



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0117023
(43) 공개일자 2018년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01J 20/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0163658
(22) 출원일자 2017년11월30일
심사청구일자 2017년11월30일
(30) 우선권주장
1020170049641 2017년04월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
홍창섭
서울특별시 성북구 오패산로 46, 109동 1602호
이화영
대전광역시 서구 도안동로 123, 1709동 2502호
강민정
서울특별시 성북구 개운사길 60-29, 202호
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 12 항

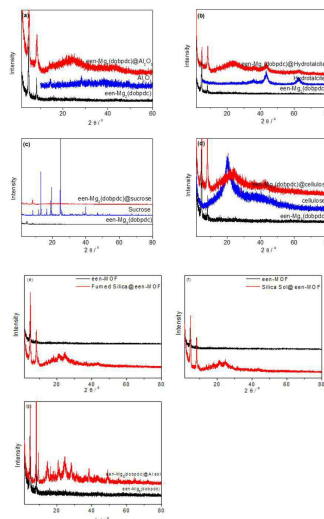
(54) 발명의 명칭 결합제를 포함하는 아민 기능화 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제

(57) 요약

본 발명은 결합제를 포함하는 아민 기능화 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 결합제를 이용함으로써 실제 유동층에서도 효과적으로 이산화탄소를 포집할 수 있을 뿐만 아니라 기계적 강도가 향상되어 재사용시 흡착 능력을 유지할 수 있는, 결합제를 포함하는 아민 기능화 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 아민 기능화된 다공성 금속-유기 골격체(MOF)에 존재하는 금속 이온과 결합제의 결합으로 인하여 기계적 강도를 향상시킬 수 있으며, 결합제의 함량에 따라 기계적 강도를 조절할 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/28019 (2013.01)

B01J 20/3042 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M1A8A1049253

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학연구개발사업

연구과제명 [이지바로][2-3차년도] 혁신적인 CO2포집용 금속-유기 골격체 개발

기 여 율 80/100

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A10055658

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 [이지바로]유해물질 감지용 MOF 센서 연구

기 여 율 10/100

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0020209

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 π -전자 제어를 통한 신기능성 분자체연구

기 여 율 10/100

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2017.04.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

결합제; 및

일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체;를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 결합제는 산화알루미늄(Al_2O_3), 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 수크로오스(sucrose), 셀룰로오스(cellulose), 건식 실리카(fumed silica), 실리카 졸(Silica sol) 및 알루미나 졸(Alumina sol)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

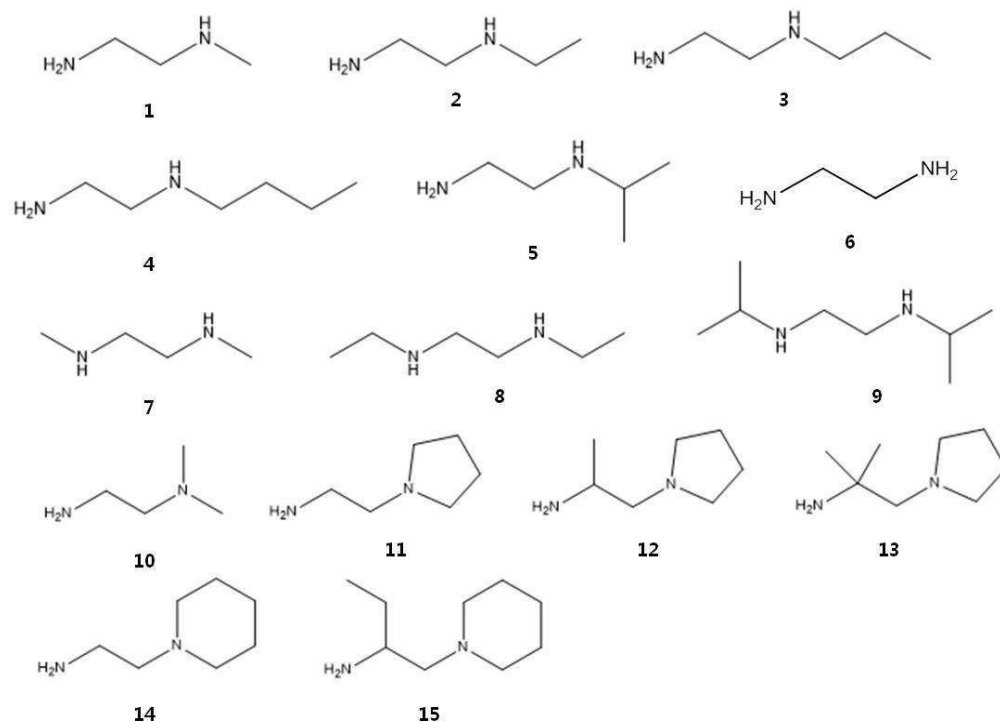
상기 다공성 금속-유기 골격체와 상기 결합제는 80:20 내지 97:3의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다가 아민은 하기 화학식 1 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

[화학식 1 내지 15]



청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 골격체는 $M_2(\text{dobpdc})$, $M_2(\text{dobdc})$, $M_2(\text{dondc})$ 및 $M_2(\text{dotpdc})$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제;

여기서, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, dobpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, dobdc 는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, dondc 는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.

청구항 6

일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체 분말을 결합제와 혼합하는 단계;

상기 혼합물에 물을 첨가 및 반죽하여 성형하는 단계; 및

상기 성형된 혼합물을 건조시키는 단계;를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 결합제는 산화알루미늄(Al_2O_3), 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 수크로오스(sucrose), 셀룰로오스(cellulose), 건식 실리카(fumed silica), 실리카 졸(Silica sol) 및 알루미늄 졸(Alumina sol)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 골격체 분말과 상기 결합제는 80:20 내지 97:3의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 혼합물과 상기 물은 1:0.5-5의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

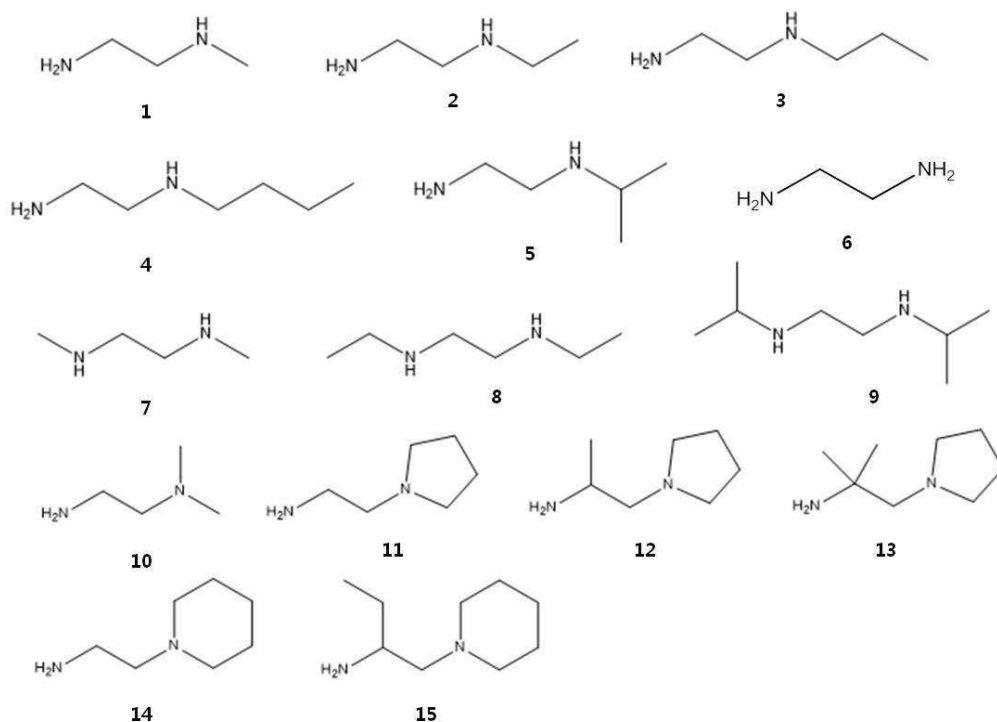
상기 혼합물을 구형 펠릿(pellet) 형태로 성형하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 다가 아민은 하기 화학식 1 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

