

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 12월 10일 (10.12.2020) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2020/246746 A2

- (51) 국제특허분류: *B01J 20/32* (2006.01) *B01J 20/08* (2006.01) (CHOE, Jong Hyeak); 02784 서울시 성북구 한천로71길 16-7, Seoul (KR).
B01J 20/22 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/006909
- (22) 국제출원일: 2020년 5월 28일 (28.05.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0065015 2019년 6월 1일 (01.06.2019) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 홍창섭 (HONG, Chang Seop); 06001 서울시 강남구 압구정로 151, 122동 904호, Seoul (KR). 최중혁
- (74) 대리인: 정은열 등 (JUNG, Eun Youl et al.); 06149 서울시 강남구 테헤란로55길 21, 402호 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: CARBON DIOXIDE ADSORBENT BASED ON HYDROPHOBIC SILANE-COATED AMINE-FUNCTIONALIZED MOF/ALUMINA COMPOSITE

(54) 발명의 명칭: 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 MOF/ALUMINA 복합체 기반 이산화탄소 흡착제

[도2]

Silane	Contact angle instant	Contact angle after 1 min	Contact angle after 3 min	Contact angle after 5 min
	99.92°	101.85°		
	117.89°	120.22°	118.24°	117.11°
	110.72°	119.68°	118.70°	117.83°
	119.67°	108.24°	109.15°	108.40°
	112.63°	118.92°	111.07°	106.33°
	114.12°	112.20°	105.21°	102.76°

(57) Abstract: The present invention relates to a carbon dioxide adsorbent based on a hydrophobic silane-coated amine-functionalized MOF/alumina composite and, more specifically, to a carbon dioxide adsorbent based on a hydrophobic silane-coated amine-functionalized MOF/alumina composite, capable of maintaining structural stability by means of the moisture present in exhaust gas, and thus can effectively capture carbon dioxide in a real fluidized bed. According to the present invention, provided are a carbon dioxide adsorbent and a preparation method thereof, the carbon dioxide adsorbent being capable of maintaining structural stability by means of the moisture present in exhaust gas since the surface of a porous metal-organic framework/alumina oxide composite is coated with hydrophobic silane.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/246746 A2

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

(57) 요약서: 본 발명은 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 MOF/alumina 복합체 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 배가스 내 존재하는 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있어 실제 유동층에서 효과적으로 이산화탄소를 포집할 수 있는, 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 MOF/alumina 복합체 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미나 복합체의 표면을 소수성 실란으로 코팅함으로써 배가스에서 발생하는 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 MOF/ALUMINA 복합체 기반 이산화탄소 흡착제

기술분야

- [1] 본 발명은 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 MOF/alumina 복합체 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 배가스 내 존재하는 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있어 실제 유동층에서 효과적으로 이산화탄소를 포집할수 있는, 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 MOF/alumina 복합체 기반의 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 지구 온난화의 주범인 CO₂ 배출량의 30-40%는 화력발전소에서 발생하며, 배가스에서의 CO₂ 농도는 150 mbar이다. 가스와 고체 흡착제의 사이에서의 효과적인 흡착을 위한 유동층에서는 층의 바닥에서부터 흡착과정이 진행되고, 층의 윗부분에 도달하면 90% 포집율의 경우 15 mbar까지 CO₂의 농도가 감소하게 된다. 따라서 유동층에서 사용되는 고체 흡착제는 넓은 범위의 CO₂ 농도에서 흡착이 가능해야 한다.
- [3] 또한, 흡착 과정 후, 흡착제는 재생기로 옮겨져 재활성화 되는데 기존의 흡착제들은 고농도 CO₂ 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.
- [4] 고체 흡착제 중 금속-유기 골격체(Metal-Organic Frameworks; MOF)는 금속과 리간드의 배위결합으로 이루어진 결정성 고체로 큰 표면적을 가지며 기공을 조절할 수 있다는 이점이 있어, CO₂ 포집을 위한 효과적인 흡착제로 사용하기 위한 연구가 진행 중에 있으며, MOF에 아민기를 도입함으로써 아민기와 이산화탄소의 탄소 원자간 화학적 결합을 통해 흡착능을 획기적으로 향상된 결과가 보고된바 있다.
- [5] 그러나 종래 개발된 MOF를 실제 이산화탄소 포집 공정에 적용하기 위해서는 수분 조건에서 구조가 안정성을 유지해야 한다. 지구 온난화의 주범인 이산화탄소는 주로 화력발전소를 통해 배출되고 있으며, 발전소에서 배출되고 있는 배가스의 조성은 이산화탄소가 약 15%, 질소가 약 75% 정도로 이산화탄소와 질소가 배가스의 90% 부피를 가지고 있으나 나머지 약 10%의 연소기체 또한 존재한다. 그 중 물은 5~7% 정도를 차지하고 있는데, MOF가 이산화탄소를 흡착하는 과정에서 수증기가 존재하면, 흡착된 이산화탄소와 물의 치환 반응이 일어날 수 있고, 금속-리간드간 결합이 깨지게 되어 MOF

