(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월13일
(11) 등록번호 10-2675365
(24) 등록일자 2024년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01D 53/047 (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01D 53/0462 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7006095
(22) 출원일자(국제) 2018년08월03일
심사청구일자 2021년08월03일
(85) 번역문제출일자 2020년03월02일
(65) 공개번호 10-2020-0038273
(43) 공개일자 2020년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/045259
(87) 국제공개번호 WO 2019/028421
국제공개일자 2019년02월07일
(30) 우선권주장
62/541,616 2017년08월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080046180 A
KR1020120029586 A
WO2017059130 A2

(73) 특허권자
더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아
미국 캘리포니아주 94607-5200 오크랜드 5층 프랭클린 스트리트 1111
엑손모빌 테크놀로지 앤드 엔지니어링 컴퍼니
미국 뉴저지 08801-0900 어낸데일 피.오. 박스 900 루트 22 이스트 1545
(72) 발명자
롱 제프리 알
미국 캘리포니아주 94611 오클랜드 애스콧 드라이브 6586
웨스턴 사이먼 크리스토퍼
미국 뉴저지주 08801 어낸데일 스프링 브룩 드라이브 3
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 박애영

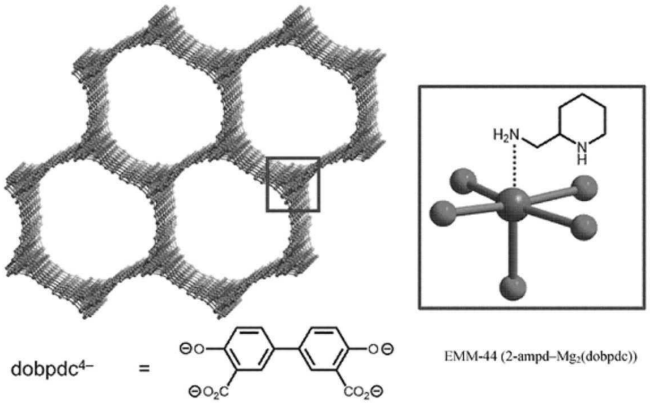
(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 포집을 위한 사이클릭 디아민이 첨가된 금속-유기 프레임워크**

(57) 요 약

복합 화력 발전소에서 천연 가스의 연소로 인한 연도 가스와 같이 습하고 낮은 분압 스트림으로부터의 CO_2의 선택적이고 가역적인 흡착(4% CO_2)을 달성하는 것은, 높은 열, 산화력, 및 가수 분해 안정성뿐만 아니라 흡착/탈착 사이클링의 에너지를 감소시키기 위한 적정 재생 조건이 필요하기 때문에, 매우 어렵다. 금속-유기 프레임워크

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



Mg_2(dobpdc)(dobpdc^{4-} = 4,4-디옥시도비페닐-3,3-디카르복실레이트), Mg_2(dotpdc)(dotpdc^{4-} = 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디카르복실레이트) 또는 Mg_2(pc-dobpdc)(pc-dobpdc^{4-} = 디옥시도비페닐-4,4'-디카르복실레이트)에 2-(아미노메틸)피페리딘(2-ampd)으로 예시되는 사이클릭 1차, 2차 디아민을 첨가하여 안정된 등급의 흡착제 EMM-44, EMM-45, 및 EMM-46 각각을 제조하고, 이들은 60 ℃ 이상의 온도에서 천연 가스 연료 연도 가스로부터 90% 포집에 요구되는 부분 압력에서 CO_2의 계단 형태 흡착을 보여준다. 벌키한 알킬기로 관능화된 디아민 대신에 사이클릭 디아민을 사용하는 것이 급격한 CO_2 흡착 및 탈착 단계로 빠른 흡착/탈착 동력학을 가능하게 한다.

(52) CPC특허분류
B01D 53/047 (2013.01)
B01D 53/1475 (2013.01)
B01D 2252/20436 (2013.01)
B01D 2253/204 (2013.01)
B01D 2253/306 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
B01D 2258/0283 (2013.01)

(72) 발명자
밀너 필립 제이
미국 캘리포니아주 94706 올버니 케인스 애비뉴 1123
시겔맨 레베카 엘
미국 캘리포니아주 94703 버클리 프린스 스트리트 1603 아파트먼트 3

명 세 서

청구범위

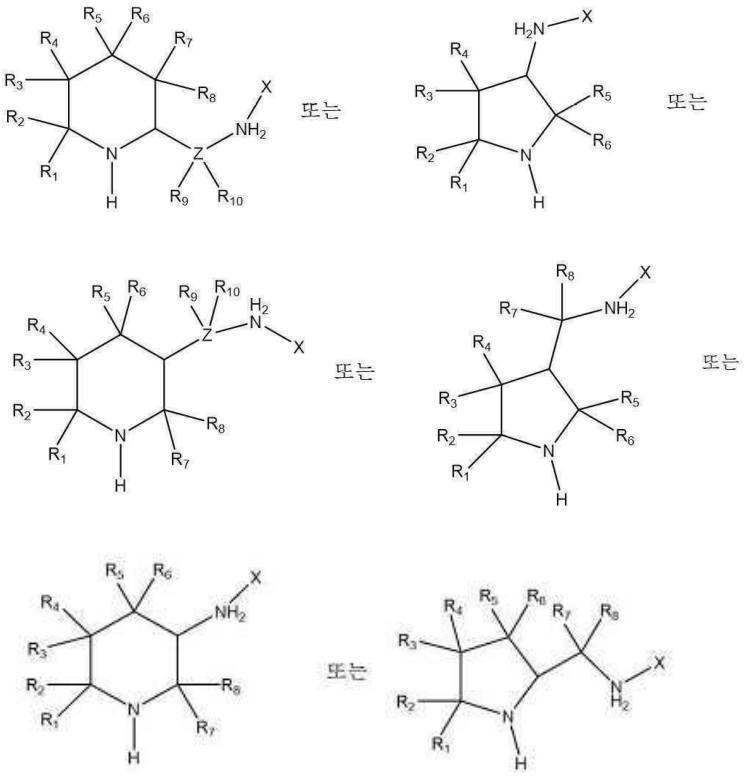
청구항 1

복수의 금속 이온 및 복수의 폴리토픽(polytopic) 유기 링커를 포함하는 금속-유기 프레임워크로서, 상기 복수의 폴리토픽 유기 링커 내의 각각의 폴리토픽 유기 링커가 상기 복수의 금속 이온 내의 2개 이상의 금속 이온에 연결되되 4,4'-디옥시도비페닐-3,3'-디카르복실레이트(dobpdc^{4-}), 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디카르복실레이트(dotpdc^{4-}) 또는 디옥시도비페닐-4,4'-디카르복실레이트(pc-dobpdc^{4-})인, 금속-유기 프레임워크; 및

복수의 리간드로서, 상기 복수의 리간드 내의 각각의 리간드가 상기 금속-유기 프레임워크의 복수의 금속 이온 내의 금속 이온에 첨가된 아민인, 복수의 리간드

를 포함하는 흡착 물질로서,

상기 복수의 리간드 내의 각각의 리간드가 하기 화학식을 갖는, 흡착 물질:



상기 식에서,

X는 금속-유기 프레임워크의 복수의 금속 이온 내의 금속 이온이고, 상기 복수의 금속 이온 내의 각각의 금속 이온(X)은 Mg 또는 Zn이고;

Z는 탄소이고;

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10}은 각각 H이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

복수의 금속 이온 내의 각각의 금속 이온(X)이 Mg인, 흡착 물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

CO_2 흡착 시 복수의 CO_2 흡착 단계를 나타내거나, CO_2 탈착 시 복수의 CO_2 탈착 단계를 나타내는, 흡착 물질.

청구항 4

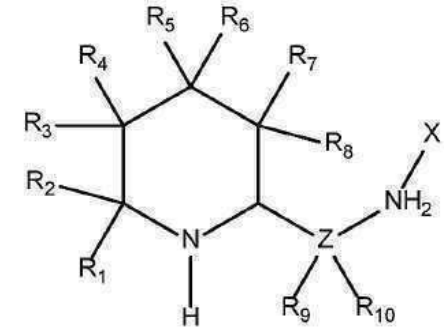
제1항에 있어서,

CO_2 흡착 시 단일 CO_2 흡착 단계를 나타내거나, CO_2 탈착 시 단일 CO_2 탈착 단계를 나타내는, 흡착 물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

복수의 리간드 내의 각각의 리간드가 하기 화학식을 갖는, 흡착 물질:



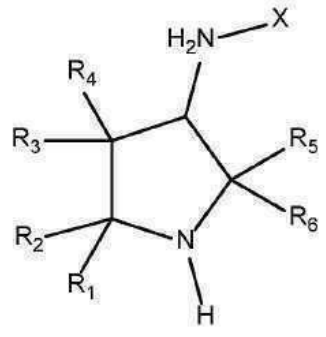
상기 식에서,

X는 Mg이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

복수의 리간드 내의 각각의 리간드가 하기 화학식을 갖는, 흡착 물질:



상기 식에서,

X는 Mg이고, 이때 디아민은 또한 Mg와 배위한다.

청구항 7

이산화탄소를 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 흡착 물질에 노출시키고, 이에 의해 이산화탄소를 상기 흡착 물질 내로 가역적으로 격리하는 단계; 및

CO_2 농화된 흡착 물질을, 온도 스윙 흡착 방법, 진공 스윙 흡착 방법, 압력 스윙 흡착 방법, 농도 스윙 흡착 방

법 또는 이들의 조합을 사용하여 재생시키는 단계

를 포함하는, 공급원에 의해 생성된 이산화탄소를 격리시키는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2017년 8월 4일에 출원된 발명의 명칭이 "Metal-Organic Frameworks Appended with Cyclic Diamines for CO_2 Capture"인 미국 가출원 번호 62/541,616에 대해 우선권을 주장하며, 이는 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 출원은 탄소 포집 적용을 위한, 낮은 재생 에너지로 적정 온도에서 재생가능하면서도 낮은 분압에서 CO_2의 효과적인 포집을 가능하게 하는 흡착제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 화력 발전소에서 화석 연료의 연소로부터 발생되는 이산화탄소(CO_2)는 세계 기후 변화의 주요 원인 제공자일 것이다. 문헌 [Pachauri and Meyer, Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, International Government Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2014]를 참조한다. 현재 대략 20%의 세계 CO_2 배출에 책임이 있는 이산화탄소(CO_2)의 증가하는 대기 중 수준을 해결하기 위해서는 천연 가스 연료 발전소와 같은 지점원으로부터의 CO_2 배출을 감소시키는 새로운 전략을 필요로 함을 시사한다. 문헌 [Quadrelli and Peterson, 2007, Energy Policy 35, p. 5938]을 참조한다. 경제적 요인이 화석 연료 공급원으로서 석탄에서 천연 가스로의 전환을 선호함에 따라 머지 않아 이 점유율은 증가할 것이다. 2017년 7월 20일에 액세스된 인터넷 상의 corporate.exxonmobil.com/en/energy/energy-outlook/highlights/에서 ExxonMobil, "Outlook for Energy: Journey to 2040"을 참조한다. 천연 가스의 연소는 40 내지 60 ℃에서 약 4 내지 10% CO_2를 함유하는 총 1 bar의 압력 스트림을 생성하고, 스트림의 나머지는 H_2O(포화), O_2(4 내지 12%) 및 N_2(나머지)로 구성된다. 문헌 [Vaccarelli *et al.*, 2014, Energy Procedia 45, p. 1165]를 참조한다. 따라서, 가장 어려운 경우에 천연 가스 연도 가스로부터 90% 이상의 CO_2를 제거하는 것은 0.4%(4 mbar) 미만의 CO_2를 함유하는 습윤 가스 스트림으로부터의 선택적 흡착을 요구하며, 이는 매우 어려운 분리이다. 또한, 흡착제는 온도 스윙 흡착(TSA) 공정에 적용하기 위해 습도 및 흡착/탈착 사이클링 모두에 대해 장기 안정성을 가져야 한다.

[0006] CO_2의 계단 형태 흡착을 보이는 흡착제, 예컨대 금속-유기 프레임워크 Mg_2(dobpdc)(dobpdc^{4-} = 4,4'-디옥시도비페닐-3,3'-디카르복실레이트)의 알킬에틸렌디아민-첨가 변이체(문헌 [McDonald *et al.*, 2015, Nature 519, p.303; Siegelman, 2017, J. Am. Chem. Soc., 139, p.10526]를 참조)는 이러한 탄소 포집 적용에 대한 전망을 제공한다(도 1). 이들 물질은 암모늄 카바메이트 쇄의 협력 형성에 의해 CO_2를 흡착하는데, 이는 낮은 재생 에너지 및 최소 온도 스윙으로 높은 작업 용량을 획득할 수 있게 하는 계단 형태 흡착 등온선을 유발한다. 문헌 [McDonald *et al.*, 2015, Nature 519, p. 303]을 참조한다. 그러나, 합성 후 관능화되는 물질에 대한 한 가지 관심은 흡착/탈착 사이클링시 Mg^{2+} 중심으로부터의 디아민 손실이며, 이는 점진적인 흡착제 저하를 초래할 것이

다. 고 분자량 디아민을 첨가하는 것은 이러한 문제를 극복하는 잠재적 수단이지만, 디아민 상의 큰 알킬기는 잠재적으로 CO_2 흡착 메커니즘 뿐만 아니라 흡착/탈착 반응 동력학 둘 다를 방해할 수 있다.

[0007] 따라서, 당해 기술 분야에서 필요한 것은 CO_2의 낮은 분압에서 CO_2의 효율적 포집을 가능하게 하고 안정적으로 여러 번 재생할 수 있는 흡착제이다.

발명의 내용

[0008] 여기서, 2-(아미노메틸)피페리딘(2-ampd) 및 3-아미노피롤리딘(3-apyrr)과 같은 고 분자량 사이클릭 디아민이 Mg_2(dobpdc)(dobpdc^{4-} = 4,4'-디옥시도비페닐-3,3'-디카르복실레이트), Mg_2(dotpdc)(dotpdc^{4-} = 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디카르복실레이트), 및 Mg_2(pc-dobpdc)(pc-dobpdc^{4-} = 디옥시도비페닐-4,4'-디카르복실레이트)에 첨가되어 안정된 등급의 흡착제 EMM-44, EMM-45, 및 EMM-46 각각을 제조할 수 있음을 입증하고, 이들을 천연 가스 연료 발전소의 연도 가스 배출과 같은 희석 가스 스트림으로부터의 CO_2 제거에 적합하게 만드는 CO_2의 낮은 분압에서의 CO_2 흡착 단계를 보여준다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 개시내용에 따른, 디아민-첨가된 금속-유기 프레임워크 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 구조를 도시한다.

도 2는 본 개시내용에 따른, EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 대한 40 ℃(202), 50 ℃(204) 및 60 ℃(206)에서 CO_2에 대한 등온선뿐만 아니라, 40 ℃에서 O_2(사각형) 및 N_2(삼각형)에 대한 등온선을 나타낸다.

도 3은 본 개시내용에 따른, EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 대한 건조 N_2 및 N_2 중 건조 0.4% CO_2 흡착 등압선을 도시하고, 여기서 0.1 ℃/분의 램프 속도가 사용되었다.

도 4는 본 개시내용에 따른, EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수 CO_2 흡착 등압선(실선) 및 탈착 등압선(점선)을 도시하고, 여기서 1 ℃/분의 램프 속도가 사용되었고, 디아민 당 0.5 CO_2 및 디아민 당 1 CO_2에 상응하는 흡착 용량을 나타낸다.

도 5a는 본 개시내용에 따른, 클라우시스-클라페이론(Clausius-Clapeyron) 관계를 사용하여 도 2의 등온선으로부터 결정된 CO_2 로딩의 함수로서 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 대한 흡착의 음의 시차 엔탈피($-\Delta h_{ads}$)를 도시한다.

도 5b는 본 개시내용에 따라 2 ℃/분의 램프 속도 및 0.75 ℃/80s의 변조 주파수가 사용된 변조 시차 주사 열량측정법에 의해 결정될 때, He의 분위기 하에서의 온도의 함수로서의 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 가역 열용량을 도시한다.

