경우 $CO_2$를 흡착할 수 있는 성능이 두 배가 될 수 있다.

[0039] 상기 이산화탄소 흡착제는 25℃, 0.39 mbar의 이산화탄소 분압 조건에서 이산화탄소 흡착 성능이 2.8 mmol/g 이상일 수 있다. 상기 분압 조건은 배가스에 비해 매우 낮은 이산화탄소 농도로서 공기 중 이산화탄소 농도와 유사하다.

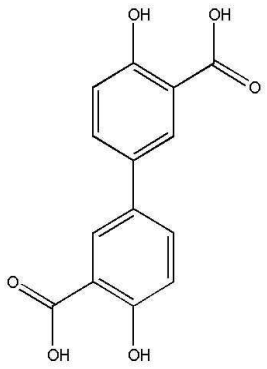
[0040] 상기 이산화탄소 흡착제는 25℃, 0.15 bar에서 공기 중 $N_2$에 대한 $CO_2$의 선택도가 50,000 이상, 바람직하게는 60,000 이상, 더욱 바람직하게는 70,000 이상일 수 있다.

[0041] 상기 이산화탄소 흡착제는 25℃, 0.39 mbar에서 배가스 중 $N_2$에 대한 $CO_2$의 선택도가 100 이상, 바람직하게는 200 이상일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 이산화탄소 흡착제의 제조방법이 제공된다.

[0043] 먼저 하기 화학식 8로 표시되는 $H_4$dobpdc와 금속할라이드를 유기 용매 중에서 반응시켜 용매화된 금속-dobpdc 복합체로 구성된 다공성 금속-유기 골격체를 형성한다.

[0044] [화학식 8]



[0045]

[0046] 다음 상기 금속-유기 골격체를 가열하여 활성화시킨다. 이때 금속-유기 골격체의 기공 속에 있는 분자들이 제거될 수 있다.

[0047] 이어 상기 활성화된 금속-유기 골격체에 일차 아민기를 함유한 다가 아민을 처리한다. 상기 활성화된 금속-유기 골격체를 에틸렌디아민과 같은 다가 아민 및 유기 용매의 혼합용액 중에서 반응시키면 일차 아민기가 그래프트된 금속-유기 골격체가 생성될 수 있다.

[0048] 이후 상기 처리된 금속-유기 골격체를 정제하여 고체 결정을 얻는다.

[0049] 도 1은 활성화된 $Mg_2$(dobpdc)를 에틸렌디아민으로 그래프트하는 과정 및 공기 또는 배가스 중에서 $CO_2$ 포집을 나타낸 개략도이다. 도 1의 (a)는 활성화된 $Mg_2$(dobpdc)이고, (b)는 에틸렌디아민 (**en**)으로 기능화된 $Mg_2$(dobpdc) (**1-en**)이며, (c)는 공기로부터의 $CO_2$ 포집, 및 (d)는 배가스로부터의 $CO_2$ 포집을 나타낸다. 도 1을 참조하면, 열처리에 따라 **1-en**과 **1-en-$CO_2$** 사이에 가역적 변환이 일어남을 알 수 있다. 또한 골격체의 기공 내에서 **en**과 $CO_2$ 사이의 상호작용에 의해 카바믹 산(carbamic acid)을 형성함을 알 수 있다.

[0050] 도 2는 아민 결합 흡착제 내에서 아민이 이산화탄소를 포집하는 과정을 개략적으로 나타낸 것이다. 아민 결합 흡착제의 경우, 일차 아민기의 N이 금속-유기 골격체의 금속(M)에 배위하며 자유 아민기의 N이 이산화탄소의 탄소 부분과 결합하여 이산화탄소를 포집한다.

[0051] 상술한 구현예들에 따른 이산화탄소 포집제는 MOFs에 일차 아민을 함유한 다가 아민을 도입함으로써, 일차 아민이 열린 금속자리에 배위결합하고 남아있는 자유 아민기가 공동 내부로 들어오는 $CO_2$를 효과적으로 포집할 수 있다. $CO_2$의 탄소 원자와 아민 사이의 강한 상호작용에 의해 선택도와 흡착능이 탁월하게 향상된다.