구조가 무너지게 될 수 있다. 또한, 미량으로 존재하는 이산화황(SO_2), 이산화질소(NO_2) 등의 산성가스는 물과 만나면 강산으로 변하기 때문에 MOF 구조에 영향을 줄 수 있다. 결과적으로, 이러한 성분들이 MOF 구조체에 영향을 주어 결론적으로 이산화탄소 흡착능에 직접적인 영향을 줄 수 있다. 따라서 발전소 배가스에 포함되어 있는 수분과 산성가스로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제의 개발이 요구되는 실정이다.

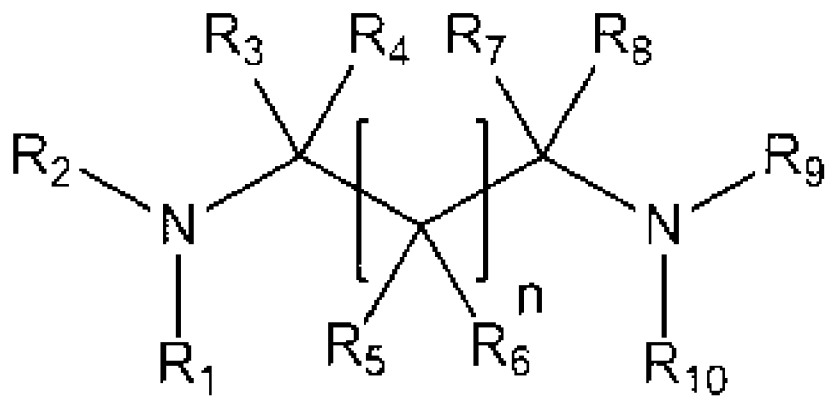
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제를 제공하는 것이다.

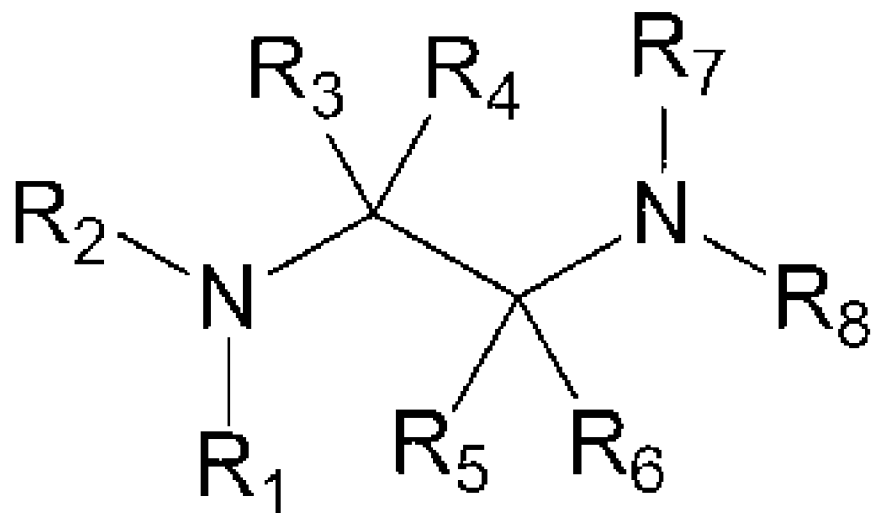
과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [8] 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체 및 상기 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체의 금속 이온과 결합된 산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 아민 접지 MOF/alumina 복합체;를 포함하고, 상기 복합체의 표면은 소수성 실란이 코팅된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [9] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 $\text{M}_2(\text{dobpdc})$, $\text{M}_2(\text{dobdc})$, $\text{M}_2(\text{m-dobdc})$, $\text{M}_2(\text{dondc})$ 및 $\text{M}_2(\text{dotpdc})$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다:
- [10] 여기서, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, dobpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, dobdc 는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, m-dobdc 는 4,6-디옥시도-1,3-벤젠디카복실레이트이고, dondc 는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.
- [11] 본 발명에 따르면, 상기 아민은 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표현되는 것을 특징으로 할 수 있다:
- [12] [화학식 1]
- [13]