도 6은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, 순수 CO_2에 대한 건식 흡착 및 탈착 등압선 및 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 대한 N_2 중 0.4% CO_2, N_2 중 4% CO_2, 및 순수 N_2에 대한 건조 흡착 등압선을 도시하고, 여기서 수평 파선은 디아민 당 1 CO_2의 흡착에 상응하는 용량을 나타낸다.

도 7은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, 순수 CO_2에 대한 습식 흡착 및 탈착 등압선 및 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 대한 N_2 중 0.4% CO_2, N_2 중 4% CO_2, 및 순수 N_2에 대한 습식 흡착 등압선을 도시하고, 여기서 수평 파선은 디아민 당 1 CO_2의 흡착에 상응하는 용량을 나타낸다.

도 8은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 의한 750회의 흡착/탈착 사이클의 마지막 100회를 도시하고, 여기서 흡착: N_2 중 4% 습윤 CO_2, 40 ℃, 5분, 탈착: 습윤 순수 CO_2, 140 ℃, 1분, 및 0g/100g의 초기 값이, 첫번째 사이클에 앞서 150 ℃에서 20분 동안 N_2 중 4% 습윤 CO_2 하에서 활성화 후의 질량으로서 정의되고, 이 실험 후에 디아민 로딩이 94%인 것으로 밝혀졌다.

도 9는 본 개시내용의 실시 양태에 따른, 활성화된 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 77 K N_2 흡착 등온선을 도시하고, 여기서 탈착 데이터는 개방 원으로 표시되며, 이 물질의 브루너-에멧-텔러(Brunauer-Emmett-Teller(BET)) 표면적은 618 ± 2 m^2/g이고 랭뮤어 표면적은 764 ± 6 m^2/g이다.

도 10은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, 활성화 후(1002) 및 140 ℃에서 12시간 동안 유동 습윤 CO_2 하에 물질을 유지한 후(1004)의 습식 CO_2 흡착 등압선을 도시한다.

도 11은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, 활성화 후(1102) 및 100 ℃에서 6시간 동안 유동 건조 공기(21% O_2) 하에 물질을 유지한 후(1104)의 건조 CO_2 흡착 등압선을 도시한다.

도 12는 본 개시내용의 실시 양태에 따른, EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 대한 N_2 중 4% 습윤 CO_2 및 N_2 중 4% 건조 CO_2의 흡착 등압선(실선) 및 탈착 등압선(점선)을 도시하고, 여기서 0.1 ℃/분의 램프 속도가 사용되었고, 수평 파선은 디아민 당 1 CO_2의 흡착에 상응하는 용량을 나타낸다.

도 13은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, EMM-45(2-ampd-Mg_2(dotpdc))에 대한 순수 CO_2 흡착 등압선(실선) 및 탈착 등압선(점선)을 도시하고, 여기서 1 ℃/분의 램프 속도가 사용되었고, 디아민 당 1 CO_2에 상응하는 흡착 용량이 표시된다.

도 14는 본 개시내용의 실시 양태에 따른, EMM-44(Zn)(2-ampd-Zn_2(dobpdc))에 대한 순수 CO_2 흡착 등압선(실선) 및 탈착 등압선(점선)을 도시하고, 여기서 1 ℃/분의 램프 속도가 사용되었다.

도 15는 본 개시내용의 실시 양태에 따른, EMM-44(3-apyrr)(3-apyrr-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수 CO_2 흡착 등압선(실선) 및 탈착 등압선(점선)을 도시하고, 여기서 1 ℃/분의 램프 속도가 사용되었고 디아민 당 1 CO_2에 상응하는 흡착 용량(수평 파선)이 표시된다.

도 16은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))(1604) 및 EMM-50(*n*Bu-2)(*N*-(n-부틸에틸렌디아민)-Mg_2(dobpdc))(1602)에 대한 순수 CO_2 흡착 등압선(실선)을 도시하고, 여기서 1 ℃/분의 램프 속도가 사용되었다.

도 17은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 대한 30 ℃(사각형), 40 ℃(원), 50 ℃(삼각형) 및 60 ℃(다이아몬드)에서의 H_2O에 대한 등온선을 도시하고, 여기서 삽입도는 디아민 당 하나의 H_2O의 흡착에 상응하는 용량을 나타내는 수평 파선과 함께 저압 영역의 확대도를 보여준다.

도 18은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, 40 ℃ 및 1 bar에서 N_2 중 30 sccm의 4% 건조 CO_2를 이용한 실험에 대한 CO_2 돌파 프로파일을 도시한다.

도 19는 본 개시내용의 실시 양태에 따른, 40 ℃ 및 1 bar에서 N_2 중 30 sccm의 4% CO_2를 이용한 실험에 대한 습윤 및 건조 돌파 프로파일을 도시한다.

도 20은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, 60 ℃ 및 1 bar에서 N_2 중 30 sccm의 4% CO_2를 이용한 실험에 대한 습윤 및 건조 돌파 프로파일을 도시한다.

도 21은 본 개시내용의 실시 양태에 따른, 40 ℃ 및 1 bar에서 N_2 중 15 sccm의 15% CO_2를 이용한 실험에 대한 습윤 및 건조 돌파 프로파일을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] **I. 도입**

[0011] 금속-유기 프레임워크 Mg_2(dobpdc)(dobpdc^{4-} = 4,4'-디옥시도비페닐-3,3'-디카르복실레이트), Mg_2(dotpdc)(dotpdc^{4-} = 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디카르복실레이트) 또는 Mg_2(pc-

dobpdc)(pc-dobpdc^{4-} = 디옥시도비페닐-4,4'-디카르복실레이트)의 열린 Mg^{2+} 부위에 디아민 2-(아미노메틸)피페리딘(2-ampd)을 첨가하는 것이, 천연 가스 연료 발전소의 연도 배출로부터의 CO_2 포집에 유망한 흡착제 EMM-44, EMM-45 및 EMM-46 각각을 생성한다(도 1). 이 흡착제가 천연 가스 연료 발전소로부터의 탄소 포집에 대해 유망하게 하는 많은 특징이 있다.

[0012] 본 발명이 보다 상세히 기재되기 전에, 본 발명은 본 명세서에 기재된 특정 실시 양태가 다양할 수 있으므로 이러한 실시 양태에 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 특정 실시 양태를 기재하기 위한 것이고, 상기 용어는 제한하려는 것이 아닌 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위에 의해서만 제한될 것이다. 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에 사용된 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속한 분야의 당업자에 의해 보편적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 값의 범위가 제공되는 경우, 문맥상 명확하게 다르게 지시하지 않는 한, 해당 범위의 상한과 하한 및 해당 언급된 범위 내의 임의의 다른 언급된 값 또는 중간값 사이의 하한의 단위의 1/10까지 각각의 중간 값은 본 발명에 포괄되는 것으로 이해되어야 한다. 이러한 더 작은 범위의 상한 및 하한은 독립적으로 더 작은 범위에 포함될 수 있고, 또한 본 발명에도 포괄되고, 언급된 범위 내의 임의의 구체적으로 배제된 제한을 받는다. 언급된 범위가 제한 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는 경우, 이들 포함된 제한 중 어느 하나 또는 둘 모두를 배제한 범위가 또한, 본 발명에 포함된다. 소정의 범위는 본 명세서에서 용어 "약"이 선행하는 수치로 제시된다. 용어 "약"은 본 명세서에서, 이것이 선행하는 정확한 숫자뿐만 아니라 해당 용어가 선행하는 숫자의 부근 또는 근처에 있는 숫자에 대한 문자적 지원을 제공하기 위해 사용된다. 숫자가 구체적으로 언급된 숫자의 부근 또는 근처에 있는지 결정하는 데 있어서, 언급되지 않은 부근 또는 근처에 있는 숫자는 이것이 제시된 맥락에서 구체적으로 언급된 숫자의 실질적인 등가를 제공하는 숫자일 수 있다. 본 명세서에서 인용된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 각각의 개별 간행물, 특허 및 특허 출원이 참조에 의해 구체적으로 그리고 개별적으로 포함되는 것으로 지시된 것과 동일한 정도까지 참조에 의해 본 명세서에 포함된다. 더욱이, 각각의 인용된 간행물, 특허 및 특허 출원은, 간행물이 인용된 것과 관련된 기술요지를 개시하고 기재하기 위해 참조에 의해 본 명세서에 포함된다. 임의의 간행물의 인용은 출원일 전에 이의 개시를 위한 것이고, 본 명세서에 기재된 발명이 선행 발명에 의해 이러한 간행물을 대체할 자격이 없다는 것을 인정하는 것으로 여겨져서는 안 된다. 나아가, 제공된 공개일자는 실제 공개일자와 상이할 것이며, 이는 독립적으로 확인되어야 할 수 있다.

[0013] 청구범위는 임의의 선택적인 요소를 배제하도록 작성될 수 있다는 점에 유의한다. 이와 같이, 이러한 언급은 청구 요소, 또는 "부정적" 제한의 사용과 관련하여 "단독으로", "단지" 등과 같은 이러한 배타적 용어의 사용을 위한 선행 기초로서 기능하도록 의도된다. 당업자가 이러한 개시내용을 읽을 때 명백히 알 수 있는 바와 같이, 본 명세서에 기재되고 예시된 개별 실시 양태는 각각 별개의 구성 성분 및 특징을 가지며, 이러한 구성 성분 및 특징은 본 발명의 범위 또는 사상으로부터 벗어나지 않으면서 임의의 다른 몇몇 실시 양태의 특징으로부터 쉽게 분리되거나 조합될 수 있다. 임의의 언급된 방법은, 언급된 사전의 순서대로 또는 논리적으로 가능한 임의의 순서대로 수행될 수 있다. 본 명세서에 기재된 것과 유사하거나 동등한 임의의 방법 및 물질이 또한, 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 대표적인 예시의 방법 및 물질이 이하 설명된다.

[0014] 본 발명을 기재하는데 있어서, 하기 용어가 이용될 것이고, 하기 지시된 바와 같이 정의된다.

[0015] **II. 정의**

[0016] 치환기가 좌측으로부터 우측까지 기재된 이들의 통상적인 화학식에 의해 명시되는 경우, 구조는 선택적으로, 화학적으로 동일한 치환기를 포괄하며, 이는 좌측으로부터 우측까지 구조를 기재하는 것으로 인한 것일 것이며, 예를 들어 $-CH_2O-$는 또한 선택적으로, $-OCH_2-$를 인용하려는 것이다.

[0017] 용어 "알킬"은 그 자체로 또는 또 다른 치환기의 일부로서, 다르게 언급되지 않는 한, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 탄화수소 라디칼 또는 이들의 조합을 의미하며, 이는 완전히 포화되거나, 모노불포화 또는 폴리불포화될 수 있고, 지정된 수의 탄소 원자를 갖는 2가, 3가 및 다가 라디칼을 포함할 수 있다(즉, C_1-C_{10}은 1 내지 10개의 탄소를 의미함). 포화된 탄화수소 라디칼의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 사이클로헥실, (사이클로헥실)메틸, 사이클로프로필메틸, 이들의 동족체 및 이성질체, 예를 들어, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸 등과 같은 기를 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 불포화된 알킬기는 하나 이상의 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖는 것이다. 불포화된 알킬기의 예는 비닐, 2-프로페닐, 크로틸, 2-이소펜테닐, 2-(부타디에닐), 2,4-펜타디에닐, 3-(1,4-펜타디에닐), 에티닐, 1- 및 3-프로피닐, 3-부티닐 및 고급 동족체 및 이성질체를 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 다르게 언급되지 않는 한, 용어 "알킬"은

또한, 하기에서 보다 상세히 정의된 알킬의 유도체, 예컨대 "헤테로알킬"을 선택적으로 포함하는 것을 의미한다. 탄화수소기로 한정되는 알킬기는 "호모알킬"로 지칭된다. 예시적인 알킬기는 C_{9-10}, 올레일 쇄 또는 디불포화된(diunsaturate) C_{9-10}, C_{12-13} 리노에일 쇄를 포함한다.

[0018] 용어 "알킬렌"은 그 자체로 또는 또 다른 치환기의 일부로서, 비제한적으로 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$에 의해 예시되는 바와 같이 알칸으로부터 유래된 2가 라디칼을 의미하고, "헤테로알킬렌"으로서 하기에 기재된 기를 추가로 포함한다. 전형적으로, 알킬(또는 알킬렌)기는 1 내지 24개의 탄소 원자를 가질 것이고, 본 발명에서는 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 기가 바람직하다. "저급 알킬" 또는 "저급 알킬렌"은 일반적으로 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 보다 짧은 쇄 알킬기 또는 알킬렌기이다.

[0019] 용어 "알콕시," "알킬아미노" 및 "알킬티오"(또는 티오알콕시)는 이들의 통상적인 의미로 사용되고, 각각 산소 원자, 아미노기 또는 황 원자를 통해 분자의 나머지에 부착된 알킬기를 지칭한다.

[0020] 용어 "아릴옥시" 및 "헤테로아릴옥시"는 이들의 통상적인 의미로 사용되고, 산소 원자를 통해 분자의 나머지에 부착된 아릴기 또는 헤테로아릴기를 지칭한다.

[0021] 용어 "헤테로알킬"은 그 자체로 또는 또 다른 용어와 조합되어, 다르게 언급되지 않는 한, 언급된 수의 탄소 원자 및 O, N, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자로 구성된 안정한 직쇄, 분지쇄, 또는 환형 탄화수소 라디칼, 또는 이들의 조합을 의미하며, 여기서 질소 및 황 원자는 선택적으로, 산화될 수 있고 질소 헤테로원자는 선택적으로, 4급화될 수 있다. 헤테로원자(들) O, N 및 S, 및 Si는 헤테로알킬기의 임의의 내부 위치에 배치될 수 있거나 알킬기가 분자의 나머지에 부착되는 위치에 배치될 수 있다. 예는 $-CH_2-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-S-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2$, $-S(O)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-S(O)_2-CH_3$, $-CH=CH-O-CH_3$, $-Si(CH_3)_3$, $-CH_2-CH=N-OCH_3$, 및 $-CH=CH-N(CH_3)-CH_3$을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 2개 이하의 헤테로원자는 연속적일 수 있으며, 예를 들어, $-CH_2-NH-OCH_3$ 및 $-CH_2-O-Si(CH_3)_3$이다. 유사하게, 용어 "헤테로알킬렌"은 그 자체로 또는 또 다른 치환기의 일부로서, 비제한적으로 $-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ 및 $-CH_2-S-CH_2-CH_2-NH-CH_2-$에 의해 예시되는 바와 같이 헤테로알킬로부터 유래된 2가 라디칼을 의미한다. 헤테로알킬렌기에 있어서, 헤테로원자는 또한 쇄 말단 중 어느 하나 또는 둘 모두를 차지할 수 있다(예를 들어, 알킬렌옥시, 알킬렌디옥시, 알킬렌아미노, 알킬렌디아미노 등). 더 나아가, 알킬렌 및 헤테로알킬렌 연결기의 경우, 연결기의 화학식이 쓰여지는 방향은 상기 연결기의 어떠한 방향에 의해 암시되지 않는다. 예를 들어, 화학식 $-CO_2R'-$는 $-C(O)OR'$와 $-OC(O)R'$ 둘 모두를 나타낸다.

[0022] 용어 "사이클로알킬" 및 "헤테로사이클로알킬"은 그 자체로 또는 다른 용어와 조합하여, 다르게 언급되지 않는 한, 각각 "알킬" 및 "헤테로알킬"의 환형 버전을 나타낸다. 부가적으로, 헤테로사이클로알킬의 경우, 헤테로원자는 헤테로사이클이 분자의 나머지에 부착된 위치를 차지할 수 있다. 사이클로알킬의 예는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-사이클로헥세닐, 3-사이클로헥세닐, 사이클로헵틸 등을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 추가의 예시적인 사이클로알킬기는 스테로이드, 예를 들어 콜레스테롤 및 이의 유도체를 포함한다. 헤테로사이클로알킬의 예는 1-(1,2,5,6-테트라하이드로피리딜), 1-피페리디닐, 2-피페리디닐, 3-피페리디닐, 4-모르폴리닐, 3-모르폴리닐, 테트라하이드로푸란-2-일, 테트라하이드로푸란-3-일, 테트라하이드로티엔-2-일, 테트라하이드로티엔-3-일, 1-피페라지닐, 2-피페라지닐 등을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0023] 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 그 자체로 또는 또 다른 치환기의 일부로서, 다르게 언급되지 않는 한, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 의미한다. 부가적으로, "할로알킬"과 같은 용어는 모노할로알킬 및 폴리할로알킬을 포함하는 것을 의미한다. 예를 들어, 용어 "할로(C_1-C_4)알킬"은 비제한적으로, 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 4-클로로부틸, 3-브로모프로필 등을 포함하는 것을 의미한다.

