(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월15일
(11) 등록번호 10-2361888
(24) 등록일자 2022년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01D 53/04 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2020-7013189
(22) 출원일자(국제) 2018년10월30일
심사청구일자 2021년11월01일
(85) 번역문제출일자 2020년05월08일
(65) 공개번호 10-2020-0071091
(43) 공개일자 2020년06월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/058287
(87) 국제공개번호 WO 2019/089649
국제공개일자 2019년05월09일
(30) 우선권주장
62/579,717 2017년10월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
Journal of Environmental Sciences 2013, 25(10) 2081-2087
J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 10526-10538
WO2015164543 A1
WO2017059130 A2

(73) 특허권자
더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아
미국 캘리포니아주 94607-5200 오크랜드 5층 프랭클린 스트리트 1111
엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니
미국 뉴저지 08801-0900 어낸데일 피.오. 박스 900 루트 22 이스트 1545
(72) 발명자
웨스턴 시몬 씨
미국 뉴저지주 08801 어낸데일 스프링 브룩 드라이브 3
팔코스키 조셉 엠
미국 뉴저지주 08827 햄프턴 뉴 스트리트 61
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 62 항 심사관 : 신주철

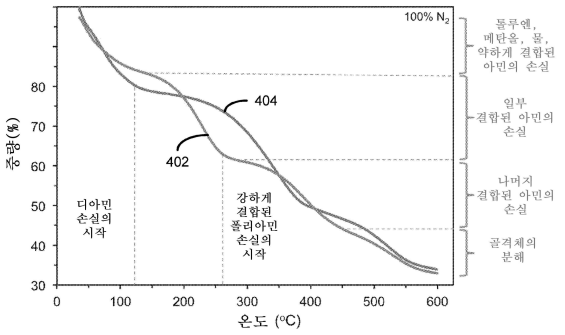
(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 분리를 위한 폴리아민-부가된 금속-유기 골격체**

(57) 요 약

골격체 치수에 맞게 신중하게 조정된 길이를 갖는 폴리아민을, 2개의 금속 자리 당 1개의 폴리아민의 목적하는 로딩으로 $Mg_2(dobpdc)(dobpdc^{4-}$ = 4,4′ -디옥시도바이페닐-3,3′ -디카르복실레이트)와 같은 금속-유기 골격체에 부가한다. 폴리아민-부가된 재료는 협력적 CO_2 흡착/탈착 메커니즘으로 인해 단계형 흡착 및 탈착 프로파일을 나

(뒷면에 계속)

대 표 도



타낸다. 몇몇 개시된 폴리아민-부가된 재료는 다양한 조성물로부터 CO_2를 포집하는 강력한 능력을 나타낸다. 골격체에서 아민의 증가된 안정성은 골격체에서 다수의 금속 자리와 배위하는 고분자량 폴리아민 분자를 사용하여 달성되었다. 이러한 흡착제의 제조 및 특성이 제공된다.

(52) CPC특허분류
B01J 20/3085 (2013.01)
B01J 20/3206 (2013.01)
B01J 20/3248 (2013.01)
B01J 20/3425 (2013.01)
B01J 20/3433 (2013.01)
B01J 20/3466 (2013.01)
B01J 20/3483 (2013.01)
B01J 20/3491 (2013.01)
B01D 2253/202 (2013.01)

(72) 발명자
롱 제프리 알
미국 캘리포니아주 94611 오클랜드 애스코트 드라이브 6586
김 유진 제이
미국 캘리포니아주 94703 버클리 뉴버리 스트리트 2912
마텔 제프리 디
미국 캘리포니아주 94709 버클리 시닉 애비뉴 1687
밀너 필립 제이
미국 캘리포니아주 94706 올바니 케인스 애비뉴 1123
시겔맨 레베카 엘
미국 캘리포니아주 94703 버클리 프린스 스트리트 1603 아파트먼트 3

명 세 서

청구범위

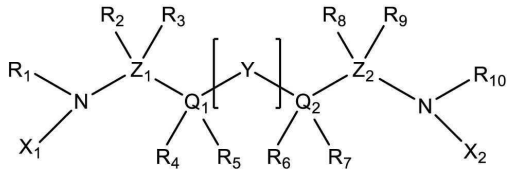
청구항 1

복수의 금속 양이온 및 복수의 폴리토픽(polytopic) 유기 링커를 포함하는 금속-유기 골격체(metal-organic framework); 및

복수의 폴리아민 리간드

를 포함하는 활성화된 흡착 재료(activated adsorption material)로서,

상기 복수의 폴리아민 리간드에서 각각의 폴리아민 리간드는 각각 하기 구조를 포함하고:

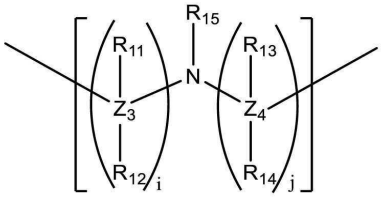


,

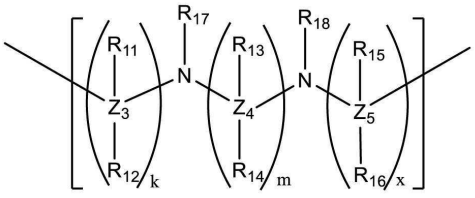
식 중,

X_1 및 X_2는 상기 복수의 금속 양이온에서 각각 제1 및 제2 금속 양이온이고,

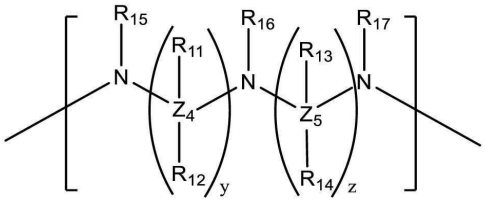
Y는



또는



또는



이고,

Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는, 각각 독립적으로, 탄소, 규소, 게르마늄, 황 또는 셀레늄이고,

i, j, k, x, y 및 z는, 각각 독립적으로, 0, 1 또는 2이고,

m은 2, 3 또는 4이며,

각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은, 각각의 경우 독립적으로, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 헤테로알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬, 치환 또는 미치환된 알콕시, 치환 또는

미치환된 아릴옥시, 또는 치환 또는 미치환된 헤테로아릴옥시이고,

상기 복수의 폴리아민 리간드에서 폴리아민 리간드의 적어도 20%가, 상기 금속-유기 골격체의 (i) 복수의 금속 양이온에서 제1 금속 양이온에 제1 아민이 부가된 아민 및 (ii) 복수의 금속 양이온에서 제2 양이온에 제2 아민이 부가된 아민인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 복수의 폴리아민 리간드에서 폴리아민 리간드의 적어도 80%가, 상기 금속-유기 골격체의 (i) 복수의 금속 양이온에서 제1 금속 양이온에 제1 아민이 부가된 아민 및 (ii) 복수의 금속 양이온에서 제2 금속 양이온에 제2 아민이 부가된 아민인, 활성화된 흡착 재료.

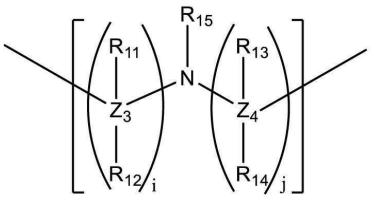
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 복수의 금속 양이온에서 각각의 금속 양이온이 Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

Y가



이고,

식 중,

i 및 j는 각각 0이거나,

i는 1이고 j는 0이거나,

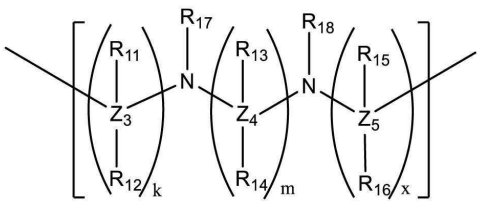
i는 1이고 j는 1이거나, 또는

i는 1이고 j는 2인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

Y가



이고,

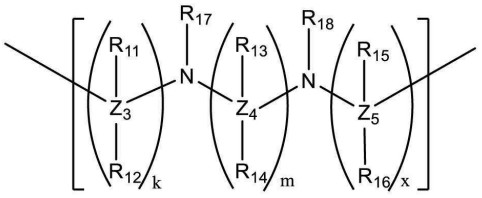
식 중 k 및 x는 0이고,

m은 2인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

Y가



이고,

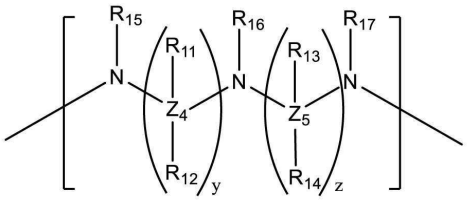
식 중 k 및 x는 각각 1이고,

m은 3 또는 4인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

Y가



이고,

식 중 y 및 z는 각각 2인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 8

제1항에 있어서, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2가, 각각 독립적으로, 탄소인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 9

제1항에 있어서, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14} 및 R_{15}가, 각각의 경우 독립적으로, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 n-알킬, 또는 치환 또는 미치환된 분지쇄 알킬인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 10

제9항에 있어서, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14} 및 R_{15}가, 각각의 경우, H인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 복수의 금속 이온에서 각각의 금속 이온 (X)가 Mg인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가

4,4′-디옥시도바이페닐-3,3′-디카르복실레이트($dobpdc^{4-}$),

4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-테르페닐]-3,3''-디카르복실레이트($dotpdc^{4-}$),

2,5-디옥시도벤젠-1,4-디카르복실레이트($dobdc^{4-}$), 또는

3,3′-디옥시드-바이페닐-4,4′-디카르복실레이트(파라-카르복실레이트-$dobpdc^{4-}$)인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 복수의 폴리아민 리간드에서 각각의 폴리아민 리간드가

디에틸렌트리아민,

N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민,

비스(3-아미노프로필)아민,

N-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄,

트리에틸렌테트라민,

N,N'-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민,

1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄,

N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민,

N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄, 또는

테트라에틸렌펜타민인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 금속-유기 골격체에의 상기 복수의 폴리아민 리간드의 로딩(loading)이 80% 내지 120%인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 15

제1항에 있어서, 단계형 CO_2 흡착 프로파일 또는 탈착 프로파일을 나타내는 활성화된 흡착 재료.

청구항 16

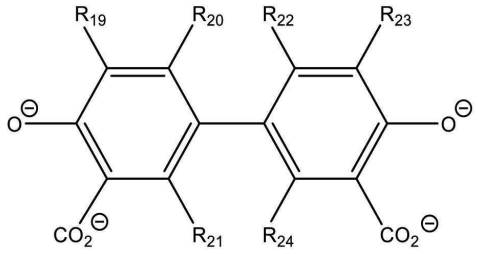
제1항에 있어서, 단일- 또는 다단계형 CO_2 흡착 또는 탈착 프로파일을 나타내는 활성화된 흡착 재료.

청구항 17

제1항에 있어서, 140℃ 초과의 CO_2 흡착 단계를 포함하는 CO_2 흡착 프로파일을 나타내는 활성화된 흡착 재료.

청구항 18

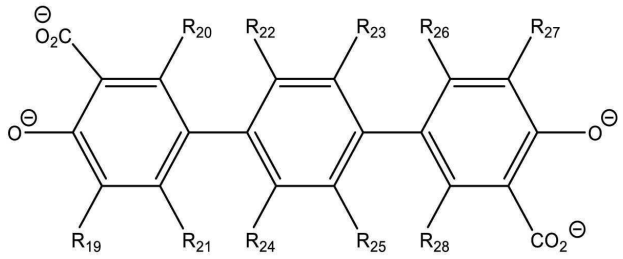
제1항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료:



[식 중, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23} 및 R_{24}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택됨].

청구항 19

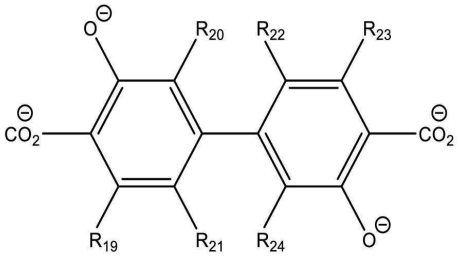
제1항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료:



[식 중, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27} 및 R_{28}은, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택됨].

청구항 20

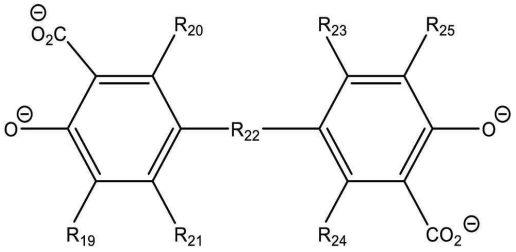
제1항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료:



[식 중, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23} 및 R_{24}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택됨].

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료:



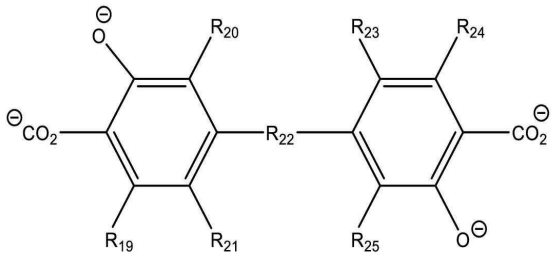
[식 중,

R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{23}, R_{24} 및 R_{25}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택되고,

R_{22}는 치환 또는 미치환된 아릴, 및 치환 또는 미치환된 헤테로아릴로부터 선택됨].

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료:



[식 중,

R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{23}, R_{24} 및 R_{25}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택되고,

R_{22}는 치환 또는 미치환된 아릴, 및 치환 또는 미치환된 헤테로아릴로부터 선택됨].

청구항 23

제1항에 있어서, 상기 폴리아민 리간드:금속-유기 골격체 금속 양이온의 로딩 비가 0.9 이하 대 1.5인, 활성화된 흡착 재료.

청구항 24

제1항에 있어서, 40℃에서, 100 mbar 초과의 CO_2 압력에서 3 mmol/g 초과의 CO_2 및 100 mbar 내지 1000 mbar의 N_2 압력에서 0.25 mmol/g 미만의 N_2를 흡착하는, 활성화된 흡착 재료.

청구항 25

제1항에 있어서, 40℃에서, 100 mbar 초과의 CO_2 압력에서 3 mmol/g 초과의 CO_2 및 100 mbar 내지 1000 mbar의 O_2 압력에서 0.25 mmol/g 미만의 O_2를 흡착하는, 활성화된 흡착 재료.

청구항 26

제1항에 있어서, 40℃에서, 100 mbar 초과의 CO_2 압력에서 3 mmol/g 초과의 CO_2 및 100 mbar 내지 1000 mbar의 CH_4 압력에서 0.25 mmol/g 미만의 CH_4를 흡착하는, 활성화된 흡착 재료.

청구항 27

(a) 연도 가스(flue gas)를 제1항의 활성화된 흡착 재료와 접촉시켜 상기 연도 가스로부터 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써, CO_2가 풍부한 흡착 재료를 생성하는 단계; 및

(b) 재생 공정을 사용하여 상기 CO_2가 풍부한 흡착 재료로부터 CO_2의 대부분을 스트리핑하는 단계

를 포함하는, 연도 가스로부터 CO_2를 감소시키는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 재생 공정이 온도 변동 흡착법(temperature swing adsorption method), 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 포함하는, 연도 가스로부터 CO_2를 감소시키는 방법.

청구항 29

제27항에 있어서, 상기 재생 공정이 상기 CO_2가 풍부한 흡착 재료에 스팀을 적용하여 상기 흡착 재료의 재사용을 위해 결합된 CO_2를 탈착시키는 단계를 포함하는, 연도 가스로부터 CO_2를 감소시키는 방법.

청구항 30

바이오가스, 천연가스 또는 매립가스를 제1항의 활성화된 흡착 재료와 접촉시켜 상기 바이오가스로부터 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써, CO_2가 풍부한 흡착 재료와 98% 초과의 순도를 갖는 메탄인 잔류 가스를 생성하는 단계를 포함하는, 바이오가스, 천연가스 또는 매립가스로부터 CO_2를 제거하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 재생 공정을 사용하여 상기 CO_2가 풍부한 흡착 재료로부터 CO_2의 대부분을 스트리핑하는 단계를 추가로 포함하는, 바이오가스, 천연가스 또는 매립가스로부터 CO_2를 제거하는 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 재생 공정이 상기 CO_2가 풍부한 활성화된 흡착 재료에 스팀을 적용하여 상기 흡착 재료의 재사용을 위해 결합된 CO_2를 탈착시키는 단계를 포함하는, 바이오가스, 천연가스 또는 매립가스로부터 CO_2를 제거하는 방법.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 재생 공정이 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 포함하는, 바이오가스, 천연가스 또는 매립가스로부터 CO_2를 제거하는 방법.

청구항 34

공급원에 의해 생성된 가스 내 이산화탄소를 제1항의 활성화된 흡착 재료에 노출시켜, 상기 이산화탄소를 상기 흡착 재료 내로 가역적으로 분리시키는 단계를 포함하는, 공급원에 의해 생성된 가스로부터 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 활성화된 흡착 재료에 스팀을 적용하여 상기 흡착 재료의 재사용을 위해 결합된 CO_2를 탈착시키는 단계를 포함하는 재생 공정에 의해, 상기 이산화탄소가 상기 활성화된 흡착 재료로부터 가역적으로 분리되는, 공급원에 의해 생성된 가스로부터 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 36

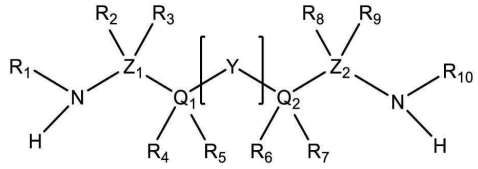
제34항에 있어서, 상기 이산화탄소가 재생 공정에 의해 상기 활성화된 흡착 재료로부터 가역적으로 분리되는, 공급원에 의해 생성된 가스로부터 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 37

제34항에 있어서, 상기 재생 공정이 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 포함하는, 공급원에 의해 생성된 가스로부터 이산화탄소를 분리하는 방법.

청구항 38

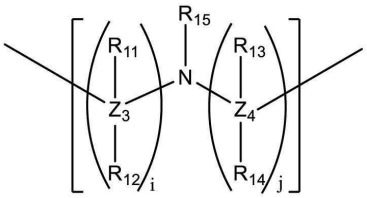
(A) 금속-유기 골격체 상에 복수의 폴리아민 리간드를 그래프팅하는 단계로서, 상기 금속-유기 골격체는 복수의 금속 양이온 및 복수의 폴리토픽 유기 링커를 포함하고, 상기 그래프팅은 일정량의 상기 금속-유기 골격체를 용매로 희석된 상기 폴리아민 리간드를 포함하는 용액에 노출시켜 비(非)활성화된 흡착 재료를 형성하는 것을 포함하며, 각각의 폴리아민 리간드는



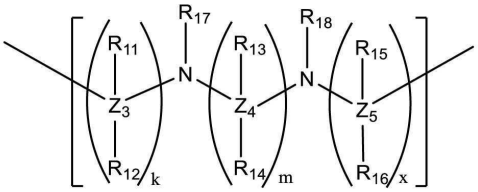
이고,

식 중,

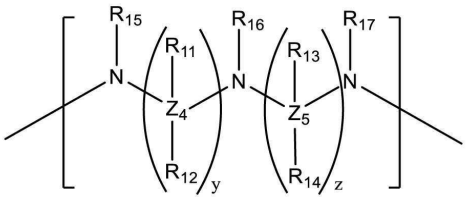
Y는



또는



또는



이고,

Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는, 각각 독립적으로, 탄소, 규소, 게르마늄, 황 또는 셀레늄이고,

i, j, k, x, y 및 z는, 각각 독립적으로, 0, 1 또는 2이고,

m은 2, 3 또는 4이고,

각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은, 각각의 경우 독립적으로, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 헤테로알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬, 치환 또는 미치환된 알콕시, 치환 또는 미치환된 아릴옥시, 또는 치환 또는 미치환된 헤테로아릴옥시인, 단계; 및

(B) 상기 비활성화된 흡착 재료를 적어도 165℃의 온도에서 4시간 이상 동안 불활성 환경에 적용하여 흡착 재료를 활성화시키는 단계로서, 이때 활성화된 흡착 재료 내의 복수의 폴리아민 리간드에서의 폴리아민 리간드의 적어도 20%가, 상기 금속-유기 골격체의 (i) 복수의 금속 양이온에서 제1 금속 양이온에 제1 아민이 부가된 아민 및 (ii) 복수의 금속 양이온에서 제2 양이온에 제2 아민이 부가된 아민인, 단계

를 포함하는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 용매가 톨루엔, 물, 메탄올, 디클로로메탄, 테트라히드로푸란, 시클로헥산, 펜탄, 2-부타논, 트리클로로에틸렌, 메틸-*t*-부틸 에테르, 헵탄, 디에틸 에테르 또는 이들의 혼합물인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 40

제38항에 있어서, 상기 불활성 환경이 상기 비활성화된 흡착 재료 상에 취입된(blown), 아르곤 가스, N_2 가스

또는 이들의 조합의 스트림인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 41

제38항에 있어서, 상기 활성화된 흡착 재료가 110% 이하의 폴리아민 리간드 로딩을 갖는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 42

제38항에 있어서, 상기 온도가 적어도 190℃인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

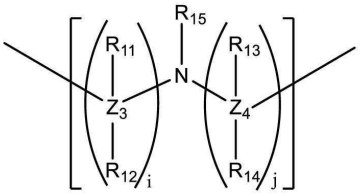
청구항 43

제38항에 있어서, 상기 복수의 금속 양이온에서 각각의 금속 양이온이 독립적으로 Mg, Ca, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 44

제38항에 있어서,

Y가



이고,

식 중,

i 및 j는 각각 0이거나,

i는 1이고 j는 0이거나,

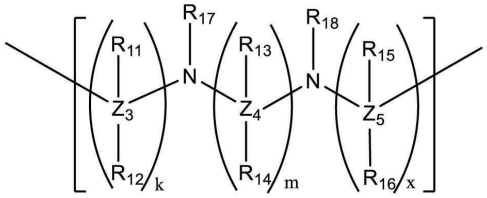
i는 1이고 j는 1이거나, 또는

i는 1이고 j는 2인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 45

제38항에 있어서,

Y가



이고,

식 중,

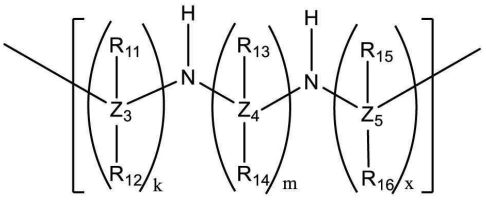
k 및 x는 0이고,

m은 2 또는 3인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 46

제38항에 있어서,

Y가



이고,

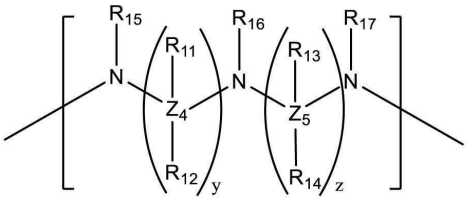
식 중 k 및 x는 각각 1이고,

m은 2, 3 또는 4인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 47

제38항에 있어서,

Y가



이고,

식 중 y 및 z는 각각 2인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 48

제38항에 있어서, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2가, 각각 독립적으로, 탄소인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 49

제38항에 있어서, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}이, 각각의 경우 독립적으로, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 n-알킬, 또는 치환 또는 미치환된 분지쇄 알킬인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}이, 각각의 경우, H인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 51

제38항에 있어서, 상기 복수의 금속 이온에서 각각의 금속 이온 (X)가 Mg인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 52

제38항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가

4,4′-디옥시도바이페닐-3,3′-디카르복실레이트($dobpdc^{4-}$),

4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-테르페닐]-3,3''-디카르복실레이트($dotpdc^{4-}$),

2,5-디옥시도벤젠-1,4-디카르복실레이트($dobdc^{4-}$), 또는

3,3′-디옥시드-바이페닐-4,4′-디카르복실레이트(파라-카르복실레이트-$dobpdc^{4-}$)인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 53

제38항에 있어서, 상기 복수의 폴리아민 리간드에서 각각의 폴리아민 리간드가

디에틸렌트리아민,

N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민,

비스(3-아미노프로필)아민,

N-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄,

트리에틸렌테트라민,

N,N'-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민,

1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄,

N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민,

N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄, 또는

테트라에틸렌펜타민인, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 54

제38항에 있어서, 상기 활성화된 흡착 재료가 단계형 CO_2 흡착 프로파일 또는 탈착 프로파일을 나타내는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 55

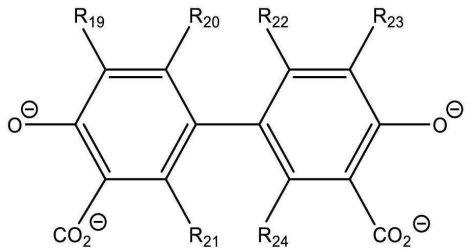
제38항에 있어서, 상기 활성화된 흡착 재료가 단일- 또는 다단계형 CO_2 흡착 프로파일 또는 탈착 프로파일을 나타내는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 56

제38항에 있어서, 상기 활성화된 흡착 재료가 140℃ 초과의 CO_2 흡착 단계를 포함하는 CO_2 흡착 프로파일을 나타내는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법.

청구항 57

제38항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법:

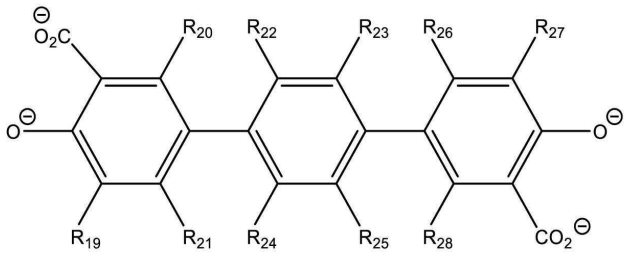


[식 중,

R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23} 및 R_{24}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택됨].

청구항 58

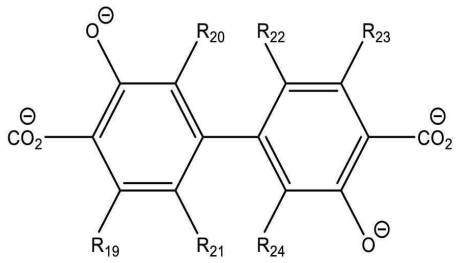
제38항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법:



[식 중, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27} 및 R_{28}은, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택됨].

청구항 59

제38항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법:

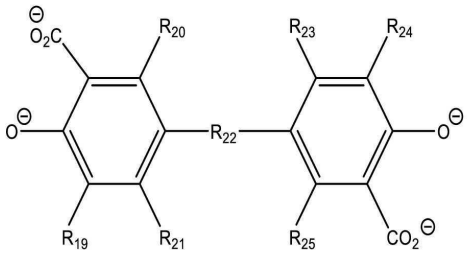


[식 중,

R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23} 및 R_{24}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택됨].

청구항 60

제38항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법:



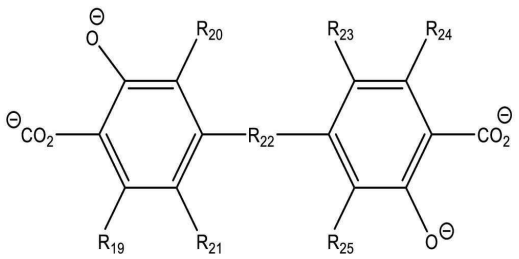
[식 중,

R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{23}, R_{24} 및 R_{25}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택되고,

R_{22}는 치환 또는 미치환된 아릴, 및 치환 또는 미치환된 헤테로아릴로부터 선택됨].

청구항 61

제38항에 있어서, 상기 폴리토픽 유기 링커가 하기 화학식을 갖는, 활성화된 흡착 재료를 합성하는 방법:



[식 중,

R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{23}, R_{24} 및 R_{25}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택되고,

R_{22}는 치환 또는 미치환된 아릴, 및 치환 또는 미치환된 헤테로아릴로부터 선택됨].

청구항 62

CO_2와 N_2, CH_4, H_2O 및 O_2 중 적어도 하나를 포함하는 다성분 가스 혼합물을 제1항의 활성화된 흡착 재료와 접촉시켜 상기 다성분 가스 혼합물로부터 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써, CO_2가 풍부한 흡착 재료와 CO_2가 고갈된 잔류 가스를 생성하는 단계를 포함하는, CO_2와 N_2, CH_4, H_2O 및 O_2 중 적어도 하나를 포함하는 다성분 가스 혼합물로부터 CO_2를 제거하는 방법.