[화학식 1 내지 15]



청구항 12

제6항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 골격체는 $M_2(\text{dobpdc})$, $M_2(\text{dobdc})$, $M_2(\text{donde})$ 및 $M_2(\text{dotpdc})$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법:

여기서, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, dobpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, dobdc 는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, donde 는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 결합제를 포함하는 아민 기능화 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 결합제를 이용함으로써 실제 유동층에서도 효과적으로 이산화탄소를 포집할 수 있을 뿐만 아니라 기계적 강도가 향상되어 재사용시 흡착 능력을 유지할 수 있는 결합제를 포함하는 아민 기능화 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

지구 온난화의 주범인 CO_2 배출량의 30-40%는 화력발전소에서 발생하며, 배가스에서의 CO_2 농도는 150 mbar이다. 가스와 고체 흡착제의 사이에서의 효과적인 흡착을 위한 유동층에서는 층의 바닥에서부터 흡착과정이 진행되고, 층의 윗부분에 도달하면 약 30 mbar까지 CO_2 의 농도가 감소하게 된다. 따라서 유동층에서 사용되는 고체 흡착제는 넓은 범위의 CO_2 농도에서 흡착이 가능해야 한다.

[0003]

또한, 흡착 과정 후, 흡착제는 재생기로 옮겨져 재활성화 되는데 기존의 흡착제들은 고농도 CO_2 및 저온 환경에서 탈착과정이 잘 이뤄지지 않아 재사용에 문제가 있었다. 따라서, 저농도에서의 높은 흡착능 뿐만 아니라 고농도에서 탈착이 잘 이루어지는 흡착제에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0004]

고체 흡착제 중 금속-유기 골격체(MOF, metal-organic framework)는 큰 표면적을 갖고 있고, 기공을 조절할 수

있다는 이점이 있어, CO₂ 포집을 위한 효과적인 흡착제로 사용하기 위한 연구가 진행 중에 있다. 기존 연구에서는 루이스산으로 작용하는 열린 금속 자리(open metal sites)를 이용했으며, 이것은 CO₂ 분자와의 강한 상호작용을 유발해 높은 CO₂ 포집능을 보여 주었다. 하지만, 수분이 있는 환경에서 열린 금속 자리와 상호작용한 물분자는 제거하기가 힘들고, 이에 따라 CO₂ 포집능까지 감소하는 문제점이 존재한다.

[0005] 이에, 후-합성 변형(post-synthetic modification)을 통한 아민 기능화된 금속-유기 골격체(MOF)가 보고되었으며, 상기 MOF는 유동층에서 저농도 CO₂를 선택적으로 흡착할 뿐만 아니라 재활용이 가능하다는 장점이 있는 것으로 알려졌다. 그러나, 상기 MOF의 기반의 이산화탄소 흡착제의 경우에는 실제 공정에서 재사용할 경우 기계적인 마모로 인하여 흡착 능력이 급격히 감소하게 된다는 문제점이 존재한다.

[0006] 따라서, MOF의 기계적 강도 향상을 통해 실제 공정에서 재사용시 기계적인 마모를 줄임으로써 흡착 능력을 유지할 수 있는 흡착제의 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2015-0007484호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 기계적 강도가 향상되어 실제 공정에서 재사용시 기계적인 마모로 인한 이산화탄소 흡착능 감소를 방지할 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 결합제; 및 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체;를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체 분말을 결합제와 혼합하는 단계; 상기 혼합물에 물을 첨가 및 반죽하여 성형하는 단계; 및 상기 성형된 혼합물을 건조시키는 단계;를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명에 따르면, 상기 결합제는 산화알루미늄(Al_2O_3), 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 수크로오스(sucrose), 셀룰로오스(cellulose), 건식 실리카(fumed silica), 실리카 졸(Silica sol) 및 알루미나 졸(Alumina sol)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

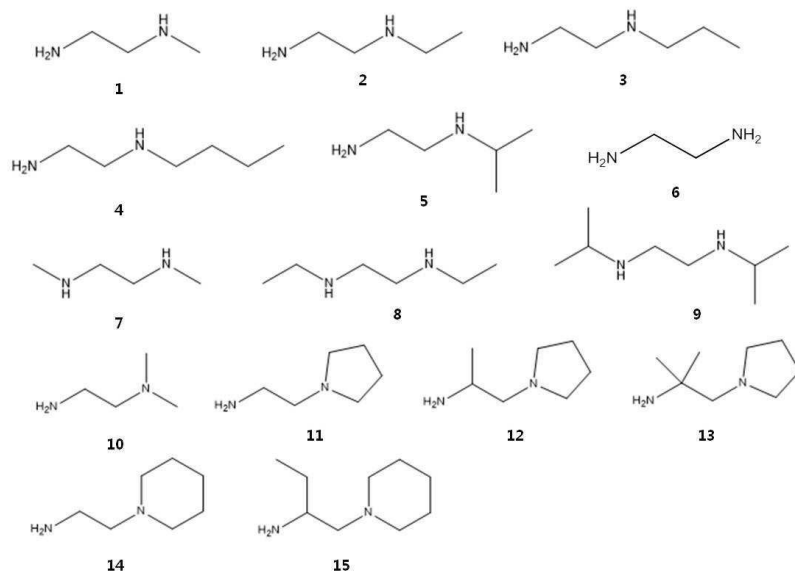
[0012] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 금속-유기 골격체와 상기 결합제는 80:20 내지 97:3의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 혼합물과 상기 물은 1:0.5-5의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0014] 본 발명에 따르면, 상기 혼합물을 구형 펠릿(pellet) 형태로 성형할 수 있다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 다가 아민은 하기 화학식 1 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.

[0016] [화학식 1 내지 15]



[0017]

[0018] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 $M_2(\text{dobpdc})$, $M_2(\text{dobdc})$, $M_2(\text{dondc})$ 및 $M_2(\text{dotpdc})$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 여기서, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, dobpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, dobdc 는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, dondc 는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트일 수 있다.

발명의 효과

[0019]

본 발명에 따르면, 아민 기능화된 다공성 금속-유기 골격체(MOF)에 존재하는 금속 이온과 결합체의 결합으로 인하여 기계적 강도를 향상시킬 수 있으며, 결합체의 함량에 따라 기계적 강도를 조절할 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0020]

따라서, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 실제 공정 적용시에 기계적 마모 현상을 방지함으로써 재사용시에도 이산화탄소 흡착능력을 우수하게 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021]

도 1은 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 PXRD 패턴이다.

도 2는 본 발명에 사용된 아민 기능화된 다공성 금속-유기 골격체($\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$)의 열무게분석(TGA) 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 사용된 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 과 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 N-H 신축모드 IR 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 SEM 이미지이다.