[0024] 용어 "아릴"은 다르게 언급되지 않는 한, 단일 고리 또는 다수의 고리(바람직하게는 1 내지 3개의 고리)일 수 있는 폴리불포화된, 방향족, 치환기를 의미하며, 이들은 함께 융합되거나 공유 결합된다. 용어 "헤테로아릴"은 N, O, Si, S 및 B로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 함유하는 아릴 치환기(또는 고리)를 지칭하며, 여기서, 질소 및 황 원자는 선택적으로 산화되고, 질소 원자(들)는 선택적으로 4급화된다. 예시적인 헤테로아릴기는 6-원 아진, 예를 들어 피리디닐, 디아지닐 및 트리아지닐이다. 헤테로아릴기는 헤테로 원자를 통해 분자의 나머지에 부착될 수 있다. 아릴기 및 헤테로아릴기의 비제한적인 예는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-비페닐, 1-피롤릴, 2-피롤릴, 3-피롤릴, 3-피라졸릴, 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 피라지닐, 2-옥사졸릴, 4-옥사졸릴, 2-

페닐-4-옥사졸릴, 5-옥사졸릴, 3-이속사졸릴, 4-이속사졸릴, 5-이속사졸릴, 2-티아졸릴, 4-티아졸릴, 5-티아졸릴, 2-푸릴, 3-푸릴, 2-티에닐, 3-티에닐, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 2-피리미딜, 4-피리미딜, 5-벤조티아졸릴, 푸리닐, 2-벤즈이미다졸릴, 5-인돌릴, 1-이소퀴놀릴, 5-이소퀴놀릴, 2-퀴녹살리닐, 5-퀴녹살리닐, 3-퀴놀릴 및 6-퀴놀릴을 포함한다. 상기 언급된 아릴 및 헤테로아릴 고리 시스템의 각각에 대한 치환기는 후술되는 허용 가능한 치환기의 군으로부터 선택된다.

[0025] 간략하게는, 용어 "아릴"은 다른 용어(예를 들어 아릴옥시, 아릴티옥시, 아릴알킬)와 조합하여 사용되는 경우, 상기 정의된 바와 같은 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로아렌 고리를 포함한다. 따라서, 용어 "아릴알킬"은, 탄소 원자(예를 들어 메틸렌기)가 예를 들어 산소 원자(예를 들어 페녹시메틸, 2-피리딜옥시메틸, 3-(1-나프틸옥시)프로필 등)로 대체된 알킬기를 포함한 알킬기(예를 들어 벤질, 페네틸, 피리딜메틸 등)에 아릴기가 부착된 라디칼을 포함하는 것을 의미한다.

[0026] 각각의 상기 용어(예를 들어 "알킬," "헤테로알킬," "아릴" 및 "헤테로아릴")는 지시된 종의 치환된 형태와 비치환된 형태 둘 모두를 선택적으로 포함하는 것을 의미한다. 이들 종에 대한 예시적인 치환기가 하기에 제공된다.

[0027] 알킬 및 헤테로알킬 라디칼(종종 알킬렌, 알케닐, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 사이클로알케닐 및 헤테로사이클로알케닐로서 지칭되는 기 포함)에 대한 치환기는 일반적으로 "알킬기 치환기"로서 지칭되고, 이들은 비제한적으로, 0 내지 (2m'+1) 범위의 수에서 H, 치환된 또는 비치환된 아릴, 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환된 또는 비치환된 헤테로사이클로알킬, -OR', =O, =NR', =N-OR', -NR'R", -SR', 할로겐, -SiR'R"R"', -OC(O)R', -C(O)R', $-CO_2R'$, -CONR'R", -OC(O)NR'R", -NR"C(O)R', -NR'-C(O)NR"R"', -NR"C(O)$_2$R', -NR-C(NR'R"R'")=NR"", -NR-C(NR'R")=NR'", -S(O)R', -S(O)$_2$R', -S(O)$_2$NR'R", $-NRSO_2R'$, -CN 및 $-NO_2$로부터 선택되는 여러 가지 기 중 하나 이상일 수 있으며, 여기서 m'는 이러한 라디칼 내의 탄소 원자의 총 수이다. R', R", R"' 및 R""는 각각 바람직하게는 독립적으로 수소, 치환된 또는 비치환된 헤테로알킬, 치환된 또는 비치환된 아릴, 예를 들어 1 내지 3개의 할로겐으로 치환된 아릴, 치환된 또는 비치환된 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 또는 아릴알킬기를 지칭한다. 본 발명의 화합물이 하나 초과의 R 기를 포함하는 경우, 예를 들어, 각각의 R 기는 독립적으로 선택되며, 이들 기 중 하나 초과가 존재하는 경우 각각의 R', R", R'" 및 R"" 기도 마찬가지이다. R' 및 R''가 동일한 질소 원자에 부착되는 경우, 이들은 질소 원자와 조합되어 5-원, 6-원 또는 7-원 고리를 형성할 수 있다. 예를 들어, -NR'R''는 비제한적으로 1-피롤리디닐 및 4-모르폴리닐을 포함하는 것을 의미한다. 치환기의 상기 설명으로부터, 당업자는 용어 "알킬"이 수소 기 이외의 기에 결합된 탄소 원자를 포함하는 기, 예컨대 할로알킬(예를 들어, $-CF_3$ 및 $-CH_2CF_3$) 및 아실(예를 들어 $-C(O)CH_3$, $-C(O)CF_3$, $-C(O)CH_2OCH_3$ 등)을 포함하는 것을 의미함을 이해할 것이다. 이들 용어는 예시적인 "알킬기 치환기"로 여겨지는 기를 포괄하며, 이는 예시적인 "치환된 알킬" 및 "치환된 헤테로알킬" 모이어티의 구성 성분이다.

[0028] 알킬 라디칼에 대해 기재된 치환기와 유사하게, 아릴 헤테로아릴기 및 헤테로아렌기에 대한 치환기는 일반적으로 "아릴기 치환기"로서 지칭된다. 치환기는 예를 들어, 탄소 또는 헤테로원자(예를 들어, P, N, O, S, Si 또는 B)를 통해 헤테로아릴 또는 헤테로아렌 핵에 부착된 기, 예컨대 비제한적으로, 0 내지 방향족 고리 시스템 상의 열린 원자가의 총 수의 범위의 수에서, 치환된 또는 비치환된 알킬, 치환된 또는 비치환된 아릴, 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환된 또는 비치환된 헤테로사이클로알킬, -OR', =O, =NR', =N-OR', -NR'R", -SR', -할로겐, -SiR'R"R"', -OC(O)R', -C(O)R', $-CO_2R'$, -CONR'R", -OC(O)NR'R", -NR"C(O)R', -NR'-C(O)NR"R"', -NR"C(O)$_2$R', -NR-C(NR'R"R'")=NR"", -NR-C(NR'R")=NR'", -S(O)R', -S(O)$_2$R', -S(O)$_2$NR'R", $-NRSO_2R'$, -CN 및 $-NO_2$, -R', $-N_3$, $-CH(Ph)_2$, 플루오로(C_1-C_4)알콕시, 및 플루오로(C_1-C_4)알킬로부터 선택된다. 각각의 상기 명명된 기는 직접적으로 또는 헤테로원자(예를 들어, P, N, O, S, Si 또는 B)를 통해 헤테로아렌 또는 헤테로아릴 핵에 부착되고, 여기서, R', R'', R''' 및 R''''는 바람직하게는 독립적으로 수소, 치환된 또는 비치환된 알킬, 치환된 또는 비치환된 헤테로알킬, 치환된 또는 비치환된 아릴 및 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴로부터 선택된다. 본 발명의 화합물이 하나 초과의 R 기를 포함하는 경우, 예를 들어 각각의 R 기는 독립적으로 선택되며, 이들 기 중 하나 초과가 존재하는 경우 각각의 R', R", R'" 및 R"" 기도 마찬가지이다.

[0029] 아릴, 헤테로아렌 또는 헤테로아릴 고리의 인접한 원자 상의 치환기 중 2개는 선택적으로, 화학식 -T-C(O)-(CRR')$_q$-U-의 치환기로 대체될 수 있으며, 여기서 T 및 U는 독립적으로 -NR-, -O-, -CRR'- 또는 단일 결합이고,

q는 0 내지 3의 정수이다. 대안적으로, 아릴 또는 헤테로아릴 고리의 인접한 원자 상의 치환기 중 2개는 선택적으로, 화학식 -A-$(CH_2)_r$-B-의 치환기로 대체될 수 있으며, 여기서 A 및 B는 독립적으로 -CRR'-, -O-, -NR-, -S-, -S(O)-, -$S(O)_2$-, -$S(O)_2$NR'- 또는 단일 결합이고, r은 1 내지 4의 정수이다. 이렇게 형성된 새로운 고리의 단일 결합 중 하나는 선택적으로 이중 결합으로 대체될 수 있다. 대안적으로, 아릴, 헤테로아렌 또는 헤테로아릴 고리의 인접한 원자 상의 치환기 중 2개는 선택적으로, 화학식 -$(CRR')_s$-X-$(CR"R'")_d$-의 치환기로 대체될 수 있으며, 여기서 s 및 d는 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, X는 -O-, -NR'-, -S-, -S(O)-, -$S(O)_2$-, 또는 -$S(O)_2$NR'-이다. 치환기 R, R', R" 및 R'"는 바람직하게는 독립적으로 수소 또는 치환된 또는 비치환된 (C_1-C_6)알킬로부터 선택된다. 이들 용어는 예시적인 "아릴기 치환기"로 여겨지는 기를 포괄하며, 이는 예시적인 "치환된 아릴" 및 "치환된 헤테로아렌" 및 "치환된 헤테로아릴" 모이어티의 구성 성분이다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는, 용어 "아실"은 카르보닐 잔기를 함유하는 치환기, C(O)R를 기재한다. R에 대한 예시적인 종은 H, 할로겐, 치환된 또는 비치환된 알킬, 치환된 또는 비치환된 아릴, 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴, 및 치환된 또는 비치환된 헤테로사이클로알킬을 포함한다.

[0031] 본 명세서에서 사용되는, 용어 "융합된 고리 시스템"은 2개 이상의 고리를 의미하고, 여기서 각각의 고리는 또 다른 고리와 마찬가지로 2개 이상의 원자를 갖는다. "융합된 고리 시스템"은 방향족 고리뿐만 아니라 비-방향족 고리를 포함할 수 있다. "융합된 고리 시스템"의 예는 나프탈렌, 인돌, 퀴놀린, 크로멘 등이다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는, 용어 "헤테로원자"는 산소(O), 질소(N), 황(S) 및 규소(Si), 붕소(B) 및 인(P)을 포함한다.

[0033] 기호 "R"은 H, 치환된 또는 비치환된 알킬, 치환된 또는 비치환된 헤테로알킬, 치환된 또는 비치환된 아릴, 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴, 및 치환된 또는 비치환된 헤테로사이클로알킬기로부터 선택되는 치환기를 나타내는 일반적인 약어이다.

[0034] 본 명세서에 개시된 화합물은 또한, 이러한 화합물을 이루는 원자 중 하나 이상에서 원자 동위원소의 비천연 부분을 함유할 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은 삼중 수소(^{3}H), 요오드-125(^{125}I) 또는 탄소-14(^{14}C)와 같은 방사성 동위원소로 방사성 표지될 수 있다. 본 발명의 화합물의 모든 동위원소 변이는 방사성이든 아니든 간에, 본 발명의 범위 내에 포괄하도록 의도된다.

[0035] 용어 "염(들)"은 본 명세서에 기재된 화합물 상에서 확인된 특정 리간드 또는 치환기에 따라, 산 또는 염기의 중화에 의해 제조되는 화합물의 염을 포함한다. 본 발명의 화합물이 상대적으로 산성인 작용기를 함유하는 경우, 순수한 또는 적합한 불활성 용매 내에서 이러한 화합물의 중성 형태를 충분한 양의 원하는 염기와 접촉시킴으로써 염기 부가염이 수득될 수 있다. 염기 부가염의 예는 나트륨, 칼륨, 칼슘, 암모늄, 유기 아미노 또는 마그네슘 염, 또는 유사한 염을 포함한다. 산 부가염의 예는 무기산, 예컨대 염산, 하이드로브롬산, 질산, 탄산, 모노하이드로겐카르본산, 인산, 모노하이드로겐인산, 디하이드로겐인산, 황산, 모노하이드로겐황산, 하이드로요오드산 또는 아인산 등으로부터 유래되는 것들뿐만 아니라 상대적으로 무독성 유기산, 예컨대 아세트산, 프로피온산, 이소부티르산, 부티르산, 말레산, 말산, 말론산, 벤조산, 숙신산, 수베르산, 푸마르산, 락트산, 만델산, 프탈산, 벤젠설폰산, p-톨릴설폰산, 시트르산, 타르타르산, 메탄설폰산 등으로부터 유래되는 염을 포함한다. 본 발명의 특정한 구체적 화합물은 화합물이 염기 또는 산 부가 염으로 전환될 수 있게 하는 염기성 및 산성 작용기 모두를 함유한다. 염의 수화물도 또한 포함된다.

[0036] "-COOH"는 이러한 용어가 사용될 때, 선택적으로, -$C(O)O^-$ 및 -$C(O)O^-X^+$를 포함하는 것을 의미하고, 여기서, X^+는 양이온성 반대 이온이다. 마찬가지로, 화학식 -N(R)(R)을 갖는 치환기는 선택적으로, -$N^+H(R)(R)$ 및 -$N^+H(R)(R)Y^-$를 포함하는 것으로 의미되고, 여기서, Y^-는 음이온성 반대 이온을 나타낸다. 본 발명의 예시적인 중합체는 양성자화된 카르복실 모이어티(COOH)를 포함한다. 본 발명의 예시적인 중합체는 탈양성자화된 카르복실 모이어티(COO^-)를 포함한다. 본 발명의 다양한 중합체는 양성자화된 카르복실 모이어티와 탈양성자화된 카르복실 모이어티 둘 모두를 포함한다.

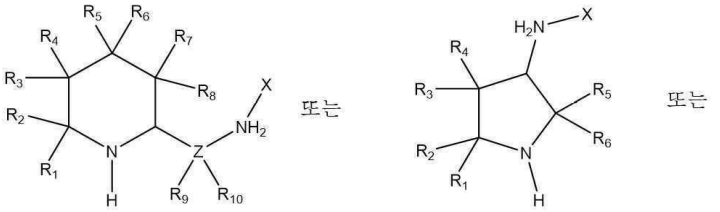
[0037] 하나 이상의 키랄 중심을 갖는 본 명세서에 기재된 임의의 화합물에서, 절대 입체화학이 분명하게 지시되지 않는다면, 각각의 중심은 독립적으로, R-배치 또는 S-배치 또는 이들의 혼합물일 수 있는 것으로 이해된다. 따라서, 본 명세서에 제공된 화합물은 거울상이성질체적으로 순수할 수 있거나 입체이성질체 혼합물일 수 있다. 또

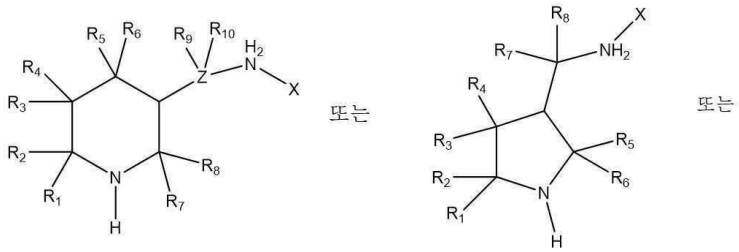
한, E 또는 Z로서 정의될 수 있는 기하 이성질체를 발생시키는 하나 이상의 이중 결합(들)을 갖는 본 명세서에 기재된 임의의 화합물에서, 각각의 이중 결합은 독립적으로, E 또는 Z 또는 이들의 혼합물일 수 있는 것으로 이해된다. 마찬가지로, 기재된 임의의 화합물에서, 모든 호변이성질체 형태도 또한 포함되도록 의도되는 것으로 이해된다.