[14] [화학식 2]

[15]



[16] 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]에서,

[17] 상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 또는 $(CH_2)_m-CH_3$ 이고,

[18] 상기 n 은 1 내지 20의 정수이며,

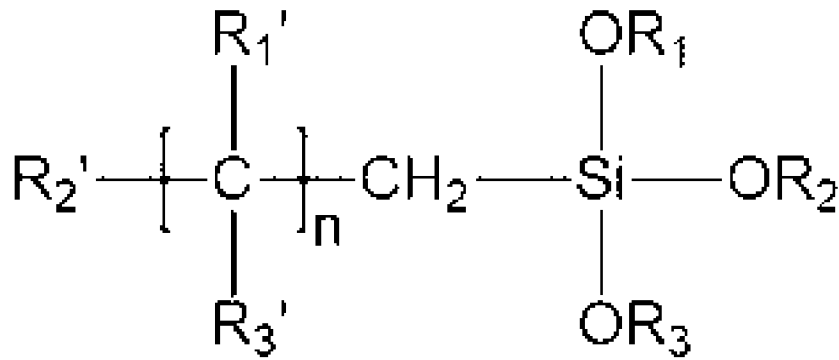
[19] 상기 m 은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.

[20] 본 발명에 따르면, 상기 다가 아민은 에틸렌디아민, 1-메틸에틸렌디아민, 1,1-디메틸에틸렌디아민 또는 N-에틸에틸렌디아민일 수 있다.

[21] 본 발명에 따르면, 상기 소수성 실란은 하기 [화학식 3]으로 표현되는 것을 특징으로 할 수 있다:

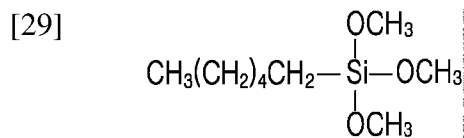
[22] [화학식 3]

[23]

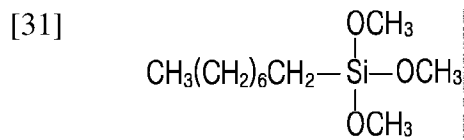


- [24] 상기 [화학식 3]에서,
 [25] 상기 R_1 내지 R_3 및 R_1' 내지 R_3' 각각 독립적으로 수소 또는 $(CH_2)_m-CH_3$ 이고,
 [26] 상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.
 [27] 이때, 상기 소수성 실란은 하기 [화학식 4] 내지 [화학식 9]로 표시되는 화합물
 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다:

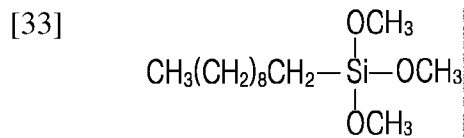
[28] [화학식 4]



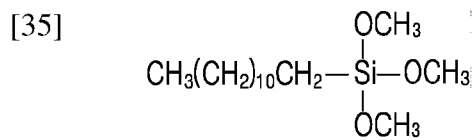
[30] [화학식 5]