[0052] 이하 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 더욱 상세하게 설명하고자 하나 본 발명의 기술적 사상이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0053] [실시예]

[0054] 1. 고밀도 열린금속자리가 존재하는 흡착제의 제조

[0055] **[$Mg_2$(dobpdc)($DMF)_2$]의 제조**

[0056] $H_4$dobpdc(24mg, 0.088mmol), $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ (60 mg, 0.21 mmol), 그리고 3 ml의 혼합 용액 (DMF:EtOH=1:1 부피/부피)를 10 ml의 용기에 담고 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 뚜껑으로 잘 봉하였다. 혼합물을 극초단파 반응 장치 에서 130 ℃, 150 psi, 50 W의 조건 아래에서 15분간 반응을 시켰다. 반응이 끝난 혼합물을 여과하여 흰색의 고체 물질을 얻고 뜨거운 N,N-디메틸포름아마이드(DMF)로 여러 번 씻어준 뒤 진공상태에서 건조시켰다. 그

결과 38 mg의 [$Mg_2$(dobpdc)($DMF)_2$]을 얻을 수 있었고, 수득률은 약 90 %였다.

[0057] **$Mg_2$(dobpdc)$(en)_{1.6}(H2O)_{0.4}$ [en-$Mg_2$(dobpdc)] 제조**

[0058] [$Mg_2$(dobpdc)($DMF)_2$]를 MeOH에 3일간 넣어둔 다음 390℃, 진공 상태에서 기공 속에 있는 모든 분자들을 제거하여 활성화시켰다. 완전히 전처리된 물질(100 mg, 0.31 mmol)을 글러브 박스(Glove box)에서 쉴렝크 플라스크(Schlenk flask)에 담았다. 톨루엔 100 ml에 20 당량의 에틸렌디아민(ethylenediamine) (**en**; 0.42 ml, 6.27 mmol)을 섞은 혼합 용액을 캐눌라(cannula)를 사용하여 플라스크에 넣은 뒤 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 이용하여 흰색 고체를 분리하고 톨루엔으로 여러 번 씻어낸 뒤 헥산에 72시간 동안 넣어두어 잔여 톨루엔을 헥산으로 치환하였다. 그 다음에 120 ℃, 진공 조건에서 처리를 하여 최종 결과물 144 mg을 얻을 수 있었고, 수득률은 약 95 %였다.

[0059] 2. **en-$Mg_2$(dobpdc)**의 이산화탄소 흡착능력 평가

[0060] **en-$Mg_2$(dobpdc)**의 이산화탄소 흡착능력을 평가하기 위해 $CO_2$의 분압에 따른 이산화탄소 흡착량을 분석하였다.

[0061] 도 3은 **1-en**에 대한 $CO_2$의 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다. 이 물질의 25℃, 1기압에서의 이산화탄소 흡착량은 4.57 mmol/g (16.7 wt%)이다. 150℃로 온도를 올릴 경우 1기압에서의 이산화탄소 흡착량은 3.00 mmol/g (11.7 wt%)으로 줄어들게 되지만 25-150℃의 영역에서는 주목할 만한 커다란 변화는 없다고 볼 수 있다.

[0062] 에틸렌디아민(ethylenediamine)으로 처리를 한 MOF인 이 물질은 0.15 bar에서 탁월한 이산화탄소 흡착성능을 지니는데 이것은 일반적인 후연소(postcombustion)에서 이산화탄소의 분압의 영역이다. 25℃, 0.15기압에서의 흡착 성능은 3.62 mmol/g (13.7 wt%)이다. 이것은 열무게분석(TGA) 실험을 통해서도 말할 수 있는데 TGA 장비에 시료를 넣은 다음 150℃에서 90분 동안 가열하여 공기 중에 노출되어 시료 안으로 들어가 있는 모든 이산화탄소와 물을 제거한 다음 시료실을 25℃로 식힌 뒤 15%의 이산화탄소를 90 분 동안 불어 넣어 주었다. 그 뒤에 다시 분당 2℃씩 온도를 올려주어 질량의 변화를 측정 하였을 때 25~140℃ 영역에서 13.7%의 질량의 감소를 확인할 수 있었다. 이것은 150 mbar에서의 흡착량 3.62 mmol/g (13.7 wt%)와 일치한다. 25~75℃의 온도 영역에서 이산화탄소의 흡착량은 3.35~3.65 mmol/g 으로 이산화탄소 흡수제로서 최적화된 흡착량인 2~4 mmol/g의 범위에 들어온다고 할 수 있다.