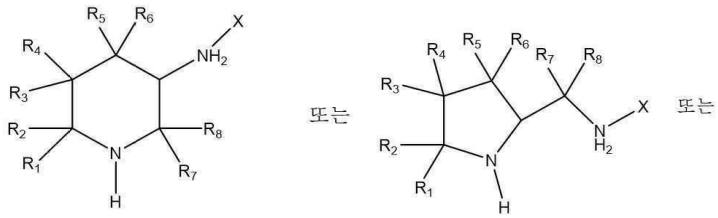
[0038] 하기는 본 개시내용의 구체적인 실시 양태의 예이다. 실시예는 단지 예시의 목적으로 주어지고, 본 발명의 범위를 임의의 방식으로 제한하려는 것이 아니다.

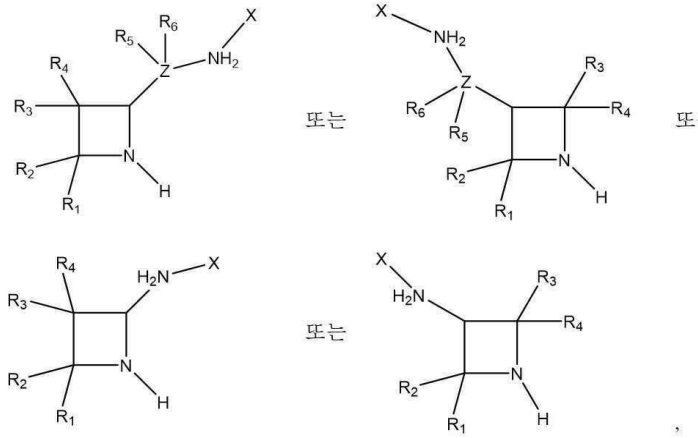
[0039] **III. 조성물**

[0040] 본 개시내용의 일 양태는 흡착 물질을 제공한다. 흡착 물질은 복수의 금속 이온 및 복수의 폴리토픽 유기 링커를 포함하는 금속-유기 프레임워크를 포함한다. 복수의 폴리토픽 유기 링커 내의 각각의 폴리토픽 유기 링커는 복수의 금속 이온 내의 2개 이상의 금속 이온에 연결된다. 흡착 물질은 복수의 리간드를 추가로 포함한다. 복수의 리간드 내의 각각의 리간드는 금속-유기 프레임워크의 복수의 금속 이온 내의 금속 이온에 첨가되는 아민이다. 복수의 리간드 내의 각각의 리간드는 하기 화학식을 갖는다:

[0041] 

[0042] 

[0043] 

[0044] 

[0045] 상기 식에서, X는 금속-유기 프레임워크의 금속 이온이고, Z는 탄소, 규소, 게르마늄, 황, 또는 셀레늄이며, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, 및 R_{10}은 각각 독립적으로, H, 할로겐, 메틸, 할로겐 치환된 메틸, 및 하이드록실로부터 선택된다. 더욱 일반적으로, 일부 실시 양태에서, 복수의 리간드 내의 각각의 리간드는 포화 X원

고리에 첨가된 1차 아민이고, 여기서 X는 4, 5, 6, 7, 8 또는 9이며, 상기 고리는 사이클로알킬 또는 헤테로사이클로알킬이다.

[0046] 일부 실시 양태에서, 복수의 금속 이온 내의 각각의 금속 이온(X)은 Mg, Ca, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이다.

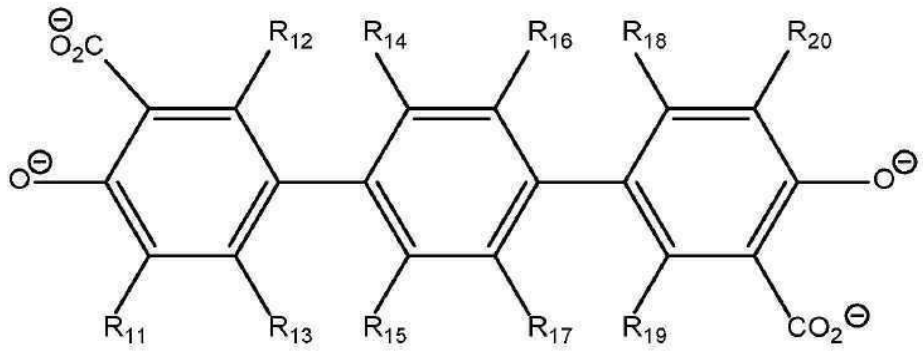
[0047] 일부 실시 양태에서, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, 및 R_{10}은 각각 수소이다. 일부 실시 양태에서, Z는 탄소이다. 일부 실시 양태에서, 복수의 금속 이온 내의 각각의 금속 이온(X)은 Mg이다.

[0048] 일부 실시 양태에서, 폴리토픽 유기 링커는 4,4'-디옥시도비페닐-3,3'-디카르복실레이트(dobpdc^{4-}), 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디카르복실레이트(dotpdc^{4-}) 또는 디옥시도비페닐-4,4'-디카르복실레이트(파라-카르복실레이트-dobpdc^{4-} 또는 pc-dobpdc^{4-}로도 지칭됨)이다.

[0049] 일부 실시 양태에서, 흡착 물질은 CO_2 흡착 시, 단일 CO_2 흡착 단계를 나타낸다. 일부 실시 양태에서, 흡착 물질은 CO_2 탈착 시, 단일 CO_2 탈착 단계를 나타낸다.

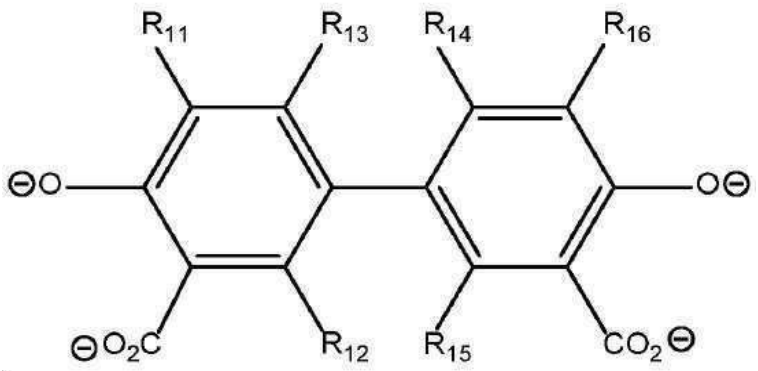
[0050] 일부 실시 양태에서, 흡착 물질은 CO_2 흡착 시, 복수의 CO_2 흡착 단계를 나타낸다. 일부 실시 양태에서, 흡착 물질은 CO_2 탈착 시, 복수의 CO_2 탈착 단계를 나타낸다.

[0051] 일부 실시 양태에서, 폴리토픽 유기 링커는 하기 화학식을 갖는다:

[0052] 

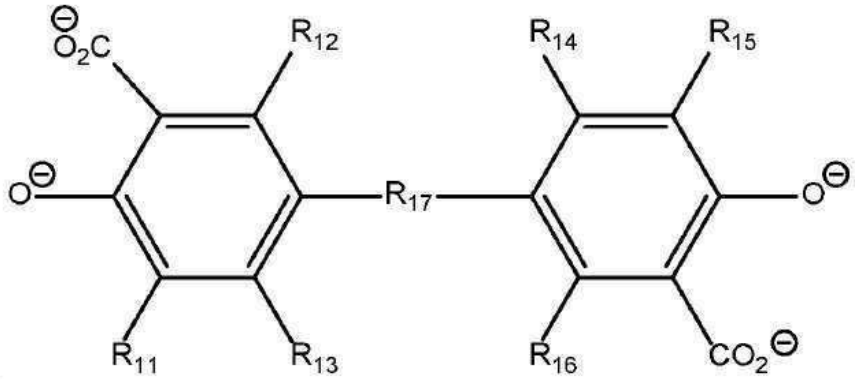
[0053] 상기 식에서, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, 및 R_{20}은 각각 독립적으로, H, 할로겐, 하이드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택된다.

[0054] 일부 실시 양태에서, 폴리토픽 유기 링커는 하기 화학식을 갖는다:

[0055] 

[0056] 상기 식에서, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, 및 R_{16}은 각각 독립적으로 H, 할로겐, 하이드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택된다.

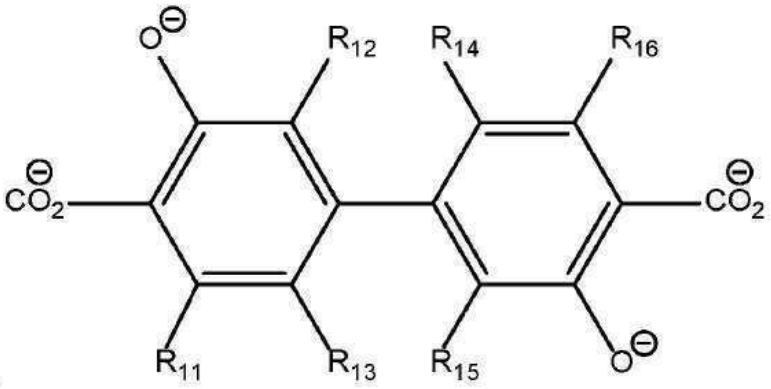
[0057] 일부 실시 양태에서, 폴리토픽 유기 링커는 하기 화학식을 갖는다:



[0058]

[0059] 상기 식에서, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, 및 R_{16}은 각각 독립적으로, H, 할로겐, 하이드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택되고, R_{17}은 치환된 또는 비치환된 아릴, 비닐, 알키닐, 및 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.

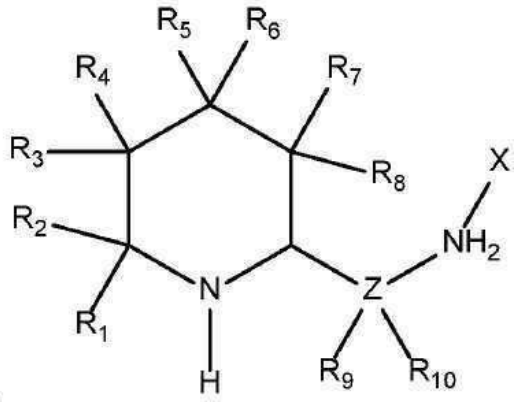
[0060] 일부 실시 양태에서, 폴리토픽 유기 링커는 하기 화학식을 갖는다:



[0061]

[0062] 상기 식에서, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, 및 R_{16}은 각각 독립적으로, H, 할로겐, 하이드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택된다.

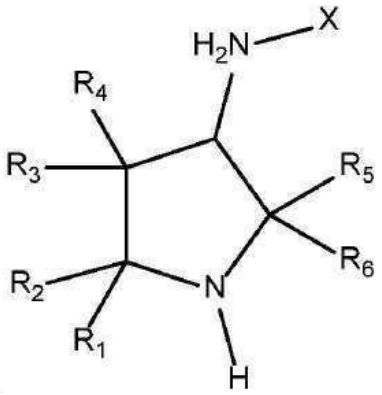
[0063] 일부 실시 양태에서, 복수의 리간드 내의 각각의 리간드가 하기 화학식을 갖는다:



[0064]

[0065] 일부 실시 양태에서, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, 및 R_{10}은 각각 수소이고, Z는 탄소이고, X는 Mg이다. 일부 실시 양태에서, 폴리토픽 유기 링커는 4,4'-디옥시도비페닐-3,3'-디카르복실레이트($dobpdc^{4-}$), 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디카르복실레이트($dotpdc^{4-}$) 또는 디옥시도비페닐-4,4'-디카르복실레이트(파라-카르복실레이트-$dobpdc^{4-}$, 또는 pc-$dobpdc^{4-}$로도 지칭됨)이다.

[0066] 일부 실시 양태에서, 복수의 리간드 내의 각각의 리간드는 하기 화학식을 갖는다.



[0067]

[0068] 일부 실시 양태에서, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, 및 R_6은 각각 수소이고, Z는 탄소이고, X는 Mg이다. 일부 실시 양태에서, 폴리토픽 유기 링커는 4,4'-디옥시도비페닐-3,3'-디카르복실레이트($dobpdc^{4-}$), 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디카르복실레이트($dotpdc^{4-}$) 또는 디옥시도비페닐-4,4'-디카르복실레이트(파라-카르복실레이트-$dobpdc^{4-}$, 또는 pc-$dobpdc^{4-}$로도 지칭됨)이다.

[0069] **IV. 기술적 적용**

[0070] 본 개시내용의 일 양태에서, 개시된 흡착 물질에 대한 많은 기술적 적용이 제공된다.

[0071] 하나의 이러한 적용은 석탄 연도 가스 또는 천연 가스 연도 가스로부터의 탄소 포집이다. 세계 기후 변화에 일조하고 있는 이산화탄소(CO_2)의 증가하는 대기중 수준은 발전소와 같은 지점원으로부터 CO_2 배출을 감소시키는 새로운 전략의 필요성을 시사한다. 특히, 석탄-연료 발전소는 세계 CO_2 배출의 30% 내지 40%에 책임이 있다. 문헌 [Quadrelli *et al.*, 2007, "The energy-climate challenge: Recent trends in CO_2 emissions from fuel combustion," Energy Policy 35, pp. 5938-5952]를 참조하며, 이는 참조에 의해 본 명세서에 포함된다. 따라서, 석탄 연도 가스, 주위 압력 및 40 ℃에서 CO_2(15-16%), O_2(3-4%), H_2O(5-7%), N_2(70-75%), 및 미량의 불순물(예를 들어, SO_2, NO_x)로 이루어진 가스 스트림으로부터 탄소를 포집하기 위한 새로운 흡착제의 개발에 대한 필요성이 계속 남아 있다. 문헌 [Planas *et al.*, 2013, "The Mechanism of Carbon Dioxide Adsorption in an Alkylamine-Functionalized Metal-Organic Framework," J. Am. Chem. Soc. 135, pp. 7402-7405]를 참조하며, 이는 참조에 의해 본 명세서에 포함된다. 유사하게, 연료 공급원으로서 천연 가스의 사용이 증가함에 따라 천연 가스 연료 발전소의 연도 가스로부터 CO_2 포집이 가능한 흡착제가 필요하다. 천연 가스의 연소로부터 생성된 연도 가스는 약 4-10% CO_2의 낮은 CO_2 농도를 함유하고, 스트림의 나머지는 H_2O(포화), O_2(4-12%) 및 N_2(나머지)로 이루어진다. 특히, 온도 스윙 흡착 공정을 위해, 흡착제는 하기 특성을 가져야 한다: (a) 재생 에너지 비용을 최소화하기 위해, 최소의 온도 스윙을 갖는 높은 작업 용량; (b) 석탄 연도 가스의 다른 구성분보다 CO_2에 대한 높은 선택성; (c) 연도 가스 조건 하에 CO_2의 90% 포집; (d) 습한 조건 하에 효과적인 성능; 및 (d) 습한 조건 하에 흡착/탈착 사이클링에 대한 장기 안정성.

[0072] 또 다른 이러한 적용은 조(crude) 바이오 가스로부터의 탄소 포집이다. 유기 물질의 분해로 인해 생성되는 CO_2/CH_4 혼합물인 바이오 가스는 전형적인 화석 연료 공급원을 대체하는 잠재력을 가진 재생 가능 연료 공급원이다. 조 바이오 가스 혼합물로부터의 CO_2 제거는 이러한 유망한 연료 공급원을 파이프라인 품질의 메탄으로 업그레이드하는 가장 도전적인 양태 중 하나이다. 따라서, 높은 작업 용량 및 최소의 재생 에너지로 CO_2/CH_4 혼합물로부터 CO_2를 선택적으로 제거하기 위한 흡착제의 사용은 에너지 부문에 적용하기 위한 천연 가스 대신에 바이오 가스를 사용하는 비용을 크게 감축시키는 잠재력을 가진다.