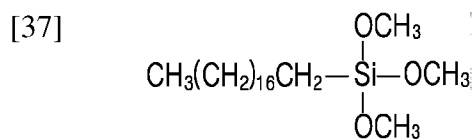
[32] [화학식 6]



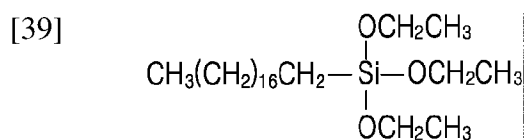
[34] [화학식 7]



[36] [화학식 8]



[38] [화학식 9]



- [40] 본 발명에 따르면, 상기 소수성 실란은 상기 복합체의 3 내지 10배의 중량비로 코팅된 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [41] 본 발명에 따르면, 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미나 복합체의 표면을 소수성 실란으로 코팅함으로써 배가스에서 발생하는 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있는 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

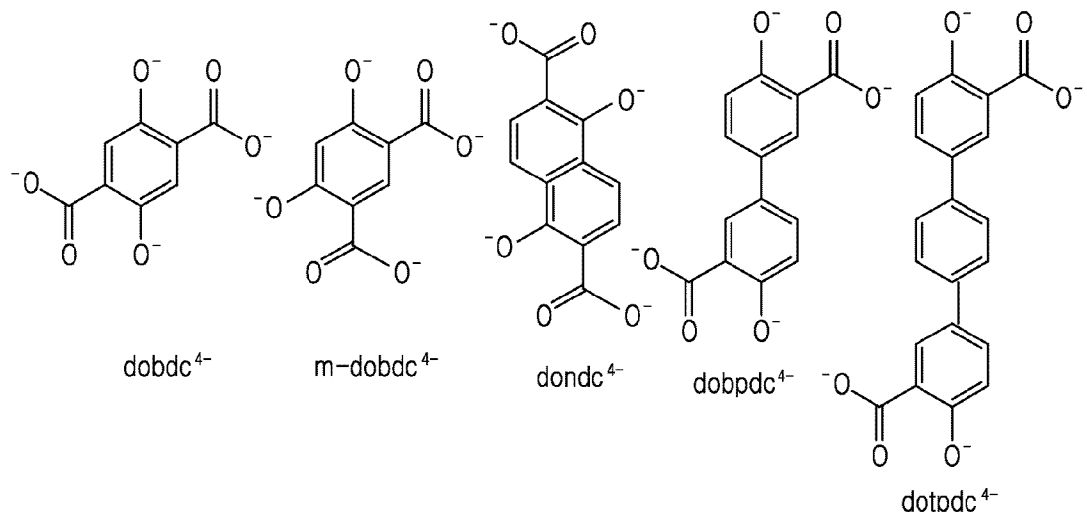
- [42] 도 1은 본 발명에 따른 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미나 복합체(cen-MOF/Al)의 표면에 도입되는 소수성 실란의 최적 반응 조건 확립을 위한 실험 결과를 나타낸 것이다.
- [43] 도 2는 본 발명에 따른 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미나 복합체(cen-MOF/Al)의 표면에 도입되는 소수성 실란의 탄소수에 따른 장시간 소수성 효과 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [44] 도 3은 본 발명에 따라 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미나 복합체(cen-MOF/Al-Si)의 PXRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [45] 도 4는 본 발명에 따라 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미나 복합체(cen-MOF/Al-Si)의 IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [46] 도 5는 본 발명에 따라 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미나 복합체(cen-MOF/Al-Si)의 표면(좌) 및 내부(우)의 SEM-EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [47] 도 6은 본 발명에 따라 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미나 복합체(cen-MOF/Al-Si)의 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [48] 도 7은 본 발명에 따른, cen-MOF/Al과 cen-MOF/Al-Si의 77K 에서의 질소 흡착등온선을 나타낸 것이다.
- [49] 도 8은 본 발명에 따른 cen-MOF/Al-Si의 40 내지 120 °C에서의 이산화탄소 흡착등온선을 나타낸 것이다.
- [50] 도 9는 본 발명에 따른 cen-MOF/Al-Si에 대하여, 열중량 분석을 통해 15% 이산화탄소 흡착 조건에서의 흡착조건탐색(좌) 결과 및 100% 이산화탄소 탈착 조건에서의 탈착조건탐색(우) 결과를 나타낸 것이다.
- [51] 도 10은 본 발명에 따른 cen-MOF/Al-Si의 313-393K 에서의 이산화탄소 흡착등온선을 나타낸 것이다.
- [52] 도 11은 본 발명에 따른 cen-MOF/Al-Si의 장기간 흡착성능 분석 결과를 나타낸 것이다.