[0063] 공기 중의 이산화탄소의 분압인 0.39 mbar에서의 흡착은 높은 흡착열을 갖고 있는 화학흡착으로 이루어질 수 있는데 위 시료는 25℃, 0.39mbar에서 2.83 mmol/g (11.1 wt%)의 이산화탄소 흡착 성능을 갖는다. 이것은 MOF 중에서 공기 중 이산화탄소 포집에 대하여 최고의 기록이며, 초분지화된 아미노실리카 재료(hyperbranched aminosilica materials, HAS)와 PEI/Zr-SBA-15 시리즈의 성능보다도 더 뛰어난 성능을 갖는다.

[0064] 3. 이산화탄소에 대한 선택도

[0065] $CO_2$와 다른 기체 ($N_2$, $O_2$)에 대한 흡착 용량을 비교하기 위해 25℃에서 $N_2$와 $O_2$의 등온흡착곡선을 조사하였다. 도 4는 25℃에서 $N_2$, $O_2$의 흡착 등온선을 나타낸다. 표 1에 그 결과를 정리하였다. 공기 중 $CO_2$의 $N_2$에 대한 선택도와 순도는 70000과 97%로 계산되었다. 이 수치는 MOFs로 제조된 흡착제 중 가장 높다. 배가스에서 $CO_2$의 $N_2$에 대한 선택도는 230으로 매우 높게 나타났다.

[0066] [표 1]

| 혼합물 | 다른 기체 | 압력 / mbar | | 흡수량 / mmol $g^{-1}$ | | 선택도 | 순도 / % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CO_2$ | 다른 기체 | $CO_2$ | 다른 기체 | | |
| 공기(air) | $N_2$ | 0.4 | 800 | 2.92 | 0.084 | 70000 | 97 |
| 공기(air) | $O_2$ | 0.4 | 200 | 2.92 | 0.056 | 26000 | 98 |
| 배가스 (flue gas) | $N_2$ | 150 | 750 | 3.62 | 0.080 | 230 | 98 |

[0067]