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본 출원은 2017년 10월 31일자 출원된 "Polyamine-Appended Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Separations"라는 발명의 명칭의 미국 가출원 제62/579,717호를 우선권 주장하며, 상기 출원은 본원에 참조로서 인용된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 출원은 CO_2 포집에 적용하기 위한 금속-유기 골격체(metal-organic framework) 상에 그래프팅된 폴리아민 리간드를 포함하는 흡착제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 화력 발전소에서 화석 연료를 연소시켜 생성된 이산화탄소(CO_2)는 지구 기후 변화의 주요 원인일 수 있다. 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. 따라서, CO_2가 대기로 방출되기 전에 연도 가스(flue gas)의 다른 구성요소(주로 N_2, O_2 및 H_2O)로부터 분리되는 화석 연료-화력 발전소의 연도 가스 스트림으로부터 CO_2의 점원(point-source) 연소 후 포집, 및 저장(CCS)은, 전세계 CO_2 배출을 최소화하기 위한 핵심 전략으로서 제안되었다. 문헌[Pachauri and Meyer, *Ibid.*, Chu, 2009, Science 325, p. 1599], 및 [Haszeldine, 2009, Science 325. p. 1647]을 참조한다. 나아가, 이 분야의 연구자들은 자동차 및 비행기 배출과 같은 이동원으로부터의 CO_2 원인제공을 해결하기 위해, 대기 중 과량의 CO_2를 감소시키는 공기 포집 기술로 점원 CCS를 보충할 필요가 있을 수 있다고 예측하였다. 문헌[Lackner *et al.*, 2012, PNAS 109(33), p. 13156]을 참조한다.

[0006] 이와 같이, CO_2에 특이적인 흡착제가 필요하다. 이러한 필요성으로 인해 흡착 분야에서 상당한 연구가 이루어졌다. 전 세계의 많은 연구자들이 고도로 특이적인 고성능 흡착제를 개발하기 위한 연구에 참여하고 있다. 대규모로 장기간에 걸쳐 사용하기 위해서는, 최소 재생 에너지로 고성능 흡착제를 개발하는 것이 중요하다. 다수의 재생 방법이 현재 연구되고 있다. 이러한 방법에는, 열 재생, 스팀 재생, 압력 변동 재생(pressure swing regeneration), 진공 재생, 마이크로파 재생, 초음파 재생, 화학적 재생, 산화적 재생 및 바이오 재생(bio-regeneration)이 포함된다. 이러한 재생 방법 이외에, 열화학적 재생, 전기화학적 재생 등과 같은 이러한 방법들의 조합 효과가 또한 연구되었다. 문헌[Cabal *et al.*, 2009, J Hazard Matter 166, p. 1289]를 참조한다. 본원에 사용된 바, 용어 "재생"은, 탈착을 지칭하기 위해 사용된다.

[0007] 재생 공정에서, 하기의 요소가 설비 성능의 효과에 영향을 미친다: 정제 정도, 혼합물의 구성요소로의 분리, 흡착제 안정성, 흡착된 성분의 회수 정도 및 에너지 소비. 이와 같이, 적합한 재생 방법에서 고려되는 것은, (i) 흡착된 화합물(들)의 높은 탈착 정도, (ii) 사용된 흡착제의 가능한 최소의 침식 또는 기계적 파괴, (iii) 사용된 재생제의 접근 용이성 및 생태학적 안전성, 및 (iv) 탈착물로부터 회수 또는 제거된 화합물의 분리 용이성이

다. 문헌[Shah *et al.*, 2013, Chem Sci Trans. 2, p. 1078]을 참조한다. 이러한 고려 사항을 염두에 두고, 대부분의 산업 설비에는 이의 제조 공정의 일부로서 이미 스팀 작업 및 유지보수 장치가 있기 때문에, 스팀 재생이 다수의 재생 공정에서 널리 통용되고 있으며 저렴하다. 결과적으로, 이러한 스팀 자원은 재생을 위해 탭핑(tapping)될 수 있다.

[0008] CCS 적용을 위해 가장 기술적으로 준비된 재료는 아민 수용액인데, 이의 낮은 비용, 습윤한 조건 하에서의 효과적인 성능, 및 N_2에 비해 CO_2에 대한 높은 선택성 때문이다. 예를 들어, 일부 이러한 경우에, 발전소로부터의 배기가스는 아민 수용액의 유동층을 통과한다. 문헌[Boot-Handford *et al.*, 2014, Energy Environ. Sci. 7, p. 130]; [Bhown and Freeman, 2011, Environ. Sci. Technol. 45, p. 8624]; 및 [Rochelle, 2009, Science 325, p. 1652]를 참조한다. 하지만, 이러한 흡수제는 낮은 작업 용량(약 2 중량%), 부식성, 및 아민 용액 재생 시의 열 분해를 포함하여, 많은 단점을 가지고 있다. 문헌[Boot-Handford, 2014, Fennell, Energy Environ. Sci. **7**, p. 130]; [Fredriksen and Jens, 2013, Energy Procedia 37, p. 1770]; 및 [Gouedard *et al.*, 2012, Int. J. Greenhouse Gas Control, 10, p. 244]를 참조한다. 특히, 적어도 CO_2 흡착제의 산업적 재생에 필요한 대량 규모에서, 현재까지의 수성 아민은 이러한 열 분해로 인해 만족스럽지 못했다.

[0009] 다공성 고체 흡착제가 또한 아민 수용액에 비해 증가된 안정성 및 잠재적으로 낮은 재생 에너지로 인해 CO_2 흡착제 적용에서 관심이 있다. 문헌[Drage, 2012, J. Mater. Chem. 22, p. 2815]를 참조한다. 이러한 유리한 특성으로 인해 CCS를 위한 흡착제로서의 연구가 이루어졌다. 선정된 문헌 검토로는, 문헌[Lee and Park, 2015, Ind. Eng. Chem. 23, p. 1]; [Samanta *et al.*, 2012, Ind. Eng. Chem. Res. 51, p. 1438]; 및 [Choi *et al.*, 2009, ChemSusChem 2, p. 796]을 참조한다. 불행하게도, 이러한 재료의 대부분에서 CO_2 흡착은 연도 가스에 존재하는 물에 의해 방해를 받아, CO_2 결합 자리를 부동태화시키고/시키거나 재료를 분해시킨다. 문헌[Woerner *et al.*, 2016, J. Phys. Chem. C 120, p. 360]; [Kim *et al.*, 2016, Energy Environ. Sci. 9, p. 1803]; [Mason *et al.*, 2015, J. Am. Chem. Soc. 137, p. 4787]; 및 [Wang and LeVan, 2010, J. Chem. Eng. Data 55, p. 3189]를 참조한다.

[0010] 아민-부가된 실리카와 같은 아민-관능화된 다공성 고체는, 습윤한 조건 하에서 높은 CO_2/N_2 선택성을 유지하면서, 두 부류의 재료를 최상으로 조합한 것이다. 문헌[Lee and Park., 2015, Ind. Eng. Chem. 23, p. 1]; [Samanta *et al.*, 2012, Ind. Eng. Chem. Res. 51, p. 1438]; [Choi *et al.*, 2009, ChemSusChem 2, p. 796]; [Kim *et al.*, 2016, Energy Environ. Sci. 9, p. 1803]; [Mason *et al.*, 2015, J. Am. Chem. Soc. 137, p. 4787]; [Unveren *et al.*, 2017, Petroleum 3, p. 37]; [Didas *et al.*, 2014, J. Phys. Chem. Lett. 5, p. 4194]; [Bacsik *et al.*, 2011, Langmuir 27, p. 11118]; [Sayari and Belmabkhout, 2010, J. Am. Chem. Soc. 132, p. 6312]; [Serna-Guerrero *et al.*, 2008, Ind. Eng. Chem. Res. 47, p. 9406]을 참조한다. 하지만, 이러한 흡착제 중 다수에서 종종 간과되는 단점 중 하나는, CO_2 흡착 시 H_2O의 유의한 동시 흡착인데, 이는 물이 CO_2와 함께 층으로부터 탈착되기 때문에 재생 시 기생 에너지 비용의 원인이 된다. 문헌[Mason *et al.*, 2015, J. Am. Chem. Soc. 137, p. 4787]; [Veneman *et al.*, 2014, Energy Procedia 63, p. 2336]; [Xu *et al.*, 2005, Ind. Eng. Chem. Res. 44, p. 8113]; 및 [Franchi *et al.*, 2005, Ind. Eng. Chem. Res. 44, p. 8007]을 참조한다.

[0011] 금속-유기 골격체는 공극 구조체를 정밀하게 제어하여 흡착제 특성을 미세하게 조정할 수 있는, 폴리토픽(polytopic) 유기 링커에 의해 연결된 금속 노드로 이루어진 다공성 고체의 한 부류이다. 문헌[Zhou *et al.*, 2012, Chem. Rev. 112, p. 673]; [Furukawa *et al.*, 2013, Science 341, p. 123044]; 및 [Eddaoudi *et al.*, 2002, *Science* 295, p. 469]를 참조한다. 다수의 금속-유기 골격체가 CCS에 대하여 평가되었다. 선정된 문헌 검토로는, 문헌[Yu *et al.*, 2017, Chem. Rev., (DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b0062)]; [Sabouni *et al.*, 2014, Environ. Sci. Pollut. Res. 21, p. 5427]; [Sumida *et al.*, 2012, Chem. Rev. 112, p. 724]; [Liu *et al.*, 2012, Greenhouse Gasses Sci. Technol. 2, p. 239]; [Li *et al.*, 2011, Coord. Chem. Rev. 255, p. 1791]; 및 [D'Alessandro *et al.*, 2010, Angew. Chem. Int. Ed., 49, p. 6058]을 참조한다.

[0012] 특히, 아민-관능화된([Sumida *et al.*, 2012, Chem. Rev. 112, p. 724]; [Lin *et al.*, 2016, RSC Adv. 6, p. 32598]; [Qiao *et al.*, 2016, Chem. Commun. 52, p. 974]; [Liao *et al.*, 2016, Chem. Sci. 7, p. 6528]; [Fracaroli *et al.*, 2014, J. Am. Chem. Soc. 136, p. 8863]; [Cao *et al.*, 2013, J. Environ. Sci. 25, p. 2081]; [Montoro *et al.*, 2012, J. Mater. Chem. 22, p. 10155]; [Liu *et al.*, 2012, Chem. Soc. Rev. 41, p.

2308]) 금속-유기 골격체는, 물의 동시 흡착을 잠재적으로 최소화하면서 물의 존재 하에서 CO_2를 포집하는 능력으로 인해 이러한 적용에서 유망하다.

[0013] 유망한 접근법은 아민계 리간드를 금속-유기 골격체에 그래프팅하는 것이다. 예를 들어, 금속-유기 골격체 $Mg_2(dobpdc)(dobpdc^{4-}$ = 4,4′ -디옥시도바이페닐-3,3′ -디카르복실레이트, 도 1)의 알킬에틸렌디아민-부가된 변형은, 이의 고유한 단계형(step-shaped) CO_2 흡착 등온선(도 2)으로 인해 유망하다. 문헌[McDonald *et al.*, 2012, J. Am. Chem. Soc. 134, p. 7056]; [Long *et al.*, "Alkylamine functionalized metal-organic frameworks for composite gas separations," International Publication No. WO2013059527 A1, 2013년 4월 25일자 공개됨]; 및 [McDonald *et al.*, 2015, Nature 519, p. 303]을 참조한다. 이러한 단계형 등온선은 최소 온도 변동(약 50℃)으로 높은 작업 용량(3 mmol/g 초과)을 달성할 수 있게 한다. 광범위한 메커니즘 연구에 따라, 이러한 재료 (및 Mn, Fe, Co 및 Zn 동류물의 재료)의 고유한 단계형 CO_2 흡착 단계는 골격체의 공극을 따라 암모늄 카르바메이트 사슬의 협력적 형성에서 비롯된 것으로 밝혀졌다. 문헌[McDonald *et al.*, 2015, Nature 519, p. 303]을 참조한다. 이러한 연구를 기반으로, $Mg_2(dobpdc)$의 몇몇 다른 알킬에틸렌디아민-부가된 변형이 기재되고 연구되었지만, 이러한 디아민-부가된 재료 중 소수만, 아마도 각각의 디아민이 단일 M-N 결합을 통해 재료에 연결되어 있다는 사실로 인해, 탄소 포집 적용을 위한 흡착/탈착 사이클링에 대한 필수 안정성을 갖는다. 문헌[Jo *et al.* ChemSusChem, 10, p. 541]; [Lee *et al.*, 2015, Chem Sci. 6, p. 3697]; [Lee *et al.*, 2014, Energy Environ. Sci. 7, p. 744]; 및 [Siegelman *et al.*, 2017, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, p. 10526]을 참조한다. 예를 들어, 일반적으로 디아민-부가된 재료와 관련된 하나의 단점은 아민 휘발성이다. 문헌[Milner *et al.*, 2018, Chem. Sci. 2018, 9, p. 160]을 참조한다.

[0014] 나아가, $Mg_2(dobdc)(dobdc^{4-}$ = 2,5-디옥시도벤젠-1,4-디카르복실레이트)와 같은 다른 금속-유기 골격체에의 디아민보다 큰 폴리아민의 그래프팅이 보고되어 있지만, 이러한 재료에서 개별 아민계 리간드의, 특히 정렬된 배열 내, 다수의 금속 자리에의 배위는, 확실하게 입증되지 않았다. 문헌[Su *et al.*, 2017, ACS Appl. Mater. Interfaces 9, p. 11299]; [Darunte *et al.*, 2016, ACS Sustain. Chem. Eng. 4, p. 5761]; [Li *et al.*, 2016, ChemSusChem 9, p. 2832]; [Lin *et al.*, 2013, Sci. Rep.3, 1859; Cao, 2013, J. Environ. Sci. 25, 2081]; 및 [Yan *et al.*, 2013, Chem. Commun. 49, p. 6873]을 참조한다. 또한, 이러한 상기 기재된 재료 중 어느 것도 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 갖지 않는다. 나아가, 현재까지, 이러한 상기 기재된 폴리아민 충전된 금속-유기 골격체 재료에 대하여 제공된 데이터는, 이러한 재료를 스팀 기반 재생 공정에 적합하게 만들 수 있는 활성화 조건이 아직 밝혀지지 않았음을 나타낸다.

[0015] 따라서, 당업계에서 필요한 것은, 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 나타내고, 낮은 분압(예를 들어, 석탄 연도 가스로부터의 CO_2 포집의 경우 대략 40℃ 이상의 온도 단계에서 15 mbar 이하의 CO_2 분압, 또는 천연가스 연도 가스로부터의 CO_2 포집의 경우 40℃ 이상의 온도에서 4 mbar 이하의 CO_2 분압, 또는 공기로부터의 탄소 포집의 경우 25℃에서 400 ppm 이하의 CO_2 분압)에서 CO_2의 효과적인 포집을 가능하게 하는, 폴리아민이 다수의 금속 자리에의 배위를 통해 금속-유기 골격체에 그래프팅된 폴리아민 금속-유기 골격체이다. 나아가, 당업계에서 필요한 것은, 산업적 규모의 스팀 기반 재생 공정에 사용하기에 충분히 안정한 폴리아민-관능화된 금속-유기 골격체이다.

발명의 내용

[0016] 본 개시내용은 트리아민, 테트라민 및 펜타민과 같은 폴리아민을 다수의 금속 자리에의 배위를 통해 $Mg_2(dobpdc)$ 및 관련 금속-유기 골격체에 그래프팅시켜, 아민 휘발화를 크게 감소시키는 절차를 제공함으로써, 상기 확인된 단점을 해결한다. 생성된 폴리아민-부가된 골격체는 협력적으로 CO_2를 흡착하여, 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 생성한다. 또한, 이러한 재료는 수증기의 존재 하에서 CO_2 흡착 단계를 유지하며, 이러한 폴리아민 재료는 스팀에 대하여 잠재적으로 안정하여, 습윤한 가스 스트림으로부터의 탄소 포집에 매우 유망하다.

[0017] 본 개시내용의 하나의 양태는 금속-유기 골격체 상에 그래프팅된 폴리아민 리간드를 포함하고, 단계형 CO_2 흡착 및 탈착 프로파일을 나타내는 활성화된 흡착제를 제공한다. 이러한 흡착제는 CO_2 포집과 같은 광범위한 기술 분야에 적용된다.

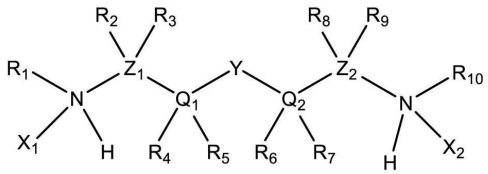
[0018] 일부 구현예에서, 개시된 금속-유기 골격체는 Mg, Ca, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn과 같은 금속 양이온과 배위된 폴리토픽 유기 링커로 구성된다.

[0019] 일부 구현예에서, 개시된 금속-유기 골격체는 Be, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Cd 또는 Hf와 같은 금속 양이온과 배위된 폴리토픽 유기 링커로 구성된다.

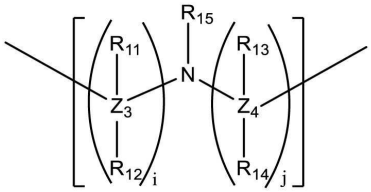
[0020] 일부 구현예에서, 개시된 금속-유기 골격체는 2개 이상의 상이한 금속 양이온(예를 들어, Mg 및 Ca)을 포함한다. 일부 구현예에서, 개시된 금속-유기 골격체는 3개 이상의 상이한 금속 양이온을 포함한다. 일부 구현예에서, 개시된 금속-유기 골격체는 단일 유형의 금속 양이온을 포함한다. 폴리토픽 유기 링커의 예에는, 4,4′-디옥시도바이페닐-3,3′-디카르복실레이트; 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-테르페닐]-3,3''-디카르복실레이트; 2,5-디옥시도벤젠-1,4-디카르복실레이트; 및 3,3-디옥시도바이페닐-4,4-디카르복실레이트가 포함된다.

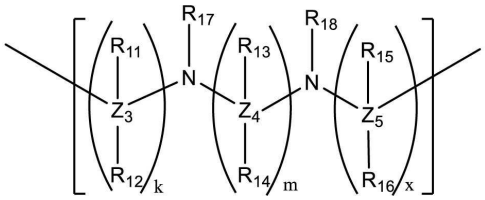
[0021] 본 개시내용의 또 다른 양태는 개시된 흡착제에 폴리아민을 충전하는 방법을 제공한다. 개시된 충전 방법은, 폴리아민 리간드를 유기 용매 중에서 금속-유기 골격체 상에 그래프팅시켜 비(非)활성화된 흡착제(공극에 과량의 폴리아민이 존재함)를 형성한 후, 비활성화된 흡착제를 승온에서 불활성 가스 스트림에 적용하거나, 또는 비활성화된 흡착제를 60 내지 80℃에서 톨루엔과 같은 비(非)배위성 용매로 세정함으로써, 흡착제를 활성화(골격체에 존재하는 2개의 금속 마다 1개의 폴리아민 로딩을 수득함)시키는 것을 포함한다.

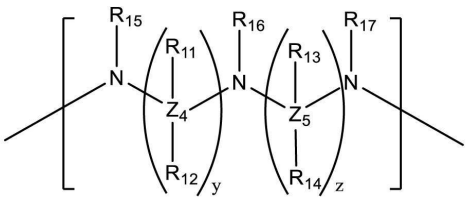
[0022] 본 개시내용의 하나의 양태는 금속-유기 골격체를 포함하는 흡착 재료(adsorption material)를 제공한다. 금속-유기 골격체는 (i) 복수의 금속 양이온 및 (ii) 복수의 폴리토픽 유기 링커를 포함한다. 흡착 재료는 복수의 폴리아민 리간드를 추가로 포함한다. 일부 비제한적인 구현예에서, 흡착 재료는 폴리아민 리간드:금속-유기 골격체 금속 양이온의 로딩 비가 0.3 이하 대 1(예를 들어 0.25 대 1, 4개의 금속 자리 당 1개의 폴리아민 리간드를 의미함), 0.4 이하 대 1(예를 들어, 0.35 대 1), 0.5 이하 대 1(예를 들어 0.45 대 1), 0.6 이하 대 1(예를 들어 0.50 대 1, 2개의 금속 자리 당 1개의 폴리아민 리간드를 의미함), 0.7 이하 대 1(예를 들어 0.6 대 1), 0.7 이하 대 1(예를 들어 0.65 대 1), 0.8 이하 대 1(예를 들어 0.75 대 1, 4개의 금속 자리 당 3개의 폴리아민 리간드를 의미함), 또는 0.9 이하 대 1(예를 들어 0.85 대 1)이다. 일부 비제한적인 구현예에서, 흡착 재료는 폴리아민 리간드:금속-유기 골격체 금속 양이온의 로딩 비가 0.3 이하 대 1.5(예를 들어 0.25 대 1.5), 0.4 이하 대 1.5(예를 들어, 0.35 대 1.5), 0.5 이하 대 1.5(예를 들어 0.45 대 1.5), 0.6 이하 대 1.5(예를 들어 0.50 대 1.5), 0.7 이하 대 1.5(예를 들어 0.6 대 1.5), 0.7 이하 대 1.5 (예를 들어 0.65 대 1.5), 0.8 이하 대 1.5(예를 들어 0.75 대 1.5), 또는 0.9 이하 대 1.5(예를 들어 0.85 대 1.5)이다. 일부 구현예에서, 폴리아민 리간드:금속-유기 골격체 금속 양이온의 로딩 비는 상기 언급되지 않은 다른 비이다. 복수의 폴리아민 리간드에서 각각의 폴리아민 리간드는 각각 하기 화학식을 포함한다:

[0023] 

[0024] 상기 식에서, X_1 및 X_2는 복수의 금속 양이온(예를 들어, Be, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Cd 또는 Hf)에서 각각 제1 및 제2 금속 양이온이다. 나아가, Y는

[0025]  또는

[0026]  또는

[0027]  이고,

[0028] Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는, 각각 독립적으로, 탄소, 규소, 게르마늄, 황 또는 셀레늄이다. 값 i, j, k, x, y 및 z는, 각각 독립적으로, 0, 1 또는 2이고, m은 2, 3, 또는 4이다. 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은, 각각의 경우 독립적으로, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 헤테로알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬, 치환 또는 미치환된 알콕시, 치환 또는 미치환된 아릴옥시, 또는 치환 또는 미치환된 헤테로아릴옥시이다.

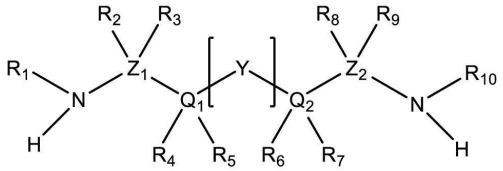
[0029] 본 개시내용의 또 다른 양태는 연도 가스를 본 개시내용의 임의의 흡착 재료와 접촉시켜 연도 가스로부터 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써 CO_2가 풍부한 흡착 재료를 생성한 후, 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 사용하여 CO_2가 풍부한 흡착 재료로부터 CO_2의 대부분을 스트리핑하는, 연도 가스로부터 CO_2를 감소시키는 방법을 제공한다.

[0030] 본 개시내용의 또 다른 양태는 바이오가스로부터 CO_2를 제거하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 바이오가스를 본 개시내용의 임의의 흡착 재료와 접촉시켜 바이오가스로부터 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써, CO_2가 풍부한 흡착 재료와 98% 초과의 순도를 갖는 메탄인 잔류 가스를 생성하는 단계를 포함한다. 일부 이러한 구현예에서, 상기 방법은 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 사용하여 CO_2가 풍부한 흡착 재료로부터 CO_2의 대부분을 스트리핑하는 단계를 추가로 포함한다.

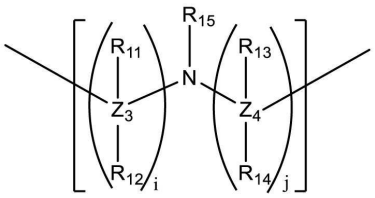
[0031] 본 개시내용의 또 다른 양태는 탄화수소 저장소로부터 CO_2를 제거하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 탄화수소 저장소를 본 개시내용의 임의의 흡착 재료와 접촉시켜 탄화수소 저장소로부터 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써 CO_2가 풍부한 흡착 재료를 생성하는 단계를 포함한다. 일부 이러한 구현예에서, 상기 방법은 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 사용하여 CO_2가 풍부한 흡착 재료로부터 CO_2의 대부분을 스트리핑하는 단계를 추가로 포함한다.

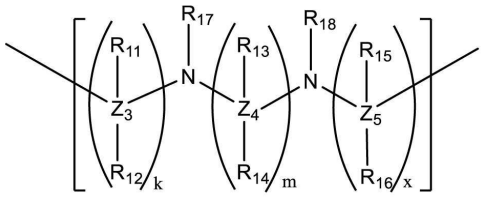
[0032] 본 개시내용의 또 다른 양태는 공급원에 의해 생성된 이산화탄소를 분리하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 이산화탄소를 본 개시내용의 흡착 재료에 노출시켜, 이산화탄소를 흡착 재료 내로 가역적으로 분리시키는 단계를 포함한다. 일부 이러한 구현예에서, 상기 방법은 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 사용하여 CO_2가 풍부한 흡착 재료를 재생시키는 단계를 추가로 포함한다.

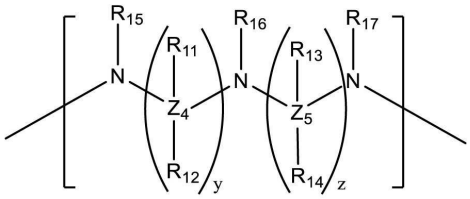
[0033] 본 개시내용의 또 다른 양태는 복수의 폴리아민 리간드가 금속-유기 골격체 상에 그래프팅된 흡착 재료를 합성하는 방법을 제공한다. 금속-유기 골격체는 복수의 금속 양이온 및 복수의 폴리토픽 유기 링커를 포함한다. 그래프팅은 일정량의 금속-유기 골격체를 용매로 희석된 폴리아민 리간드를 포함하는 용액에 노출시켜 비활성화된 흡착 재료를 형성하는 단계를 포함한다. 각각의 폴리아민 리간드는 하기 화학식:

[0034]  을 갖고,

[0035] 식 중 Y는

[0036]  또는

[0037]  또는

[0038]  이고,

[0039] Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는, 각각 독립적으로, 탄소, 규소, 게르마늄, 황 또는 셀레늄이고, i, j, k, x, y 및 z는, 각각 독립적으로, 0, 1 또는 2이고, m은 2, 3, 또는 4이다. 나아가, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은, 각각의 경우 독립적으로, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 헤테로알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬, 치환 또는 미치환된 알콕시, 치환 또는 미치환된 아릴옥시, 또는 치환 또는 미치환된 헤테로아릴옥시이다. 일부 구현예에서, 비활성화된(예를 들어, 공극에 과량의 폴리아민이 존재함) 흡착 재료를 승온에서(예를 들어, 적어도 165℃, 적어도 190℃, 적어도 210℃, 또는 190℃ 내지 250℃의 온도에서) 불활성 가스 스트림에 적용하여, 흡착 재료를 활성화(예를 들어, 골격체에서 2개의 금속 마다 1개의 폴리아민, 골격체에서 3개의 금속 마다 1개의 폴리아민, 또는 골격체에 4개의 금속 마다 1개의 폴리아민의 폴리아민 로딩을 수득함)시킨다. 일부 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료를 60℃ 내지 180℃의 온도에서 약한 배위성 또는 비배위성 용매로 세정하여, 흡착 재료를 활성화시킨다. 약한 배위성 또는 비배위성 용매의 대표적인 및 비제한적인 예는, 톨루엔, 클로로벤젠, 파라핀, 할로겐화 파라핀 등뿐 아니라 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료를 진공 하 60℃ 초과의 온도에 배치하여, 흡착 재료를 활성화시킨다. 일부 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료를 (i) 승온(예를 들어, 적어도 165℃의 온도)에서 불활성 가스 스트림, 이어서 (ii) 진공 하 60℃ 초과의 온도에의 배치의 1회 이상의 사이클에 적용하여, 흡착 재료를 활성화시킨다. 일부 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료는 복수의 배기-재충전 사이클에 적용되며, 여기서 아르곤 또는 질소, 또는 이들의 혼합물과 같은 불활성 가스가 재충전 사이클에 사용된다. 일부 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료는 60℃ 초과와 같은 승온 하에서 복수의 배기-재충전 사이클에 적용되며, 여기서 아르곤 또는 질소, 또는 이들의 혼합물과 같은 불활성 가스가 재충전 사이클에 사용된다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 폴리아민 리간드 로딩이 120% 이하일 때(여기서 100%의 로딩은 2개의 금속 자리 당 1개의 폴리아민 리간드에 해당함) 활성화된 것으로 특징지어진다.