- [53] 도 12는 본 발명에 따른 een-MOF/Al과 een-MOF/Al-Si의 25 °C에서의 물 흡착등온선(25 °C)을 나타낸 것이다.
- [54] 도 13은 본 발명에 따른 een-MOF/Al(위)와 een-MOF/Al-Si(아래) 장기간 수분안정성 평가 결과를 나타낸 것이다.
- [55] 도 14는 도입되는 소수성 실란의 말단기 변화에 따른 접촉각과 흡착성능 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [56] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [57]
- [58] 본 발명에서는 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있어 유동층 공정에서 효과적으로 이용 가능한, 이산화탄소 흡착제를 제공하고자 한다.
- [59] 이에, 본 발명은 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체 및 상기 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체의 금속 이온과 결합된 산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 아민 접지 MOF/alumina 복합체;를 포함하고, 상기 복합체의 표면은 소수성 실란이 코팅된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [60] 이때, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 $\text{M}_2(\text{dobpdc})$, $\text{M}_2(\text{dobdc})$, $\text{M}_2(\text{m-dobdc})$, $\text{M}_2(\text{dondc})$ 및 $\text{M}_2(\text{dotpdc})$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 이 경우, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, 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, m-dobdc는 4,6-디옥시도-1,3-벤젠디카복실레이트이며, dondc는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트로서, 하기 [유기 골격체군]으로 표현될 수 있다.
- [61] [유기 골격체군]

[62]

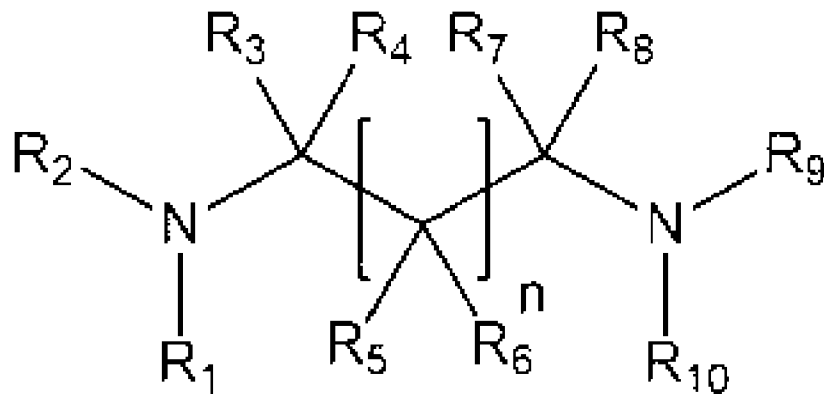


[63] 또한, 상기 다공성 금속-유기 골격체는 1차 내지 3차 아민기 중 하나 이상을 포함하는 아민이 도입된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 다공성 금속-유기 골격체의 아민기능화를 통해 이산화탄소 흡착제가 낮은 농도의 이산화탄소를 포집할 수 있다. 특히, 공기 중 이산화탄소 포집을 위해서는 다공성 금속-유기 골격체의 공동안에 고밀도의 아민기가 도입된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 고밀도의 아민기 도입을 통해 아민기와 CO₂의 탄소 원자 간의 상호작용에 의한 흡착엔탈피를 획기적으로 향상시킬 수 있다. 이러한 아민 기능화는 상기 다공성 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 아민기가 그래프트됨으로써 달성되며, 열린 금속자리는 루이스산(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.