[0068] 4. 온도 변화 흡착(Temperature-Swing Adsorption, TSA) cycle

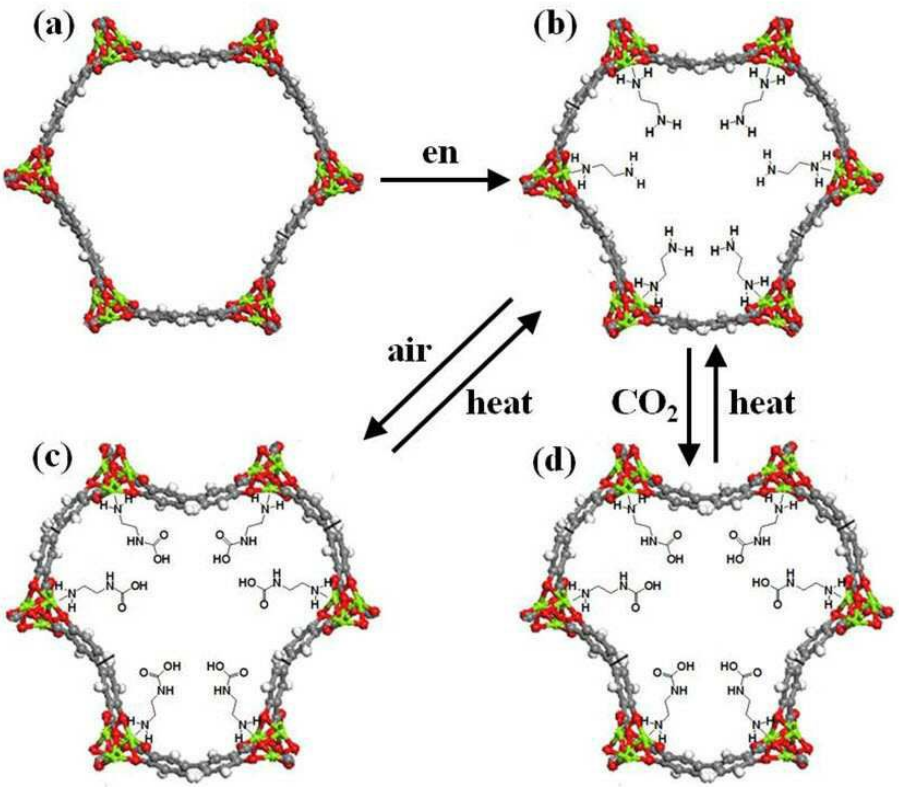
[0069] 시료에 대하여 40℃에서 흡착을 하고 120℃, 진공 조건에서 3시간 동안 탈착을 하며 20회 반복 측정을 하였다. 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소 흡수제의 흡착-탈착 등온선을 나타낸다. 도 5를 참조하면, 오로지 4 %의 성능 저하만이 일어나는 것을 확인 할 수 있다.

[0070] 도 6은 시뮬레이션 공기(0.39 mbar $CO_2$, 21% $O_2$, $N_2$ balance)를 이용하여 TSA 사이클을 측정한 것이다. 도 6을 참조하면, 25℃에서 15시간 동안 공기와 동일한 조건에 노출시켰을 때 총 11.8 wt%의 질량의 변화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 5회 반복하여 연속으로 이산화탄소의 흡착과 탈착을 반복 하였을 때 오로지 6 % 의 성능 저하만이 일어나는 것을 확인 할 수 있다.

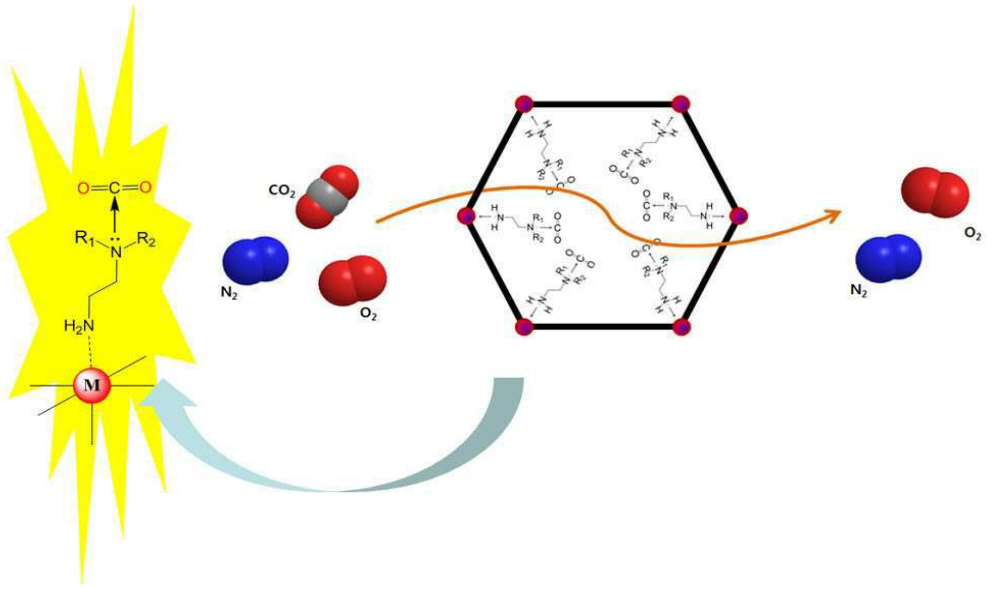
[0071] 도 7은 배가스(150 mbar $CO_2$, $N_2$ balance)에서의 TSA 사이클을 나타낸다. 도 7을 참조하면, 40℃에서 90분 동안 15 % 의 이산화탄소에 노출시켰을 때 14.6 wt%의 질량의 변화가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 5회 반복하여 연속으로 이산화탄소의 흡착과 탈착을 반복 하였을 때 오직 3 %의 성능 저하만이 일어나는 것을 확인 할 수 있다.