도 5는 15% CO_2 조건하에서, 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 TGA 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 6은 15% CO_2 조건하에서, 실시예 1에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합체와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율에 따른 TGA 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 7은 15% CO_2 조건하에서, 실시예 3에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합체와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율에 따른 TGA 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 8은 15% CO_2 조건하에서, 실시예 5에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합체와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율에 따른 TGA 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 9는 15% CO₂ 조건하에서, 실시예 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율에 따른 TGA 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 1에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율에 따른 N₂ 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.

도 11은 실시예 6에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율에 따른 N₂ 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.

도 12는 실시예 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율에 따른 N₂ 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.

도 13은 실시예 1에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율에 따른 흡착 및 탈착 사이클을 나타낸 그래프이다.

도 14는 실시예 5에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 흡착 및 탈착 사이클을 나타낸 그래프이다.

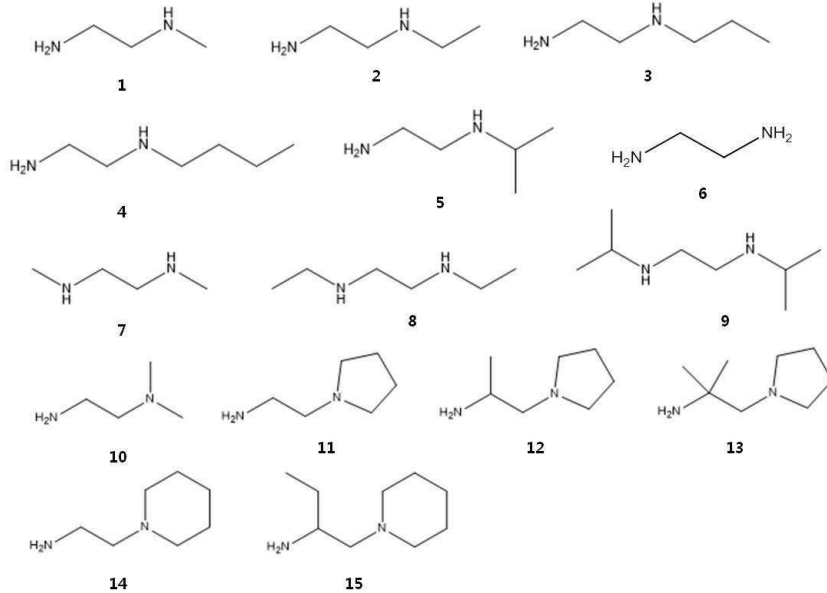
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 발명에서는 다공성 금속-유기 골격체의 기계적 강도 향상을 통해 실제 공정에서 재사용시 기계적 마모로 인한 이산화탄소 흡착능 감소를 방지할 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0024] 이에, 본 발명은 결합제; 및 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체;를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0025] 이때, 상기 결합제는 산화알루미늄(Al₂O₃), 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 수크로오스(sucrose), 셀룰로오스(cellulose), 건식 실리카(fumed silica), 실리카 졸(Silica sol) 및 알루미나 졸(Alumina sol)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0026] 본 발명은 상기 결합제의 도입을 통해 다공성 금속-유기 골격체의 기계적 강도 향상을 통해 재사용시에도 이산화탄소 흡착능을 우수하게 유지할 수 있는바, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 상기 다공성 금속-유기 골격체와 상기 결합제는 80:20 내지 97:3의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0027] 한편, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 결정성 고체로서 다공성을 지니므로 기체 흡착에 유리하다. 바람직하게는 본 발명의 다공성 금속-유기 골격체는 공동 쪽으로 고밀도의 열린 금속자리(open metal sites)를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 M₂(dobpdc), M₂(dobdc), M₂(dondc) 및 M₂(dotpdc)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 이 경우, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 Zn일 수 있으며, 바람직하게는 Mg이다. 또한, 상기 dobpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, dobdc는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, dondc는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.
- [0029] 또한, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 다공성 금속-유기 골격체의 아민기능화를 통해 이산화탄소 흡착제가 낮은 농도의 이산화탄소를 포집할 수 있다. 특히, 공기 중 이산화탄소 포집을 위해서는 다공성 금속-유기 골격체의 공동 안에 고밀도의 아민기가 도입된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 고밀도의 아민기 도입을 통해 아민기와 CO₂의 탄소 원자 간의 상호작용에 의한 흡착엔탈피를 획기적으로 향상시킬 수 있다. 이러한 아민 기능화는 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 아민기가 그래프트됨으로써 달성되며, 열린 금속자리는 루이스 산(Lewis acid)으로 작용한다. 이 경우, 일차 아민기는 2개의 수소기를 포함함으로써 열린 금속자리에 잘 배위 결합될 수 있다. 또한, 남아있는 자유 아민기는 공동으로 들어오는 CO₂를 효과적으로 포집할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 다가 아민은 2개, 3개, 또는 그 이상의 개수의 아민기 말단을 가질 수 있다. 보다 상세하게는, 상기 다가 아민은 양쪽 말단 각각에 1차 아민기를 포함할 수 있다. 양쪽 말단에 일차 아민기가 존재하는 다가 아민의 경우, 결과지에 다양한 치환기의 도입이 가능하며, 저압 조건에서 이산화탄소 흡착은 1차 아민기를

통해, 이산화탄소 탈착은 결가지를 통해 용이하게 조절할 수 있다. 특히, 다가 아민에 존재하는 결가지는, 다공성 금속-유기 골격체와 아민 간의 결합이 분해되는 것을 방해함으로써 흡착제의 구조적 안정성을 향상시키는데 중요한 역할을 수행할 수 있다. 한편, 상기 다가 아민의 자유 아민기는 일차 아민일 수 있다.

[0031] 구체적으로, 본 발명의 다가 아민은 하기 화학식 1 내지 15로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.

[0032] [화학식 1 내지 15]



[0033]

[0034] 한편, 본 발명에서는 다공성 금속-유기 골격체의 기계적 강도 향상을 통해 실제 공정에서 재사용시 기계적 마모로 인한 이산화탄소 흡착능 감소를 방지할 수 있는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공하는바, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 하기의 단계를 포함한다.

[0035] (a) 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체 분말을 결합제와 혼합하는 단계;

[0036] (b) 상기 혼합물에 물을 첨가 및 반죽하여 성형하는 단계; 및

[0037] (c) 상기 성형된 혼합물을 건조시키는 단계.

[0038] 이때, 상기 결합제의 종류, 다공성 금속-유기 골격체 분말과 상기 결합제의 혼합 비율, 다가 아민과 다공성 금속-유기 골격체의 종류에 대한 내용은 상기 이산화탄소 흡착제에서 설명한 것과 동일하다.

[0039] 또한, 상기 (b) 단계에서 상기 일차 아민기를 함유한 다가 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체 분말을 결합제의 혼합물과 상기 물은 1:0.5-5의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하며, 상기 혼합물을 반죽하여 성형 시 구형 펠릿(pellet) 형태로 성형하는 것이 바람직하다.