[64] 구체적으로, 상기 아민은 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표현되는 것을 특징으로 할 수 있다:

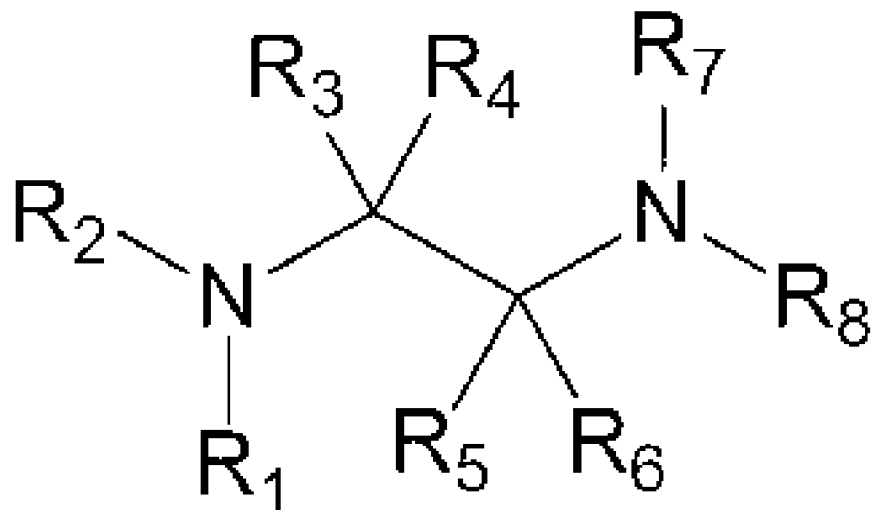
[65] [화학식 1]

[66]



[67] [화학식 2]

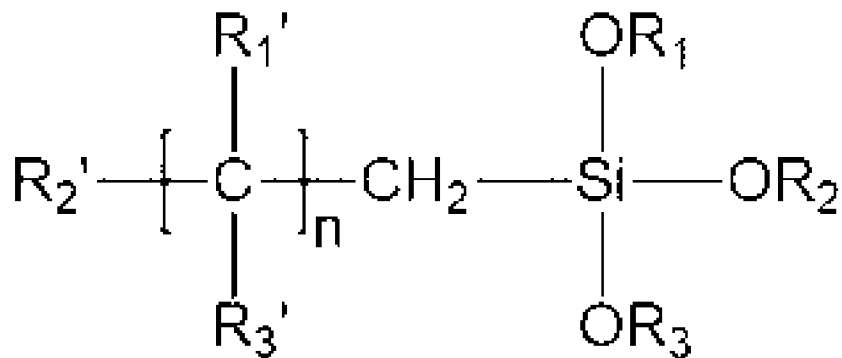
[68]



- [69] 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]에서,
 [70] 상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 또는 $(CH_2)_m-CH_3$ 이고,
 [71] 상기 n 은 1 내지 20의 정수이며,
 [72] 상기 m 은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.
 [73] 또한, 상기 아민은 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]를 만족하는 아민이라면 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만, 에틸렌디아민, 1-메틸에틸렌디아민, 1,1-디메틸에틸렌디아민 또는 N-에틸에틸렌디아민인 것이 바람직하다.
 [74] 또한, 본 발명에서는 상기 아민 접지 MOF/alumina 복합체의 표면에 소수성 실란을 도입함으로써 복합체의 수분 안정성을 향상시키는 것을 특징으로 하는바, 이때, 상기 아민 접지 MOF/alumina 복합체의 표면에 도입되는 소수성 실란은 하기 [화학식 3]으로 표현되는 것을 특징으로 할 수 있다:

[75] [화학식 3]

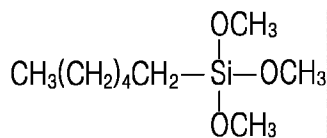
[76]