[0073] 개시된 조성물(흡착 물질)은 CO_2 농화된 가스 스트림으로부터 대부분의 CO_2를 스트리핑하는데 사용될 수 있고, CO_2 농화된 흡착 물질은 온도 스윙 흡착 방법, 압력 스윙 흡착 방법, 진공 스윙 흡착 방법, 농도 스윙 흡착 방

법, 또는 이들의 조합을 사용하여 스트리핑될 수 있다. 온도 스윙 흡착 방법 및 진공 스윙 흡착 방법의 예는 국제 공개 공보 번호 WO2013/059527 A1에 개시되어 있고, 이는 참조로 본 명세서에 포함된다.

[0074] **V. 실시예**

[0075] *천연 가스 연도 가스로부터의 탄소 포집을 위한 개시된 조성물 및 방법의 적용.* 40 ℃, 50 ℃ 및 60 ℃에서 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 등온선은 관련 물질과 유사한 암모늄 카바메이트 쇄의 협력 형성에 기인하는 것 같은, 계단 형태 흡착 거동을 나타냄을 입증한다(도 2). 문헌 [McDonald *et al.*, 2015, Nature 519, p. 303; and Siegelman *et al.*, 2017, J. Am. Chem. Soc., 139, p. 10526]을 참조한다. 벌키한 디아민이 첨가된 Mg_2(dobpdc)의 변이체로 이전에 관찰된 것과 유사하게, 각각의 온도에서 2개의 별개 CO_2 흡착 단계가 관찰되었다. 문헌 [Siegelman *et al.*, 2017, J. Am. Chem. Soc., 139, p. 10526 and Milner *et. al*, 2018, Chem. Sci., 9, p. 160]을 참조한다. 세 가지 온도 모두에서, CO_2 흡착 단계 둘 다가 40 mbar 미만에서 발생하며, 이들이 천연 가스 연도 가스 조건 하에서 작동해야 함을 나타낸다. 이는 40 mbar에서의 높은 CO_2 흡수를 유발한다(40 ℃: 3.47 mmol/g; 50 ℃: 3.44 mmol/g; 60 ℃: 3.22 mmol/g). 또한, 40° C 및 50 ℃에서 저압 단계가 4 mbar 미만에서 발생하며, 이 물질이 상기 온도에서 가스 스트림으로부터 90% 이상의 포집을 달성할 수 있어야 함을 시사한다. 60 ℃에서 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))는 물이 없는 경우에 목표 스트림으로부터 약 87%의 CO_2를 제거할 수 있을 것으로 예상된다. 일관되게, EMM-44의 N_2 등압선에서 0.4% CO_2는 60 ℃ 미만의 온도에서 CO_2 흡수를 나타낸다(도 3). 이 물질의 40 ℃ O_2 및 N_2 등온선은 이러한 가스의 무시할만한 흡수를 보여줌으로써 40 ℃에서 및 목표 공정과 관련있는 압력에서 높은 비 경쟁적 CO_2/N_2(~1300) 및 CO_2/O_2(~700) 선택성을 초래함을 입증한다(도 2). 또한, 순수 CO_2 흡착/탈착 등압선은 EMM-44가 125 ℃에서 순수한 건조 CO_2 하에서 완전히 재생될 수 있음을 나타낸다(도 4).

[0076] 흡착의 시차 엔탈피(Δh_{ads})가 도 2의 등온선의 선형 보간을 통해 CO_2 로딩의 함수로서 결정되었다(도 5a). CO_2 흡착 단계 모두에 대한 흡착의 시차 엔탈피의 크기는 상대적으로 높고(75 ± 5 kJ/mol, 143 ± 9 kJ/kg), 이는 CO_2의 강한 흡착 및 CO_2 흡착 단계 압력의 빠른 동작 둘 모두를 온도의 함수로서 촉진시킨다. 또한, 도 5b를 참조하면 40 ℃ 내지 140 ℃ 범위에 걸친 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 평균 가역 열 용량이 상대적으로 낮다(1.67 J/g · ℃). 따라서 60 ℃에서 140 ℃까지 EMM-44를 가열하는데 약 134 kJ/kg_{MOF}만 소요된다. 이러한 80 ℃ 온도 스윙, 평균 CO_2 흡착 엔탈피, 및 3.2 mmol/g의 예상 CO_2 작업 용량을 사용하여 2.7 MJ/kg CO_2의 예상 재생 에너지를 계산할 수 있다. 흡착 온도를 40 ℃까지 감소시키는 것(ΔT = 100 ℃)은 예상된 CO_2 용량(3.5 mmol/g) 및 재생 에너지(2.8 MJ/kg CO_2)를 약간 증가시킨다. 이 값은 단지 추정치일 뿐이고, 프레임워크가 140 ℃ 1 bar에서 CO_2를 흡착하지 않는다고 가정하기 때문에 다른 공-흡착된 종을 설명하지 않고, 활성화된 프레임워크와 비교하여 CO_2 흡착된 상의 다른 열 용량을 설명하지 않는다. 그럼에도 불구하고, 이러한 값은 CO_2가 저 에너지 페널티 EMM-44로부터 탈착될 수 있음을 시사한다.

[0077] 습윤 조건 하에서 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 성능은 목표 공정에 적용하기 위해 중요하다. 열 중량 분석(TGA)에 의해 수집된 습식 등압선은 건조 CO_2에 비해 습윤 CO_2 하에서 흡착 단계 온도의 증가에 의해 입증되는 바와 같이, EMM-44가 H_2O의 존재 하(스트림의 1.3% 이하)에서 CO_2를 보다 효과적으로 흡착함을 시사한다(도 6에 대한 도 7의 비교). 이것은, H_2O의 존재 하에서 CO_2 결합된 상의 우선적인 안정화 및/또는 H_2O가 CO_2의 협력 화학흡착에 필요한 양성자 이동을 촉진시키는 것 때문일 수 있다. 이 가설에 따라 EMM-44는 물의 존재 하에서 N_2 스트림 중 0.4% CO_2로부터 향상된 흡착을 나타낸다(도 6에 대한 도 7의 비교). 그러나, 건식 및 습식 CO_2 흡착 등압선은 60 ℃에서 거의 완벽하게 겹쳐서, 이 온도에서 기생수 공-흡수가 최소화되어야 함을 시사한다.

[0078] 시뮬레이션된 온도 스윙 흡착(TSA) 공정에서 습식 흡착/탈착 사이클링에 대한 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 안정성을 열 중량 분석(도 8)으로 평가했다. 이 물질은 마지막 100 내지 750회의 흡착/탈착 사이클에서 입증된 바와 같이 우수한 사이클링 안정성을 나타냈다(도 8). 40 ℃에서 흡착시, 흡착 용량이 ~16g/100g이었다(모든 CO_2의 경우에 3.6 mmol/g). 또한, 짧은 흡착(5분) 및 탈착(1분) 간격이 빠른 흡착/탈착 동력학 및 물질 중 빠른 확

산으로 인해 사용될 수 있었다. 후자는 77 K N_2 흡착 등온선에서 결정된 바와 같은, 이러한 물질의 높은 BET 표면적(618 ± 2 m^2/g)에서 기인한다(도 9). 이 사이클링 실험 후 물질의 증해는 디아민 대 Mg^{2+} 부위의 비율이 여전히 높음(93%)을 확인해주었고, 손실 벌크는 결함 부위로부터의 디아민 휘발로 인한 것 같았다. 200회 사이클 후 최소의 디아민 손실로 4% 습윤 스트림으로부터 60 ℃에서 흡착하여 유사한 효과적인 흡착/탈착 사이클링을 달성할 수 있었다(표 1).

[0079] [표 1]

[0080] 습윤 가스 스트림에 노출된 후 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 디아민 로딩

실험	디아민 로딩
습식 흡착/탈착 사이클 200 회, 60 °C 에서 흡착	93%
습식 흡착/탈착 사이클 200 회, 40 °C 에서 흡착	94%
습식 흡착/탈착 사이클 750 회, 40 °C 에서 흡착	94%
140 °C 에서 12 시간 동안 습윤 CO_2 유동	98%
160 °C 에서 12 시간 동안 습윤 CO_2 유동	97%
180 °C 에서 12 시간 동안 습윤 CO_2 유동	92%
200 °C 에서 12 시간 동안 습윤 CO_2 유동	79%

[0081]

[0082] 높은 디아민 로딩(98%)과 급격한 CO_2 흡착 단계(도 10)와 함께, 140 ℃(CO_2 및 H_2O를 완전히 탈착시키는데 필요한 온도)에서 12시간 동안 습윤 CO_2를 유동시키는 것에 의한 물질 생존 처리로, 고온에 노출된 후 디아민 손실에 대한 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 열적 안정성이 또한 우수하다(표 1) . 실제로, EMM-44는 최대 180 ℃의 온도에서 디아민 손실에 안정적이다(표 1). 또한, 100 ℃에서 6시간 동안 건조 공기 유동으로의 처리가 EMM-44의 CO_2 흡착 프로파일에 영향을 미치지 않았기 때문에, EMM-44는 천연 가스 연도 가스의 잠재적으로 반응할 수 있는 또 다른 성분인 O_2에 대한 장기 노출에 안정적이다(도 11). 마지막으로, 건식 및 습식 조건 하에서 4% CO_2 흡착 등압선은, 비록 45 ℃ 이하의 온도에서 물의 공-흡착이 증가함이 관찰되지만, EMM-44가 물의 존재 하에 85 ℃와 같이 높은 온도에서 4% CO_2 유동으로부터 CO_2를 제거할 수 있음을 입증한다(도 12).

[0083] 디아민 2-ampd를 또한 확장된 프레임워크 Mg_2(dotpdc)(dotpdc^{4-} = 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디카르복실레이트)에 첨가하였다. 생성된 흡착제(EMM-45)는 순수한 CO_2 등압선에서 단일 CO_2 흡착/탈착 단계를 나타내었고(도 13), 상기 흡착 단계는 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 고온 흡착 단계(113 ° C)와 비교하여 상승된 온도(121 ℃)에서 발생하고, 모 물질과 비교하여 낮은 분압 스트림에서 향상된 CO_2 포집을 입증할 수 있음을 나타낸다. 확장된 프레임워크 중 2개의 흡착 단계의 부재는 Mg_2(dobpdc)의 벌키한 디아민 첨가된 변이체에서의 2개의 CO_2 흡착/탈착 단계의 기원에 관한 이전 결과와 일치한다. 문헌 [Siegelman *et al.*, 2017, J. Am. Chem. Soc., 139, p. 10526 and Milner *et al.*, 2018, Chem. Sci., 9, p. 160]을 참조한다. 또한, 디아민 2-ampd는 모 프레임워크의 동등 구조 금속 변이체에 첨가될 수 있다. 예를 들어, Mg_2(dobpdc)의 동등 구조 금속 변이체인 Zn_2(dobpdc)에 2-ampd를 추가하면, 흡착제 EMM-44(Zn)(2-ampd-Zn_2(dobpdc))가 생성되고, 이는 또한 CO_2의 계단 형태 흡착을 보여준다(도 14).

[0084] 이 방법의 일반성을 시험하기 위해, 사이클릭 디아민 3-아미노피롤리딘(3-apyrr)을 또한 Mg_2(dobpdc)에 첨가하

였다(도 15). 생성된 흡착제 EMM-44(3-apyrr)(3-apyrr-Mg_2(dobpdc))는, EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 비해 유사한 온도(115 ℃)에서 단일 CO_2 흡착 단계를 나타내었으며, 이는 또한 천연 가스 연도 가스로부터의 CO_2 제거에도 유망함을 나타낸다.

[0085] 2-ampd(EMM-44)로 관능화된 Mg_2(dobpdc)의 CO_2 흡착 특성을, 또한 선형 알킬기를 갖는 상응하는 디아민 *N*-(*n*-부틸)에틸렌디아민(EMM-50(*n*Bu-2))으로 관능화된 Mg_2(dobpdc)의 CO_2 흡착 특성과 비교하였다(도 16). 두 흡착제 모두가 2개의 CO_2 흡착/탈착 단계를 나타내지만, EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 단계가 서로 훨씬 더 가깝다. EMM-44의 2개의 고온 흡착 단계는 천연 가스 연도 가스로부터 이의 흡착 용량을 증가시켜야 한다. 따라서, N_2 스트림 중 4% 습윤 CO_2로부터 대략 90%의 CO_2를 포집하는 EMM-44의 능력은, 높은 열, 산화력, 및 가수 분해 안정성과 함께, 이 물질이 천연 가스 연도 가스로부터 탄소를 포집하는데 매우 유망한 것으로 만든다.

[0086] 30 ℃, 40 ℃, 50 ℃, 및 60 ℃에서의 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))에 대한 H_2O 흡착 등온선은 H_2O가 먼저 디아민 당 1 H_2O 분자와 같은 용량까지 P/P_0 = 0.2만큼 흡착하고, 이어서 더 높은 상대 압력에서 응축함을 보여준다(도 17). 흡착의 시차 엔탈피 $-\Delta h_{ads}$ = 50-65 kJ/mol H_2O는 0.25-1.25 mmol H_2O/g EMM-44로부터 H_2O 로딩에 대해 계산되었다. H_2O가 CO_2의 화학 흡착 메커니즘을 따를 수 없고, 따라서 CO_2에서 개별적인 결합 부위를 가지기 때문에, H_2O의 존재 하에서 CO_2의 협력 흡착이 가능하다.

[0087] 시뮬레이션된 고정 베드(bed) 공정에서 물질의 성능을 특성화하기 위해 건식 및 습식 조건 하에서 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))로 돌파 실험을 수행하였다. 체질된 압축 분말로부터 형성된 25-45 메쉬 펠릿의 EMM-44 0.73g을 함유하는 6" 스테인리스 스틸 베드(0.25" OD, 벽 두께 0.035")를 사용하여 실험을 수행하였다. 물질을 30분 동안 30mL/분의 He 유동 하에 120 ℃에서 초기에 활성화시켰다. 돌파 사이클 사이의 후속하는 재활성화는 30mL/분의 헬륨 또는 아르곤 유동 하에서 100 ℃에서 30-60분 동안 수행되었다. 습식 실험을 위해, 흡착제 베드를 먼저 습식 헬륨 공급원을 사용하여 물로 미리 포화시켰다. N_2 중 CO_2의 미리 혼합된 실린더를 물 버블러를 통해 통과시킴으로써 시뮬레이션된 습한 연도 가스(2-3% H_2O)를 생성했다. 버블러는 습식 돌파 실험 이전에 CO_2로 사전 포화되었다. 모든 실험에서, N_2 돌파 용량은 0의 오차 내에 있었고, 오차는 가스 크로마토그래피의 스캔 속도에 의해 설정된 시간 분해능에 상응하는 통합된(integrated) 돌파 시간으로부터 결정되었다(1 분).

[0088] 도 18은 40 ℃ 및 1 bar에서 N_2 중 30 sccm의 4% 건조 CO_2에 대한 CO_2 돌파 곡선을 보여준다. 완전 돌파 이전에 돌파의 초기 부분은 계단 형태의 흡착 등온선의 직접적인 결과인 CO_2 "슬립"을 나타낸다. 일단 베드 내의 CO_2 분압이 단계 압력 아래로 떨어지면 물질이 CO_2를 포집할 수 없으므로, 슬립 농도는 실험 온도에서 CO_2 흡착 단계 압력과 대략 상관된다. 40 ℃에서의 건식 돌파 실험은 CO_2 흡착 등온선을 기반으로 예상된 것(예상 슬립 0.4 mbar, 예상 포집률 99%)보다 약간 높은 슬립(~5 mbar) 및 이에 상응하여 더 낮은 포집률(~88%)를 나타냈다. 이것은 CO_2 흡착시 베드에서의 열 상승에서 부분적으로 기인하는 것 같다. 이 실험으로부터 배기시 CO_2 용량 2.7 mmol/g을 계산하였다.