[0041] 이하에서는 바람직한 실시예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0043] 실시예

[0044] 결합제와 아민기능화된 다공성 금속-유기 골격체를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조

[0045] 아민 기능화 MOF로는 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ (Ethylethylenediamine, een; 4,4'-Dihydroxy-[1,1'-biphenyl-3,3'-dicarboxylic acid, dobpdc)를 사용하였다. 먼저 상기 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 를 molecular sieve 에 거르는 과정을 거쳐 100 μm 이하의 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 을 얻은 뒤, 그라인더로 갈아 분말화된 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 흡착제를 수득하였다. 다음으로, 상기 분말화된 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 를 결합제인 산화알루미늄(Al_2O_3), 하이드로탈사이트

(hydrotalcite), 수크로오스(sucrose), 셀룰로오스(cellulose), 건식 실리카(fumed silica), 실리카 졸(Silica sol) 및 알루미나 졸(Alumina sol)과 각각 80:20~95:5의 중량비로 균일하게 혼합하였다. 상기 균일하게 혼합된 혼합물에 물을 1:1의 중량비로 첨가하고, 혼합물을 반죽하여 구형의 펠릿(pellet) 형태로 성형하였다. 상기 문쳐진 구형 펠릿을 랩으로 밀폐하여 12시간 동안 건조시킨 후, 상기 랩을 개폐하여 12시간 동안 건조시켜 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제를 제조하였다(실시예 1: een-Mg₂(dobpdc)@Al₂O₃, 실시예 2: een-Mg₂(dobpdc)@hydrotalcite, 실시예 3: een-Mg₂(dobpdc)@sucrose, 실시예 4: een-Mg₂(dobpdc)@cellulose, 실시예 5: een-Mg₂(dobpdc)@fumed silica, 실시예 6: een-Mg₂(dobpdc)@Silica sol, 실시예 7: een-Mg₂(dobpdc)@Alumina sol).

[0046] 도 1은 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 PXRD 패턴이다(PXRD 데이터 (빨강), een-Mg₂(dobpdc) 성형체 (파랑), 결합제 (검정), (a) een-Mg₂(dobpdc)@Al₂O₃, (b) een-Mg₂(dobpdc)@Hydrotalcite, (c) een-Mg₂(dobpdc)@Sucrose, (d) een-Mg₂(dobpdc)@Cellulose, (e) een-Mg₂(dobpdc)@fumed silica, (f) een-Mg₂(dobpdc)@Silica sol, (g) een-Mg₂(dobpdc)@Alumina sol).

[0047] 이를 통해 본 발명에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제는 기존의 Mg₂(dobpdc) 골격체가 가지는 구조적 특징을 결합제를 이용해 합성한 후에도 유지하고 있다는 것을 확인하였다.

[0049] amine 기능화 MOF 안정성 실험

[0050] 본 발명에 사용된 een-Mg₂(dobpdc)의 실제 공정에 필요한 펠릿 형태로 만드는 온도 조건하에서 안정성을 평가하였다. een-Mg₂(dobpdc) 흡수제를 pellet 형태로 만들기 위하여 spray drier 장비를 이용하게 되는데, 상기 장비는 주입구와 배출구가 200 °C 이상의 고온에서 진행되기 때문에 고온에서 een이 MOF의 열린 금속자리에 결합되어 있는 것과, MOF 자체의 안정함을 유지하지 여부를 확인하였다. 구체적으로 상기 een-Mg₂(dobpdc) 흡착제의 열적 안정성을 조사하기 위해 TGA 장비를 이용하여 온도를 증가시키며 열 무게를 분석하였다.

[0051] 도 2는 본 발명에 사용된 아민 기능화된 다공성 금속-유기 골격체(een-Mg₂(dobpdc))의 열무게분석(TGA) 곡선을 나타낸 그래프이다((a) N₂ 상태 (b) 공기 상태 (c) N₂ 상태, 흡착제에 물 첨가).

[0052] 측정 결과, N₂ 상태에서 een-Mg₂(dobpdc)은 288 °C에서 een 이 손실되는 것으로 보여지고, 445 °C에서는 MOF 자체가 무너지는 것으로 확인되었다. 또한, 기존 공기 상태에서 een-Mg₂(dobpdc)은 247 °C에서 een이 손실되는 것으로 보여지고, 332 °C에서 MOF가 무너지는 것으로 확인되었다. 마지막으로, 질소 분위기에서 성형하지 않은 흡착제에 물을 첨가한 후 열 무게 분석을 실험한 결과 een은 256 °C에서 손실되는 것으로 보이고, MOF는 448 °C에서 무너지는 것으로 확인되었다. 이를 통해 본 발명에 사용된 een-Mg₂(dobpdc)은 고온에서 열적으로 안정함을 확인하였다.

[0054] 적외선 스펙트럼과 SEM 연구

[0055] 도 3은 본 발명에 사용된 een-Mg₂(dobpdc)과 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 N-H 신축모드 IR 스펙트럼이다.

[0056] 이를 통해 결합제를 도입한 후에도 N-H 결합이 유지됨을 확인하였다.

[0057] 도 4는 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 SEM 이미지이다((a) een-Mg₂(dobpdc)@Al₂O₃, (b) een-Mg₂(dobpdc)@Hydrotalcite, (c) een-Mg₂(dobpdc)@Sucrose, (d) een-Mg₂(dobpdc)@Cellulose, (e) een-Mg₂(dobpdc)@fumed silica, (f) een-Mg₂(dobpdc)@Silica sol, (g) een-Mg₂(dobpdc)@Alumina sol)).

[0058] 이를 통해 본 발명의 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제는 모두 een-Mg₂(dobpdc)이 결합제 표면에 결합되어 있는 형상임을 확인하였다.

[0060] **이산화탄소 흡착 평가**

[0061] 본 발명의 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제(아민기능화 MOF와 결합제의 혼합 중량비는 80:20)의 흡착 성능을 평가하기 위해, 실시예 1 내지 5에 따른 이산화탄소 흡착제를 15% 이산화탄소 85% 질소분위기에서 130 °C로 전처리 후, 40 °C 흡착, 130 °C 탈착 조건에서 TG를 측정하였다.

[0062] 도 5는 15% CO₂ 조건하에서, 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 TGA 곡선을 나타낸 그래프이다 ((a) een-Mg₂(dobpdc)@Al₂O₃, (b) een-Mg₂(dobpdc)@Hydrotalcite, (c) een-Mg₂(dobpdc)@Sucrose, (d) een-Mg₂(dobpdc)@Cellulose, (e) een-Mg₂(dobpdc)@fumed silica, (f) een-Mg₂(dobpdc)@Silica sol, (g) een-Mg₂(dobpdc)@Alumina sol)).

[0063] 측정 결과, 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Al₂O₃)의 경우 7.33 wt%, 실시예 2에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Hydrotalcite)는 6.11 wt%, 실시예 3에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Sucrose)는 6.48 wt%, 실시예 4에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Cellulose)는 4.94 wt%, 실시예 5에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Fumed Silica)는 9.84 wt%, 실시예 6에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Silica sol)는 8.57 wt%, 실시예 7에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Alumina sol)는 11.45 wt%의 흡착량을 보여주었다.

[0065] **결합제 비율에 따른 이산화탄소 흡착 평가**

[0066] 상기 이산화탄소 흡착 평가를 통해 흡착량이 우수한 실시예 1, 3, 5, 7에 따른 이산화탄소 흡착제에 대하여 결합제의 비율에 따른 이산화탄소 흡착능력을 평가하였다.

[0067] 구체적으로, 실시예 1, 3, 5, 7에 따른 이산화탄소 흡착제 제조시 결합제와 아민기능화 MOF의 비율을 각각 20:80, 15:85, 10:90, 5:95로 조절하여 흡착제를 제조하였으며, 상기 제조된 이산화탄소 흡착제를 15% 이산화탄소 85% 질소분위기에서 130 °C로 전처리 후, 40 °C 흡착, 130 °C 탈착 조건에서 TG를 측정하였다.