- [77] 상기 [화학식 3]에서,
 [78] 상기 R_1 내지 R_3 및 R_1' 내지 R_3' 각각 독립적으로 수소 또는 $(CH_2)_m-CH_3$ 이고,
 [79] 상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.
 [80] 또한, 상기 소수성 실란은 하기 [화학식 4] 내지 [화학식 9]로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다:

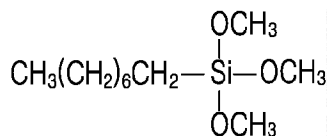
[81] [화학식 4]

[82]



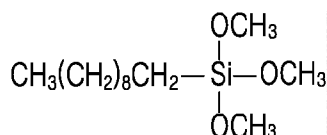
[83] [화학식 5]

[84]

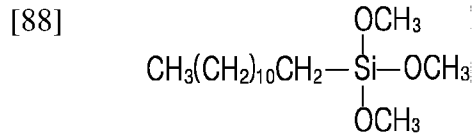


[85] [화학식 6]

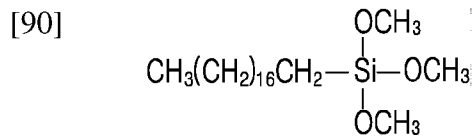
[86]



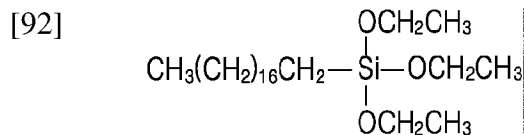
[87] [화학식 7]



[89] [화학식 8]



[91] [화학식 9]



[93] 또한, 본 발명은 상기 소수성 실란의 도입을 통해 상기 아민 접지 MOF/alumina 복합체의 기계적 강도 향상, 수분 안정성 강화를 통해 재사용시에도 이산화탄소 흡착능을 우수하게 유지할 수 있는바, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 소수성 실란은 상기 복합체의 3 내지 10배의 중량비로 코팅되는 것이 바람직하고, 3 내지 5배의 중량비로 코팅되는 것이 더욱 바람직하다.

발명의 실시를 위한 형태

[94] 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.

[95]

[96] 실시예. 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미늄의 복합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조

[97] 먼저, $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ (300 g)과 alumina sol (334 g)을 볼밀(ball-mill)을 이용하여 고르게 분쇄 후 스프레이 드라이어(spray dryer)를 사용하여, 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미늄의 구형 복합체 $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (MOF/Al)를 수득하였다. 다음으로, MOF/Al를 350 °C에서 열처리한 후, *N*-ethylethylenediamine (een)과 hexane을 넣은 후 30분간 상온에서 반응시켰으며, 반응 이후 필터를 이용하여 갈색 고체를 분리하여, 아민 기능화(아민 접지)된 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미늄의 복합체(een-MOF/Al)를 수득하였다.

[98] 다음으로, 소수성 실란으로는 octadecyl(trimethoxy)silane을 사용하였으며, 상기 een-MOF/Al의 표면에 도입하기 위한 반응 조건 확립을 위해, een-MOF/Al의 중량비 1배부터 중량비 5배에 해당하는 실란을 도입하고, 반응 시간과 반응 온도를 조절 하면서 반응 최적 조건을 도출하였으며, 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 중량비 1배, 2배의 해당하는 실란을

도입시 72 시간 반응까지도 접촉각이 형성되지 않았고, 중량비 3배, 4배의 해당하는 실란을 도입시 72 시간 반응에서만 접촉각이 형성 되었다. 중량비 5배의 해당하는 실란을 도입시 48 시간 반응시 접촉각이 형성되는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 een-MOF/Al의 중량비 3배 내지 5배에 해당하는 실란을 도입하는 것이 바람직함을 알 수 있었고, 특히 중량비 5배에 해당하는 실란을 도입하는 것이 가장 바람직함을 확인하였다. 따라서 중량비 5배의 해당하는 실란을 이용하여, 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미늄의 복합체인 een-Mg₂(dobdc)/Al₂O₃-Si (een-MOF/Al-Si)를 제조하였으며, 이하에서는 een-MOF/Al-Si를 이용하여 추가적인 실험을 진행하였다.