[0089] 사전 가습된 흡착제 베드를 갖는 시뮬레이션된 습윤 천연 가스 연도 가스가 존재하는 경우에, CO_2 포집 성능이 크게 증가함이 관찰되었다. 도 19는 도 18에서의 등가 건조 실험 위에 겹쳐진, 40℃(N_2 중 4% CO_2, 30 sccm, 1 bar)에서의 습식 돌파의 3번째 사이클을 보여준다. 습식 실험에서, 사전 돌파 슬립이 제거되어 단일의 급격한 돌파 프로필을 발생시킨다. 습식 실험에서 배기시 CO_2 용량은 건식 실험의 것과 동등한 2.7 mmol/g이었다. 60 ℃(N_2 중 4% CO_2 30 sccm, 1 bar)에서의 CO_2 돌파 프로파일도 또한 습식 조건 하에서 성능이 크게 향상됨을 보여준다(도 20). 습식 실험은 건식 실험(2.4 mmol/g)에 비해 배기시 약간 낮은 CO_2 용량(2.0 mmol/g)을 보여주지만 CO_2 포집률에서 큰 향상을 가능하게 한다(건조 연도 가스로부터의 ~63% 포집에 비해, 습한 연도 가스로부터의 >99% 포집).

[0090] 습식 조건 하에서의 EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 향상된 성능은 물이 CO_2 흡착 프로파일에 미치는 영향으로 인한 열역학적 효과로 설명할 수 있다. 흡착 등압선(도 12)에서 볼 수 있는 바와 같이, 습기를 포함시키면 CO_2

흡착 단계가 등온 실험에서의 더 낮은 압력과 동등하게 더 높은 온도로 이동한다. 계단 형태의 등온선을 갖는 물질의 경우, 컬럼을 통한 CO_2의 "슬립"은 흡착 등온선과, 초기 상태(0 mbar)와 공급 상태(40 mbar) 사이의 코드와의 교차점에서 예측된다. 문헌 [Golden, 1973, "Theory of Fixed-Bed Performance for Ion Exchange Accompanied by Chemical Reaction." Ph.D. Dissertation, University of California, Berkeley, California]를 참조하고, 이는 참조로서 본 명세서에 포함된다. 이 교차점은 일반적으로 단계 압력에서 발생하므로, 단계 압력을 사용하여 돌파 실험에서 CO_2 슬립 농도를 예측할 수 있다. 따라서 습도로 압력을 낮추도록 등온선을 이동시키면 교차점의 압력을 낮춤으로써 CO_2 슬립을 줄일 수 있다. 공급 농도에 대한 코드가 더 이상 등온선과 교차하지 않도록 물이 CO_2 흡착 등온선의 형태를 변경하면 CO_2 슬립을 완전히 제거할 수 있다. 임의의 특정 이론으로 제한하고자 하지 않고, 분자적 관점에서, 물의 존재 하에 CO_2 흡착에 대한 감소된 역치는, 아마도, CO_2와의 반응 시 형성된 카바메이트에의 물의 수소 결합을 통한, 물의 존재 하에서의 CO_2 흡착 상의 우선적 안정화에 의해 설명될 수 있다. 이 결과는 카바메이트기와 흡착된 물의 상호 작용을 보여주는 적외선 스펙트럼 및 핵 자기 공명뿐만 아니라 DFT 계산에 의해서도 지지된다. 또한, 물은 암모늄 카바메이트 쇄의 형성 동안 양성자 이동 속도에 영향을 미침으로써 역학적 역할을 할 수 있다.

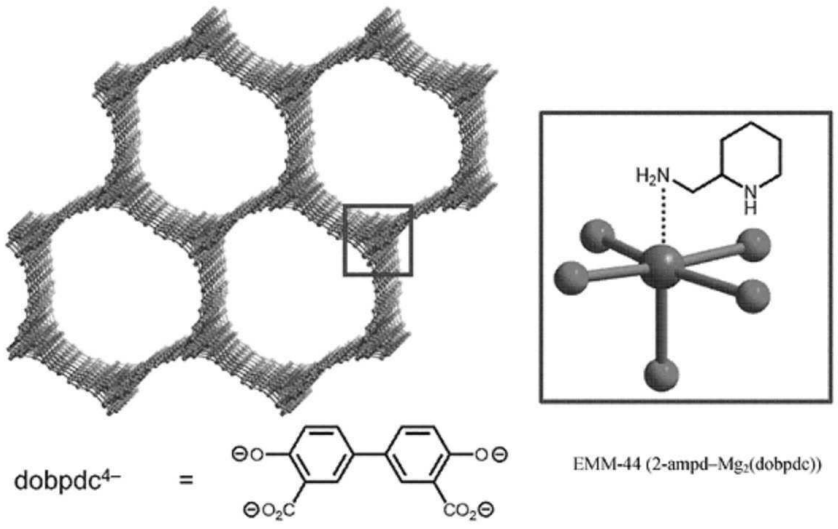
[0091] EMM-44(2-ampd-Mg_2(dobpdc))의 돌파 실험도 또한 40 ℃ 및 1 bar에서 시뮬레이션된 건조 석탄 연도 가스(N_2 중 15% CO_2, 15 sccm) 하에서 시험되었다(도 21). 40 ℃에서 CO_2의 공급 압력이 높고 EMM-44의 단계 압력이 낮기 때문에(둘 모두 4 mbar 미만), CO_2 슬립의 부분이 작고 높은 포집률(>95%)이 쉽게 달성되었다. 이 실험으로부터 배기시 CO_2 용량 3.3 mmol/g이 계산되었다.

[0092] **결론**

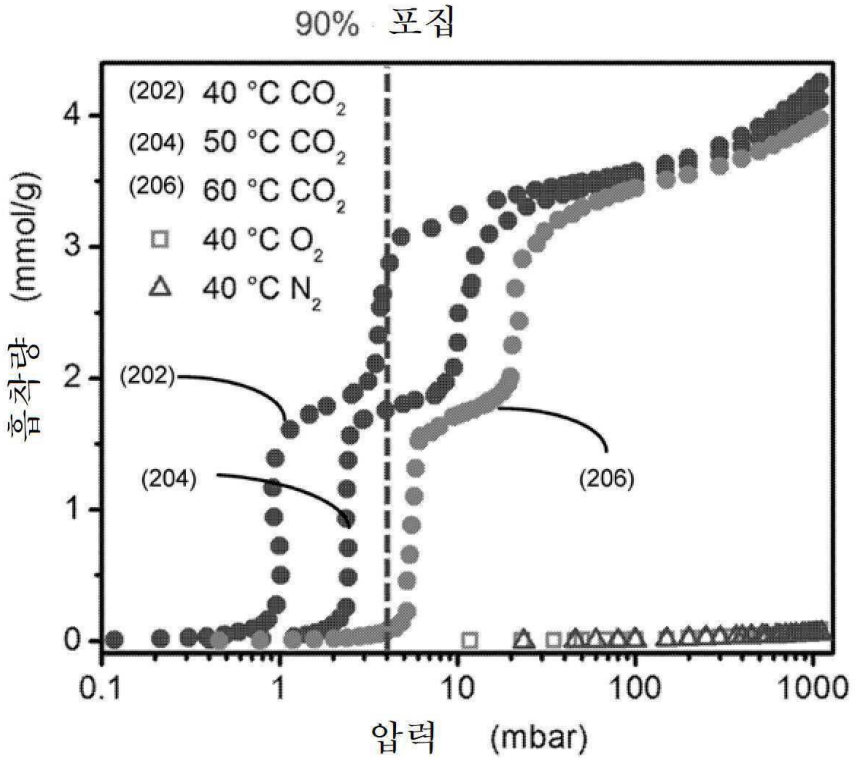
[0093] 본 명세서에 기재된 실시예 및 실시 양태는 단지 예시를 위한 것일 뿐이고, 이에 대한 다양한 변형 또는 변화가 당업자에게 시사될 것이고 본 출원의 사상 및 범위, 및 첨부된 청구범위의 범위 내에 포함되어야 하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에 인용된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 모든 목적을 위해 그 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다.

도면

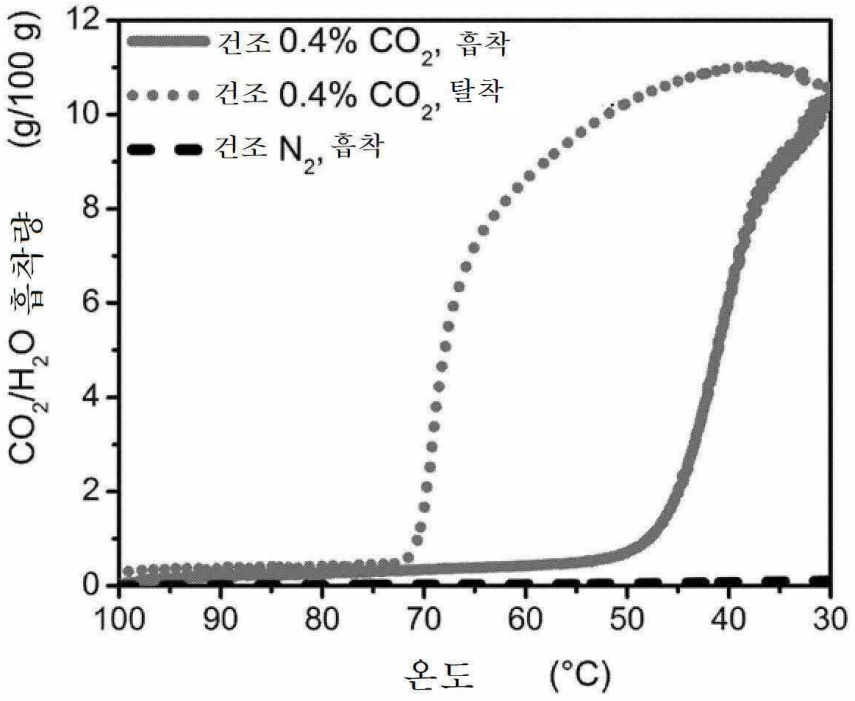
도면1



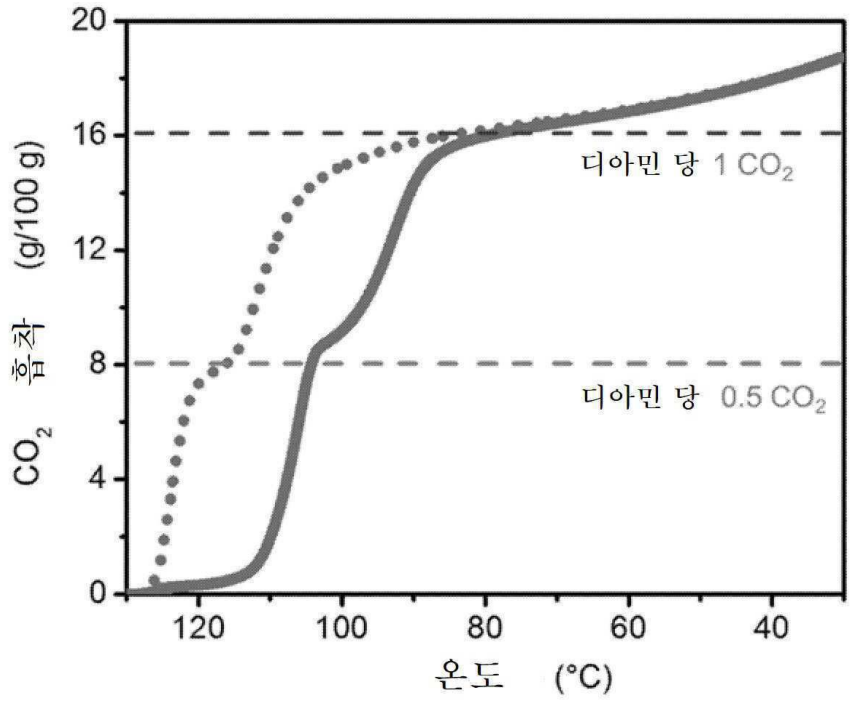
도면2


90% 포집
(202) 40 °C CO2
(204) 50 °C CO2
(206) 60 °C CO2
40 °C O2
40 °C N2
(202)
(204)
(206)
흡착량 (mmol/g)
압력 (mbar)
0
1
2
3
4
0.1
1
10
100
1000

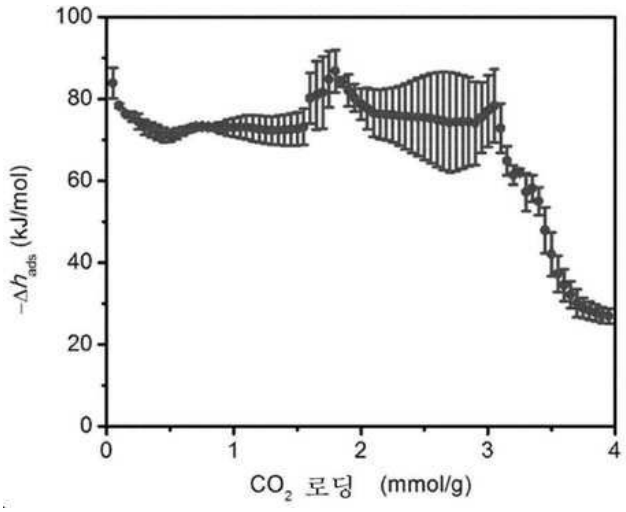
도면3


건조 0.4% CO2, 흡착
건조 0.4% CO2, 탈착
건조 N2, 흡착
CO2/H2O 흡착량 (g/100 g)
온도 (°C)
0
2
4
6
8
10
12
100
90
80
70
60
50
40
30

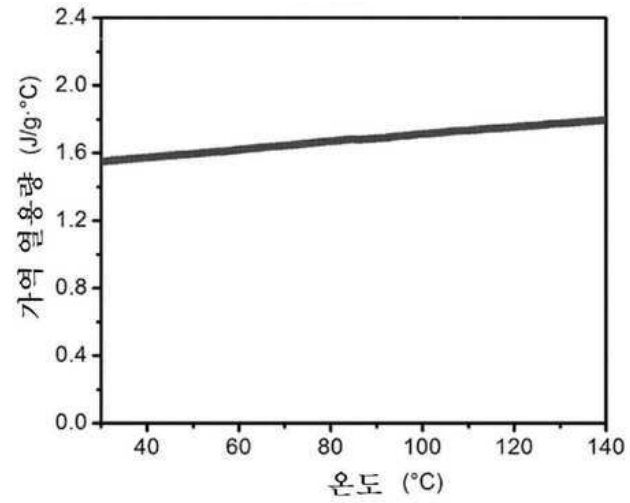
도면4


20
16
12
8
4
0
CO2 흡착 (g/100 g)
디아민 당 1 CO2
디아민 당 0.5 CO2
120
100
80
60
40
온도 (°C)

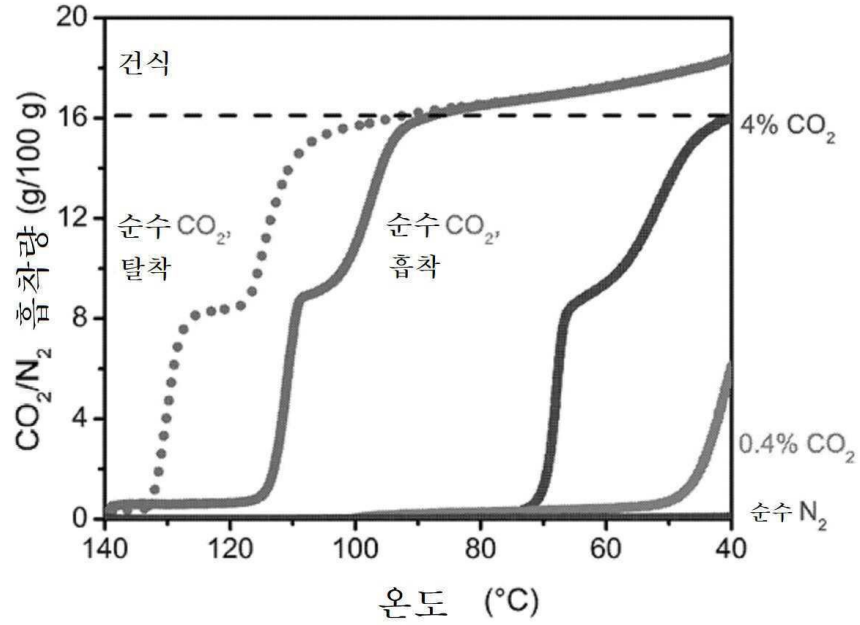
도면5a


100
80
60
40
20
0
-Δhads (kJ/mol)
0
1
2
3
4
CO2 로딩 (mmol/g)