## 도면

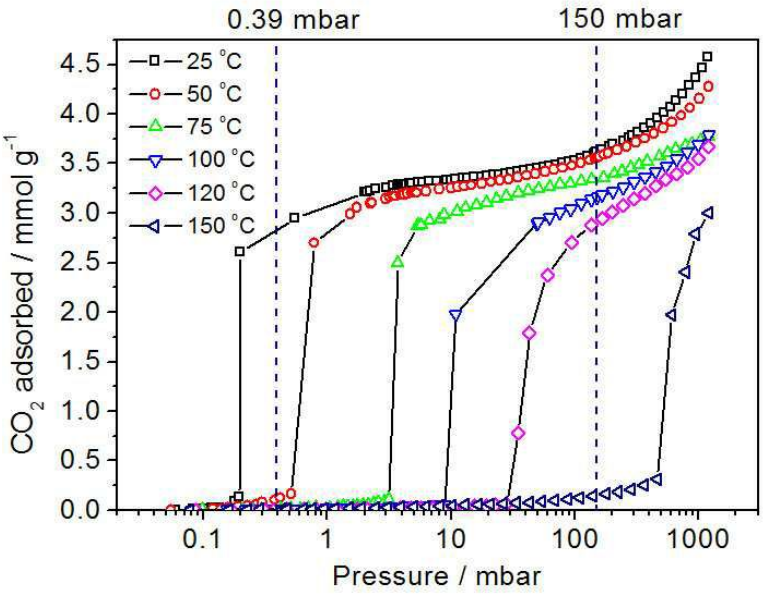
### 도면1



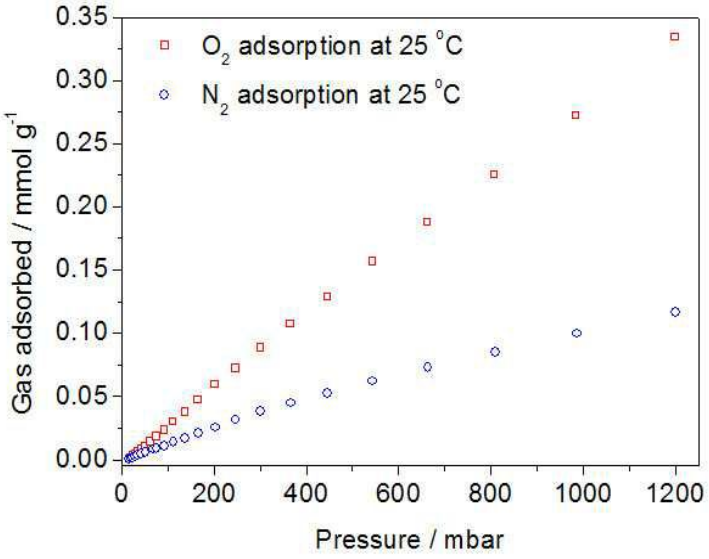
도면2


O=C=O
R1
R2
N
H2N
M
CO2
N2
O2
N2
O2

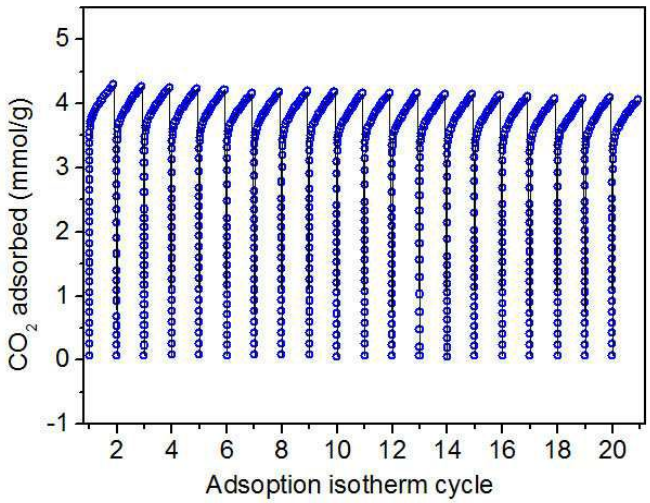
도면3


0.39 mbar
150 mbar
25 °C
50 °C
75 °C
100 °C
120 °C
150 °C
CO2 adsorbed / mmol g-1
Pressure / mbar
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
0.1
1
10
100
1000

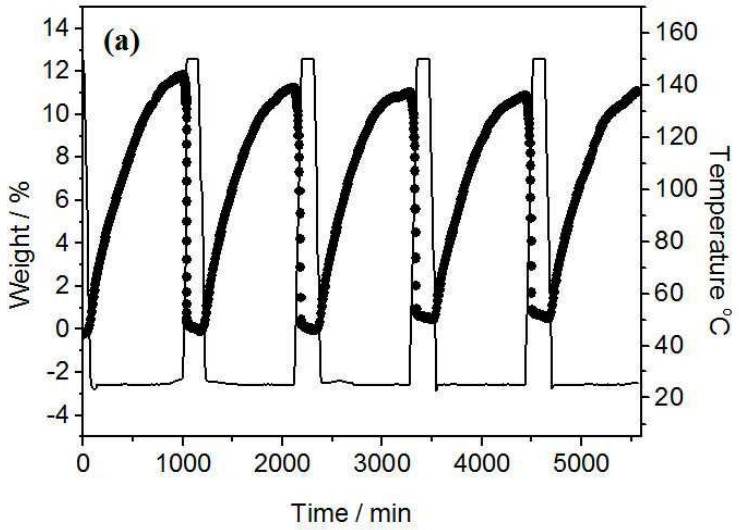
도면4


O2 adsorption at 25 °C
N2 adsorption at 25 °C
Gas adsorbed / mmol g-1
Pressure / mbar
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0