[0068] 도 6 내지 도 9는 15% CO₂ 조건하에서, 실시예 1(도 6), 실시예 3(도 7), 실시예 5(도 8), 실시예 7(도 9)에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율에 따른 TGA 곡선을 나타낸 그래프이다.

[0069] 측정 결과, 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Al₂O₃)의 경우 20:80의 비율은 7.33 wt%, 15:85의 비율은 11.11 wt%, 10:90의 비율은 12.44 wt%, 5:95의 비율은 13.27 wt%의 이산화탄소 흡착량을 보여주었다(een-Mg₂(dobpdc)의 흡착량은 15.09 wt%). 이를 통해 결합제의 비율이 높을수록 이산화탄소 흡착 성능이 떨어짐을 확인하였으며, 다만 결합제와 아민기능화 MOF의 비율이 15:85-5:95인 경우에는 흡착제의 성능 감소가 크지 않음을 확인하였다(도 6, 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율은 (a) 5:95, (b) 10:90, (c) 15:85, (d) 20:80).

[0070] 또한, 실시예 3에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Sucrose)의 경우, 20:80의 비율은 6.47 wt%, 15:85의 비율은 6.22 wt%, 10:90의 비율은 8.69 wt%, 5:95의 비율은 10.34 wt%의 이산화탄소 흡착량을 보여주었다(een-Mg₂(dobpdc)의 흡착량은 15.09 wt%). 이를 통해 결합제의 비율이 높을수록 이산화탄소 흡착 성능이 떨어짐을 확인하였으며, 다만 결합제와 아민기능화 MOF의 비율이 10:90-5:95인 경우에는 흡착제의 성능 감소가 크지 않음을 확인하였다(도 7, 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율은 (a) 5:95, (b) 10:90, (c) 15:85, (d) 20:80).

[0071] 또한, 실시예 5에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Fumed Silica)의 경우, 15:85의 비율은 11.42 wt%, 10:90의 비율은 13.05 wt%, 5:95의 비율은 13.10 wt%, 그리고 3:97의 비율은 13.41 wt%의 이산화탄소 흡착량을 보여주었다(een-Mg₂(dobpdc)의 흡착량은 15.09 wt%). 이를 통해 결합제의 비율이 높을수록 이산화탄소 흡착 성능이 떨어짐을 확인하였으며, 다만, 결합제와 아민기능화 MOF의 비율이 10:90-3:97인 경우에는 흡착제의 성능

감소가 크지 않음을 확인하였다(도 8, 결합제와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율은 (a) 3:97, (b) 5:95, (c) 10:90, (d) 15:85).

[0072] 또한, 실시예 7에 따른 이산화탄소 흡착제($\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})@Alumina\ sol$)의 경우, 15:85의 비율은 10.15 wt%, 10:90의 비율은 11.45 wt%, 5:95의 비율은 12.38 wt%의 이산화탄소 흡착량을 보여주었다($\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 흡착량은 15.09 wt%). 이를 통해 결합제의 비율이 높을수록 이산화탄소 흡착 성능이 떨어짐을 확인하였으며, 다만, 결합제와 아민기능화 MOF의 비율이 10:90-5:95인 경우에는 흡착제의 성능 감소가 크지 않음을 확인하였다(도 6, 결합제와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율은 (a) 5:95, (b) 10:90, (c) 15:85, (d) 20:80).

[0074] 기체 흡착 특성 평가

[0075] 다음으로, 상기 실시예 1, 6, 7에 따른 이산화탄소 흡착제의 기체 흡착 특성을 평가하기 위하여, 결합제의 비율에 따른 N_2 흡착 등온선을 측정하였다.

[0076] 도 10은 실시예 1에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율에 따른 N_2 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다(결합제와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율은 (a) 5:95, (b) 10:90, (c) 15:85).

[0077] 도 11은 실시예 6에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율에 따른 N_2 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다(결합제와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율은 (a) 10:90).

[0078] 도 12는 실시예 7에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율에 따른 N_2 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다(결합제와 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 혼합 비율은 (a) 5:95, (b) 10:90, (c) 15:85).

[0079] 측정 결과, 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡착제($\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})@Al_2O_3$)의 경우 결합제와 아민기능화 MOF의 비율이 5:95인 경우에는 $129\ m^2/g$, 10:90은 $104\ m^2/g$, 15:95는 $234\ m^2/g$ 로 측정되었는바, 이를 통해 아민기능화 MOF인 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 BET인 $807\ m^2/g$ 보다 작은 표면적을 가진다는 것을 확인하였다. 또한, 부수지 않은 펠렛 (빨강), 부순 펠렛 (파랑) 사이의 BET 차이가 크지 않음을 확인하였는바, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 결합제와 아민기능화 MOF가 서로 균일하게 섞여 있음을 확인하였다.

[0080] 실시예 6에 따른 이산화탄소 흡착제($\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})@Silica\ sol$)의 경우 결합제와 아민기능화 MOF의 비율이 10:90인 경우 $71\ m^2/g$ 로, 기존 측정한 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ BET인 $807\ m^2/g$ 보다 작은 표면적을 가진다는 것을 확인하였다. 또한, 부수지 않은 펠렛 (빨강), 부순 펠렛 (파랑) 사이의 BET 차이가 크지 않음을 확인하였는바, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 결합제와 아민기능화 MOF가 서로 균일하게 섞여 있음을 확인하였다.

[0081] 실시예 7에 따른 이산화탄소 흡착제($\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})@Alumina\ sol$)의 경우 결합제와 아민기능화 MOF의 비율이 5:95인 경우에는 $92\ m^2/g$, 10:90은 $117\ m^2/g$, 15:95는 $108\ m^2/g$ 로 측정되었는바, 이를 통해 아민기능화 MOF인 $\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})$ 의 BET인 $807\ m^2/g$ 보다 작은 표면적을 가진다는 것을 확인하였다. 또한, 부수지 않은 펠렛 (빨강), 부순 펠렛 (파랑) 사이의 BET 차이가 크지 않음을 확인하였는바, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 결합제와 아민기능화 MOF가 서로 균일하게 섞여 있음을 확인하였다.

[0083] 온도-스윙 흡착(TSA) 평가

[0084] $Mg_2(\text{dobpdc})$ 플랫폼의 열린 금속 자리로의 일차 다이아민 기능화는 낮은 이산화탄소 압력에서 질소 대비 높은 이산화탄소 선택성과 흡착량을 제공한다. 그러나 높은 탈착 온도가 요구되는 물질은 재생의 문제를 야기하는바, 본 발명에서는 결합제의 도입에 따른 이산화탄소 흡착과 탈착의 순환력을 평가하는 실험을 진행하였다.

[0085] 구체적으로 상기 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡착제($\text{een-Mg}_2(\text{dobpdc})@Al_2O_3$)를 결합제의 비율별로 제조하고, 상기 제조된 흡착제 시료들을 $130\ ^\circ C$ 에서 4시간 동안 N_2 로 전처리하였다. 전처리된 시료들은 $40\ ^\circ C$ 에서 30분 동안

15% 이산화탄소로 흡착을 하고 130 °C에서 30분 동안 100% CO₂로 탈착하였다. 도 13은 실시예 1에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율에 따른 흡착 및 탈착 사이클을 나타낸 그래프이다 (결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율은 (a) 5:95, (b) 10:90).