[0040] 다시 흡착 재료의 합성을 언급하면, 일부 구현예에서, 용매는 톨루엔이다. 일부 구현예에서, 용매는 톨루엔, 물, 메탄올, 디클로로메탄, 테트라히드로푸란, 시클로헥산, 펜탄, 2-부타논, 트리클로로에틸렌, 메틸-*t*-부틸 에

테르, 헵탄, 디에틸 에테르 또는 이들의 혼합물이다. 일부 구현예에서, 불활성 가스 스트림은 질소 가스, 아르곤 가스 또는 이들의 혼합물이다.

[0041] 일부 구현예에서, 활성화된 흡착 재료는 110% 이하의 폴리아민 리간드 로딩을 갖는다.

[0042] 일부 구현예에서, 복수의 금속 양이온에서 각각의 금속 양이온은 Mg, Ca, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이다.

[0043] 본 개시내용의 또 다른 양태는 CO_2와 N_2, H_2O 및 O_2 중 적어도 하나를 포함하는 다성분 가스 혼합물을 제1항 내지 제33항 중 어느 한 항의 흡착 재료와 접촉시켜 상기 다성분 가스 혼합물로부터 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써, CO_2가 풍부한 흡착 재료와 CO_2가 고갈된(예를 들어, 고갈 시 다성분 가스 혼합물에 10% v/v 미만의 CO_2가 남아있음, 다성분 가스 혼합물에 5% v/v 미만의 CO_2가 남아있음, 다성분 가스 혼합물에 2% v/v 미만의 CO_2가 남아있음, 다성분 가스 혼합물에 25℃에서 1000 ppm 미만의 CO_2가 남아있음, 다성분 가스 혼합물에 25℃에서 500 ppm 미만의 CO_2가 남아있음 등) 잔류 가스를 생성하는 단계를 포함하는, CO_2와 N_2, H_2O 및 O_2 중 적어도 하나를 포함하는 다성분 가스 혼합물로부터 CO_2를 제거하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1에는, 금속-유기 골격체 Mg_2(dobpdc)(dobpdc^{4-} = 4,4′-디옥시도바이페닐-3,3′-디카르복실레이트)의 구조(패널 A), 및 단계형 CO_2 흡착을 나타내는 흡착제를 수득하기 위해 알킬에틸렌디아민을 상기 골격체의 열린 Mg^{2+} 자리에 부가하는 단계(패널 B)가 도시되어 있다.

도 2에는, 본 개시내용에 따른, 높은 작업 용량을 달성할 수 있는(패널 B) 단계형 흡착 등온선(패널 A)을 유도하는 Mg_2(dobpdc)의 알킬에틸렌디아민-부가된 변형에서 암모늄 카르바메이트 사슬의 협력적 형성이 도시되어 있다.

도 3에는, 본 개시내용에 따른, "합성된 상태(as-synthesized)"(패널 A) 및 "활성화 후"(패널 B) 폴리아민 로딩의 예비 계략도가 도시되어 있다. 육각형은 금속-유기 골격체의 단일 공극을 나타내며, 여기서 육각형의 가장자리는 유기 링커를 나타내고, 꼭지점은 금속 자리를 나타낸다. 점선은 골격체 내 금속 자리에의 아민 리간드의 배위를 나타낸다.

도 4에는, 본 개시내용에 따른, 100% 로딩(2개의 금속 자리 당 1개의 폴리아민)으로 이어지는 과량의 폴리아민의 열 제거를 나타내는, Mg_2(dobpdc)의 폴리아민-부가된 변형의 대표적인 건조 N_2 분해 프로파일(402), 및 비교를 위해 포함시킨 대표적인 디아민-부가된 Mg_2(dobpdc) 골격체의 분해 프로파일(404)이 도시되어 있다.

도 5에는, EMM-53(Zn)(*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Zn_2(dobpdc))의 단결정 구조가 도시되어 있다. 내려다보면, 골격체의 공극 축(*c*-축)은 폴리아민이 16.722 Å에 걸쳐 인접한 금속 자리에 순서대로 배위하고 있음을 보여준다. 연한 청색, 적색, 회색, 청색, 백색 구는, 각각, Zn, O, C, N 및 H를 나타낸다.

도 6에는, EMM-53(3-3-3-Zn)(*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민-Zn_2(dobpdc))의 단결정 구조가 도시되어 있다. 내려다보면, 골격체의 공극 축(*c*-축)은 폴리아민이 10.481 Å에 걸쳐 인접한 금속 자리에 순서대로 배위하고 있음을 보여준다. 연한 청색, 적색, 회색, 청색, 백색 구는, 각각, Zn, O, C, N 및 H를 나타낸다.

도 7에는, 본 개시내용의 일 구현예에 따른, 테트라민의 각 분자가 2개의 CO_2 분자를 포집하여, 2개의 사슬을 연결하는 내부 링커와 함께 육각형 모양 채널의 2개의 모서리를 따라 암모늄 카르바메이트 사슬을 형성하는, CO_2 흡착 후 테트라민에 대하여 구상된 배위 방식이 도시되어 있다.

도 8에는, EMM-53(2-2-2)(트리에틸렌테트라민-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각, 806) 및 탈착(가열, 808) 등압선이 도시되어 있다. 흡착은 중간 정도의 이력 현상(hysteresis)으로 2단계 CO_2 포집을 통해 진행된다. 선 (802) 및 (804)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 9에는, 도 8에서의 EMM-53(2-2-2)(트리에틸렌테트라민-Mg_2(dobpdc))에 비해 더 현저한 이력 현상으로 2단계 CO_2 흡착을 나타내는, EMM-53(2-3-2)(*N,N'*-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각, 906) 및 탈착(가열, 908) 등압선이 도시되어 있다. 선 (902) 및 (904)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 10에는, EMM-53(3-2-3)(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,2-에틸렌디아민-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각, 1006) 및 탈착(가열, 1008) 등압선이 도시되어 있다. 선 (1002) 및 (1004)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 11에는, EMM-53(3-3-3)(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 선 (1102) 및 (1104)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 12에는, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 이러한 샘플은 중간 정도의 CO_2 포집 용량으로 고온에서 2개의 CO_2 흡착 단계를 나타낸다. 선 (1202) 및 (1204)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 13에는, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 20% CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 선 (1302) 및 (1304)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 14에는, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 15% CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 선 (1402) 및 (1404)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 15에는, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 4% CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 선 (1502) 및 (1504)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 16에는, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 0.4% CO_2 흡착 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 0.1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 17에는, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 400 ppm CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착 등압선이 도시되어 있다. 0.1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 18에는, EMM-53(3-2)(*N*-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 선 (1802) 및 (1804)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 19에는, EMM-53(3-3)(비스(3-아미노프로필)아민-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 선 (1902) 및 (1904)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 20에는, EMM-53(3-4)(*N*-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 선 (2002) 및 (2004)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 21에는, EMM-53(2-2-2-2)(테트라에틸렌펜타민-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 도 21에 도시된 샘플은 고온에서 단계형 CO_2 흡착을 나타낸다. 선 (2102) 및 (2104)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 22a, 도 22b 및 도 22c에는, 각각, EMM-55(2-2-2)(트리에틸렌테트라민-Mg_2(pc-dobpdc), pc-dobpdc^{4-} = 3,3′-디옥시도바이페닐-4,4′-디카르복실레이트, pc = *파라*-카르복실레이트)(패널 A), EMM-55(2-3-2)(*N,N′*-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민-Mg_2(pc-dobpdc))(패널 B), 및 EMM-55 (*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(pc-dobpdc))(패널 C)에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 선 (2202) 및 (2204)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 23에는, EMM-54(*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dotpdc)(dotpdc^{4-} = 4,4′′-디옥시도-[1,1′:4′,1′′-테르페닐]-3,3′′-디카르복실레이트))에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 이러한 폴리아민-부가된 골격체에서 단계형 CO_2 흡착이 여전히 관찰된다. 선 (2302) 및 (2304)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 24에는, EMM-54(2-2-2)(트리에틸렌테트라민-Mg_2(dotpdc))(패널 A) 및 EMM-54(2-3-2)(*N,N′*-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민-Mg_2(dotpdc))(패널 B)에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 선 (2402) 및 (2404)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 25a 및 25b는, 각각, EMM-53(3-3-3-Mn)(*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민-Mn_2(dobpdc))(패널 A) 및 EMM-53(Mn)(*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mn_2(dobpdc))(패널 B)에 대한 순수한 CO_2 하 대기압에서의 열중량 흡착(냉각) 및 탈착(가열) 등압선이 도시되어 있다. 이러한 폴리아민-부가된 골격체에서 단계형 CO_2 흡착이 관찰된다. 선 (2502) 및 (2504)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 26에는, 본 개시내용의 일 구현예에 따른, EMM-53(*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한, 순수한 CO_2 하에서 75분 동안 30℃까지의 흡착 및 75분 동안 180℃까지의 탈착을 갖는 흡착/탈착 사이클링(온도 선 2602)이 도시되어 있다.

도 27에는, 대표적인 디아민-부가된 금속-유기 골격체인 *N,N′*-디에틸에틸렌디아민-Mg_2(dobpdc)에 대한, 4% CO_2 하 60℃에서 15분 동안의 흡착 및 순수한 CO_2 하 160℃에서 5분 동안의 탈착을 갖는 사이클링(온도 선 2702)이 도시되어 있다.

도 28에는, 건조한 및 습윤한 조건 하에서의 EMM-53(*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-

Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 등압선의 비교가 도시되어 있다. 선 (2852) 및 (2854)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다. 1℃/분의 온도 상승 속도가 사용되었다.

도 29에는, 습윤한 N_2의 흐름 하 180℃에서 12시간 동안 유지하기 전 (2902) 및 후 (2904)의 습윤한 조건 하에서의, EMM-53 (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 흡착 등압선이 도시되어 있다. 점선 (2952) 및 (2954)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 30에는, 135℃ 스팀 하에서 3시간 동안 유지한 후 취해진 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 CO_2 등압선이 도시되어 있다. 이러한 재료에 대한 본래 순수한 CO_2 등압선이 비교를 위해 제시되어 있다. 선 (3002)및 (3004)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 31에는, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 습윤 사이클링이 도시되어 있다. 흡착은 습윤한 4% CO_2 하 60℃에서 약 8분 동안이며, 탈착은 습윤한 N_2 하 135℃에서 약 8분 동안이다. CO_2 용량은 사이클링 전반에 걸쳐 상당히 안정적이었으며, 사이클링 후 폴리아민 로딩은 100%였다.

도 32에는, 스팀 하에서 5 및 12시간 동안의 처리 후 취해진 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 순수한 등압선이 도시되어 있다. 순수한 CO_2 등압선에는 흡착이 실선으로, 탈착이 점선으로 표시되어 있다. 선 (3252) 및 (3254)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 33에는, 75℃에서의 EMM-53(3-2)(*N*-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착 등온선이 도시되어 있다. 선 (3302) 및 (3304)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 34에는, 75℃에서의 EMM-53(3-3)(비스(3-아미노프로필)아민-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착(속이 채워진 원) 및 탈착(속이 빈 원) 등온선이 도시되어 있다. 선 (3402) 및 (3404)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 35에는, 75℃에서의 EMM-53(3-4)(*N*-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착(속이 채워진 원) 및 탈착(속이 빈 원) 등온선이 도시되어 있다. 선 (3502) 및 (3504)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 36에는, 75℃에서의 EMM-53(2-2-2)(트리에틸렌테트라민-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착(속이 채워진 원) 및 탈착(속이 빈 원) 등온선이 도시되어 있다. 선 (3602) 및 (3604)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 37에는, 75℃에서의 EMM-53(3-2-3)(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,2-에틸렌디아민-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착 등온선이 도시되어 있다. 선 (3702) 및 (3704)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 38에는, 100 내지 120℃ 범위의 온도에서의 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착(속이 채워진 원) 및 탈착(속이 빈 원) 등온선이 도시되어 있다. 선 (3852) 및 (3854)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 39에는, Mg_2(dobpdc)의 디아민-부가된 변형에서 CO_2 흡착에 대한 $-\Delta h_{ads}$와 $-\Delta s_{ads}$ 사이의 상관관계 플롯에서, (3902)로 표지된 저압 단계 및 (3904)로 표지된 고압 단계에서의, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 흡착의 차등 엔탈피 및 차등 엔트로피가 도시되어 있다. 문헌[Siegelman, 2017, J. Am. Chem. Soc. 139, p. 13541]을 참조한다.

도 40a 및 40b에는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따른, x-축이 절대(패널 A) 및 상대(패널 B) 압력으로 표시된, 30 내지 60℃ 범위의 온도에서의, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 H_2O 흡착(속이 채워진 원) 및 탈착(속이 빈 원) 등온선이 도시되어 있다.

도 41에는, 건조한 N_2, 건조한 CO_2 및 모의된 습윤한 CO_2의 분위기 하에서의 EMM-53(2-2-2)(트리에틸렌테트라민-Mg_2(dobpdc))의 IR 스펙트럼이 도시되어 있다. 영역 (4102) 및 (4104)는, 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따른, CO_2 흡착 시의 특징적인 C=O(1650-1700 cm^{-1}) 및 C-N(1320-1340 cm^{-1}) 스트레치를 나타낸다.

도 42에는, 건조한 N_2, 건조한 CO_2 및 모의된 습윤한 CO_2의 분위기 하에서의 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 IR 스펙트럼이 도시되어 있다. 영역 (4202)는, 본 개시내용의 일 구현예에 따른, CO_2 흡착 시의 특징적인 C-N(1320-1340 cm^{-1}) 스트레치를 나타낸다.

도 43에는, CO_2 분위기를 주입한 및 스팀으로의 처리 후의, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 IR 스펙트럼이 도시되어 있다. 영역 (4302)는 CO_2 흡착 시의 특징적인 C-N(1320-1340 cm^{-1}) 스트레치를 나타낸다.

도 44에는, 배기시키고 1 bar의 CO_2를 주입한 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 300 K에서의 분말 X-선 회절 패턴(λ = 0.45236 Å)이 도시되어 있다.

도 45에는, 본 개시내용의 일 구현예에 따른, 40℃에서의 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 CH_4, O_2 및 N_2 흡착 등온선이 도시되어 있다. 다른 가스와 비교한 CO_2의 선택성이 도시되어 있다.

도 46에는, 본 개시내용의 일 구현예에 따른, 공기의 흐름 하 100℃에서 12시간 동안의 처리 전후에 취해진 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 흡착 등압선이 도시되어 있다. 선 (4652) 및 (4654)는 각각, 본 개시내용의 일 구현예에 따라, 각각의 폴리아민이 (i) 2개의 CO_2 분자 및 (ii) 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

도 47에는, 본 개시내용의 일 구현예에 따른, 30 sccm의 건조한 모의된 천연가스 연도 가스(N_2 중 4% CO_2) 하 약 1 bar 및 60 내지 125℃ 범위의 외부 컬럼 온도에서의, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 CO_2 격변 프로파일이 도시되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] **I. 도입**

[0046] 최근, 도 1, 패널 A에 도시된 바와 같이, Mg^{2+} 자리가 줄지어져 있는 1-차원 육각형 채널을 갖는 금속-유기 골격체인 Mg_2(dobpdc)(dobpdc^{4-} = 4,4′-디옥시도바이페닐-3,3′-디카르복실레이트)의 열린 Mg^{2+} 자리에, 알킬에틸렌디아민 및 1,3-디아미노프로판을 합성후 부가함으로써 제조된 새로운 부류의 디아민-부가된 금속-유기 골격체가 평가되었다. 문헌[McDonald *et al.*, 2015, Nature 519, p. 303]; [Drisdell *et al.*, 2015, Phys Chem Chem Phys 17, p. 2144]; [McDonald, 2012, J. Am. Chem. Soc. 134, p. 7056]; [Jo *et al.*, 2017, ChemSusChem 10, p. 541]; [Lee *et al.*, 2015, Chem. Sci. 6, p. 3697]; [Lee *et al.*, 2014, Energy Environ. Sci. 7, p. 744]; 및 [Milner *et al.*, 2017, J. Am. Chem. Soc. 139, p. 13541]을 참조한다. 도 1, 패널 B에는, 이러한 재료의 디아민 관능화가 도시되어 있다.

[0047] 본원에서, 폴리아민(특히 트리아민, 테트라민 및 펜타민)을 다수의 금속 자리에의 배위를 통해 Mg_2(dobpdc) 및 관련 금속-유기 골격체에 그래프팅시켜, 아민 휘발화를 크게 감소시키는 절차가 제공된다. 이러한 폴리아민은 골격체에 그래프팅된 후, 임계 온도로 가열됨으로써, 골격체 내 다수의 금속 자리에 배위된 폴리아민을 갖는 목적하는 부가물의 형성이 가능해진다. 생성된 폴리아민-부가된 골격체는 아마도 암모늄 카르바메이트 사슬의 형성을 통해 CO_2를 협력적으로 흡착하여, 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 생성한다. 또한, 이러한 재료는 수증기의 존재 하에서 CO_2 흡착 단계를 유지하며, 이러한 폴리아민 재료는 스팀에 대하여 잠재적으로 안정하여, 습윤한 가스 스트림으로부터의 탄소 포집에 매우 유망하다.

[0048] 본 발명을 보다 상세하게 기재하기에 앞서, 본 발명은 본원에 기재된 특정 구현예가 달라질 수 있기 때문에 이러한 특정 구현예에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 또한, 본원에 사용된 용어는 단지 특정 구현예를 설명하기 위한 것이며, 그러한 용어는 제한하고자 하는 것이 아님을 이해해야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위에 의해서만 제한될 것이다. 달리 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 값의 범위가 제공되는 경우, 문맥에서 달리 명백하게 지시되지 않는 한, 상기 범위의 상한 및 하한과 언급된 범위 내 임의의 다른 언급된 또는 사이에 있는 값 사이의, 하한 단위의 1/10까지의 각각의 사이에 있는 값은, 본 발명에 포함된다고 이해된다. 이러한 더 작은 범위의 상한 및 하한은 독립적으로 더 작은 범위에 포함될 수 있으며, 또한 언급된 범위에서 임의의 특별히 배제된 한도까지 본 발명에 포함된다. 언급된 범위가 한계 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는 경우, 포함된 한계 중 어느 하나 또는 둘 모두를 배제한 범위 또한 본 발명에 포함된다. 특정한 범위는 본원에서 용어 "약"이 선행하는 수치 값으로 제시된다. 용어 "약"은, 이러한 용어가 선행하는 정확한 숫자뿐 아니라, 이러한 용어가 선행하는 숫자에 근접하거나 대략적인 숫자를 문자 그대로 뒷받침하기 위해 제공된다. 구체적으로 언급된 숫자에 근접하거나 대략적인 숫자를 결정함에 있어서, 언급되지 않은 숫자에 근접하거나 대략적인 숫자는, 제시된 맥락에서, 구체적으로 언급된 숫자와 실질적으로 동등한 숫자를 제공하는 숫자일 수 있다. 본 명세서에 인용된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은, 각각의 개별 간행물, 특허 또는 특허 출원이 구체적으로 및 개별적으로 참조로서 인용되는 것으로서 표시된 바와 동일한 범위로 본원에 참조로서 인용된다. 나아가, 각각의 인용된 간행물, 특허 또는 특허 출원은, 이러한 간행물이 인용된 것과 관련된 주제를 개시하고 설명하기 위해 본원에 참조로서 인용된다. 임의의 간행물의 인용은 출원일 이전의 그 개시내용에 대한 것이며, 본원에 기재된 발명이 선행 발명에 의해 그러한 간행물에 선행할 수 없다는 것을 인정하는 것으로서 해석되어서는 안된다. 나아가, 제공된 공개 일자는 실제 공개 일자와 상이할 수 있으며, 이는 독립적으로 확인할 필요가 있을 수 있다.

[0049] 청구범위는 임의의 선택적 요소를 배제하도록 작성될 수 있다는 점에 유의해야 한다. 이와 같이, 이러한 진술은 청구범위 요소의 언급 또는 "부정적인" 제한의 사용과 관련하여, "단독으로", "~만" 등과 같은 배타적 용어의 사용을 위한 선행 기반으로서 간주되도록 의도된다. 당업자가 본 개시내용을 읽을 때 명백할 수 있는 바와 같이, 본원에 기재되고 도시된 개별 구현예는 각각, 본 발명의 범위 또는 사상을 벗어나지 않는 한, 다른 몇몇 구현예 중 임의의 것의 특징으로부터 용이하게 분리되거나, 이와 조합될 수 있는 개별 성분 및 특징을 갖는다. 임의의 언급된 방법은 언급된 사건의 순서대로, 또는 논리적으로 가능한 임의의 다른 순서로 수행될 수 있다. 본원에 기재된 바와 유사하거나 동등한 임의의 방법 및 재료가 또한 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 이하에 대표적인 예시적인 방법 및 재료가 기재된다.

[0050] 본 발명을 설명함에 있어서, 하기 용어가 이용될 것이며, 이는 하기 나타낸 바와 같이 정의된다.

[0051] **II. 정의**

[0052] 치환기가 좌측에서 우측으로 작성되는 이의 통상적인 화학식으로 명시되는 경우, 상기 구조는 선택적으로 또한 이러한 구조를 우측에서 좌측으로 작성함으로써 유도되는 화학적으로 동일한 치환기를 포함하며, 예를 들어 $-CH_2O-$는 또한 선택적으로 $-OCH_2-$로 기재되는 것으로 의도된다.

[0053] 용어 "알킬"은, 단독으로 또는 또 다른 치환기의 일부로서, 달리 언급되지 않는 한, 완전히 포화되거나, 단일- 또는 다중불포화될 수 있는, 직쇄 또는 분지쇄 또는 시클릭 탄화수소 라디칼, 또는 이들의 조합을 의미하며, 이는 지정된 탄소수를 갖는 (즉 C_1-C_{10}은 1 내지 10개의 탄소를 의미함) 2가, 3가 및 다가 라디칼을 포함할 수 있다. 포화된 탄화수소 라디칼의 예에는, 비제한적으로, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 시클로헥실, (시클로헥실)메틸, 시클로프로필메틸, 이의 동족체 및 이성질체, 예를 들어 n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸 등과 같은 기가 포함된다. 불포화된 알킬기는 하나 이상의 이중 결합 또는 삼중

결합을 갖는 알킬기이다. 불포화된 알킬기의 예에는, 비제한적으로, 비닐, 2-프로페닐, 크로틸, 2-이소펜테닐, 2-(부타디에닐), 2,4-펜타디에닐, 3-(1,4-펜타디에닐), 에티닐, 1- 및 3-프로피닐, 3-부티닐, 및 더 고급의 동족체 및 이성질체가 포함된다. 용어 "알킬"은, 달리 언급되지 않는 한, 또한 선택적으로 "헤테로알킬"과 같은 하기에 보다 상세하게 정의되는 알킬의 유도체를 포함하는 것으로 여겨진다. 탄화수소기로 제한되는 알킬기는 "호모알킬"로 지칭된다. 예시적인 알킬기에는, 단일불포화된 C_{9-10} 올레오일 사슬, 또는 이중불포화된 C_{9-10}, $_{12-13}$ 리놀레오일 사슬이 포함된다.

[0054] 용어 "알킬렌"은, 단독으로 또는 또 다른 치환기의 일부로서, 비제한적으로, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$로 예시되는, 알칸에서 유도된 금속 라디칼을 의미하며, 하기에 "헤테로알킬렌"으로 기재되는 기를 추가로 포함한다. 전형적으로, 알킬 (또는 알킬렌) 기는 1 내지 24개의 탄소 원자를 가질 것이며, 이 중 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 것이 본 발명에서 바람직하다. "저급 알킬" 또는 "저급 알킬렌"은, 일반적으로 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 단쇄 알킬 또는 알킬렌 기이다.

[0055] 용어 "알콕시", "알킬아미노" 및 "알킬티오" (또는 티오알콕시)는 이의 통상의 의미로 사용되며, 각각, 산소 원자, 아미노기 또는 황 원자를 통해 분자의 나머지에 부착된 알킬기를 나타낸다.

[0056] 용어 "아릴옥시" 및 "헤테로아릴옥시"는 이의 통상의 의미로 사용되며, 산소 원자를 통해 분자의 나머지에 부착된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타낸다.

[0057] 용어 "헤테로알킬"은, 단독으로 또는 또 다른 용어와 조합으로, 달리 언급되지 않는 한, 지정된 수의 탄소 원자, 및 O, N, Si 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자로 이루어진 안정한 직쇄 또는 분지쇄 또는 시클릭 탄화수소 라디칼, 또는 이들의 조합을 의미하며, 여기서 질소 및 황 원자는 선택적으로 산화될 수 있고, 질소 헤테로원자는 선택적으로 4차화될 수 있다. 헤테로원자(들) O, N 및 S, 및 Si는 헤테로알킬기의 임의의 내부 위치에, 또는 알킬기가 분자의 나머지에 부착되는 위치에 배치될 수 있다. 이의 예에는, 비제한적으로, $-CH_2-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-S-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-S(O)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-S(O)_2-CH_3$, $-CH=CH-O-CH_3$, $-Si(CH_3)_3$, $-CH_2-CH=N-OCH_3$ 및 $-CH=CH-N(CH_3)-CH_3$가 포함된다. 예를 들어 $-CH_2-NH-OCH_3$ 및 $-CH_2-O-Si(CH_3)_3$과 같이 2개 이하의 헤테로원자가 연속될 수 있다. 유사하게, 용어 "헤테로알킬렌"은, 단독으로 또는 또 다른 치환기의 일부로서, 비제한적으로, $-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ 및 $-CH_2-S-CH_2-CH_2-NH-CH_2-$로 예시되는, 헤테로알킬에서 유도된 금속 라디칼을 의미한다. 헤테로알킬렌기의 경우, 헤테로원자는 또한 사슬 말단 중 어느 하나 또는 둘 모두를 점유할 수 있다 (예를 들어, 알킬렌옥시, 알킬렌디옥시, 알킬렌아미노, 알킬렌디아미노 등). 나아가, 알킬렌 및 헤테로알킬렌 연결기의 경우, 연결기의 배향은 연결기의 화학식이 작성되는 방향에 의해 암시되지 않는다. 예를 들어, 화학식 $-CO_2R'-$는 $-C(O)OR'$ 및 $-OC(O)R'$ 둘 모두를 나타낸다.

[0058] 용어 "시클로알킬" 및 "헤테로시클로알킬"은, 단독으로 또는 다른 용어와 조합으로, 달리 언급되지 않는 한, 각각, "알킬" 및 "헤테로알킬"의 고리형 버전을 나타낸다. 또한, 헤테로시클로알킬의 경우, 헤테로원자는 헤테로사이클이 분자의 나머지에 부착되는 위치를 점유할 수 있다. 시클로알킬의 예에는, 비제한적으로, 시클로펜틸, 시클로헥실, 1-시클로헥세닐, 3-시클로헥세닐, 시클로헵틸 등이 포함된다. 추가의 예시적인 시클로알킬기에는, 스테로이드, 예를 들어 콜레스테롤 및 이의 유도체가 포함된다. 헤테로시클로알킬의 예에는, 비제한적으로, 1-(1,2,5,6-테트라히드로피리딜), 1-피페리디닐, 2-피페리디닐, 3-피페리디닐, 4-모르폴리닐, 3-모르폴리닐, 테트라히드로푸란-2-일, 테트라히드로푸란-3-일, 테트라히드로티엔-2-일, 테트라히드로티엔-3-일, 1-피페라지닐, 2-피페라지닐 등이 포함된다.

[0059] 용어 "할로" 또는 "할로겐"은, 단독으로 또는 또 다른 치환기의 일부로서, 달리 언급되지 않는 한, 플루오린, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 의미한다. 또한, "할로알킬"과 같은 용어는 모노할로알킬 및 폴리할로알킬을 포함하는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 용어 "할로(C_1-C_4)알킬"은, 비제한적으로, 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 4-클로로부틸, 3-브로모프로필 등을 포함하는 것으로 여겨진다.