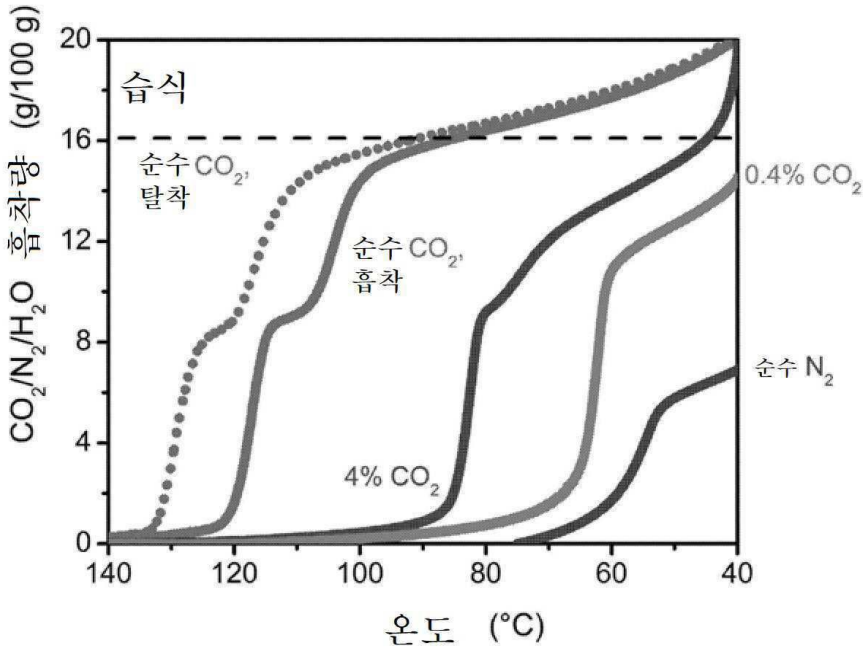
도면5b


2.4
2.0
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
가역 열용량 (J/g·°C)
40
60
80
100
120
140
온도 (°C)

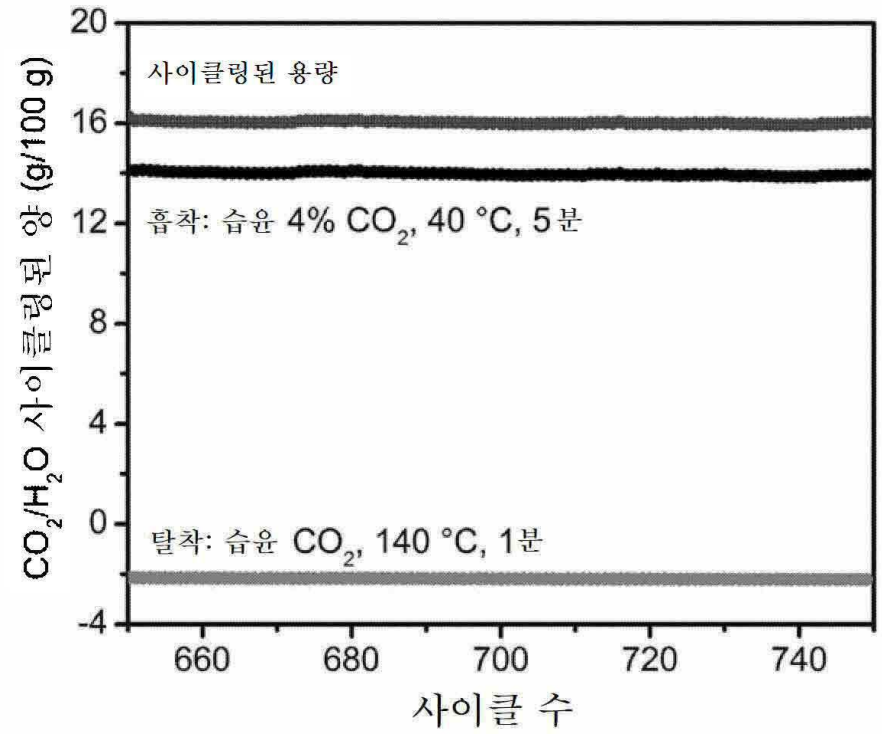
도면6


20
16
12
8
4
0
CO_2/N_2 흡착량 (g/100 g)
건식
4% CO_2
순수 CO_2, 탈착
순수 CO_2, 흡착
0.4% CO_2
순수 N_2
140
120
100
80
60
40
온도 (°C)

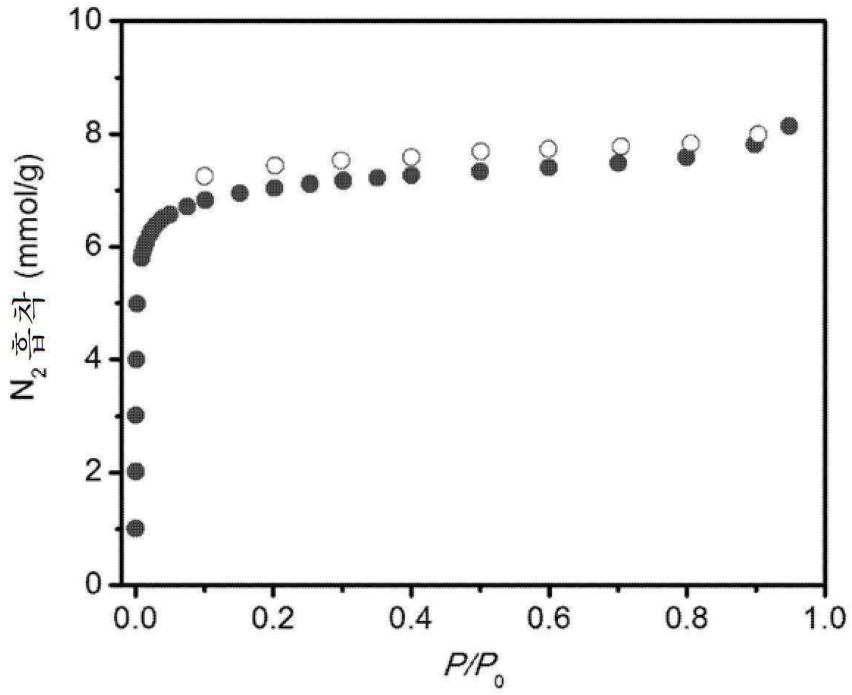
도면7


습식
순수 CO_2, 탈착
순수 CO_2, 흡착
0.4% CO_2
4% CO_2
순수 N_2
$CO_2/N_2/H_2O$ 흡착량 (g/100 g)
온도 (°C)
20
16
12
8
4
0
140
120
100
80
60
40

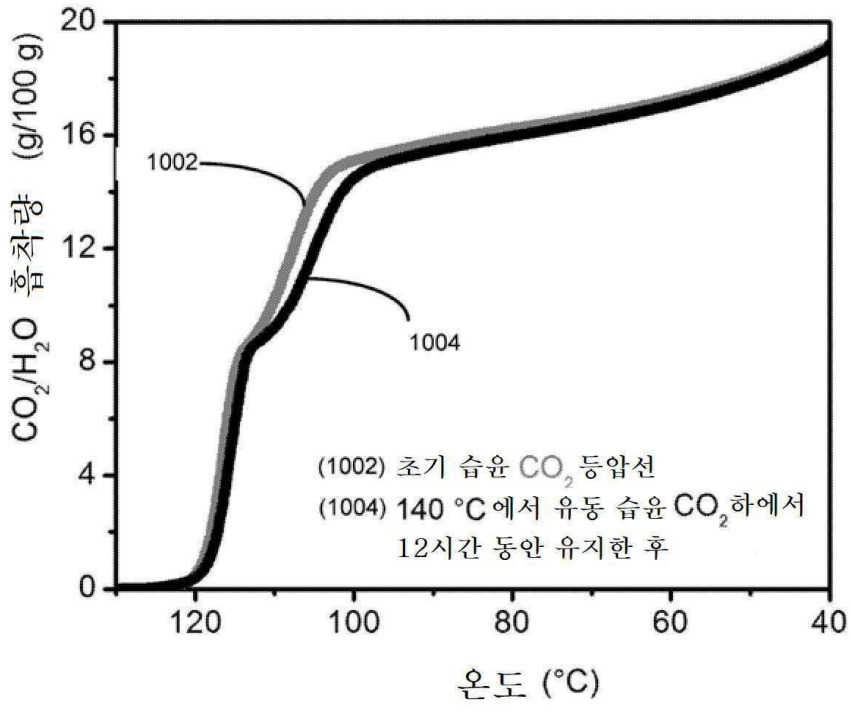
도면8


사이클링된 용량
흡착: 습윤 4% CO_2, 40 °C, 5분
탈착: 습윤 CO_2, 140 °C, 1분
CO_2/H_2O 사이클링된 양 (g/100 g)
사이클 수
20
16
12
8
4
0
-4
660
680
700
720
740

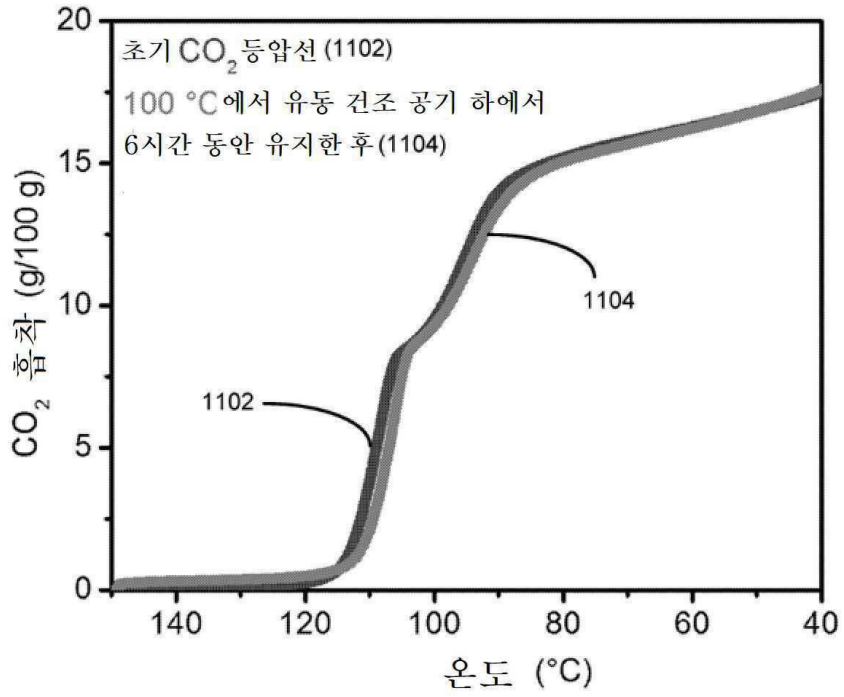
도면9


10
8
6
4
2
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
N2 흡착 (mmol/g)
P/P0

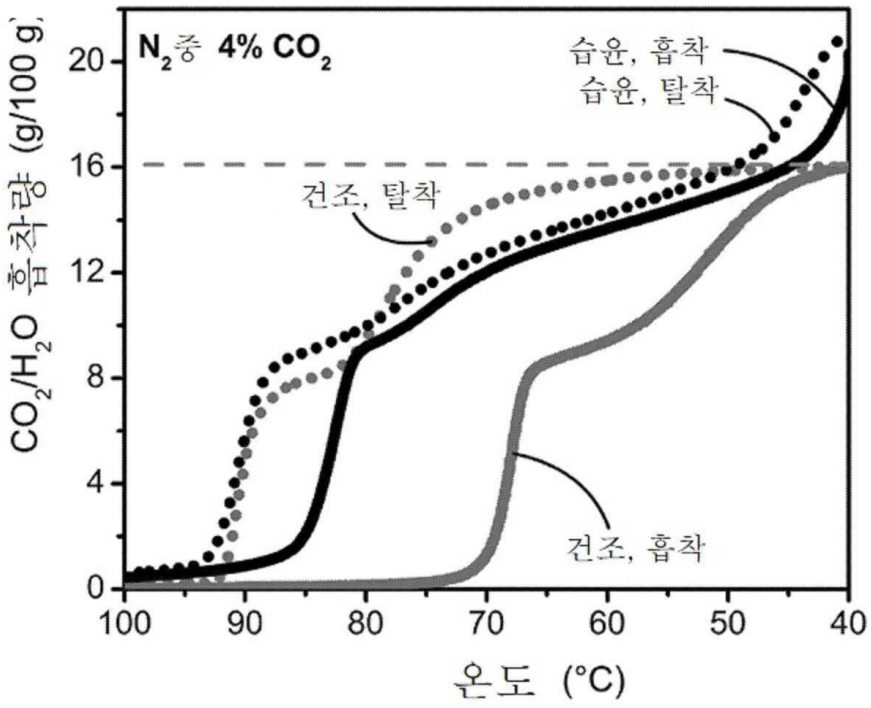
도면10


20
16
12
8
4
0
120
100
80
60
40
CO2/H2O 흡착량 (g/100 g)
온도 (°C)
1002
1004
(1002) 초기 습윤 CO2 등압선
(1004) 140 °C 에서 유동 습윤 CO2 하에서
12시간 동안 유지한 후

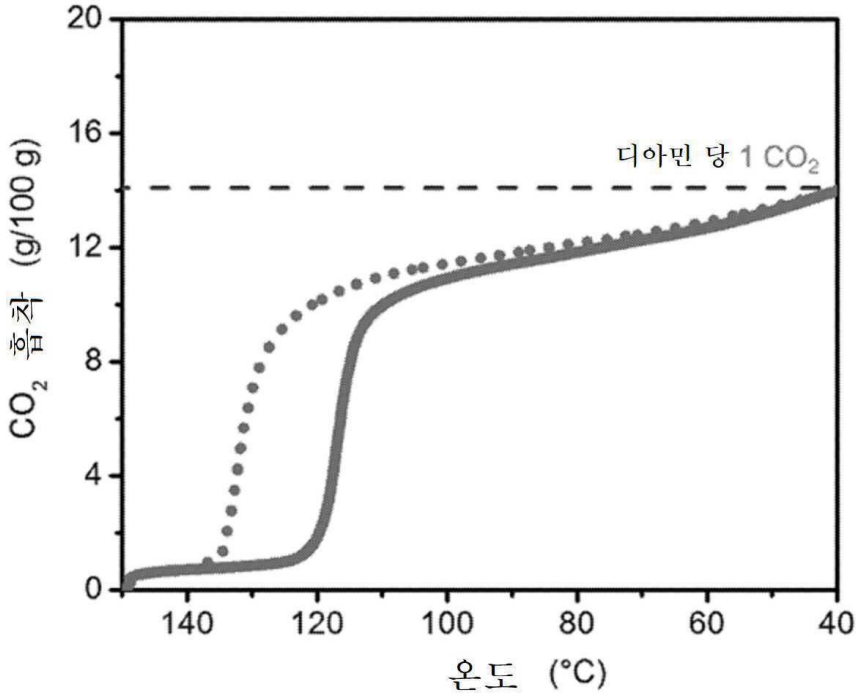
도면11


초기 CO_2 등압선 (1102)
100 °C에서 유동 건조 공기 하에서
6시간 동안 유지한 후 (1104)
1104
1102
CO_2 흡착 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
140
120
100
80
60
40