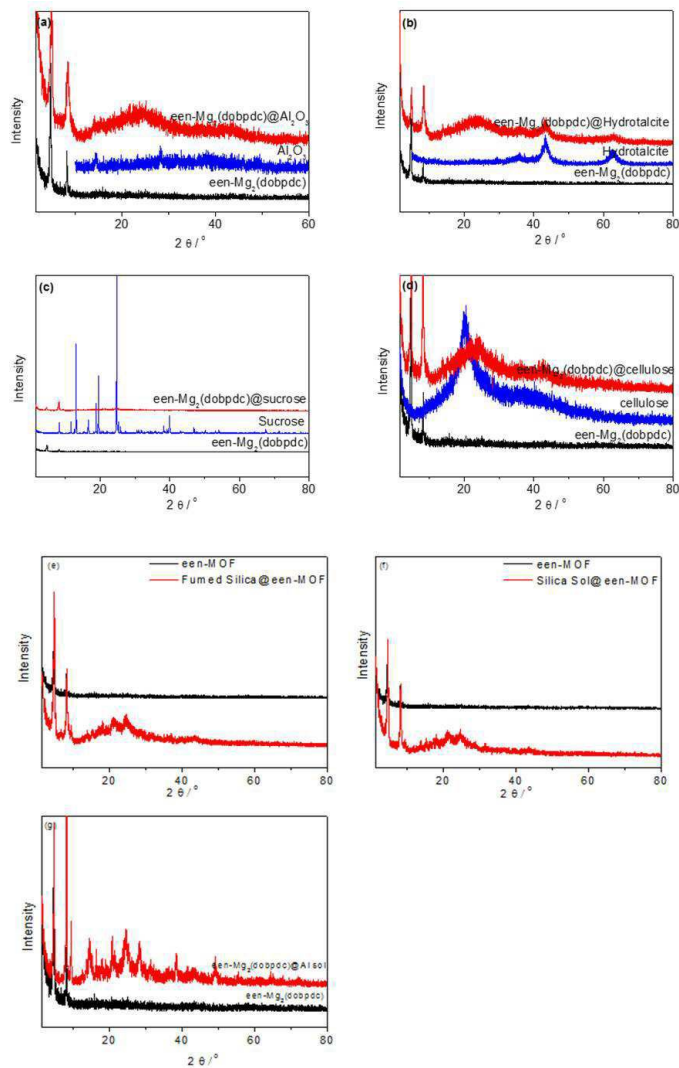
[0086] 측정 결과, 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Al₂O₃)는 결합제와 아민기능화 MOF의 비율이 5:95인 경우에는 10번의 흡·탈착 과정에서 12 wt% 이상, 비율이 10:90인 경우에는 10번의 흡·탈착 과정에서 10 wt% 이상의 흡착량을 유지하는 것을 확인하였다. 이를 통해, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 결합제의 도입을 통해 아민 기능화된 다공성 금속-유기 골격체(MOF)의 기계적 강도가 향상되는바, 재사용시에도 우수한 이산화탄소 흡착성능을 유지한다는 것을 확인하였다.

[0087] 또한, 상기 실시예 5에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Fumed Silica)를 결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율을 10:90으로 제조하고, 상기 제조된 흡착제 시료를 140 °C에서 4시간 동안 N₂로 전처리하였다. 전처리된 시료들은 40 °C에서 30분 동안 15% 이산화탄소로 흡착을 하고 140 °C에서 30분 동안 100% CO₂로 탈착하였다. 도 14는 실시예 5에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제의 흡착 및 탈착 사이클을 나타낸 그래프이다(결합제와 een-Mg₂(dobpdc)의 혼합 비율은 10:90).

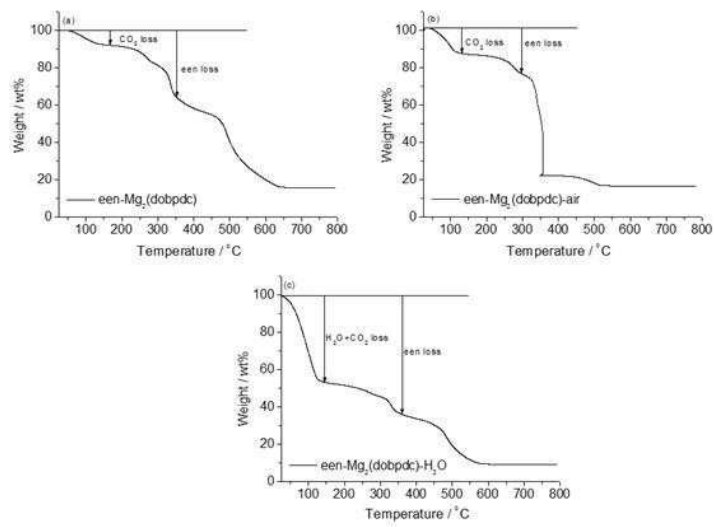
[0088] 측정 결과, 실시예 1에 따른 이산화탄소 흡착제(een-Mg₂(dobpdc)@Fumed Silica)는 42번의 흡·탈착 과정에서 10 wt% 이상의 흡착량을 유지하는 것을 확인하였다. 이를 통해, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 결합제의 도입을 통해 아민 기능화된 다공성 금속-유기 골격체(MOF)의 기계적 강도가 향상되는바, 재사용시에도 우수한 이산화탄소 흡착성능을 유지한다는 것을 확인하였다.