[0060] 용어 "아릴"은, 달리 언급되지 않는 한, 단일 고리, 또는 함께 융합되거나 공유 결합되어 있는 다수의 고리 (바람직하게는 1 내지 3개의 고리)일 수 있는 다중불포화된 방향족 치환기를 의미한다. 용어 "헤테로아릴"은, N, O, S, Si 및 B로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 함유하는 아릴 치환기 (또는 고리)를 의미하며, 여기서 질소 및 황 원자는 선택적으로 산화되고, 질소 원자(들)은 선택적으로 4차화된다. 예시적인 헤테로아릴기는 6-원 아진, 예를 들어 피리디닐, 디아지닐 및 트리아지닐이다. 헤테로아릴기는 헤테로원자를 통해 분자의 나머

지에 부착될 수 있다. 아릴 및 헤테로아릴 기의 비제한적인 예에는, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-바이페닐, 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, 퓨리닐, 2-벤즈이미다졸릴, 5-인돌릴, 1-이소퀴놀릴, 5-이소퀴놀릴, 2-퀴녹살리닐, 5-퀴녹살리닐, 3-퀴놀릴 및 6-퀴놀릴이 포함된다. 상기 언급된 아릴 및 헤테로아릴 고리계 각각에 대한 치환기는 하기 기재되는 허용 가능한 치환기의 군으로부터 선택된다.

[0061] 간결성을 위해, 용어 "아릴"은, 다른 용어와 조합으로 사용되는 경우 (예를 들어, 아릴옥시, 아릴티옥시, 아릴알킬), 상기 정의된 바와 같은 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로아렌 고리를 포함한다. 따라서, 용어 "아릴알킬"은, 탄소 원자 (예를 들어, 메틸렌기)가 예를 들어 산소 원자로 대체된 알킬기 (예를 들어, 페녹시메틸, 2-피리딜옥시메틸, 3-(1-나프틸옥시)프로필 등)를 포함하는 알킬기에, 아릴기가 부착되어 있는 라디칼 (예를 들어, 벤질, 페네틸, 피리딜메틸 등)을 포함하는 것으로 여겨진다.

[0062] 상기 용어 (예를 들어, "알킬", "헤테로알킬", "아릴" 및 "헤테로아릴")는 각각, 선택적으로 언급된 종의 치환 및 미치환된 형태 둘 모두를 포함하는 것으로 여겨진다. 이러한 종에 대한 예시적인 치환기는 하기에 제공된다:

[0063] 알킬 및 헤테로알킬 라디칼 (알킬렌, 알케닐, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 시클로알케닐 및 헤테로시클로알케닐로서 종종 지칭되는 기들 포함)에 대한 치환기는, 일반적으로 "알킬기 치환기"로서 지칭되며, 이들은 0 내지 (2m'+1) 범위의 수로 (여기서 m'는 이러한 라디칼의 총 탄소 원자수임), 비제한적으로, H, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬, -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"', $-NR"C(O)_2R'$, -NR-C(NR'R"R'")=NR"", -NR C(NR'R")=NR'", $-S(O)R'$, $-S(O)_2R'$, $-S(O)_2NR'R"$, $-NRSO_2R'$, -CN 및 $-NO_2$로부터 선택되는 다양한 기 중 하나 이상일 수 있다. R', R", R"' 및 R""는, 각각 바람직하게는 독립적으로, 수소, 치환 또는 미치환된 헤테로알킬, 치환 또는 미치환된 아릴 (예를 들어, 1 내지 3개의 할로겐으로 치환된 아릴), 치환 또는 미치환된 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 아릴알킬기를 나타낸다. 본 발명의 화합물이 하나 초과의 R 기를 포함하는 경우, 예를 들어 하나 초과의 이러한 기가 존재할 때, 각각의 R 기는 각각의 R', R", R'" 및 R""기와 같이 독립적으로 선택된다. R' 및 R"가 동일한 질소 원자에 부착되는 경우, 이들은 질소 원자와 조합으로 4-, 5-, 6-또는 7-원 고리를 형성할 수 있다. 예를 들어, -NR'R"에는, 비제한적으로, 1-피롤리디닐 및 4-모르폴리닐이 포함된다. 치환기의 상기 논의로부터, 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 것으로 여겨진다는 것을 이해할 것이다. 이러한 용어는, 예시적인 "치환된 알킬" 및 "치환된 헤테로알킬" 모이어티의 성분인, 예시적인 "알킬기 치환기"로 간주되는 기를 포함한다.

[0064] 알킬 라디칼에 대하여 기재된 치환기와 유사하게, 아릴 헤테로아릴 및 헤테로아렌 기에 대한 치환기는 일반적으로 "아릴기 치환기"로서 지칭된다. 치환기는, 예를 들어 0 내지 방향족 고리계 상의 총 개방 원자가 수의 범위의 수로, 비제한적으로, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬, 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)2R', -NR-C(NR'R"R'")=NR"", -NR C(NR'R")=NR'", $-S(O)R'$, $-S(O)_2R'$, $-S(O)_2NR'R"$, $-NRSO_2R'$, -CN 및 $-NO_2$, -R', $-N_3$, $-CH(Ph)_2$, 플루오로(C_1-C_4)알콕시 및 플루오로(C_1-C_4)알킬을 포함하는, 탄소 또는 헤테로원자 (예를 들어, P, N, O, S, Si 또는 B)를 통해 헤테로아릴 또는 헤테로아렌 핵에 부착된 기로부터 선택된다. 상기 언급된 기는 각각 헤테로원자 (예를 들어, P, N, O, S, Si 또는 B)를 통해 또는 직접, 헤테로아렌 또는 헤테로아릴 핵에 부착되며; 여기서 R', R", R"' 및 R""는 바람직하게는 수소, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 헤테로알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 및 치환 또는 미치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다. 본 발명의 화합물이 하나 초과의 R 기를 포함하는 경우, 예를 들어 하나 초과의 이러한 기가 존재할 때, 각각의 R 기는 각각의 R', R", R'" 및 R""기와 같이 독립적으로 선택된다.

[0065] 아릴, 헤테로아렌 또는 헤테로아릴 고리의 인접한 원자 상에의 2개의 치환기는 선택적으로 화학식 $-T-C(O)-(CRR')_q-U-$의 치환기로 대체될 수 있으며, 식 중 T 및 U는 독립적으로 -NR-, -O-, -CRR'- 또는 단일 결합이고, q는 0 내지 3의 정수이다. 대안적으로, 아릴 또는 헤테로아릴 고리의 인접한 원자 상에의 2개의 치환기는 선택

적으로 화학식 -A-$(CH_2)_r$-B-의 치환기로 대체될 수 있으며, 식 중 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. 이와 같이 형성된 새로운 고리의 단일 결합 중 하나는 선택적으로 이중 결합으로 대체될 수 있다. 대안적으로, 아릴, 헤테로아렌 또는 헤테로아릴 고리의 인접한 원자 상에의 2개의 치환기는 선택적으로 화학식 -$(CRR')_s$-X-$(CR"R'")_d$-의 치환기로 대체될 수 있으며, 식 중 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 수소, 또는 치환 또는 미치환된 (C_1-C_6) 알킬로부터 독립적으로 선택된다. 이러한 용어는, 예시적인 "치환된 아릴", "치환된 헤테로아렌" 및 "치환된 헤테로아릴" 모이어티의 성분인, 예시적인 "아릴기 치환기"로 간주되는 기를 포함한다.

[0066] 본원에 사용된 바, 용어 "아실"은, 카르보닐 잔기인 C(O)R을 함유하는 치환기를 나타낸다. R에 대한 예시적인 종에는, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 및 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬이 포함된다.

[0067] 본원에 사용된 바, 용어 "융합 고리계"는, 각각의 고리가 또 다른 고리와 공통인 원자를 적어도 2개 갖는, 적어도 2개의 고리를 의미한다. "융합 고리계"는 방향족뿐 아니라 비(非)방향족 고리를 포함할 수 있다. "융합 고리계"의 예는, 나프탈렌, 인돌, 퀴놀린, 크로멘 등이다.

[0068] 본원에 사용된 바, 용어 "헤테로원자"에는, 산소 (O), 질소 (N), 황 (S) 및 규소 (Si), 보론 (B) 및 인 (P)이 포함된다.

[0069] 기호 "R"은, H, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 헤테로알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 및 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬 기로부터 선택되는 치환기를 나타내는 일반적인 약어이다.

[0070] 본원에 개시된 화합물은 또한 이러한 화합물을 구성하는 하나 이상의 원자에서 자연적이지 않은 비율의 원자 동위원소를 함유할 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은, 예를 들어 삼중수소 (^{3}H), 요오드-125 (^{125}I) 또는 탄소-14 (^{14}C)와 같은 방사성 동위원소로 방사성표지될 수 있다. 본 발명의 화합물의 모든 동위원소 변형은, 방사성인지 여부에 관계없이, 본 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

[0071] 용어 "염(들)"은, 본원에 기재된 화합물에서 발견되는 특정한 리간드 또는 치환기에 따라, 산 또는 염기의 중화에 의해 제조된 화합물의 염을 포함한다. 본 발명의 화합물이 비교적 산성의 관능기를 함유하는 경우, 이러한 화합물의 중성 형태를 충분한 양의 목적하는 염기와 용매 없이 또는 적합한 불활성 용매 중에서 접촉시킴으로써 염기 부가 염이 수득될 수 있다. 염기 부가 염의 예에는, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 암모늄, 유기 아미노 또는 마그네슘 염, 또는 유사한 염이 포함된다. 산 부가 염의 예에는, 염산, 브롬화수소산, 질산, 탄산, 탄산일수소산, 인산, 인산일수소산, 인산이수소산, 황산, 황산일수소산, 요오드화수소산 또는 아인산 등과 같은 무기산에서 유도된 것들뿐 아니라, 아세트산, 프로피온산, 이소부티르산, 부티르산, 말레산, 말산, 말론산, 벤조산, 숙신산, 수베르산, 푸마르산, 락트산, 만델산, 프탈산, 벤젠술폰산, p-톨릴술폰산, 시트르산, 타르타르산, 메탄술폰산 등과 같은 비교적 비독성의 유기 산에서 유도된 염이 포함된다. 본 발명의 일부 특정 화합물은, 상기 화합물이 염기 또는 산 부가 염으로 전환될 수 있도록 하는 염기성 및 산성 관능기를 모두 함유한다. 염의 수화물이 또한 포함된다.

[0072] "-COOH"와 같이 사용되는 용어는, 선택적으로 -$C(O)O^-$ 및 -$C(O)O^-X^+$를 포함하는 것으로 여겨지며, 여기서 X^+는 양이온성 반대이온이다. 마찬가지로, 화학식 -N(R)(R)를 갖는 치환기는 선택적으로 -$N^+H(R)(R)$ 및 -$N^+H(R)(R)Y^-$를 포함하는 것으로 여겨지며, 여기서 Y^-는 음이온성 반대이온이다. 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 모이어티 및 탈양성자화된 카르복실 모이어티 둘 모두를 포함한다.

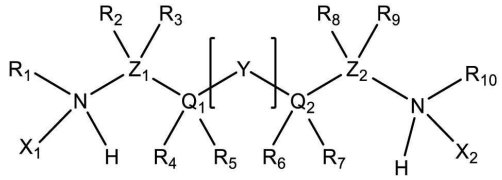
[0073] 하나 이상의 키랄 중심을 갖는 본원에 기재된 임의의 화합물에서, 절대 입체화학이 명시적으로 제시되지 않는 경우, 각각의 중심은 독립적으로 R-입체배치 또는 S-입체배치, 또는 이들의 혼합물일 수 있다고 이해된다. 따라서, 본원에 제공된 화합물은 거울상 이성질체적으로 순수하거나, 또는 입체 이성질체 혼합물일 수 있다. 또한, E 또는 Z로 정의될 수 있는 기하 이성질체를 생성하는 하나 이상의 이중 결합(들)을 갖는 본원에 기재된 임의의

화합물에서, 각각의 이중 결합은 독립적으로 E 또는 Z, 또는 이의 혼합물일 수 있다고 이해된다. 마찬가지로, 기재된 임의의 화합물에서, 모든 호변이성질체 형태가 또한 포함되는 것으로 이해된다.

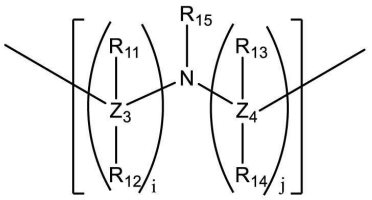
[0074] 하기는 본 개시내용의 특정 구현예의 예이다. 이러한 예는 단지 예시의 목적으로 제공되며, 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다.

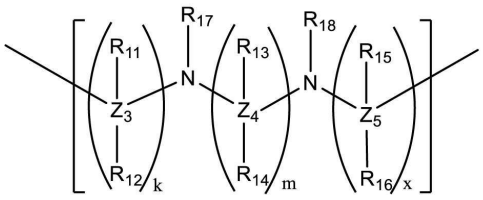
[0075] **III. 조성물**

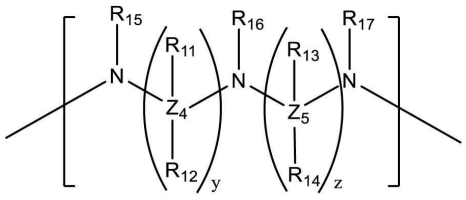
[0076] 본 개시내용의 하나의 양태는 금속-유기 골격체를 포함하는 흡착 재료를 제공한다. 금속-유기 골격체는 (i) 복수의 금속 양이온 및 (ii) 복수의 폴리토픽 유기 링커를 포함한다. 흡착 재료는 복수의 폴리아민 리간드를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 폴리아민 리간드:금속-유기 골격체 금속 양이온의 로딩 비가 0.3 이하 대 1(예를 들어 0.25 대 1, 4개의 금속 자리 당 1개의 폴리아민 리간드를 의미함), 0.4 이하 대 1(예를 들어, 0.35 대 1), 0.5 이하 대 1(예를 들어 0.45 대 1), 0.6 이하 대 1(예를 들어 0.50 대 1, 2개의 금속 자리 당 1개의 폴리아민 리간드를 의미함), 0.7 이하 대 1(예를 들어 0.6 대 1), 0.7 이하 대 1(예를 들어 0.65 대 1), 0.8 이하 대 1(예를 들어 0.75 대 1, 4개의 금속 자리 당 3개의 폴리아민 리간드를 의미함), 또는 0.9 이하 대 1(예를 들어 0.85 대 1)이다. 일부 구현예에서, 폴리아민 리간드:금속-유기 골격체 금속 양이온의 로딩 비는 상기 언급되지 않은 다른 비이다. 복수의 폴리아민 리간드에서 각각의 폴리아민 리간드는 각각 하기 화학식을 포함한다:

[0077] 

[0078] 상기 식에서, X_1 및 X_2는 복수의 금속 양이온(예를 들어, Mg, Ca, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn)에서 각각 제1 및 제2 금속 양이온이다. 나아가, Y는

[0079]  또는

[0080]  또는

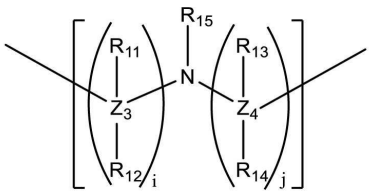
[0081]  이고,

[0082] Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는, 각각 독립적으로, 탄소, 규소, 게르마늄, 황 또는 셀레늄이다. 값 i, j, k, x, y 및 z는, 각각 독립적으로, 0, 1 또는 2이고, m은 2, 3, 또는 4이다. 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은, 각각의 경우 독립적으로, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 헤테로알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬, 치환 또는 미치환된 알콕시, 치환 또는 미치환된 아릴옥시, 또는 치환 또는 미치환된

헤테로아릴옥시이다.

[0083] 일부 구현예에서, 복수의 폴리아민 리간드의 적어도 20%, 적어도 40%, 적어도 60%, 적어도 80% 또는 적어도 98%는 각각, 금속-유기 골격체의 (i) 복수의 금속 양이온에서 제1 금속 양이온에 각각의 폴리아민 리간드의 제1 아민이 부가된 아민 및 (ii) 복수의 금속 양이온에서 제2 금속 양이온에 각각의 폴리아민 리간드의 제2 아민이 부가된 아민이다.

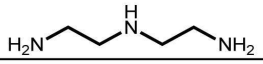
[0084] 일부 구현예에서, Y는

[0085]  이고,

[0086] 식 중 (a) i 및 j는 각각 0이거나, (b) i는 1이고 j는 0이거나, (c) i는 1이고 j는 1이거나, 또는 (d) i는 1이고 j는 2이다.

[0087] i 및 j가 각각 0인 이러한 구현예의 예는 하기와 같다:

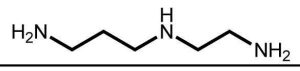
[0088]

디에틸렌트리아민	

[0089] 디에틸렌트리아민의 경우, Z_1, Z_2, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, i는 0이고, j는 0이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10}은 각각 수소이다.

[0090] i가 1이고 j가 0인 이러한 구현예의 예는 하기와 같다:

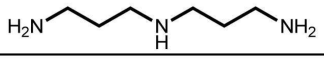
[0091]

N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민	

[0092] *N*-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민의 경우, Z_1, Z_2, Z_3, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, i는 1이고, j는 0이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} 및 R_{12}는 각각 수소이다.

[0093] i가 1이고 j가 1인 이러한 구현예의 예는 하기와 같다:

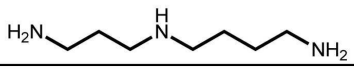
[0094]

비스(3-아미노프로필)아민	

[0095] 비스(3-아미노프로필)아민의 경우, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, i는 1이고, j는 1이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는 각각 수소이다.

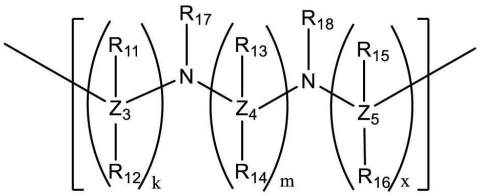
[0096] i가 1이고 j가 2 인 이러한 구현예의 예는 하기와 같다:

[0097]

N-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄	

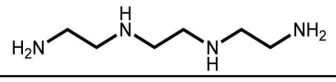
[0098] *N*-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄의 경우, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, i는 1이고, j는 2이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} 및 R_{12}는 각각 수소이고, R_{13} 및 R_{14}의 2가지 경우의 각 경우는 수소이다.

[0099] 대안적으로, 일부 구현예에서, Y는

[0100]  이고,

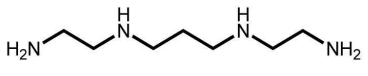
[0101] 식 중 k 및 x는 0이고, m은 2 또는 3이다. 이러한 구현예는 하기와 같다:

[0102]

트리에틸렌테트라민	

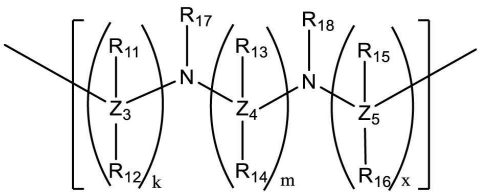
[0103] 트리에틸렌테트라민의 경우, Z_1, Z_2, Z_4, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, k는 0이고, x는 0이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10}은 각각 수소이고, R_{13} 및 R_{14}의 2가지 경우의 각 경우는 수소이고, m는 2이다. 이러한 구현예의 또 다른 예는 하기와 같다:

[0104]

N,N'-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민	

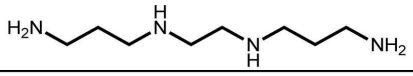
[0105] *N,N'*-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민의 경우, Z_1, Z_2, Z_4, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, k는 0이고, x는 0이고, m은 3이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10}은 각각 수소이고, R_{13} 및 R_{14}의 3가지 경우의 각 경우는 수소이다.

[0106] 대안적으로, 일부 구현예에서, Y는

[0107]  이고,

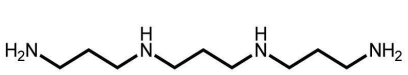
[0108] 식 중 k 및 x는 각각 1이고, m은 2, 3 또는 4이다. 이러한 구현예는 하기와 같다:

[0109]

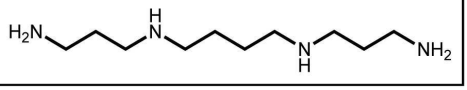
1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄	

[0110] 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 경우, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, k는 1이고, x는 1이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은 각각 수소이고, R_{13} 및 R_{14}의 2가지 경우의 각 경우는 수소이고, m은 2이다. 이러한 구현예의 또 다른 예는 하기와 같다:

[0111]

N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민	

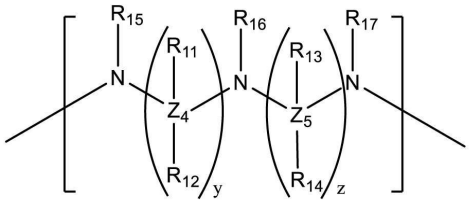
[0112] *N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민의 경우, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, k는 1이고, x는 1이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은 각각 수소이고, R_{13} 및 R_{14}의 3가지 경우의 각 경우는 수소이고, m은 3이다. 이러한 구현예의 또 다른 예는 하기와 같다:

N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄	

[0113]

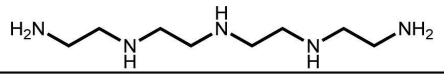
[0114] *N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄의 경우, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, k는 1이고, x는 1이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은 각각 수소이고, R_{13} 및 R_{14}의 4가지 경우의 각 경우는 수소이고, m은 4이다.

[0115] 대안적으로, 일부 구현예에서, Y는



[0116] 이고,

[0117] 식 중 y 및 z는 각각 2이다. 이러한 구현예는 하기와 같다:

테트라에틸렌펜타민	

[0118]

[0119] 테트라에틸렌펜타민의 경우, Z_1, Z_2, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는 각각 탄소이고, y는 2이고, z는 2이고, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은 각각 수소이고, R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}의 2가지 경우의 각 경우는 수소이다.

[0120] 일부 구현예에서, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는 각각 독립적으로 탄소이다. 일부 구현예에서, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은, 각각의 경우 독립적으로, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 n-알킬, 또는 치환 또는 미치환된 분지쇄 알킬이다. 일부 이러한 구현예에서, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은 각각의 경우 H이다.

[0121] 일부 구현예에서, 폴리토픽 유기 링커는 4,4′ -디옥시도바이페닐-3,3′ -디카르복실레이트(dobpdc^{4-}), 4,4''-디옥시도-[1,1':4',1''-테르페닐]-3,3''-디카르복실레이트

[0122] (dotpdc^{4-}), 2,5-디옥시도벤젠-1,4-디카르복실레이트(dobdc^{4-}), 또는 3,3′ -디옥시드-바이페닐-4,4′ -디카르복실레이트(파라-카르복실레이트-dobpdc^{4-})이다.

[0123] 일부 구현예에서, 복수의 폴리아민 리간드에서 각각의 폴리아민 리간드는, 디에틸렌트리아민, *N*-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, 비스(3-아미노프로필)아민, *N*-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄, 트리에틸렌테트라민, *N,N'*-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄, *N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민, *N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄, 또는 테트라에틸렌펜타민이다.

[0124] 일부 구현예에서, 금속-유기 골격체에의 복수의 폴리아민 리간드의 로딩은, 5% 내지 500%, 20% 내지 250%, 25% 내지 200%, 80% 내지 120%, 90% 내지 110%, 95% 내지 105%, 또는 98 % 내지 102%이다. 본원에 사용된 바, 100%의 로딩은 골격체에서 2개의 금속 당 1개의 폴리아민 분자를 나타낸다.

[0125] 일부 구현예에서, 흡착 재료는 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 단계형 CO_2 탈착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 단일 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 단일 단계형 CO_2 탈착 프로파일을 나타낸다.

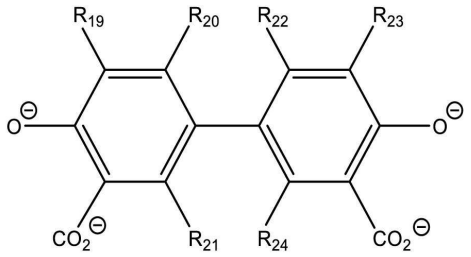
[0126] 일부 구현예에서, 흡착 재료는 순수한 CO_2 하 대기압에서 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에

서, 흡착 재료는 순수한 CO_2 하 대기압에서 단계형 CO_2 탈착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 순수한 CO_2 하 대기압에서 단일 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 순수한 CO_2 하 대기압에서 단일 단계형 CO_2 탈착 프로파일을 나타낸다.

[0127] 일부 구현예에서, 흡착 재료는 광범위한 CO_2 분압(예를 들어, CO_2가 유일한 가스이거나 가스 혼합물의 일부인 경우) 하에서 광범위한 총 대기압 (예를 들어, 0.1 atm 내지 10 atm)에 걸쳐 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 광범위한 CO_2 분압(예를 들어, CO_2가 유일한 가스이거나 가스 혼합물의 일부인 경우) 하에서 광범위한 총 대기압(예를 들어, 0.1 atm 내지 10 atm)에 걸쳐 단계형 CO_2 탈착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 광범위한 CO_2 분압(예를 들어, CO_2가 유일한 가스이거나 가스 혼합물의 일부인 경우) 하에서 광범위한 총 대기압(예를 들어, 0.1 atm 내지 10 atm)에 걸쳐 단일 단계형 CO_2 흡착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 광범위한 CO_2 분압(예를 들어, CO_2가 유일한 가스이거나 가스 혼합물의 일부인 경우) 하에서 광범위한 총 대기압(예를 들어, 0.1 atm 내지 10 atm)에 걸쳐 단일 단계형 CO_2 탈착 프로파일을 나타낸다.

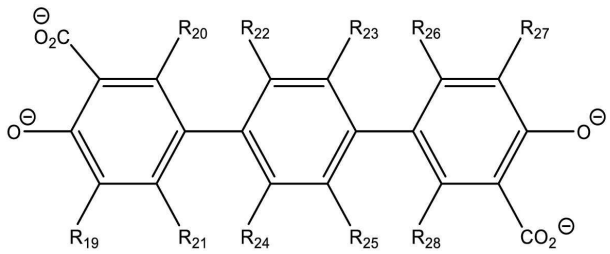
[0128] 일부 구현예에서, 흡착 재료는 140℃ 초과의 CO_2 흡착 단계를 포함하는 CO_2 흡착 프로파일을 나타낸다. 일부 구현예에서, 흡착 재료는 160℃ 초과의 CO_2 흡착 단계를 포함하는 CO_2 흡착 프로파일을 나타낸다.

[0129] 일부 구현예에서, 폴리토픽 유기 링커는 하기 화학식을 갖는 ($dobpdc^{4-}$)의 유사체이다:

[0130] 

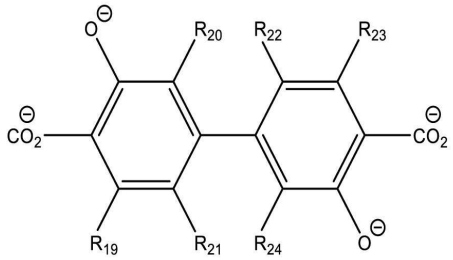
[0131] [식 중, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23} 및 R_{24}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택됨].

[0132] 일부 구현예에서, 폴리토픽 유기 링커는 하기 화학식을 갖는 ($dotpdc^{4-}$)의 유사체이다:

[0133] 

[0134] [식 중, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R 및 R_{28}은, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택됨].

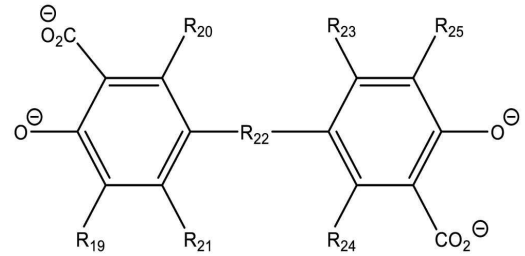
[0135] 일부 구현예에서, 폴리토픽 유기 링커는 하기 화학식을 갖는 (pc-dobpdc^{4-})의 유사체이다:



[0136]

[0137] [식 중, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23} 및 R_{24}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택됨].