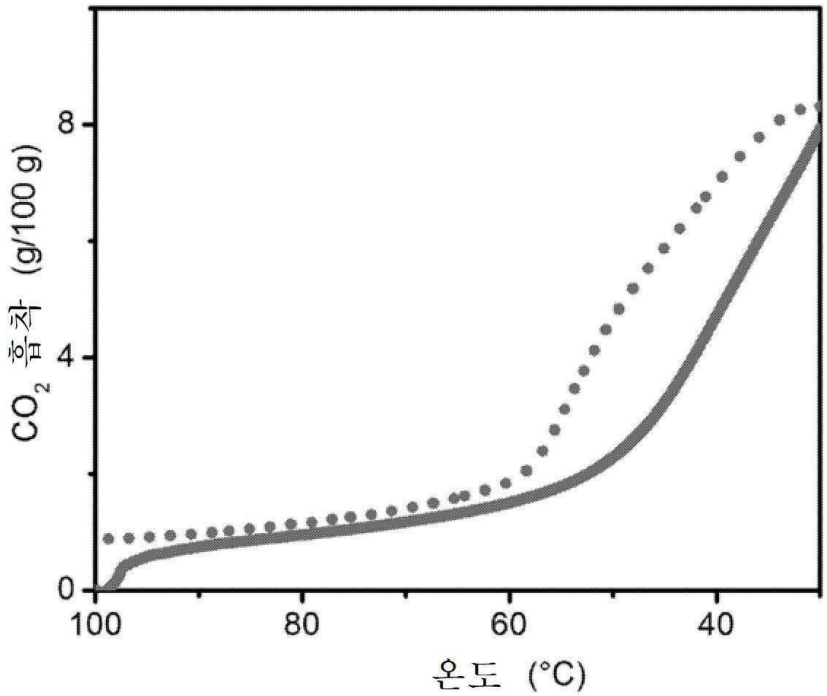
도면12


N_2중 4% CO_2
습윤, 흡착
습윤, 탈착
건조, 탈착
건조, 흡착
CO_2/H_2O 흡착량 (g/100 g)
온도 (°C)
20
16
12
8
4
0
100
90
80
70
60
50
40

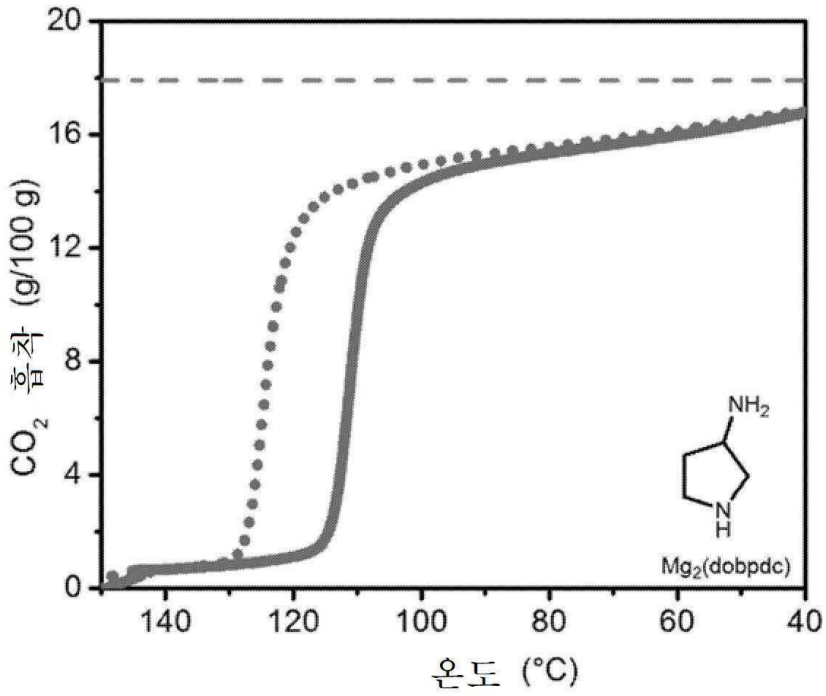
도면13


20
16
12
8
4
0
디아민 당 1 CO2
CO2 흡착 (g/100 g)
140
120
100
80
60
40
온도 (°C)

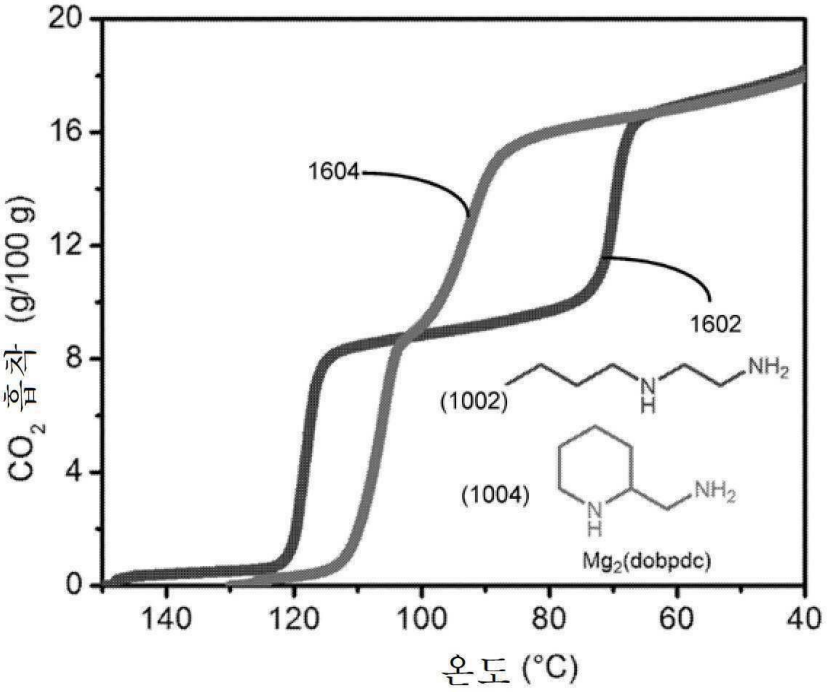
도면14


8
4
0
CO2 흡착 (g/100 g)
100
80
60
40
온도 (°C)

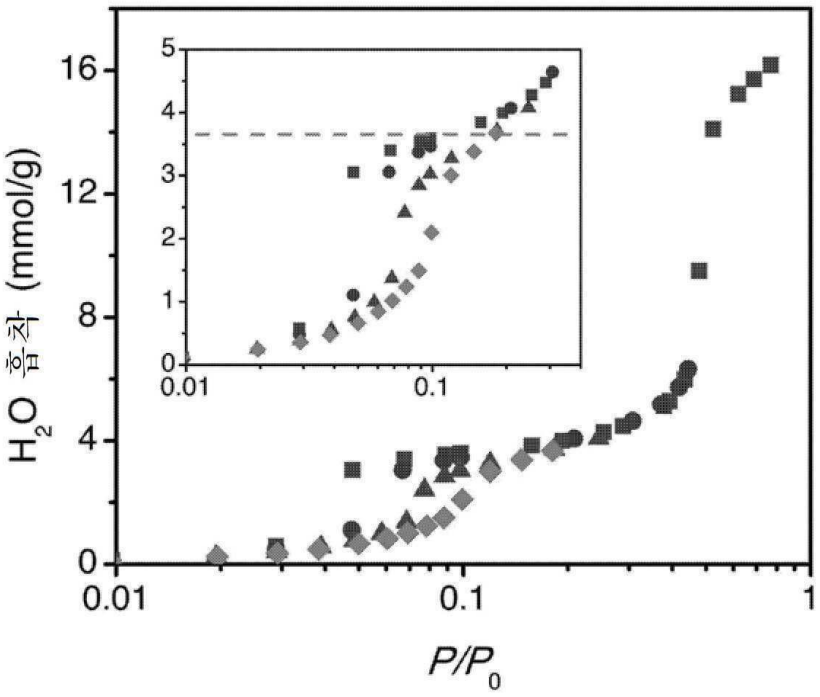
도면15


20
16
12
8
4
0
CO2 흡착 (g/100 g)
140
120
100
80
60
40
온도 (°C)
NH2
N
H
Mg2(dobpdc)

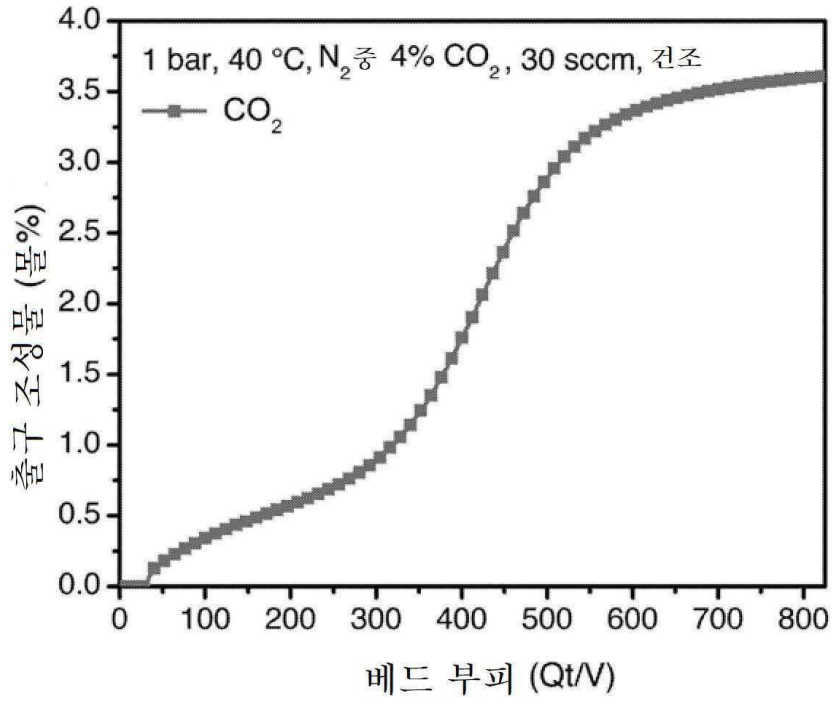
도면16


20
16
12
8
4
0
CO2 흡착 (g/100 g)
1604
1602
(1002)
NH2
N
H
(1004)
NH2
N
H
Mg2(dobpdc)
140
120
100
80
60
40
온도 (°C)

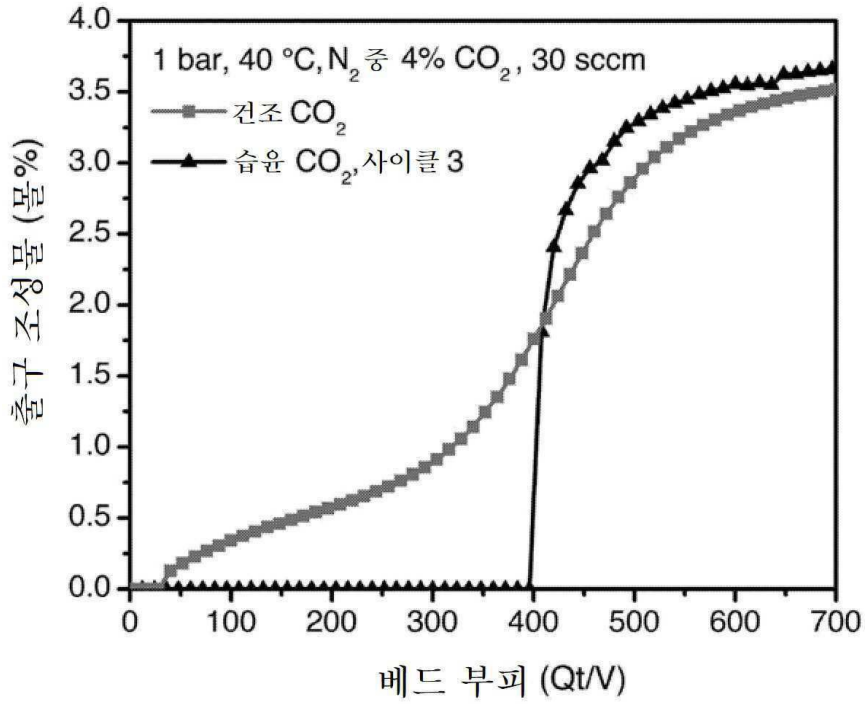
도면17


H2O 흡착 (mmol/g)
P/P0
0
4
8
12
16
0.01
0.1
1
0
1
2
3
4
5
0.01
0.1

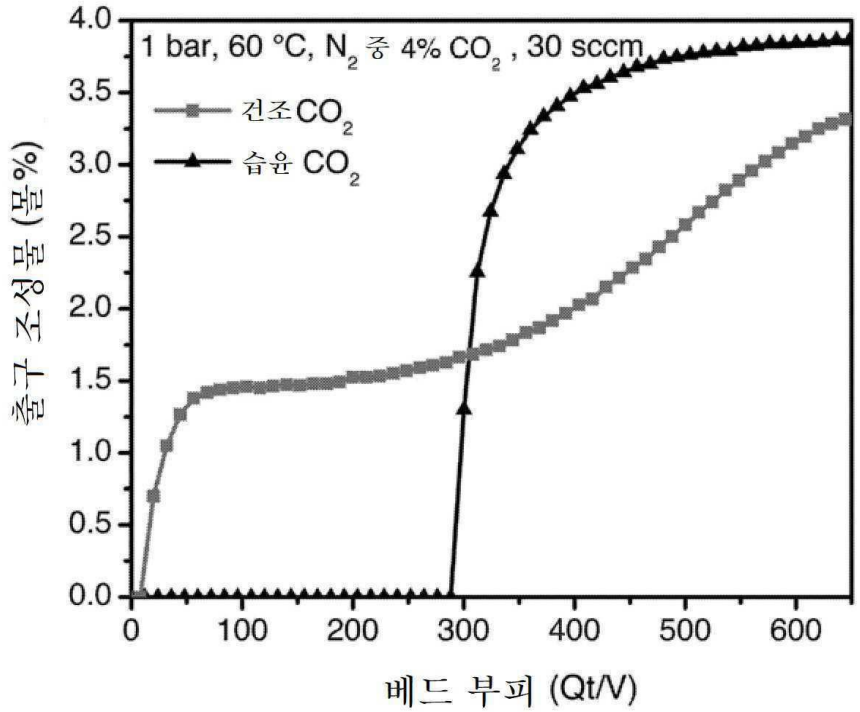
도면18


1 bar, 40 °C, N2중 4% CO2, 30 sccm, 건조
CO2
출구 조성물 (몰%)
베드 부피 (Qt/V)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
0
100
200
300
400
500
600
700
800

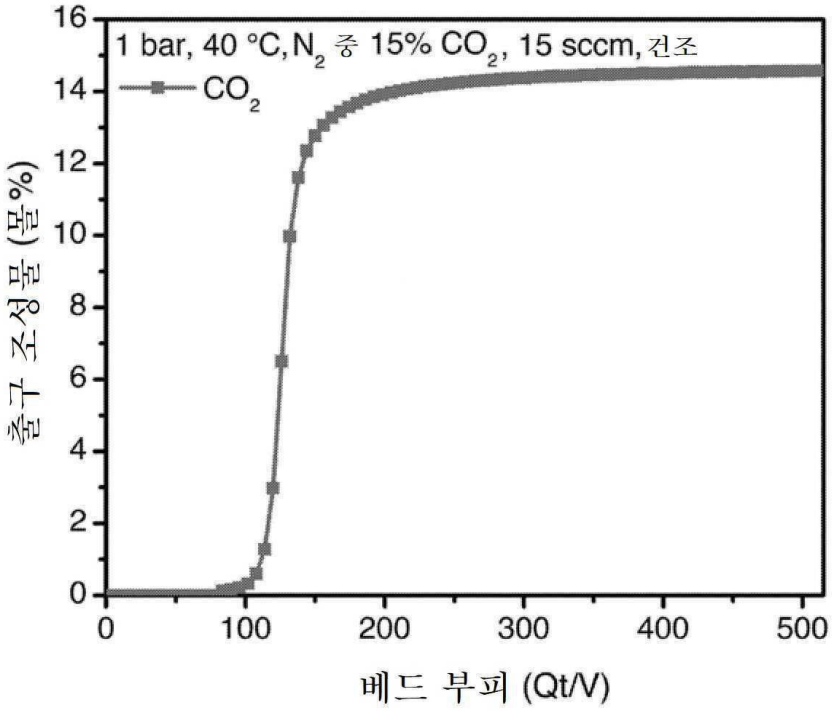
도면19


1 bar, 40 °C, N2 중 4% CO2, 30 sccm
건조 CO2
습윤 CO2, 사이클 3
출구 조성물 (몰%)
베드 부피 (Qt/V)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
0
100
200
300
400
500
600
700

도면20


1 bar, 60 °C, N2 중 4% CO2, 30 sccm
건조 CO2
습윤 CO2
출구 조성물 (몰%)
베드 부피 (Qt/V)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
0
100
200
300
400
500
600

도면21


1 bar, 40 °C, N_2 중 15% CO_2, 15 sccm, 건조
CO_2
출구 조성물 (몰%)
베드 부피 (Qt/V)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
100
200
300
400
500