도면

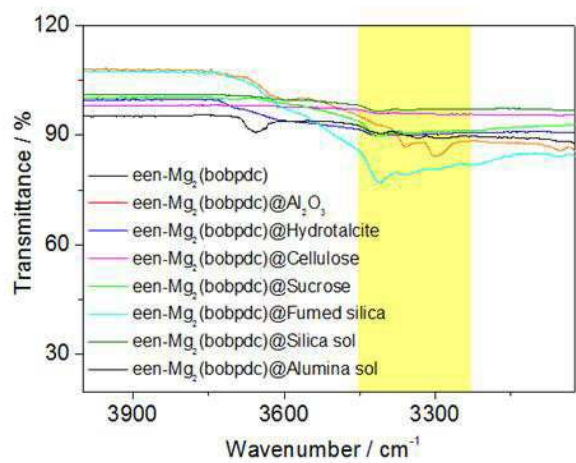
도면1



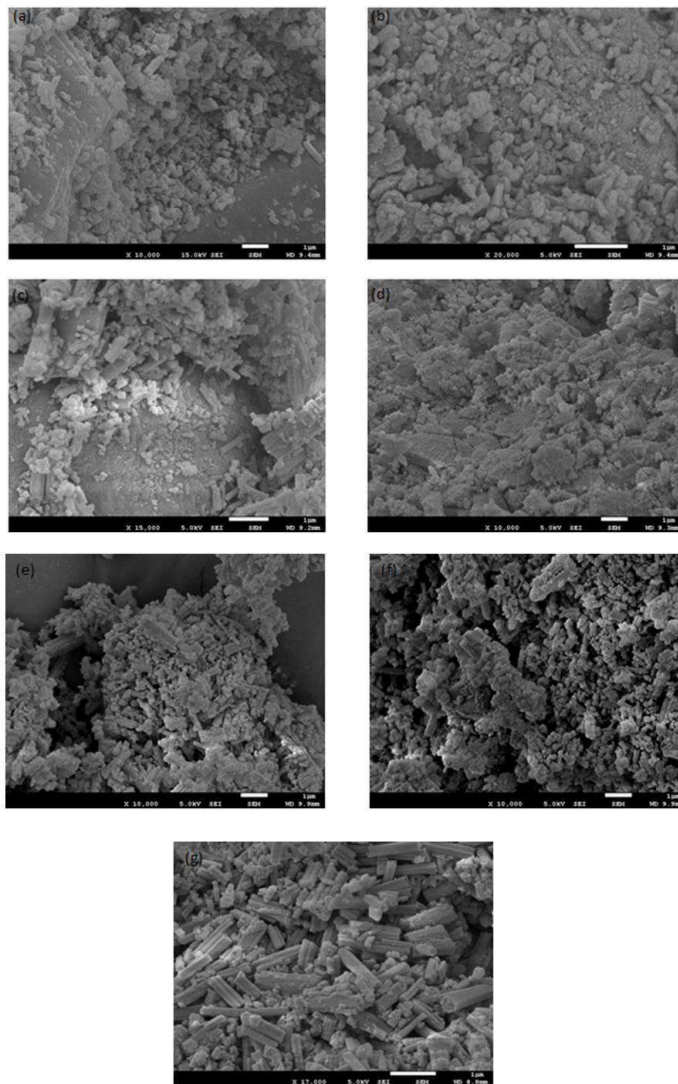
도면2



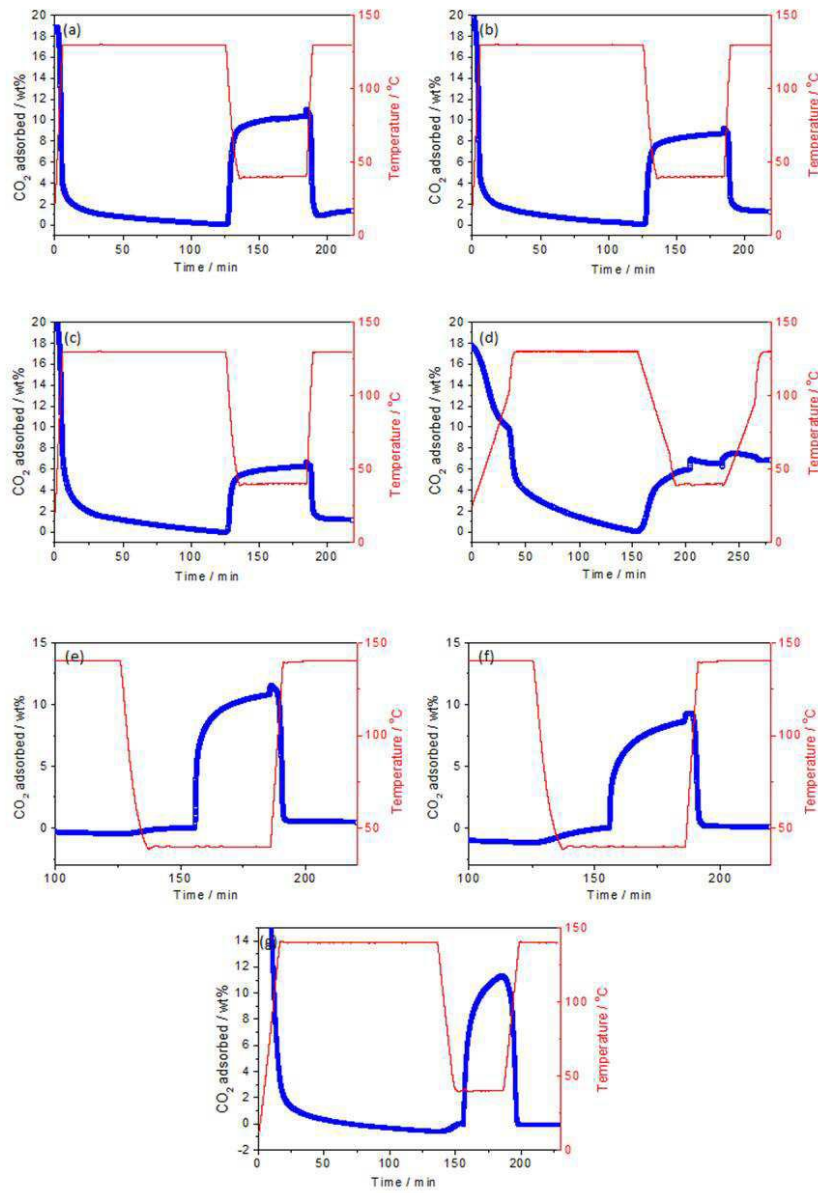
도면3



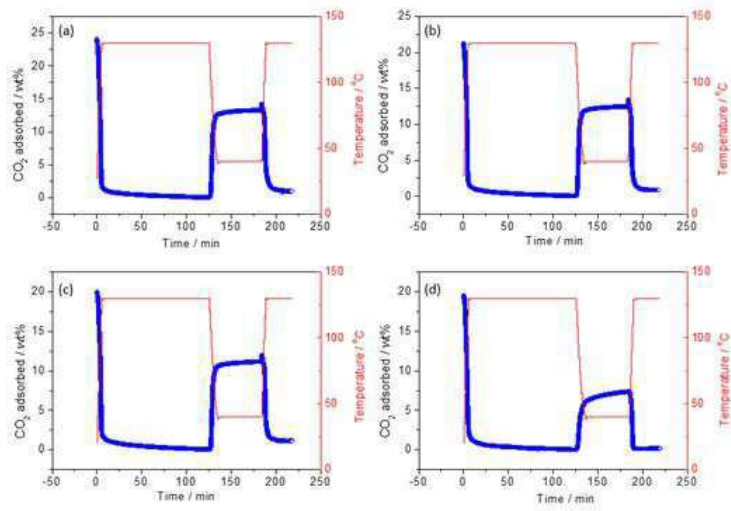
도면4



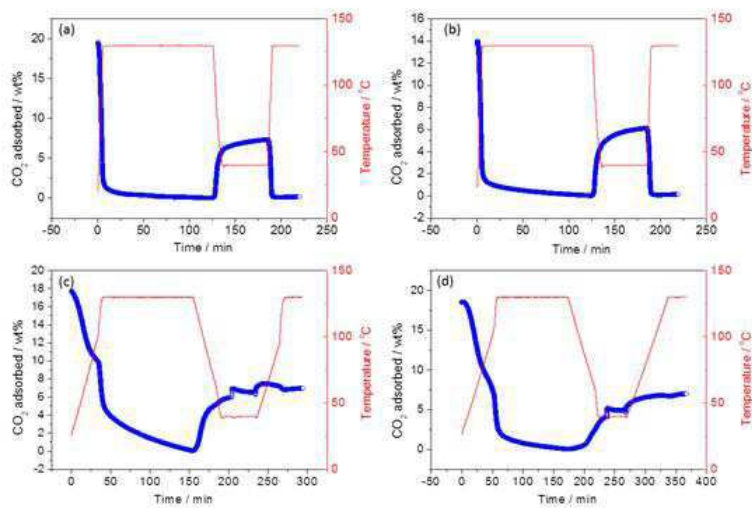
도면5



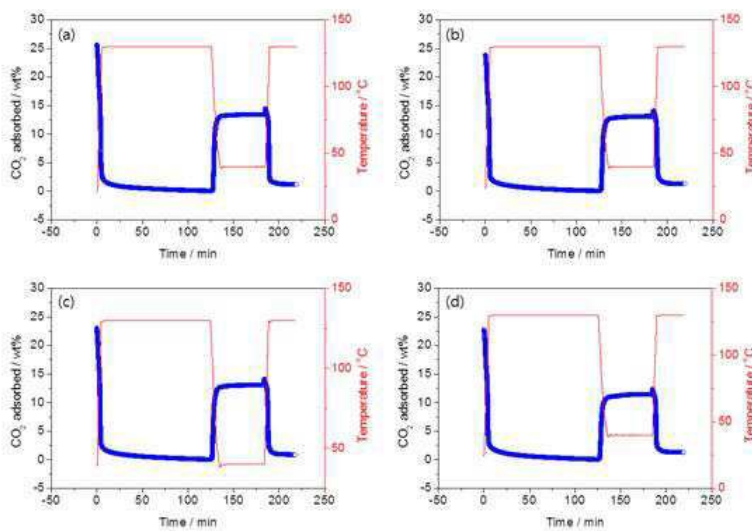