[0138] 일부 구현예에서, 폴리토픽 유기 링커는 하기 화학식을 갖는다:



[0139]

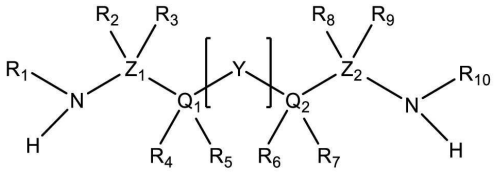
[0140] [식 중, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{23}, R_{24} 및 R_{25}는, 각각 독립적으로, H, 할로겐, 히드록실, 메틸, 및 할로겐 치환된 메틸로부터 선택되고, R_{22}는 치환 또는 미치환된 아릴, 및 치환 또는 미치환된 헤테로아릴로부터 선택됨].

[0141] **IV. 합성 방법**

[0142] 본 개시내용의 또 다른 양태는 복수의 폴리아민 리간드가 금속-유기 골격체 상에 그래프팅된 흡착 재료를 합성하는 방법을 제공한다. 금속-유기 골격체는 복수의 금속 양이온 및 복수의 폴리토픽 유기 링커를 포함한다. 그래프팅은 일정량의 금속-유기 골격체를 용매로 희석된 폴리아민 리간드를 포함하는 용액에 노출시켜 비활성화된 흡착 재료를 형성하는 단계를 포함한다.

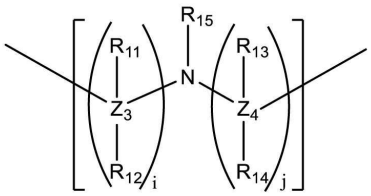
[0143] 일부 구현예에서, 흡착 재료는, 금속-유기 골격체를 선택적으로 먼저 가열하여 (예를 들어, 진공 조건, 또는 N_2 또는 Ar 흐름 하 160℃에서 12시간 동안), 흡착된 물 및 배위된 물, 또는 다른 배위성 용매를 제거하는 방법에 의해 제조된다. 이어서, 금속-유기 골격체를 폴리아민이 충전된 무수 유기 용매를 포함하는 용액에 용해시켜, 비활성화된 흡착 재료를 형성한다. 일부 구현예에서, 용액은 무수 유기 용매에 대한 폴리아민의 비가 20% (v/v)이다. 일부 구현예에서, 용액은 무수 유기 용매에 대한 폴리아민의 비가 10% (v/v) 내지 40% (v/v)이다. 일부 구현예에서, 폴리아민은 (v/v) 기준이 아닌 등가의 (w/v) 기준으로 무수 유기 용매 중에 용해된다. 일부 구현예에서, 생성된 생성물은 질소 보호 하에서 3시간 이상 동안 건조된다.

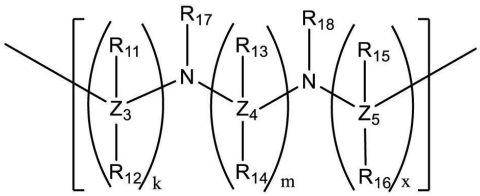
[0144] 일부 구현예에서, 각각의 폴리아민 리간드는 하기 화학식:

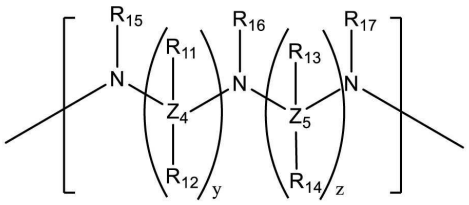


[0145] 을 갖고,

[0146] 식 중 Y는

[0147]  또는

[0148]  또는

[0149]  이고,

[0150] Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Q_1 및 Q_2는, 각각 독립적으로, 탄소, 규소, 게르마늄, 황 또는 셀레늄이고, i, j, k, x, y 및 z는, 각각 독립적으로, 0, 1 또는 2이고, m은 2, 3, 또는 4이다. 나아가, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18}은, 각각의 경우 독립적으로, H, 할로겐, 치환 또는 미치환된 알킬, 치환 또는 미치환된 헤테로알킬, 치환 또는 미치환된 아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로아릴, 치환 또는 미치환된 헤테로시클로알킬, 치환 또는 미치환된 알콕시, 치환 또는 미치환된 아릴옥시, 또는 치환 또는 미치환된 헤테로아릴옥시이다.

[0151] 일부 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료를 적어도 165℃의 온도에서 불활성 가스 스트림에 적용하여, 흡착 재료를 활성화시킨다.

[0152] 일부 대안적인 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료를 60℃ 내지 80℃, 적어도 165℃ 온도에서 약한 배위성 또는 비배위성 용매로 세정하여, 흡착 재료를 활성화시킨다. 약한 배위성 또는 비배위성 용매의 대표적인 및 비제한적인 예는, 톨루엔, 클로로벤젠, 파라핀, 할로겐화 파라핀 등뿐 아니라 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0153] 일부 대안적인 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료를 진공 하 60℃ 초과의 온도에 배치하여, 흡착 재료를 활성화시킨다.

[0154] 일부 대안적인 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료를 (i) 적어도 165℃의 온도에서 불활성 가스 스트림, 이어서 (ii) 진공 하 60℃ 초과의 온도에의 배치의 1회 이상의 사이클에 적용하여, 흡착 재료를 활성화시킨다.

[0155] 일부 대안적인 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료는 복수의 배기-재충전 사이클에 적용되며, 여기서 아르곤 또는 질소, 또는 이들의 혼합물과 같은 불활성 가스가 재충전 사이클에 사용되어, 흡착 재료를 활성화시킨다.

[0156] 일부 대안적인 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료는 60℃ 초과와 같은 승온 하에서 복수의 배기-재충전 사이클에 적용되며, 여기서 아르곤 또는 질소, 또는 이들의 혼합물과 같은 불활성 가스가 재충전 사이클에 사용되어, 흡착 재료를 활성화시킨다.

[0157] 일부 구현예에서, 흡착 재료는 폴리아민 리간드 로딩이 120% 이하일 때 활성화된 것으로 특징지어 진다. 일부 구현예에서, 복수의 금속 양이온에서 각각의 금속 양이온은 Mg, Ca, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이다.

[0158] 일부 구현예에서, 용매는 무수이다. 일부 구현예에서, 용매는 톨루엔이다. 일부 구현예에서, 용매는 톨루엔, 메탄올, 디클로로메탄, 테트라히드로푸란, 시클로헥산, 펜탄, 2-부타논, 트리클로로에틸렌, 메틸-*t*-부틸 에테르, 헵탄, 디에틸 에테르 또는 이들의 혼합물이다. 일부 구현예에서, 불활성 가스 스트림은 아르곤 또는 질소 가스, 또는 이들의 혼합물이다.

[0159] 개시된 방법에서, 용매화 함침법으로부터의 비활성화된 흡착 재료를 적어도 165℃의 온도에서 불활성 환경에 적

용하여, 흡착 재료를 활성화시킨다. 일부 이러한 구현예에서, 활성화된 흡착 재료는 120% 이하의 폴리아민 리간드 로딩을 갖는다. 본원에 사용된 바, 100%의 로딩은 골격체에서 2개의 금속 당 1개의 폴리아민 분자를 나타낸다. 일부 구현예에서, 활성화된 흡착 재료는 110% 이하의 폴리아민 리간드 로딩을 갖는다. 일부 구현예에서, 습식 함침법으로부터의 비활성화된 흡착 재료는 적어도 190℃, 적어도 210℃, 또는 190℃ 내지 250℃의 온도에서 불활성 환경에 적용된다.

[0160] 일부 구현예에서, 비활성화된 흡착 재료를 적어도 165℃의 온도에서 적어도 4시간, 적어도 6시간, 적어도 8시간, 또는 적어도 12시간 동안 불활성 환경에 적용하여, 흡착 재료를 활성화시킨다.

[0161] **V. 기술적 적용**

[0162] 본 개시내용의 하나의 양태에서, 개시된 흡착 재료에 대한 다수의 기술적 적용이 제공된다.

[0163] 하나의 이러한 적용은, 석탄 연도 가스와 같은 발전소 배기가스로부터의 탄소 포집이다. 지구 기온 변화의 원인일 수 있는 이산화탄소(CO_2)의 대기 수준 증가는, 발전소와 같은 점원으로부터의 CO_2 배출을 감소시키기 위한 새로운 전략을 타당하게 만든다. 특히, 석탄-연료 발전소는 전세계 인류 에너지 공급 CO_2 배출의 46%를 차지한다. ["CO_2 Emissions from Fuel Combustion *Highlights*," 2016 Edition, International Energy Agency, Paris, France]를 참조한다(상기 문헌은 본원에 참조로서 인용됨). 따라서, 주변 압력 및 40℃에서 CO_2(15 내지 16%), O_2(3 내지 4%), H_2O(5 내지 7%), N_2(70 내지 75%) 및 미량의 불순물(예를 들어 SO_2, NO_x)로 이루어진 가스 스트림인 석탄 연도 가스로부터의 탄소 포집을 위한 새로운 흡착제의 개발이 계속 요구되고 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 참조한다 (상기 문헌은 본원에 참조로서 인용됨). 특히, 온도 변동 흡착법의 경우, 흡착제는 하기 특성을 가져야 한다: (a) 재생 에너지 비용을 최소화하기 위해 최소 온도 변동을 갖는 높은 작업 용량; (b) 석탄 연도 가스의 다른 구성요소에 비해 CO_2에 대한 높은 선택성; (c) 연도 가스 조건 하에서 CO_2의 높은 포집률, 최적으로 90% 포집; (d) 습윤한 조건 하에서 효과적인 성능; 및 (d) 습윤한 조건 하에서의 흡착/탈착 사이클링에 대한 장기 안정성.

[0164] 또 다른 이러한 적용은, 미정제 바이오가스, 천연가스 또는 매립가스와 같은 바이오가스로부터의 탄소 포집이다. 바이오가스, 예를 들어 유기 재료의 분해에 의해 생성된 CO_2/CH_4 혼합물은, 전통적인 화석 연료 공급원의 대체 가능성을 갖는 재생 가능한 연료 공급원이다. 미정제 바이오가스 혼합물로부터의 CO_2의 제거는, 이러한 유망한 연료 공급원을 파이프라인 품질 메탄으로 업그레이드하는데 있어서 가장 어려운 측면 중 하나이다. 따라서, 예를 들어, 높은 작업 용량 및 최소 재생 에너지로 고압 CO_2/CH_4 혼합물로부터 CO_2를 선택적으로 제거하기 위한 흡착제의 사용은, 에너지 분야에의 적용의 경우 천연가스 대신 바이오가스를 사용하는 비용을 크게 감소시킬 수 있는 가능성이 있다. 본 개시내용의 일부 구현예는, 바이오가스, 천연가스, 매립가스, 또는 CO_2 및 CH_4를 포함하는 재생 가능하지 않은 가스를 본 개시내용의 임의의 흡착 재료와 접촉시켜 상기 가스로부터 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써, CO_2가 풍부한 흡착 재료와, 80% 초과의 순도를 갖는 메탄, 90% 순도의 메탄 또는 98% 순도의 메탄인 잔류 가스를 생성한다. 일부 이러한 구현예에서, 상기 방법은 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 사용하여, CO_2가 풍부한 흡착 재료로부터 CO_2의 대부분(예를 들어, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 50%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 60%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 70%, 적어도 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 80%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 90%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 95%, 또는 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 99%)을 스트리핑하는 단계를 추가로 포함한다.

[0165] 개시된 조성물(흡착 재료)는 온도 변동 흡착법 또는 진공 변동 흡착법을 사용하여, CO_2가 풍부한 흡착 재료로부터 CO_2의 대부분(예를 들어, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 50%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 60%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 70%, 적어도 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 80%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 90%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 95%, 또는 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 99%)을 스트리핑하는데 사용될 수 있다. 온도 변동 흡착법 및 진공 변동 흡착법의 예는, 국제 공개 번호 WO2013/059527 A1에 개시되어

있고, 상기 문헌은 본원에 참조로서 인용된다.

[0166] 본 개시내용의 또 다른 양태는 천연가스 연도 가스와 같은 연도 가스로부터 CO_2를 감소시키는 방법을 제공한다. 이러한 구현예에서, 연도 가스를 본 개시내용의 임의의 흡착 재료와 접촉시켜 연도 가스로부터 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써 CO_2가 풍부한 흡착 재료를 생성한 후, 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 사용하여, CO_2가 풍부한 흡착 재료로부터 CO_2의 대부분(예를 들어, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 50%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 60%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 70%, 적어도 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 80%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 90%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 95%, 또는 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 99%)을 스트리핑한다.

[0167] 본 개시내용의 또 다른 양태는, 천연가스 연도 가스와 같은 연도 가스로부터 CO_2를 감소시키기 위하여 자동차 및 비행기 배출과 같은 이동원으로부터의 CO_2 원인제공을 해결하기 위해, 대기 중 과량의 CO_2를 감소시키는 공기 포집 방법을 제공한다. 일부 이러한 구현예에서, 대기를 본 개시내용의 임의의 흡착 재료와 접촉시켜 공기로부터의 CO_2를 가역적으로 흡착함으로써 CO_2가 풍부한 흡착 재료를 생성한 후, 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 사용하여, CO_2가 풍부한 흡착 재료로부터 CO_2의 대부분(예를 들어, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 50%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 60%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 70%, 적어도 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 80%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 90%, 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 95%, 또는 흡착 재료에 결합된 CO_2의 적어도 99%)을 스트리핑한다.

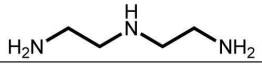
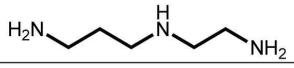
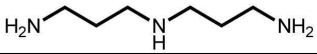
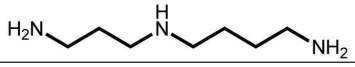
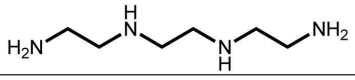
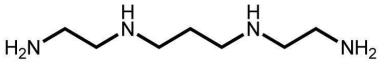
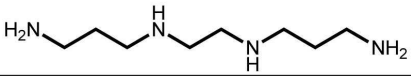
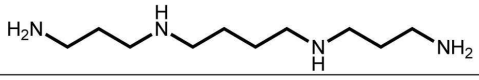
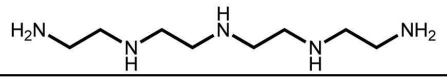
[0168] 본 개시내용의 또 다른 양태는 공급원에 의해 생성된 이산화탄소를 분리하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 이산화탄소를 본 개시내용의 흡착 재료에 노출시켜, 이산화탄소를 흡착 재료 내로 가역적으로 분리시키는 단계를 포함한다. 일부 이러한 구현예에서, 상기 방법은 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 사용하여 CO_2가 풍부한 흡착 재료를 재생시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0169] 본 개시내용의 또 다른 양태는 다성분 가스 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는 방법을 제공한다. 일부 이러한 구현예에서, 다성분 가스 혼합물은 CO_2와 N_2, H_2O, 및 O_2 중 적어도 하나를 포함한다. 상기 방법은 다성분 가스 혼합물을 본 개시내용의 흡착 재료에 노출시켜, 다성분 가스 혼합물 내 이산화탄소의 적어도 50%, 적어도 60%, 또는 적어도 80%를 흡착 재료 내로 가역적으로 분리시키는 단계를 포함한다. 일부 이러한 구현예에서, 상기 방법은 온도 변동 흡착법, 진공 변동 흡착법, 압력 변동 흡착법, 농도 변동 흡착법 또는 이들의 조합을 사용하여 CO_2가 풍부한 흡착 재료를 재생시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0170] **VI. 실시예**

[0171] 본 개시내용에서, 폴리아민을 제어된 방식으로 금속-유기 골격체에 그래프팅시켜, 암모늄 카르바메이트 사슬의 협력적 형성에 필요한 구조적 규칙성을 유지하면서, 다수의 M-N 결합의 존재로 인해 열 안정성을 증가시킬 수 있었다. 이러한 전략에 따라, 표 1에 제시된 폴리아민을 1 mL의 각 폴리아민 및 4 mL의 톨루엔(20% v/v 용액이 수득됨)이 충전된 20 mL 바이알에 약 10 mg의 금속-유기 골격체를 침지시켜, Mg_2(dobpdc) 골격체에 성공적으로 그래프팅시켰다.

표 1. Mg_2(dobpdc)에 성공적으로 부가시킨 폴리아민.

폴리아민	구조
디에틸렌트리아민	
N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민	
비스(3-아미노프로필)아민	
N-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄	
트리에틸렌테트라민	
N,N'-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민	
1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄	
N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민	
N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄	
테트라에틸렌펜타민	

[0172]

[0173] 테트라민-부가된 샘플은 이론적으로 암모늄 카르바메이트 형성을 통해 2당량의 CO_2를 포집할 수 있어 더 높은 CO_2 흡착 용량을 가능하게 하기 때문에, 본원에 개시된 다수의 발견이 펜타민 및 트리아민-부가된 재료에도 적용될 수 있지만, 테트라민-부가된 샘플이 주요 초점이 되었다. 또한, M_2(dobpdc) 패밀리뿐 아니라 다른 관련 골격인 IRMOF74-II(M_2(pc-dobpdc)(pc-dobpdc^{4-}= 3,3'-디옥시도-바이페닐-4,4'-디카르복실레이트)) 및 M_2(dotpdc)(dotpdc^{4-} = 4,4"-디옥시도테르페닐-3,3"-디카르복실레이트)에서의 다른 금속 변형에 대한 시험은, 유사한 거동을 나타냈다(여기서, M은 Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn임).

[0174] 표 2는, 148% 내지 284%로 가변된 폴리아민 로딩을 나타내는, 합성된 상태의 테트라민-부가된 Mg_2(dobpdc) 샘플의 대표적인 세트의 초기 분석을 요약한 것이다.

표 2

폴리아민	로딩 (합성된 상태)	활성화 온도(℃)	로딩 (활성화 후)
디에틸렌트리아민	333%	200	110%
N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민	274%	200	114%
비스(3-아미노프로필)아민	238%	200	104%
N-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄	233%	200	107%
트리에틸렌테트라민	284%	225	98%
N,N'-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민	238%	225	100%
1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄	182%	250	106%
N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민	156%	225	106%
N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄	148%	240	94%

[0175]

[0176] 200%의 로딩은 알킬에틸렌디아민에 대한 전형적인 결합 방식과 같이, 폴리아민 대 열린 금속 자리의 비가 1:1임을 시사한다. 100%의 로딩이 바람직한데, 이는 1개의 폴리아민이 2개의 금속 자리 마다 존재함을 시사하고, 흡착제의 증가된 열 안정성을 유도하는 구상된 배위 방식과 일치한다(도 3). 따라서, 합성된 상태의 샘플에 대한 로딩은 최적보다 더 높았다. 하지만, 이러한 합성된 상태의 샘플을 열중량 분석기(TGA)에서 건조한 N_2 하에서 약하게 결합된 아민을 휘발화시키기에 충분히 높은 온도로 가열함으로써, 100%의 목적하는 로딩을 수득할 수 있었다(도 4). 임의의 특정 이론에 구애됨 없이, 본 발명자들은, 특정 온도에 도달한 후, 폴리아민의 절반은 휘발화에 의해 제거되고, 나머지 절반은 2개의 금속 자리와 배위하고 있어, 열적으로 제거되기 위해서는 고온을 필요로 한다고 가정하였다.

[0177] 열중량 분석기 데이터를 사용하여, Mg_2(dobpdc)의 다수의 트리아민 및 테트라민-부가된 변형에 대하여 100%의 폴리아민 로딩을 달성하기 위한 특정한 활성화 온도를 쉽게 확인하였다. 나아가, 동등 구조 골격체 Zn_2(dobpdc)에 대한 단결정 X-선 회절로, 폴리아민이 EMM-53(Zn) (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Zn_2(dobpdc)) 및 EMM-53(3-3-3-Zn) (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민-Zn_2(dobpdc))의 *ab*-평면에서 다수의 금속 자리에 배위되어 있음을 (도 5 및 6) 밝혔으며, 이는 초기에 구상된 배위 방식을 뒷받침하는 강력한 증거를 제공한다.

[0178] 본원에 기재된 폴리아민-부가된 골격체 내 개별 원자의 위치는, 상응하는 알킬에틸렌디아민과 같이 암모늄 카르바메이트 사슬의 형성을 통해 CO_2의 협력적 흡착을 가능하게 해야 하기 때문에 중요하다(도 7). 이는 많은 유형의 흡착/탈착 방법에 필요한 높은 열 안정성을 유지하면서, CO_2의 바람직한 단계형 흡착이 이러한 재료에서 일어날 수 있도록 해야 한다. 이를 위해, 열중량 분석에 의한 Mg_2(dobpdc)의 폴리아민-부가된 변형의 CO_2 등압선의 평가는, 단계형 CO_2 흡착/탈착이 대표적인 일련의 이러한 흡착제에서 유지됨을 보여준다(도 8 내지 12). 따라서, 폴리아민의 그래프팅 후 고온에서의 활성화 전략은, 단계형 흡착/탈착 프로파일을 갖는 CO_2 흡착제를 제조하는데 있어서 일반적이다. 이러한 활성화는 폴리아민이 바람직한 배열로 재배열되는 어닐링 공정일 수 있고, 이러한 어닐링 공정은 또한 고온 용매 처리를 통해 달성될 수 있다.

[0179] EMM-53(2-2-2)(트리에틸렌테트라민-Mg_2(dobpdc))를 거의 100% 테트라민 로딩으로 성공적으로 제조하고, 순수한 CO_2 하에서 CO_2 포집에 대하여 시험하였다(도 8). 이러한 샘플은, 협력적 메커니즘을 암시하는 단계형 CO_2 포집을 나타낸다. 흥미롭게도, EMM-53(2-2-2)는 약 130℃에 일어나는 중간 정도로 급격한 고온 단계를 포함하여, 2개의 별개의 단계를 갖는 것으로 확인되었다. 저온 단계는 더 넓으며 약 60℃에서 일어났다. 트리에틸렌테트라민의 로딩이 100%였던 점(핵 자기 공명에 의해 분해된 골격체를 분석함으로써 확인됨)을 고려하면, 고온 단계는 테트라민 당 1개의 CO_2 분자의 CO_2 포집 용량에 도달하였다. 저온 단계 후, 샘플은 테트라민 당 2개의 CO_2 분자의 CO_2 포집 용량에 도달하였다. 본 발명자들은, 이러한 데이터가, 약간 상이한 온도에서의 단일 테트라민 형성을 위한 두 세트의 암모늄 카르바메이트 사슬의 형성을 나타낸다고 가정하였다. EMM-53(2-2-2)와 같이, EMM-53(2-3-2)(*N,N′*-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민-Mg_2(dobpdc))는 또한 2단계 CO_2 흡착 프로파일을 나타낸다(도 9). 고온 단계는 130℃에서 일어났으며, 테트라민 당 1개의 CO_2 분자의 CO_2 로딩 용량에 도달하였다. 저온 단계는 80℃에서 일어났으며, 테트라민 당 2개의 CO_2 분자의 총 CO_2 로딩 용량에 도달하였다.

[0180] 흡착제 EMM-53(3-2-3)(*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,2-에틸렌디아민-Mg_2(dobdpc)) 및 EMM-53(3-3-3) (*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민-Mg_2(dobpdc))를 또한 순수한 CO_2 하에서 CO_2 포집에 대하여 평가하였다(도 10 및 11). 두 가지 흡착제 모두 단계형 CO_2 포집을 나타냈다. 흡착제 EMM-53(3-2-3)는, 각각, 140℃ 및 120℃에서 2개의 단계를 나타냈다. 또한, EMM-53(3-3-3)는 160℃에서 단일 CO_2 흡착 단계를 나타냈으며, 이는 지금까지 관찰된 최고 단계 온도를 갖는 테트라민이었다. 이는, 이러한 재료가 연도 가스 스트림 또는 공기로부터 낮은 CO_2 분압을 제거하는데 매우 효과적일 것임을 시사한다(높은 CO_2 흡착 단계 온도는 낮은 CO_2 흡착 단계 압력에 해당함).

[0181] 또한, EMM-53 (*N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))는 단계형 CO_2 흡착을 나타낸다(도 12). 고온 단계는 150℃의 온도에서 일어났으며, 테트라민 당 하나보다 약간 적은 CO_2의 용량에 도달하였다. 저온 단계는 고온 단계보다 약간 낮은 약 130℃에서 일어났으며, 각각의 테트라민에 대하여 2개의 CO_2 분자로 간주되는 이론상 최대 CO_2 용량에 접근하였다. EMM-53은 고온 및 높은 CO_2 용량에서 급격한 단계를 나타내기 때문에, 천연가스 연도 가스 및 공기와 같은 낮은 분압 스트림으로부터 CO_2를 제거하는데 매우 유망한 흡착제이다(도 13 내지 17 참조).

[0182] N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, 비스(3-아미노프로필)아민 및 N-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄과 같은 트리아민을, Mg_2(dobpdc)(EMM-53(3-2), EMM-53(3-3) 및 EMM-53(3-4))에 부가하고, 약 100%의 로딩까지 활성화시켰다. 이러한 대표적인 Mg_2(dobpdc)에 부가된 트리아민은 트리아민 당 약 1개의 CO_2 분자의 용량까지 단계형 CO_2 흡착을 나타냈다(도 18 내지 20). 이러한 거동은, 트리아민이 골격체에서 트리아민 당 한 세트의 암모늄 카르바메이트 사슬만을 형성할 수 있기 때문인 것으로 여겨진다. 펜타민인 테트라에틸렌펜타민을 또한 Mg_2(dobpdc)(EMM-53(2-2-2-2))에 성공적으로 부가하였고, 150℃의 고온에서 시작하여 상당히 높은 용량까지 단계형 CO_2 흡착이 관찰되었는데(도 21), 이는 낮은 분압 스트림으로부터 CO_2의 제거에 효과적일 것임을 시사한다.

[0183] 일련의 대표적인 테트라민인, 트리에틸렌테트라민, *N,N′*-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민 및 *N,N′*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄을, Mg_2(pc-dobpdc)(EMM-55(2-2-2), EMM-55(2-3-2) 및 EMM-55) 및 Mg_2(dotpdc)(EMM-54(2-2-2), EMM-54(2-3-2) 및 EMM-54)에 성공적으로 부가하였다. 이러한 관련 골격체에 부가된 테트라민의 분해 프로파일은, Mg_2(dobpdc) 골격체에서와 유사한 배위 방식을 시사하였다. Mg_2(pc-dobpdc) 골격체에 대하여, 3가지 모든 대표적인 테트라민에서 약 100%의 로딩이 수득되었고, 단계형 CO_2 흡착이 관찰되었다(도 22). Mg_2(dotpdc)가 Mg_2(dobpdc)에 비해 더 큰 공극 환경을 가지고 있지만, 약 100%의 테트라민 로딩이 모든 대표적인 테트라민에서 여전히 달성되었으며, EMM-54에 대하여 단계형 CO_2 포집이 관찰되었다(도 23). 트리에틸렌테트라민 및 *N,N′*-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민은 더 큰 공극 환경 및 짧은 폴리아민 길이로 인해 암모늄 카르바메이트 사슬을 형성하기 위한 CO_2 삽입을 제한하여, 이러한 골격체에서 단계형 CO_2 포집을 나타내지 않았다(도 24). M_2(dobpdc) 패밀리에서 다른 금속 변형의 폴리아민 거동을 시험하기 위해, *N,N′*-비스(3-아

미노프로필)-1,3-프로판디아민 및 *N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄을 Mn_2(dobpdc) (EMM-53(3-3-3-Mn) 및 EMM-53(Mn))에 부가하였고, 단계형 CO_2 흡착을 관찰하였다(도 25). 이러한 결과는, 폴리아민이 다른 골격체에서 작동하여 Mg_2(dobpdc) 골격체에서 보여지는 바와 유사한 거동을 나타낼 수 있음을 시사한다.