200
400
600
800
1000
1200

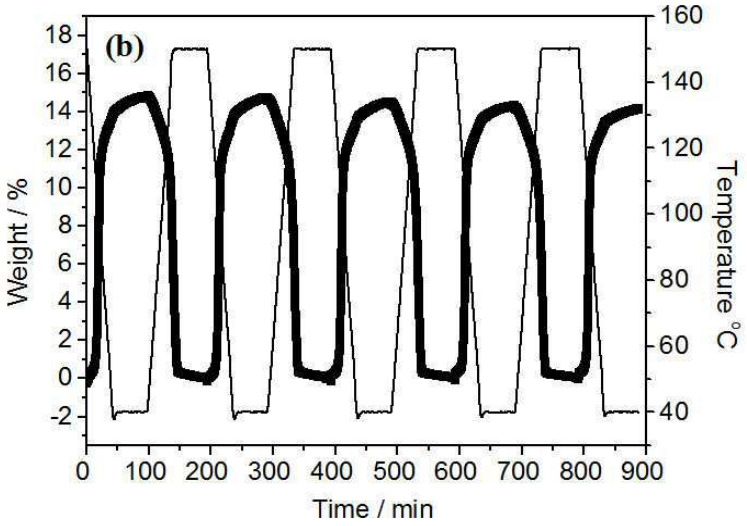
도면5


CO2 adsorbed (mmol/g)
Adsoption isotherm cycle
5
4
3
2
1
0
-1
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

도면6


(a)
Weight / %
Temperature °C
Time / min
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
160
140
120
100
80
60
40
20
0
1000
2000
3000
4000
5000

도면7


(b)
Weight / %
Temperature °C
Time / min
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
160
140
120
100
80
60
40
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900