도면6



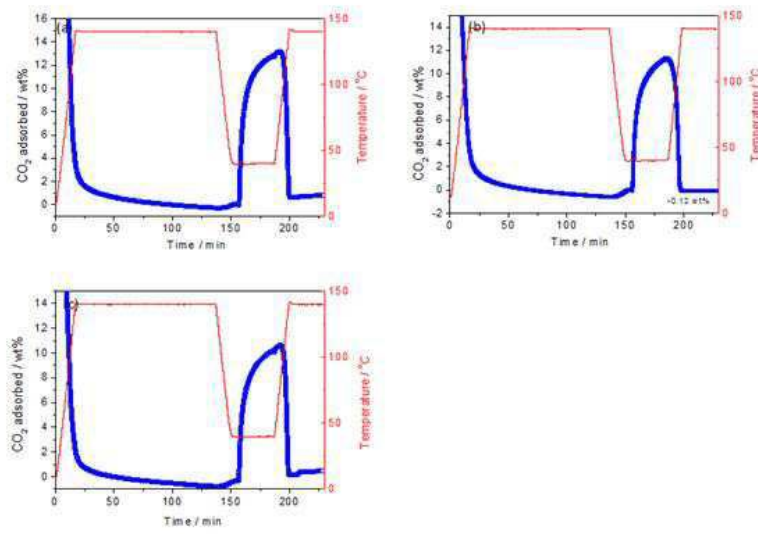
도면7



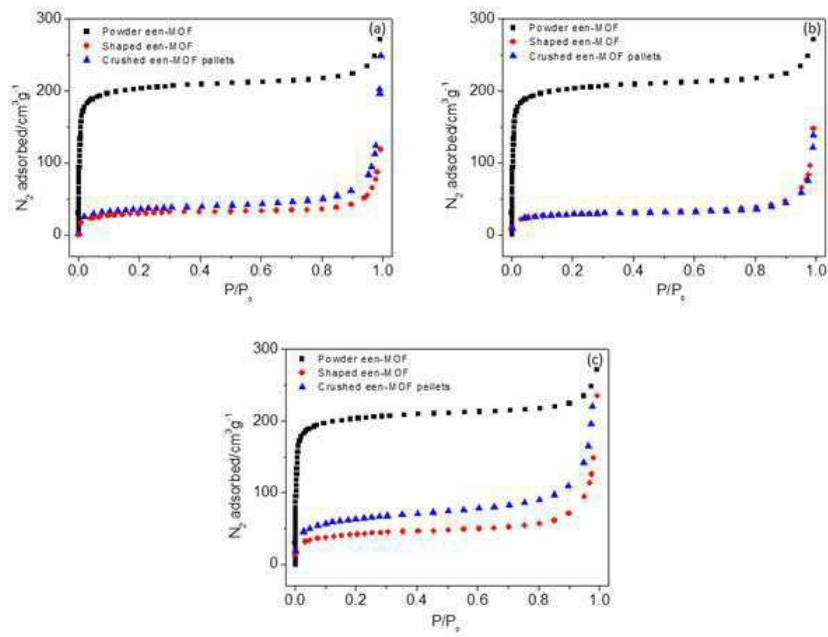
도면8



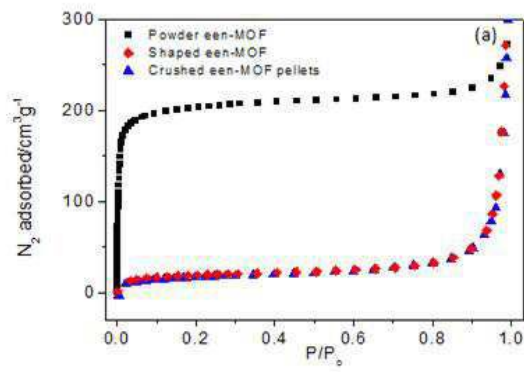
도면9



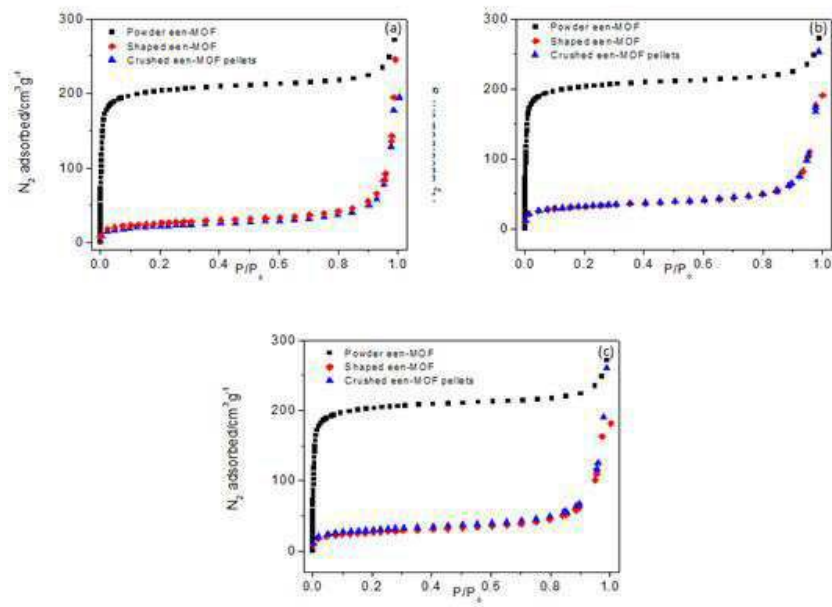
도면10



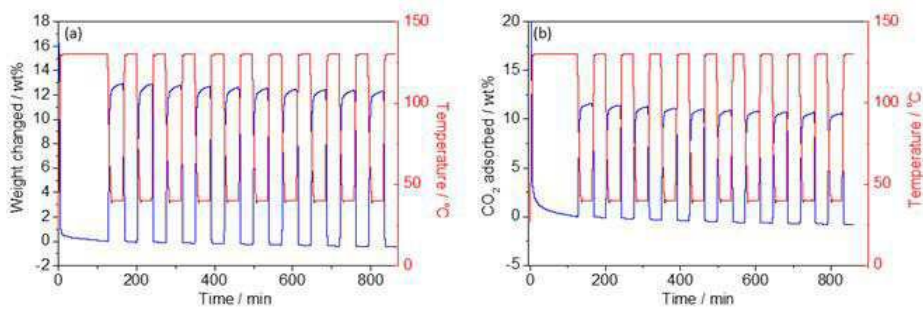
도면11



도면12



도면13



도면14