[0184] 이러한 폴리아민-부가된 금속-유기 골격체의 안정성을 평가하기 위해, 본 발명자들은 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 사이클링 시험을 수행하였다. 사이클링 시험은 흡착 및 탈착 둘 모두에 대하여 순수한 CO_2 하에서 수행하였다(도 26). N_2 하에서의 초기 활성화 후, 샘플을 30℃까지 냉각시킨 후, 180℃까지 가열하고, 이러한 냉각/가열 사이클을 수회 반복하였다. CO_2 용량이 첫 번째 사이클 후 약간 감소되었지만, 상기 용량은 다수의 디아민-부가된 금속-유기 골격체에서와 달리, 나머지 6회 사이클 전반에 걸쳐 일정하여 유지되었다(도 27). 또한, EMM-53은 습윤한 조건 하에서 높은 CO_2 흡착 단계 온도를 유지하였다(도 28). 이러한 흡착제는 습윤한 CO_2 흐름 하 180℃의 온도에서 12시간 동안 유지될 때에도 유의한 폴리아민 손실을 나타내지 않았다(도 29). 마지막으로, 이러한 재료의 CO_2 흡착 용량은 스팀 하 135℃에서 3시간 동안 정치된 후에도 유지되었다(도 30). 스팀 하에서의 이러한 테트라민-부가된 재료의 안정성은, 유리한 탈착법으로서 스팀을 사용할 수 있음을 시사한다. 따라서, 이러한 테트라민을 2개의 별도의 금속 자리에 그래프팅함으로써 유도된 증강된 안정성은, 온도 변동 흡착법을 위한 매우 유망한 흡착제가 되게 한다.

[0185] 도 31에는, 흡착이 습윤한 4% CO_2 하 60℃에서 약 8분 동안이었고, 탈착이 습윤한 N_2 하 135℃에서 약 8분 동안이었던, EMM-53 (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 습윤 사이클링이 도시되어 있다. 이러한 도면에는, CO_2의 용량이 사이클링 전반에 걸쳐 상당히 안정적이었으며, 사이클링 후 폴리아민 로딩이 100%였음이 도시되어 있다.

[0186] 도 32에는, 스팀 하에서 5 및 12시간 동안의 처리 후 취해진 EMM-53 (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 등압선이 도시되어 있다. 순수한 CO_2 등압선에는 흡착이 실선으로, 탈착이 점선으로 표시되어 있다. 수평의 점선 (3252) 및 점선 (3254)는, 각각, 각각의 폴리아민이 2개의 CO_2 분자 및 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

[0187] 도 33에는, 75℃에서의 EMM-53(3-2)(*N*-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착 등온선이 도시되어 있다. 선 (3302) 및 (3304)는, 각각, 각각의 폴리아민이 2개의 CO_2 분자 및 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

[0188] 도 34에는, 75℃에서의 EMM-53(3-3) (비스(3-아미노프로필)아민-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착(속이 채워진 원) 및 탈착(속이 빈 원) 등온선이 도시되어 있다. 선 (3402) 및 (3404)는, 각각, 각각의 폴리아민이 2개의 CO_2 분자 및 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

[0189] 도 35에는, 75℃에서의 EMM-53(3-4)(*N*-(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착(속이 채워진 원) 및 탈착(속이 빈 원) 등온선이 도시되어 있다. 선 (3502) 및 (3504)는, 각각, 각각의 폴리아민이 2개의 CO_2 분자 및 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

[0190] 도 36에는, 75℃에서의 EMM-53(2-2-2)(트리에틸렌테트라민-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착(속이 채워진 원) 및 탈착(속이 빈 원) 등온선이 도시되어 있다. 선 (3602) 및 (3604)는, 각각, 각각의 폴리아민이 2개의 CO_2 분자 및 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

[0191] 도 37에는, 75℃에서의 EMM-53(3-2-3)(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,2-에틸렌디아민-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착 등온선이 도시되어 있다. 선 (3702) 및 (3704)는, 각각, 각각의 폴리아민이 2개의 CO_2 분자 및 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

[0192] 도 38에는, 100 내지 120℃ 범위의 온도에서의 EMM-53 (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 흡착 등온선이 도시되어 있다. 선 (3852) 및 (3854)는, 각각, 각각의 폴리아민이 2개의 CO_2

분자 및 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

[0193] 도 39에는, Mg_2(dobpdc)의 디아민-부가된 변형에서 CO_2 흡착에 대한 $-\Delta h_{ads}$와 $-\Delta s_{ads}$ 사이의 상관관계 플롯에서, (3902)로 표지된 저압 단계 및 (3094)로 표지된 고압 단계에서의, EMM-53 (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 흡착의 차등 엔탈피 및 차등 엔트로피가 도시되어 있다.

[0194] 도 40에는, x-축이 절대(도 40a) 및 상대(도 40b) 압력으로 표시된, 30℃, 40℃, 50℃ 및 60℃의 온도에서의, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 H_2O 흡착(속이 채워진 원) 및 탈착(속이 빈 원) 등온선이 도시되어 있다.

[0195] 도 41에는, 건조한 N_2 (4106), 건조한 CO_2 (4108) 및 모의된 습윤한 CO_2 (4110) 분위기 하에서의, EMM-53(2-2-2)(트리에틸렌테트라민-Mg_2(dobpdc))의 적외선 스펙트럼이 도시되어 있다. CO_2 흡착 시의 특징적인 C=O(1650-1700 cm^{-1}) 및 C-N(1320-1340 cm^{-1}) 스트레치는 회색으로 음영처리 되어 있다.

[0196] 도 42에는, 건조한 N_2 (4206), 건조한 CO_2 (4208) 및 모의된 습윤한 CO_2 (4210) 분위기 하에서의, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 적외선 스펙트럼이 도시되어 있다. CO_2 흡착 시의 특징적인 C-N(1320-1340 cm^{-1}) 스트레치는 회색으로 음영처리 되어 있다.

[0197] 도 43에는, CO_2 분위기의 주입 (4304) 및 스팀으로의 처리 (4306) 후의, EMM-53 (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 적외선 스펙트럼이 도시되어 있다. CO_2 흡착 시의 특징적인 C-N (1320-1340 cm^{-1}) 스트레치는 회색으로 음영처리 되어 있다(4302).

[0198] 도 44에는, 배기시키고 (4302) 1 bar의 CO_2를 주입한(4304), EMM-53 (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 300 K에서의 분말 X-선 회절 패턴(λ = 0.45236 Å)이 도시되어 있다.

[0199] 도 45에는, 40℃에서의 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))의 CO_2 CH_4, O_2 및 N_2 흡착 등온선이 도시되어 있다. 다른 가스와 비교한 CO_2의 선택성이 추가로 도시되어 있다. 도 45에 도시된 바와 같이, EMM-53 은, 40℃에서, 100 mbar 초과의 CO_2 압력에서 3 mmol/g 초과의 CO_2, 100 mbar 내지 1000 mbar의 N_2 압력에서 0.25 mmol/g 미만의 N_2, 100 mbar 내지 1000 mbar의 O_2 압력에서 0.25 mmol/g 미만의 O_2, 및 100 mbar 내지 1000 mbar의 CH_4 압력에서 0.25 mmol/g 미만의 CH_4를 흡착한다.

[0200] 도 46에는, 공기의 흐름 하 100℃에서 12시간 동안의 처리 전(4602)후(4604)에 취해진 EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 흡착 등압선이 도시되어 있다. 선 (4652) 및 (4654)는, 각각, 각각의 폴리아민이 2개의 CO_2 분자 및 1개의 CO_2 분자를 포집할 수 있는 경우의 이론적 CO_2 흡수를 나타낸다.

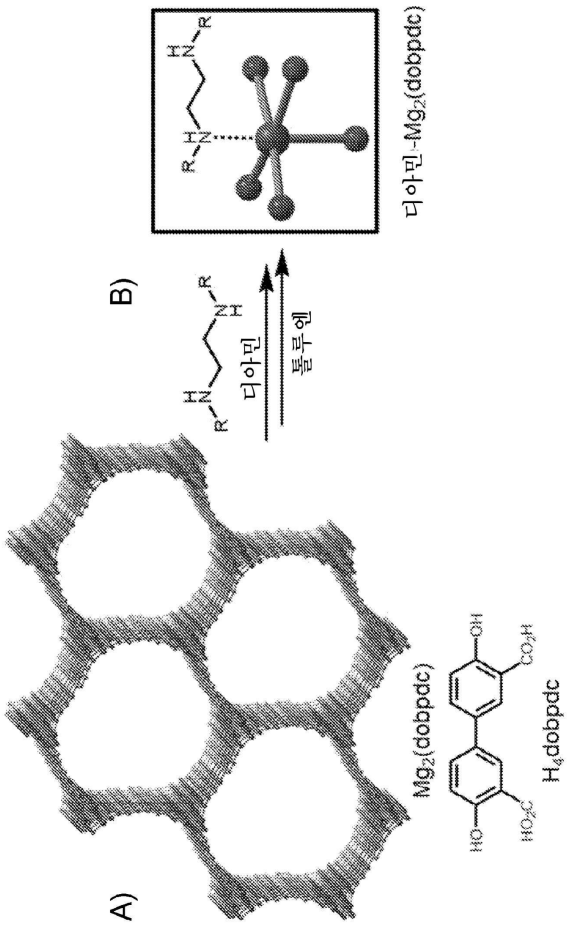
[0201] 도 47에는, 30 sccm의 건조한 모의된 천연가스 연도 가스(N_2 중 4% CO_2) 하 약 1 bar 및 60 내지 125℃ 범위의 외부 컬럼 온도에서의, EMM-53(*N,N'*-비스(3-아미노프로필)-1,4-디아미노부탄-Mg_2(dobpdc))에 대한 CO_2 격변 프로파일이 도시되어 있다(선 4702, 4704 및 4706).

[0202] **결론**

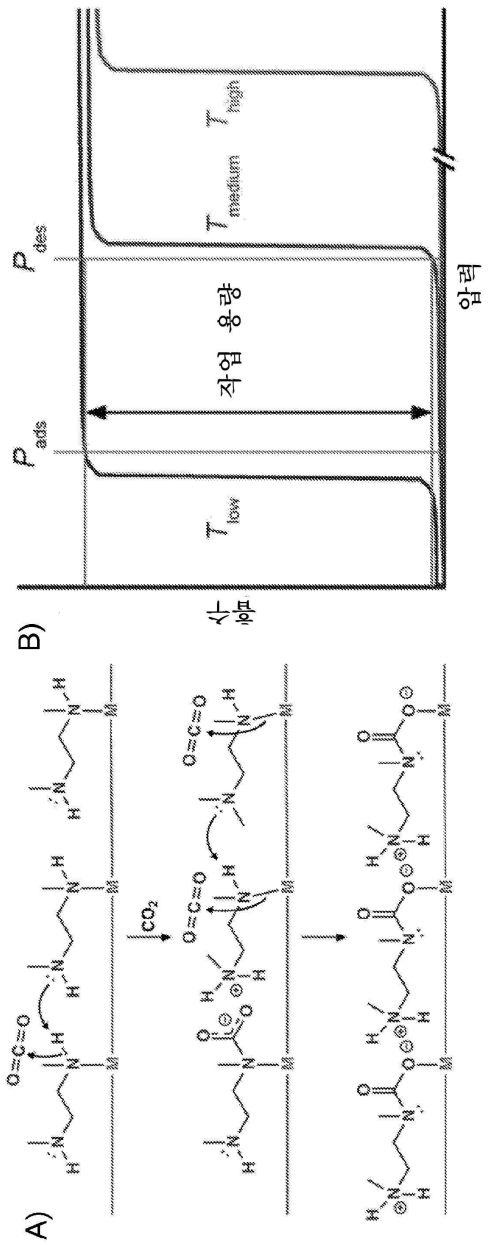
[0203] 본원에 기재된 실시예 및 구현예는 단지 예시의 목적이며, 이를 참고로 이의 다양한 변형 또는 변경이 당업자에게 제안될 것이며, 이러한 변형 또는 변경은 본 출원의 사상 및 범위, 및 첨부된 청구범위의 범위 내에 포함되는 것으로 이해된다. 본원에 인용된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 모든 목적을 위하여 그 전문이 본원에 참조로서 인용된다.

도면

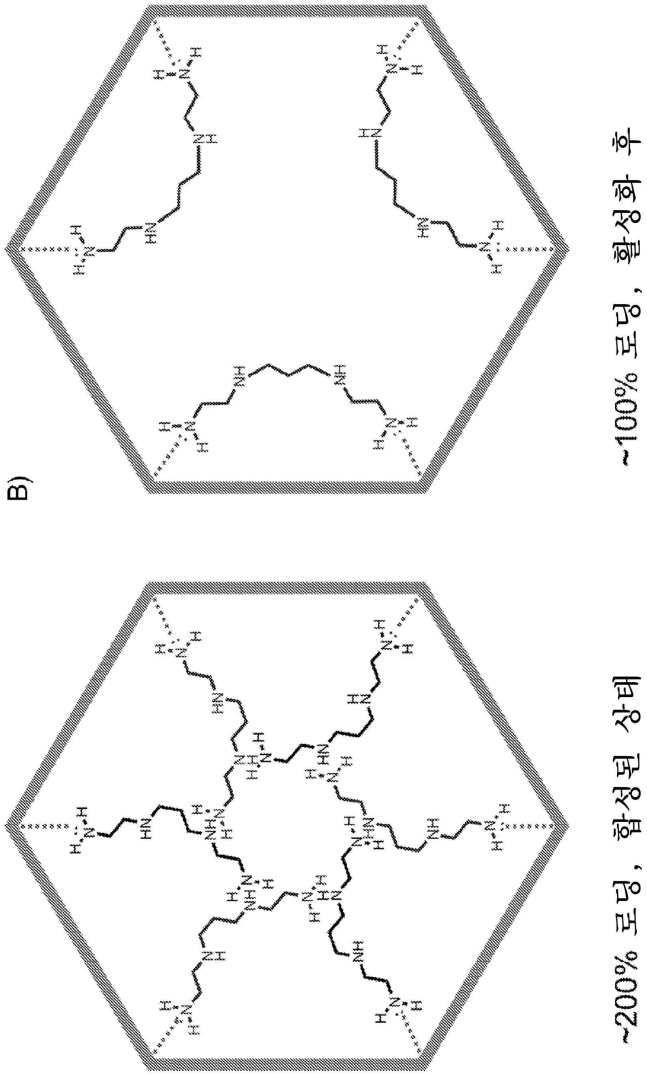
도면1



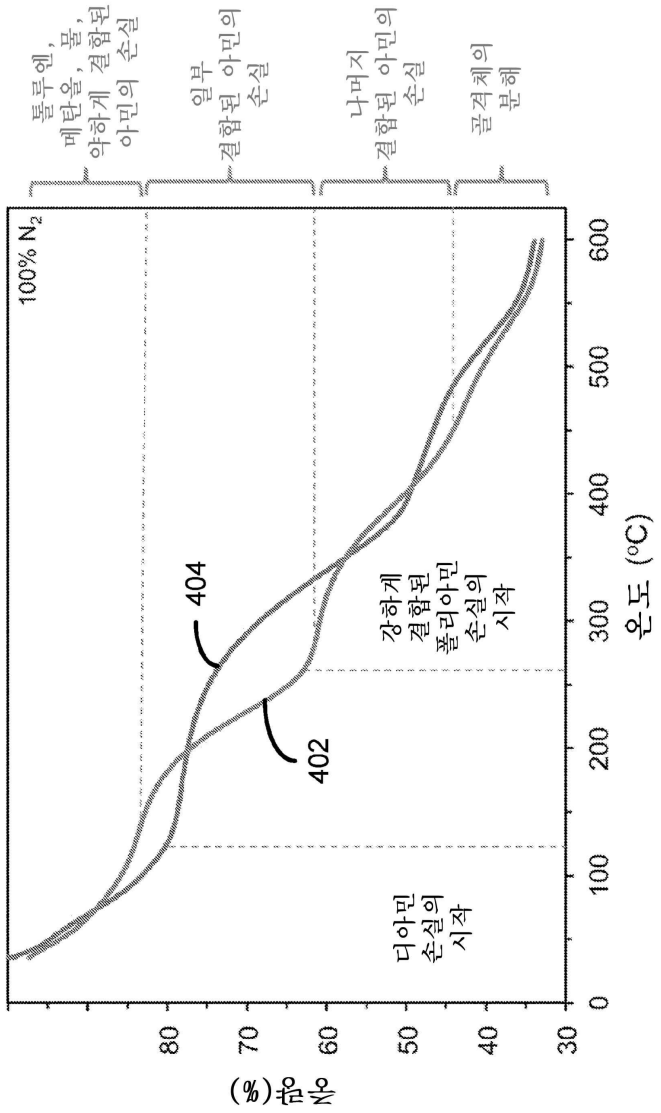
도면2



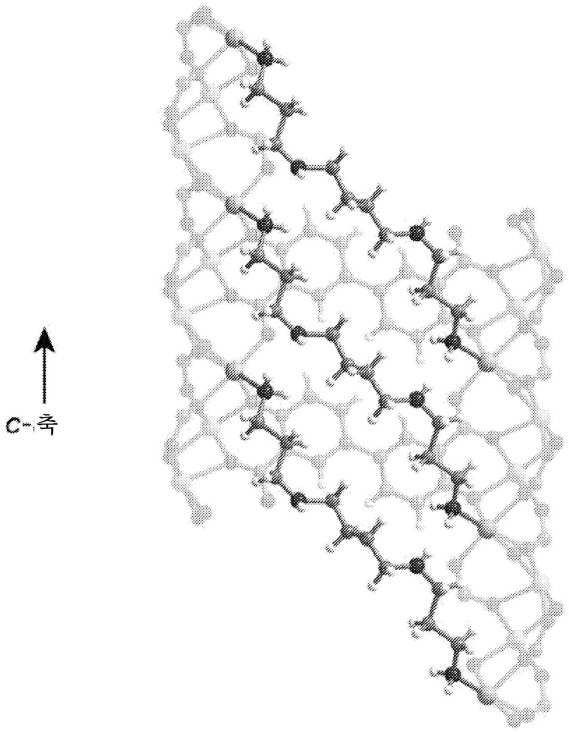
도면3



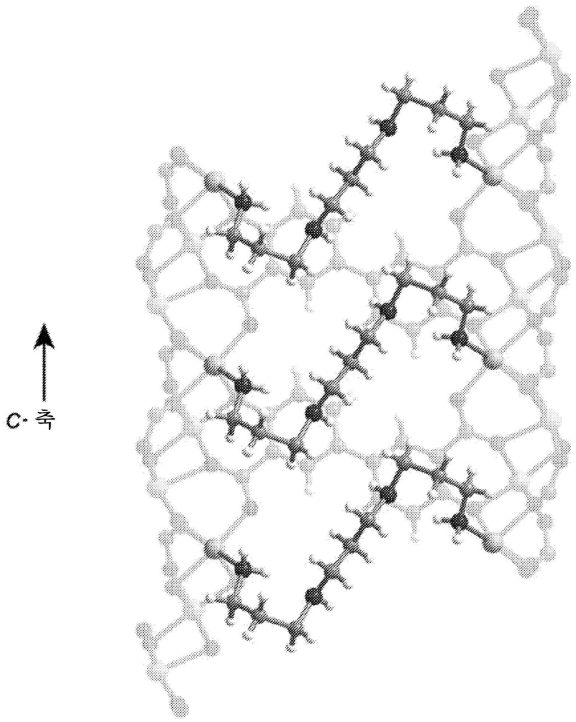
도면4


톨루엔, 메탄올, 물, 약하게 결합된 아민의 손실
일부 결합된 아민의 손실
나머지 결합된 아민의 손실
골격체의 분해
100% N_2
404
402
디아민 손실의 시작
강하게 결합된 폴리아민 손실의 시작
중량(%)
온도 (°C)
80
70
60
50
40
30
0
100
200
300
400
500
600

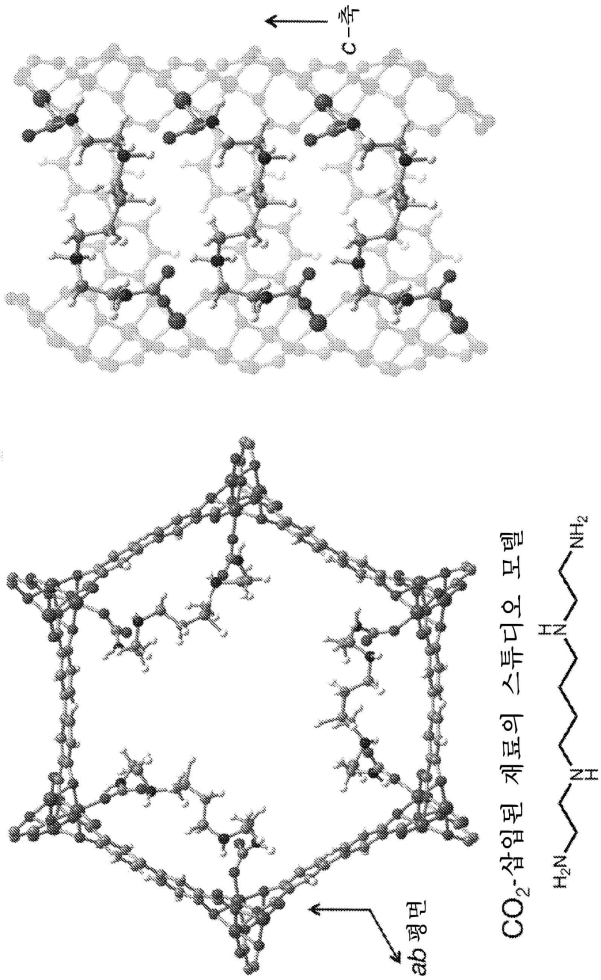
도면5



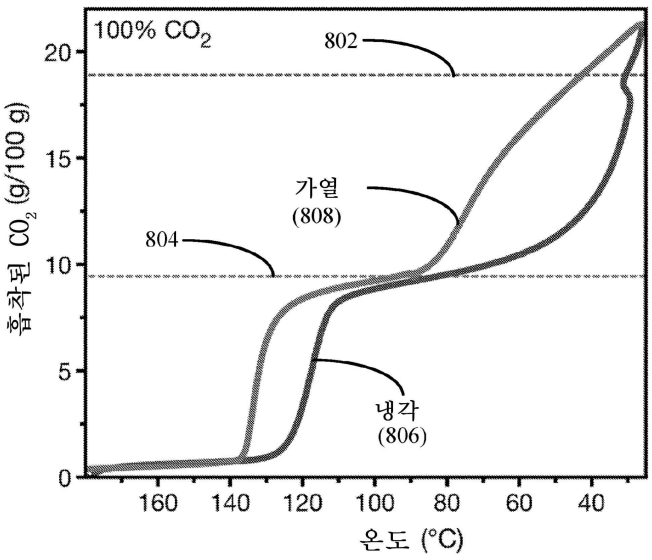
도면6



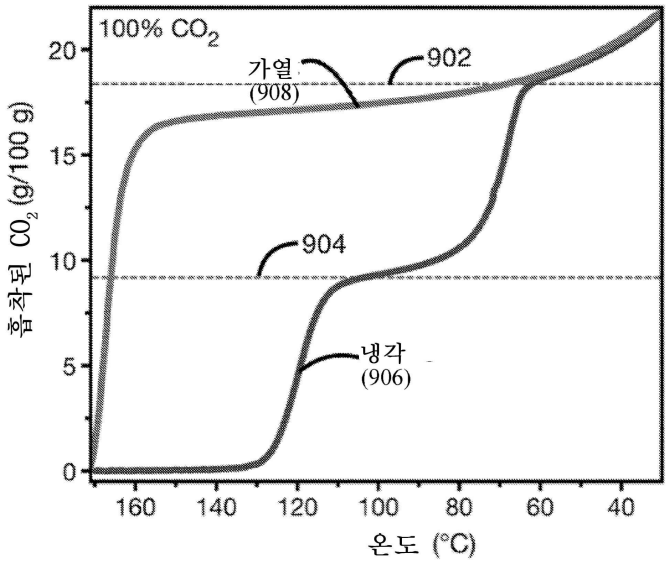
도면7


c-축
ab 평면
CO2-삽입된 재료의 스튜디오 모델
NH2
H
N
N
H
H2N

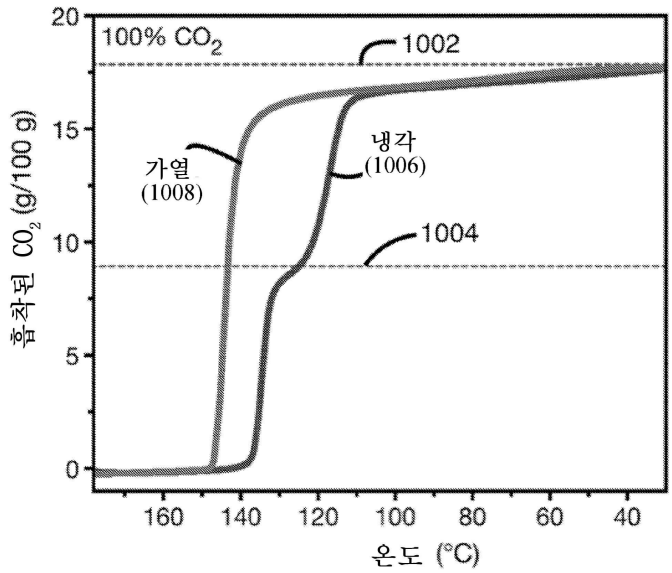
도면8


100% CO2
802
가열
(808)
804
냉각
(806)
흡착된 CO2 (g/100 g)
온도 (°C)
0
5
10
15
20
160
140
120
100
80
60
40

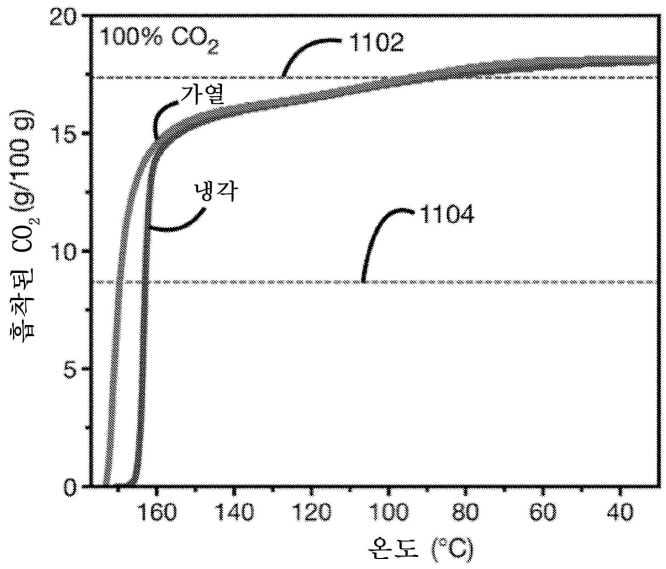
도면9


100% CO_2
902
가열
(908)
904
냉각
(906)
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
0
5
10
15
20
160
140
120
100
80
60
40

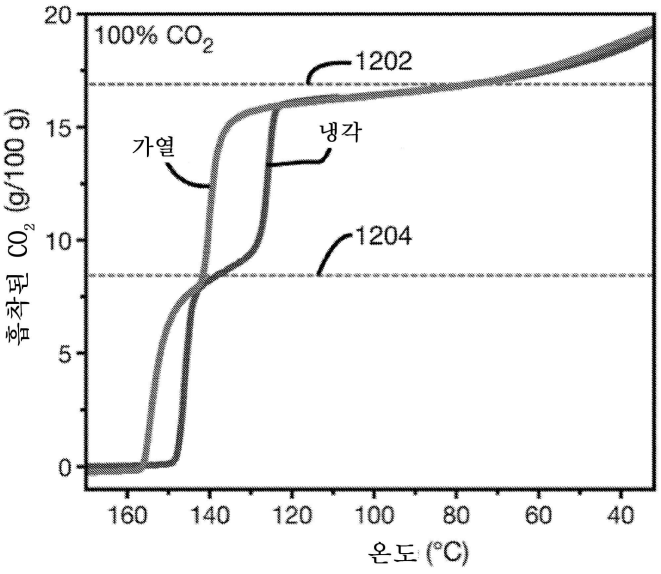
도면10


100% CO_2
1002
냉각
(1006)
가열
(1008)
1004
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
0
5
10
15
20
160
140
120
100
80
60
40

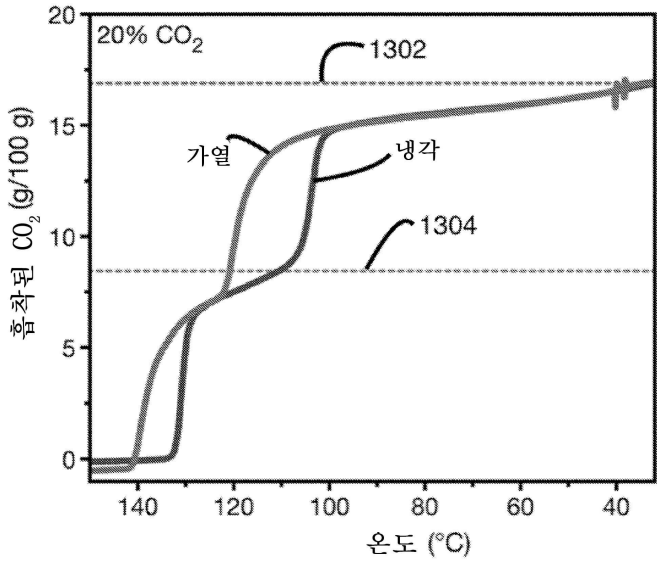
도면11


100% CO_2
1102
가열
냉각
1104
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
160
140
120
100
80
60
40

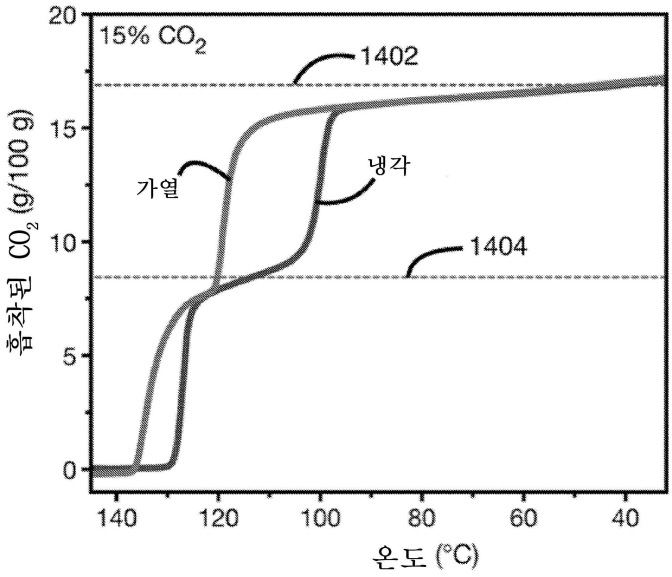
도면12


100% CO_2
1202
가열
냉각
1204
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
160
140
120
100
80
60
40

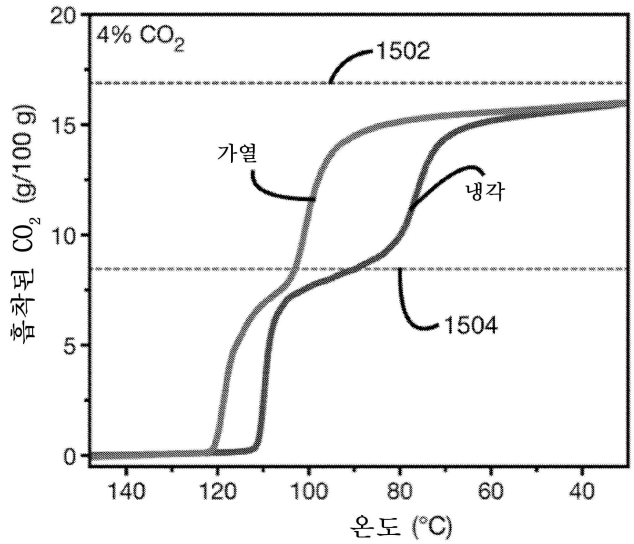
도면13


20% CO_2
1302
가열
냉각
1304
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
140
120
100
80
60
40

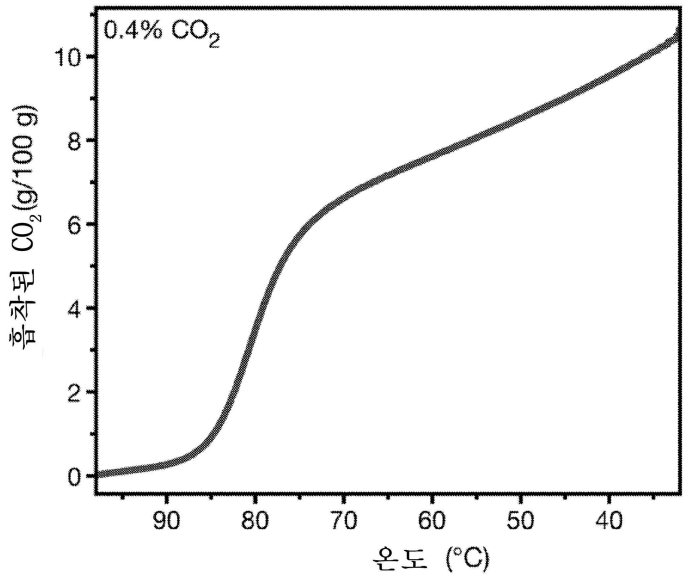
도면14


15% CO_2
1402
가열
냉각
1404
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
140
120
100
80
60
40

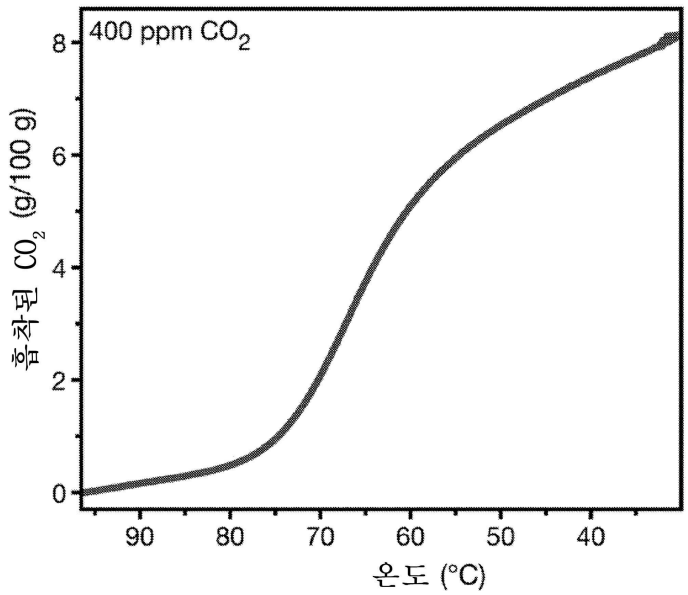
도면15


4% CO_2
1502
가열
냉각
1504
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
140
120
100
80
60
40

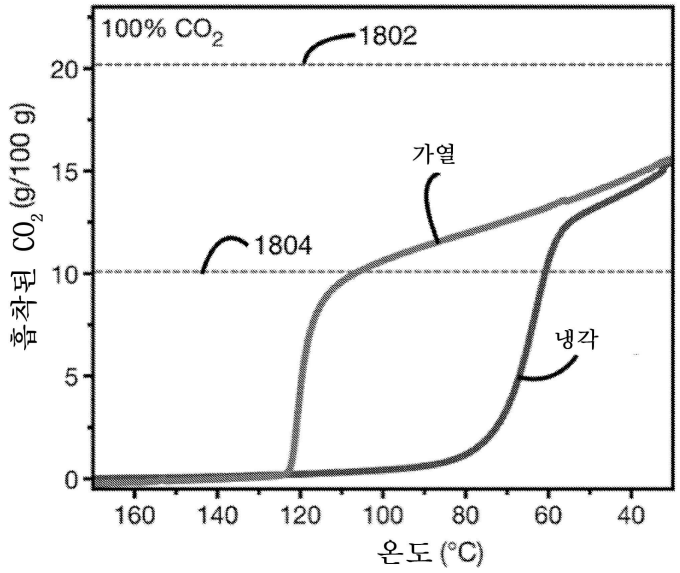
도면16


0.4% CO_2
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
10
8
6
4
2
0
90
80
70
60
50
40

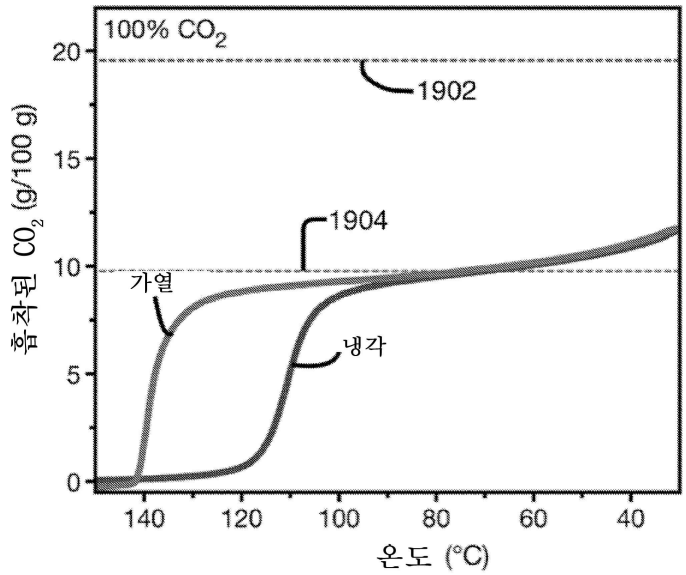
도면17


400 ppm CO_2
흡착된 CO_2 (g/100 g)
0
2
4
6
8
90
80
70
60
50
40
온도 (°C)

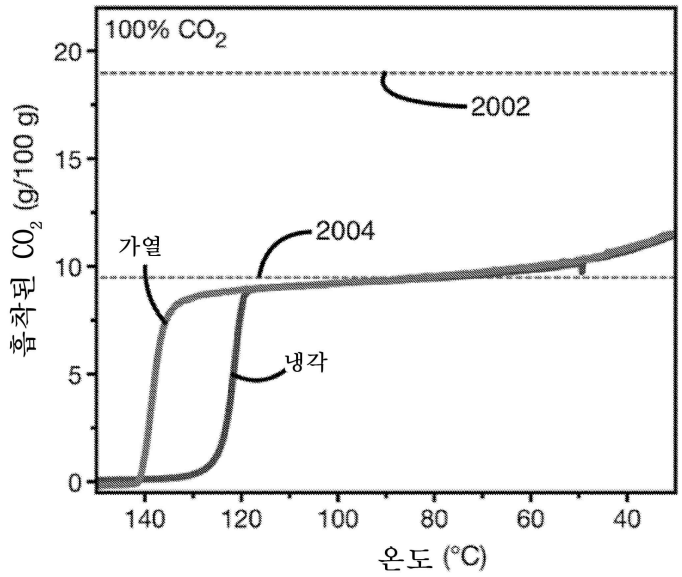
도면18


100% CO_2
1802
가열
1804
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
0
5
10
15
20
160
140
120
100
80
60
40
온도 (°C)

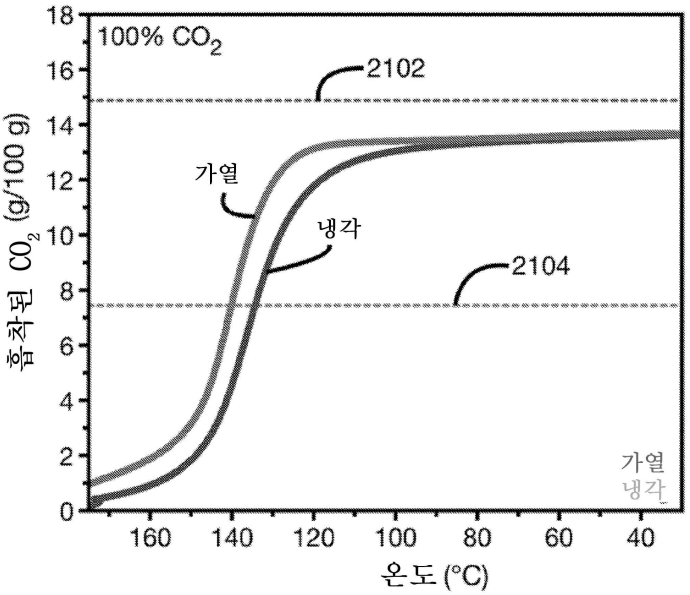
도면19


100% CO_2
1902
1904
가열
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
140
120
100
80
60
40

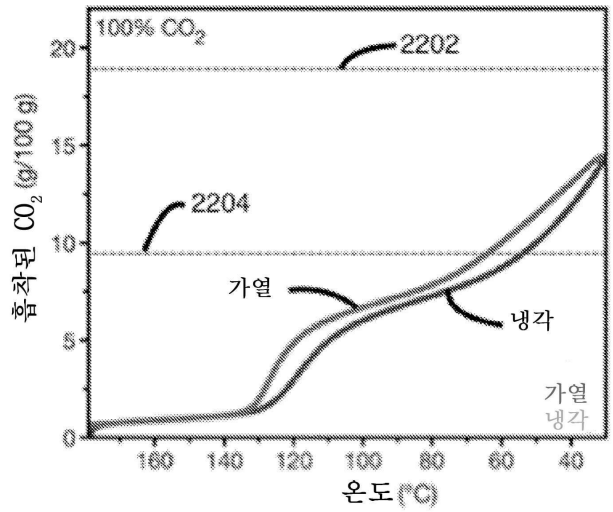
도면20


100% CO_2
2002
2004
가열
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
140
120
100
80
60
40

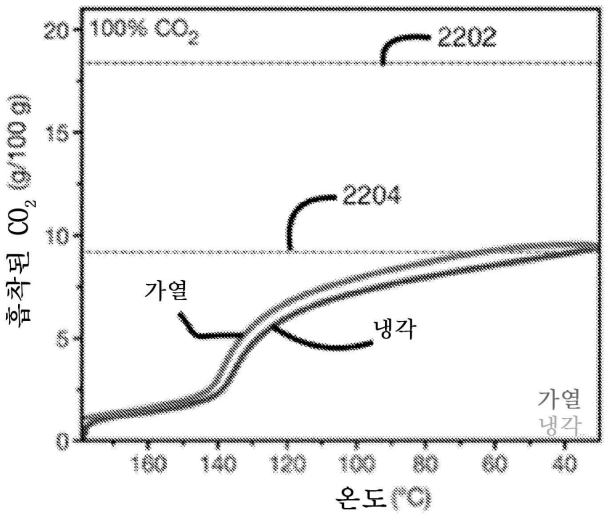
도면21


100% CO_2
2102
가열
냉각
2104
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
가열
냉각

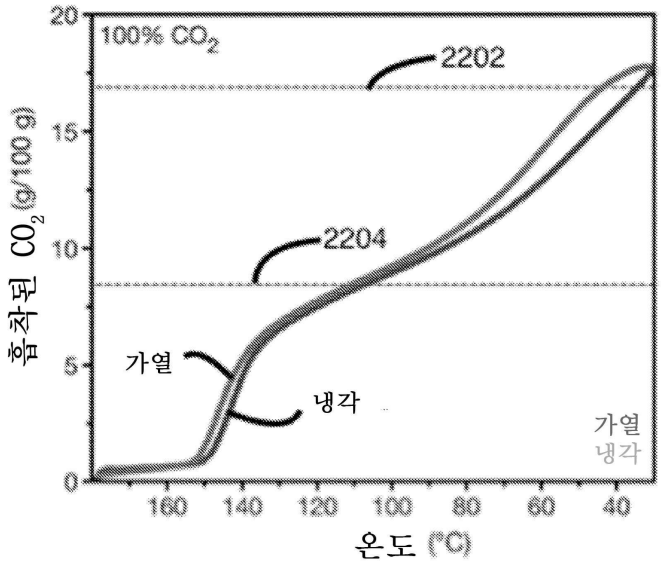
도면22a


100% CO_2
2202
2204
가열
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
가열
냉각

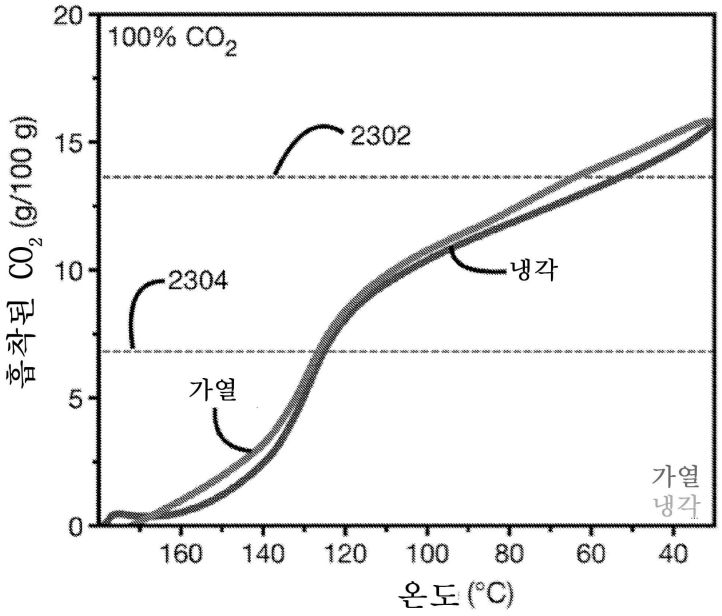
도면22b


100% CO_2
2202
2204
가열
냉각
가열
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
160
140
120
100
80
60
40

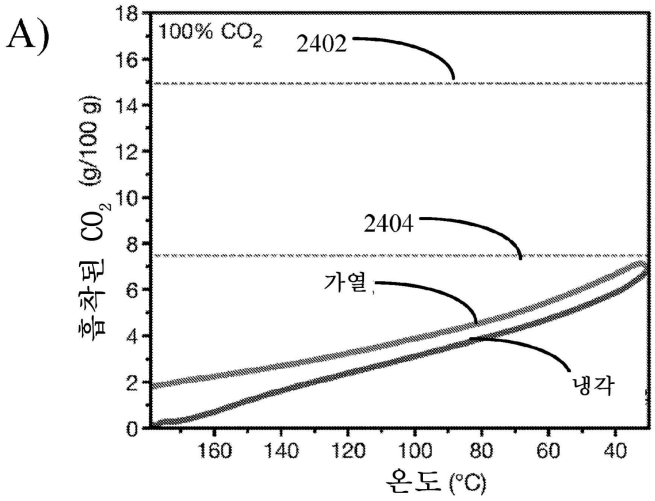
도면22c

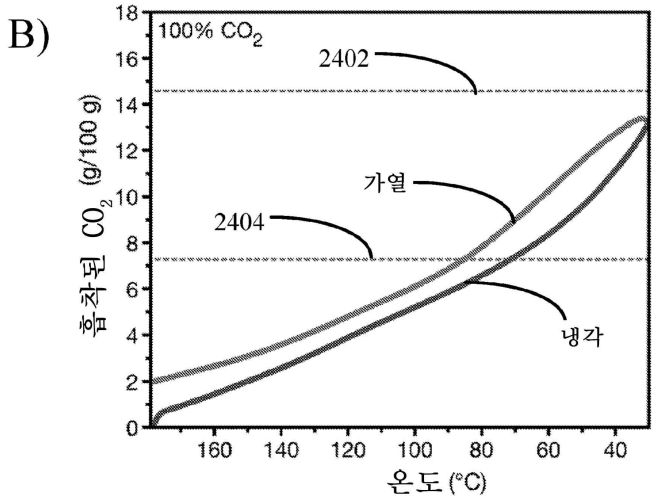

100% CO_2
2202
2204
가열
냉각
가열
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
160
140
120
100
80
60
40

도면23

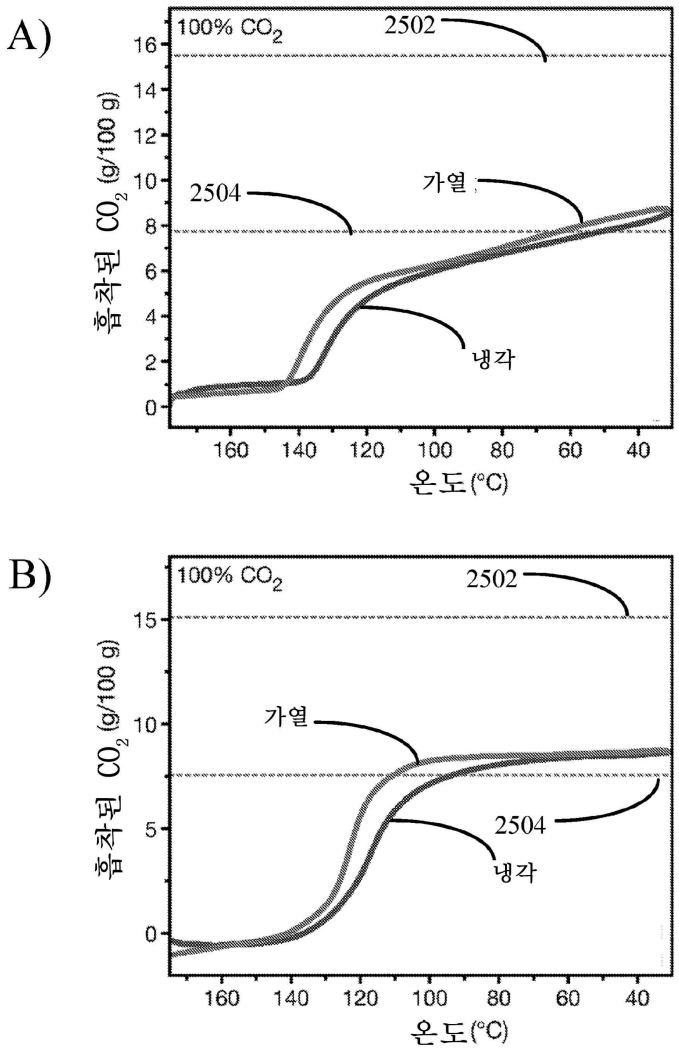

100% CO_2
2302
2304
냉각
가열
가열
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
0
5
10
15
20
160
140
120
100
80
60
40

도면24

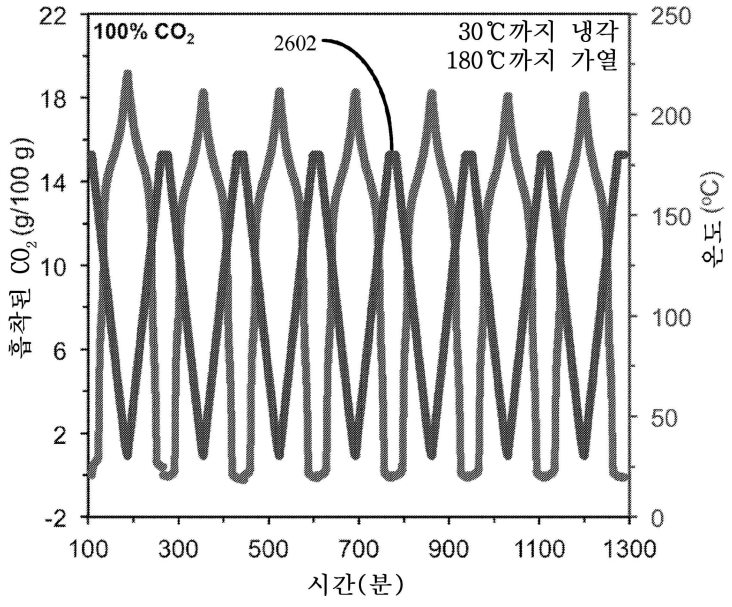

A)
100% CO_2
2402
2404
가열
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
160
140
120
100
80
60
40


B)
100% CO_2
2402
가열
2404
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
160
140
120
100
80
60
40

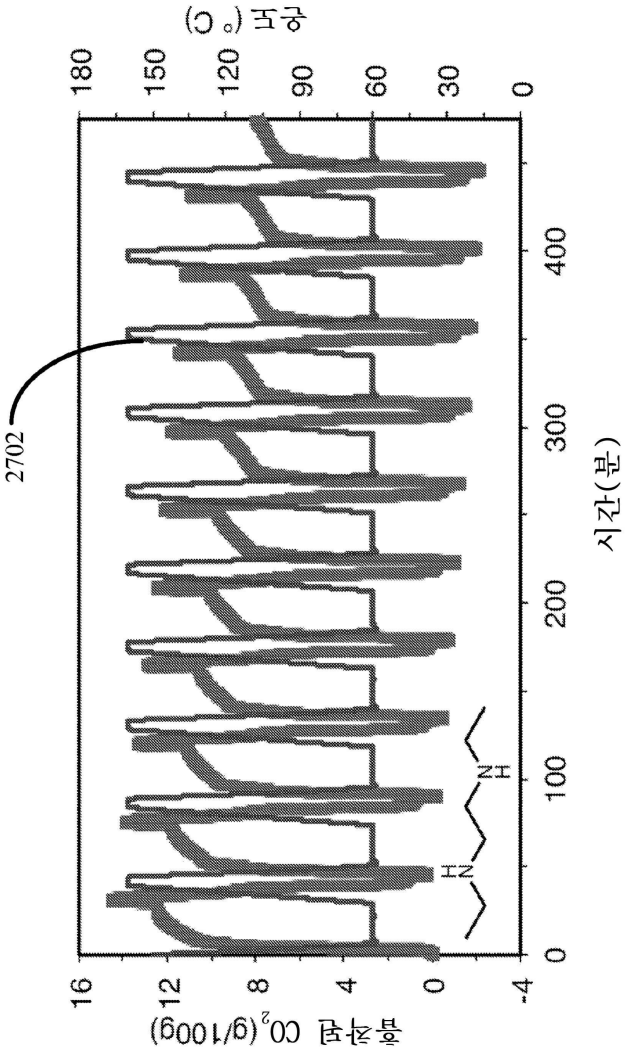
도면25


A)
100% CO_2
2502
2504
가열
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도(°C)
B)
100% CO_2
2502
가열
2504
냉각
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도(°C)

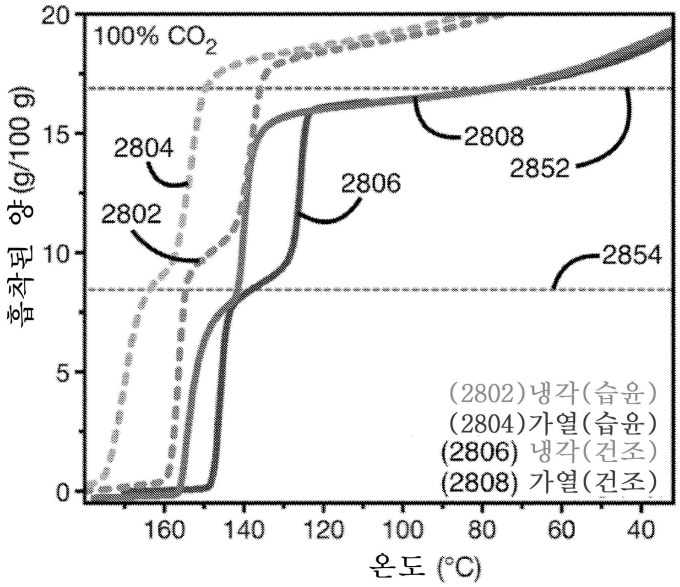
도면26


100% CO_2
2602
30℃까지 냉각
180℃까지 가열
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
시간(분)

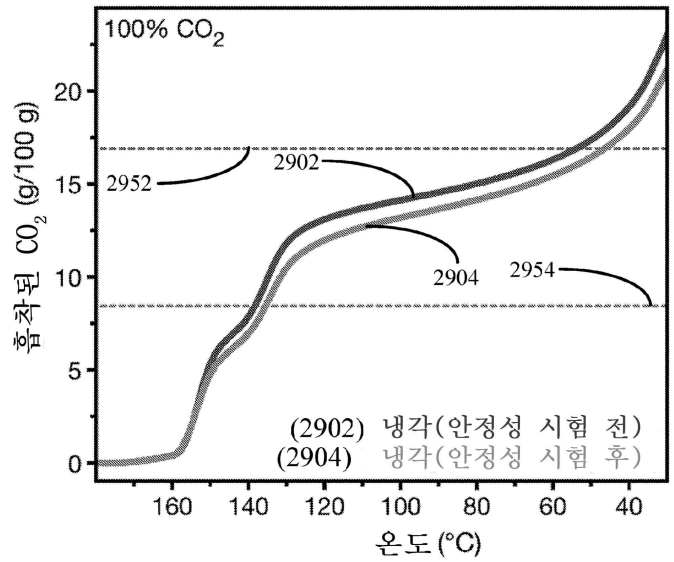
도면27


온도(°C)
180
150
120
90
60
30
0
흡착된 CO_2(g/100g)
16
12
8
4
0
-4
0
100
200
300
400
시간(분)
2702
H
N
N
H

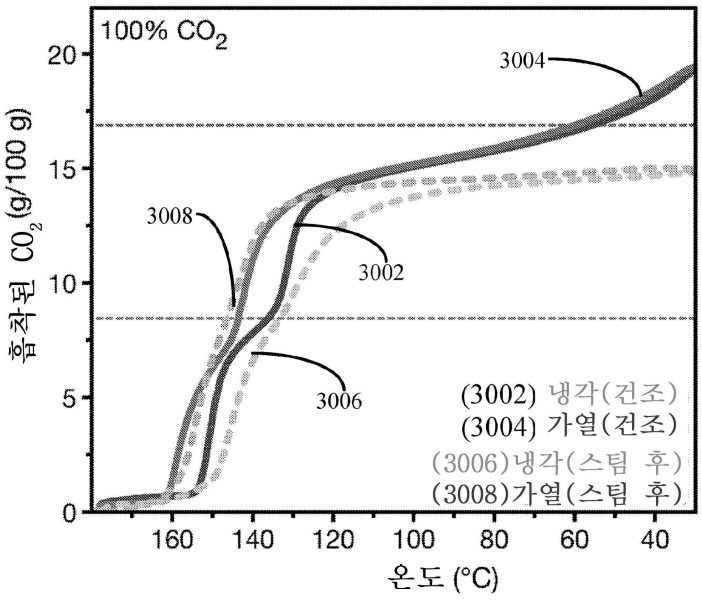
도면28


100% CO_2
흡착된 양 (g/100 g)
온도 (°C)
2804
2802
2806
2808
2852
2854
(2802)냉각(습윤)
(2804)가열(습윤)
(2806) 냉각(건조)
(2808) 가열(건조)

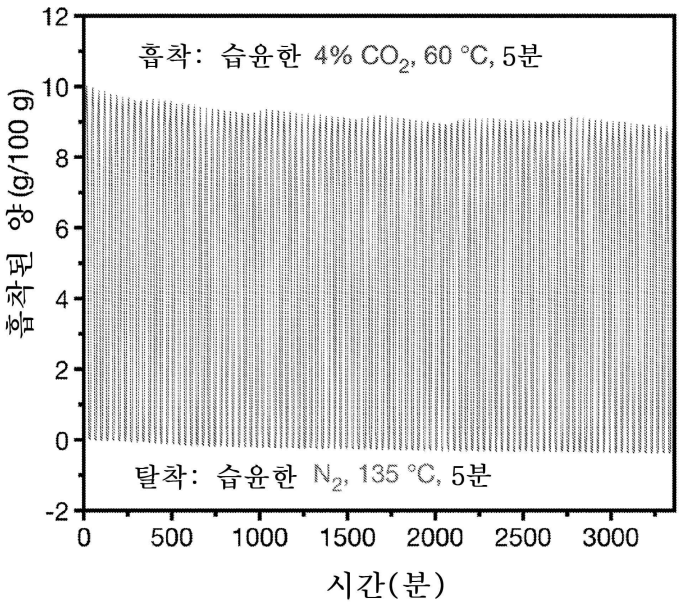
도면29


100% CO_2
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
2952
2902
2904
2954
(2902) 냉각(안정성 시험 전)
(2904) 냉각(안정성 시험 후)

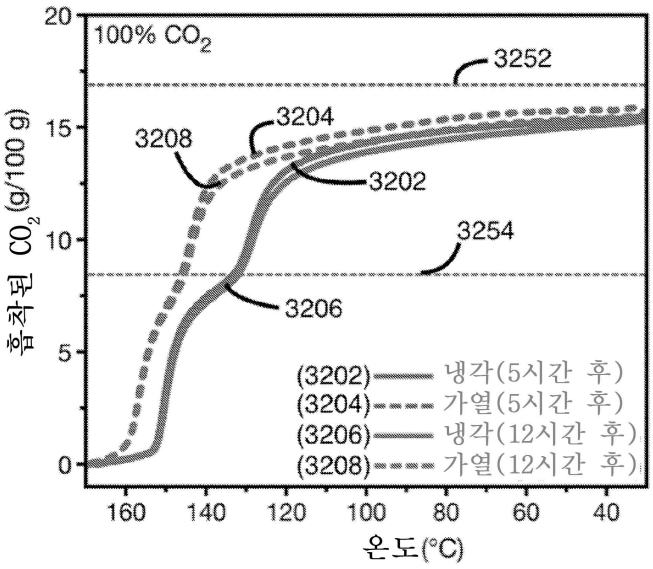
도면30


100% CO_2
3004
3008
3002
3006
(3002) 냉각(건조)
(3004) 가열(건조)
(3006)냉각(스팀 후)
(3008)가열(스팀 후)
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도 (°C)
20
15
10
5
0
160
140
120
100
80
60
40

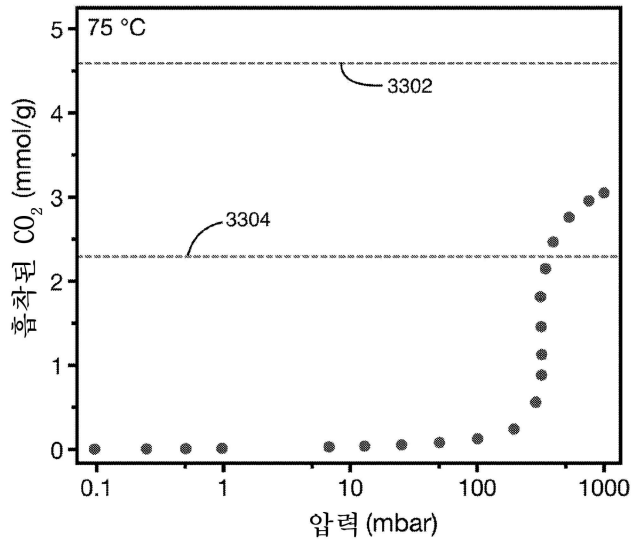
도면31


흡착: 습윤한 4% CO_2, 60 °C, 5분
탈착: 습윤한 N_2, 135 °C, 5분
흡착된 양 (g/100 g)
시간(분)
12
10
8
6
4
2
0
-2
0
500
1000
1500
2000
2500
3000

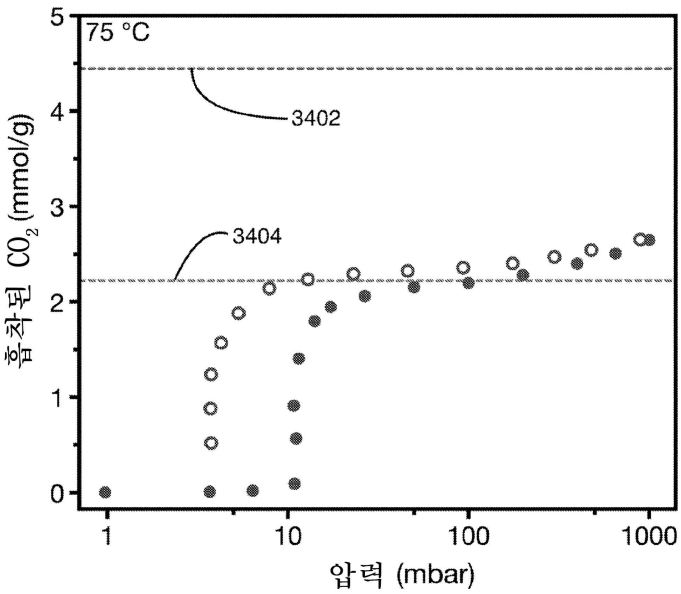
도면32


100% CO_2
3252
3204
3208
3202
3254
3206
(3202) 냉각(5시간 후)
(3204) 가열(5시간 후)
(3206) 냉각(12시간 후)
(3208) 가열(12시간 후)
흡착된 CO_2 (g/100 g)
온도(°C)
20
15
10
5
0
160
140
120
100
80
60
40

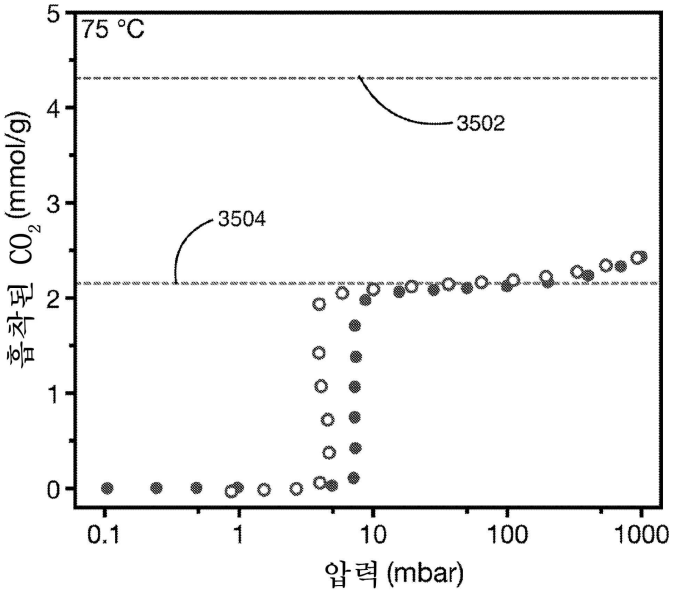
도면33


75 °C
3302
3304
흡착된 CO_2 (mmol/g)
압력 (mbar)
5
4
3
2
1
0
0.1
1
10
100
1000

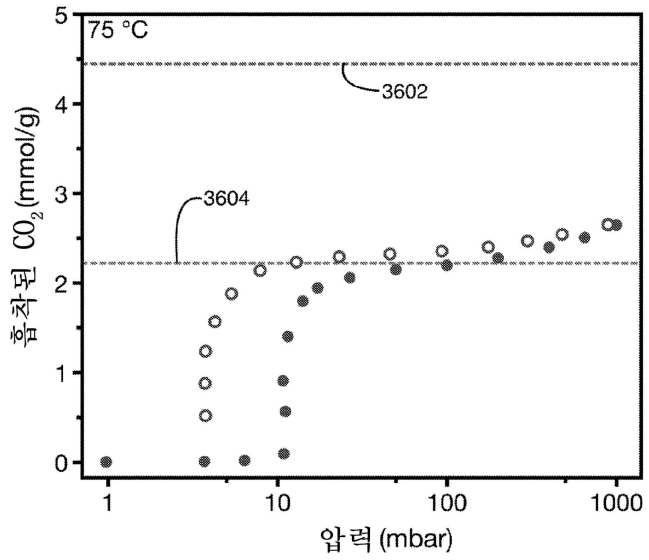
도면34


75 °C
3402
3404
흡착된 CO_2 (mmol/g)
압력 (mbar)
0
1
2
3
4
5
1
10
100
1000

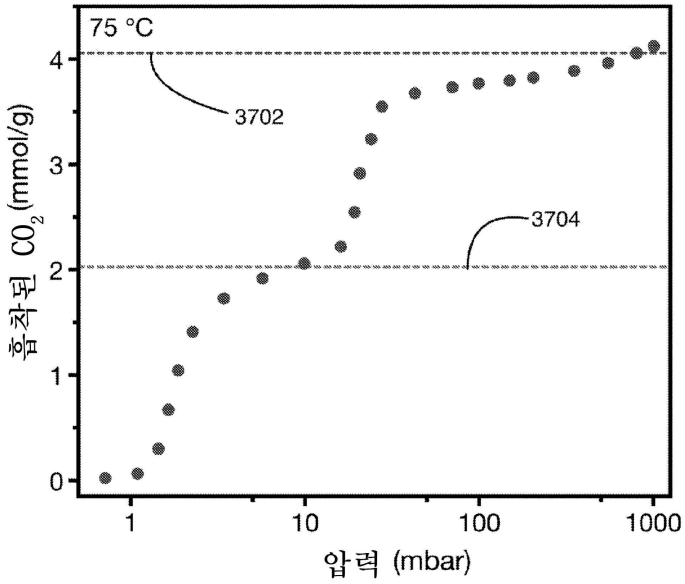
도면35


75 °C
3502
3504
흡착된 CO_2 (mmol/g)
압력 (mbar)
0
1
2
3
4
5
0.1
1
10
100
1000

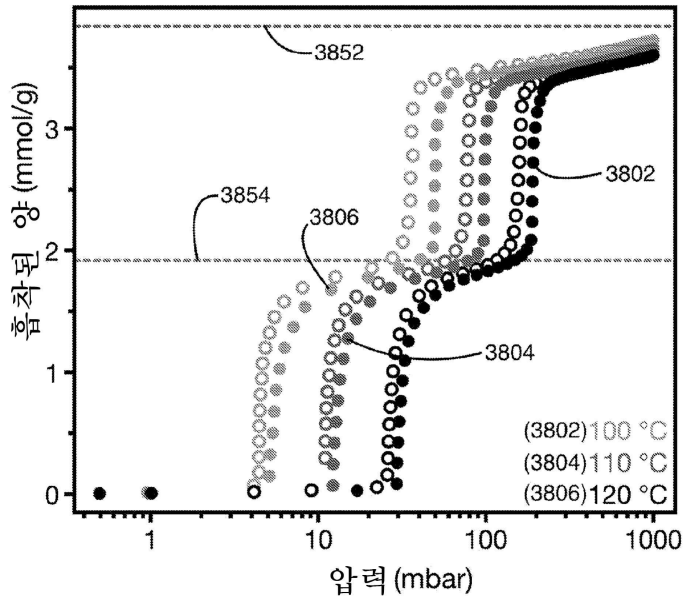
도면36


75 °C
3602
3604
흡착된 CO_2 (mmol/g)
0
1
2
3
4
5
1
10
100
1000
압력 (mbar)

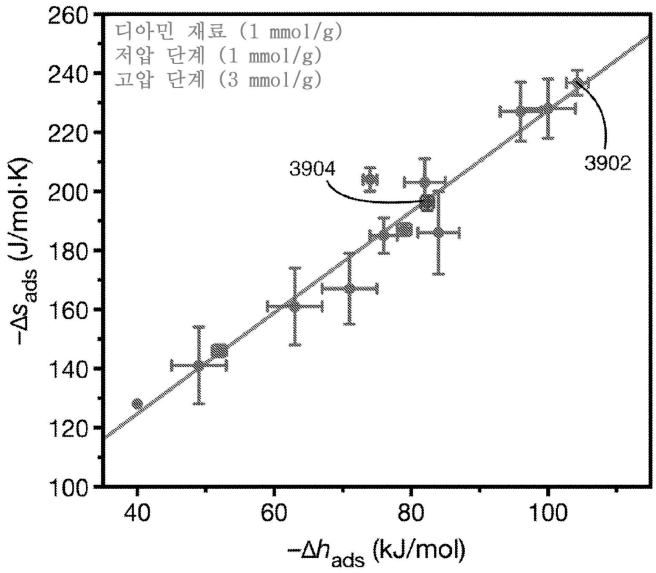
도면37


75 °C
3702
3704
흡착된 CO_2 (mmol/g)
0
1
2
3
4
1
10
100
1000
압력 (mbar)

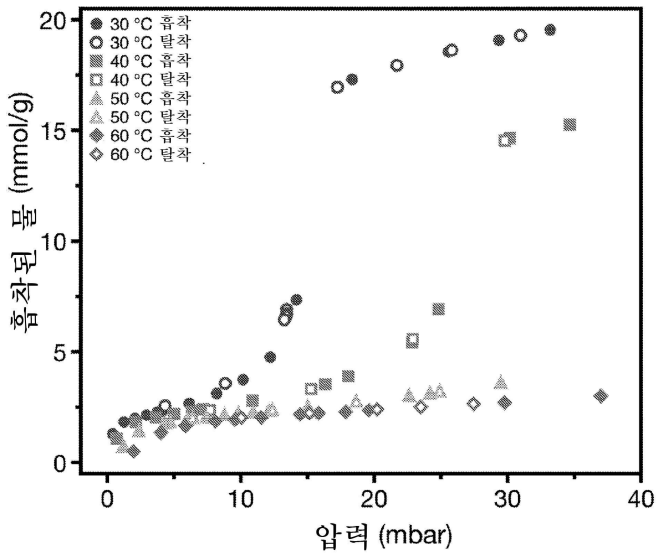
도면38


3852
3854
3806
3802
3804
(3802)100 °C
(3804)110 °C
(3806)120 °C
흡착된 양 (mmol/g)
압력 (mbar)
0
1
2
3
1
10
100
1000

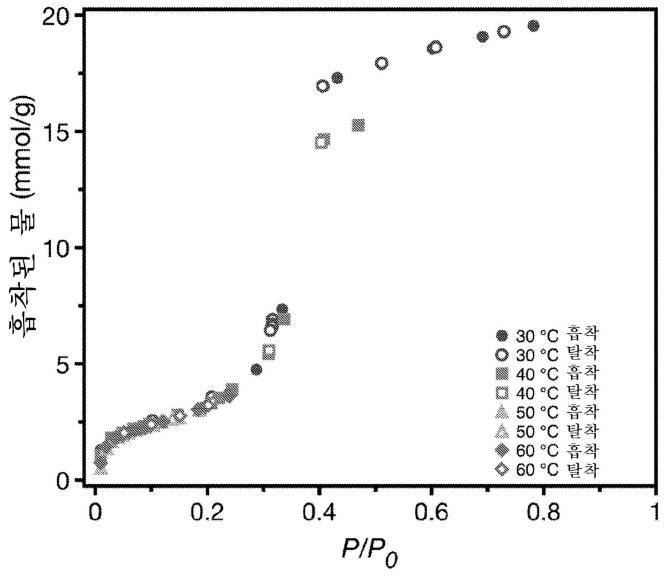
도면39


디아민 재료 (1 mmol/g)
저압 단계 (1 mmol/g)
고압 단계 (3 mmol/g)
3904
3902
$-\Delta s_{ads}$ (J/mol·K)
$-\Delta h_{ads}$ (kJ/mol)
100
120
140
160
180
200
220
240
260
40
60
80
100

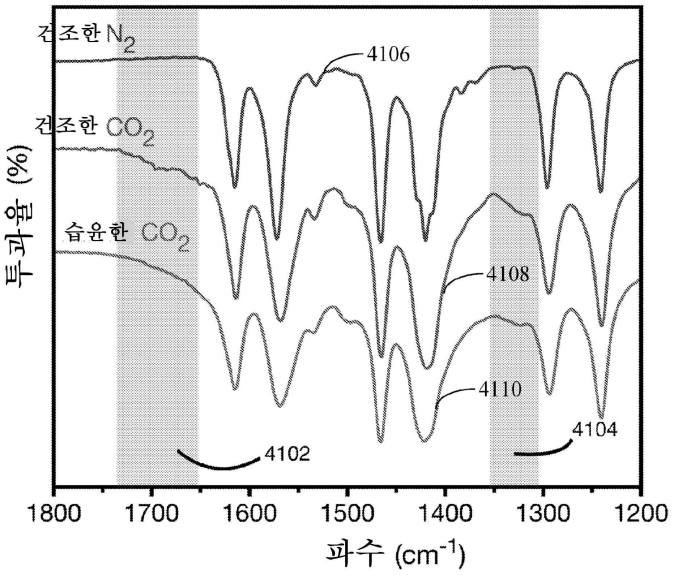
도면40a


30 °C 흡착
30 °C 탈착
40 °C 흡착
40 °C 탈착
50 °C 흡착
50 °C 탈착
60 °C 흡착
60 °C 탈착
흡착된 물 (mmol/g)
압력 (mbar)
0
5
10
15
20
0
10
20
30
40

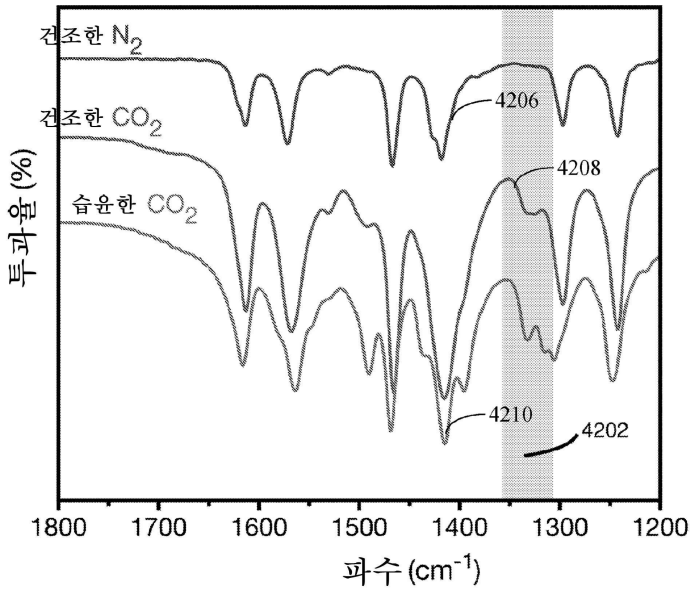
도면40b


30 °C 흡착
30 °C 탈착
40 °C 흡착
40 °C 탈착
50 °C 흡착
50 °C 탈착
60 °C 흡착
60 °C 탈착
흡착된 물 (mmol/g)
P/P0
0
5
10
15
20
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

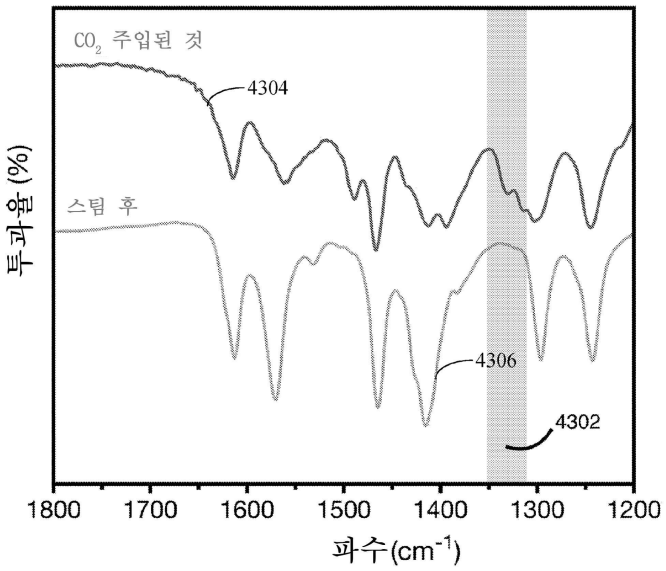
도면41


건조한 N_2
건조한 CO_2
습윤한 CO_2
4106
4108
4110
4104
4102
투과율 (%)
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
파수 (cm^{-1})

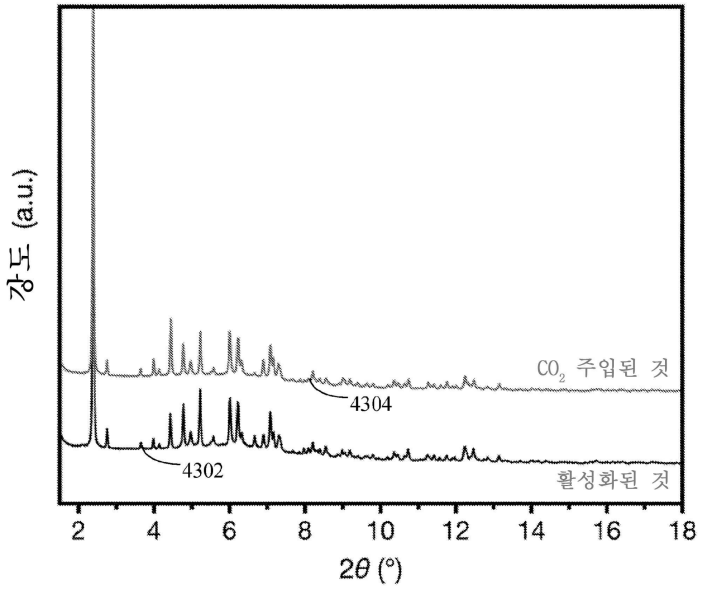
도면42


건조한 N_2
건조한 CO_2
습윤한 CO_2
4206
4208
4210
4202
투과율 (%)
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
파수 (cm^{-1})

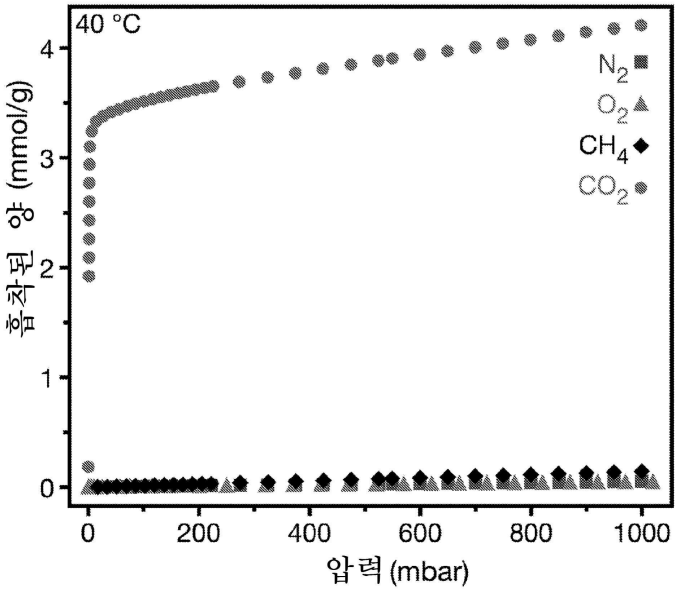
도면43


CO2 주입된 것
4304
스팀 후
4306
4302
투과율 (%)
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
파수(cm-1)

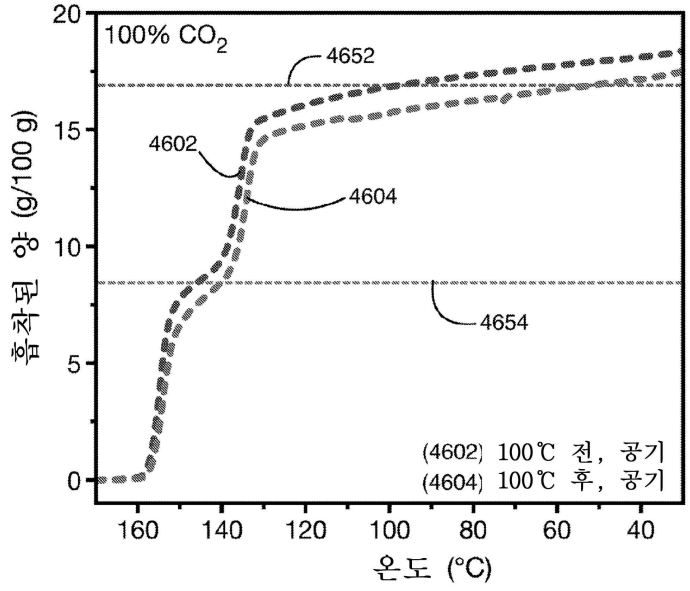
도면44


강도 (a.u.)
CO2 주입된 것
4304
4302
활성화된 것
2
4
6
8
10
12
14
16
18
2θ (°)

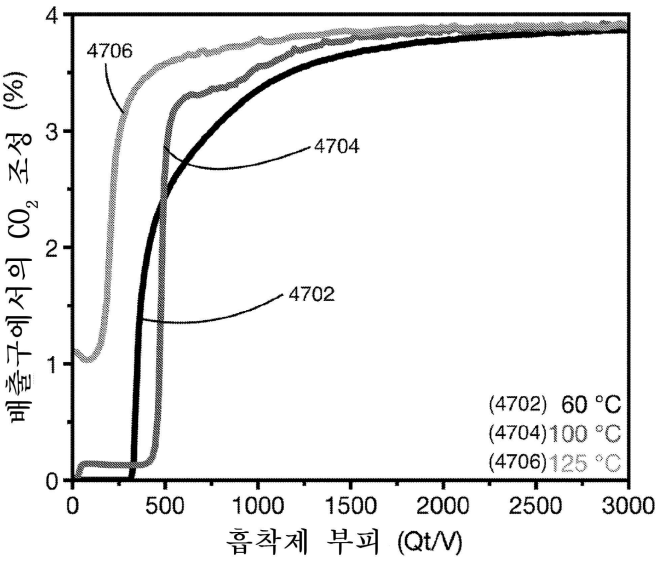
도면45


40 °C
N2
O2
CH4
CO2
흡착된 양 (mmol/g)
0
1
2
3
4
0
200
400
600
800
1000
압력 (mbar)

도면46


100% CO2
4652
4602
4604
4654
(4602) 100℃ 전, 공기
(4604) 100℃ 후, 공기
흡착된 양 (g/100 g)
0
5
10
15
20
160
140
120
100
80
60
40
온도 (°C)

도면47


4706
4704
4702
(4702) 60 °C
(4704)100 °C
(4706)125 °C
배출구에서의 CO_2 조성 (%)
흡착제 부피 (Qt/V)
0
1
2
3
4
0
500
1000
1500
2000
2500
3000