- [99] 구체적으로 een-MOF/Al의 중량비 5배에 해당하는 실란이 코팅된 een-MOF/Al-Si를 제조하기 위해, 먼저 een-MOF/Al 복합체(1 g)를 정량하여 100 mL 둥근바닥플라스크 넣은 후 hexane (20 mL) 와 octadecyl(trimethoxy)silane (5.66 mL)를 추가로 넣고, 오일 베스로 둥근바닥플라스크를 옮긴 후 50 °C, 48시간 반응시켰다. 반응 종료 후 생성된 밝은 갈색을 나타내는 구형 고체를 필터하여 얻은 후 질소가스로 건조시켜, Si가 구형 복합체의 표면에 고르게 분포된 een-MOF/Al-Si를 제조하였다.

[100]

- [101] 실험예 1. 소수성 실란의 탄소 길이 변화에 따른 접촉각 측정

- [102] 복합체의 표면에 도입되는 최적의 실란을 도출하기 위하여, 하기 도 2에 도시된 다양한 실란들을 een-MOF/Al에 코팅한 후, 물에 대한 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 측정 결과, 탄소의 개수가 6개인 hexyl(trimethoxy)silane부터 소수성 성질이 효과적으로 유지되는 것을 확인하였으며, 이후의 실험은 탄소수가 8개인 octadecyl(trimethoxy)silane이 표면에 도입된 een-MOF/Al-Si를 사용하였다.

[103]

- [104] 실험예 2. een-MOF/Al-Si의 기본 특성분석

- [105] 상기 실시예에 따라 제조된 een-MOF/Al-Si의 기본적인 특성을 분석하여 그 결과를 하기 도 3 내지 도 6에 나타내었다.

- [106] 구체적으로, 도 3은 본 발명에 따라 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미늄 복합체(een-MOF/Al-Si)의 PXRD 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 4는 본 발명에 따라 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미늄 복합체(een-MOF/Al-Si)의 IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이며, 도 5는 본 발명에 따라 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미늄 복합체(een-MOF/Al-Si)의 표면(좌) 및 내부(우)의 SEM-EDS 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 6은 본 발명에 따라 표면에 소수성 실란이 코팅된 아민 접지 다공성 금속-유기 골격체와 산화알루미늄 복합체(een-MOF/Al-Si)의 XPS 분석 결과를

나타낸 것이다.

- [107] 도 3의 PXRD 분석 결과를 통해 아민기능화 및 실란도입 이후에도 Mg_2 (dobpdc)의 주요한 peak가 유지되는 것을 확인할 수 있었으며, 도 4의 IR 스펙트럼 분석 결과에서의 $3000\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 N-H stretching을 통해 아민 기능화가 효과적으로 이루어졌음을 확인함과 동시에 하였으며, 3000 cm^{-1} C-H stretching 영역의 증가를 통해 소수성 실란이 제대로 도입되었음을 확인하였다. 또한, 도 5 내지 도 6의 SEM-EDS 및 XPS 분석 결과를 통해, 복합체 표면과 내부에 Si가 포함되어 있으며, 실란이 도입된 이후에도 복합체가 구형을 잘 유지하고 있음을 확인하였다.

[108]

[109] 실험예 3. een-MOF/Al-Si의 기체흡착분석

- [110] 상기 실시예에 따라 제조된 een-MOF/Al-Si의 기체흡착 특성을 분석하였다. 먼저, 77 K에서의 질소흡착등온선을 통하여 een-MOF/Al-Si의 기공크기의 변화와 표면적의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다. 도 7에 나타난 바와 같이, 표면에 소수성 실란이 도입될 경우 MOF가 가진 micropore 영역이 대부분 없어진 것을 확인할 수 있었는데, 이는 실란의 긴 탄소사슬이 micropore 막고 있기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

- [111] 다음으로, een-MOF/Al-Si에 대하여, 40-120 °C까지 온도를 증가시켜가면서 이산화탄소 흡착등온선을 측정하고, 그 결과를 하기 도 8에 나타내었다. 측정 결과, 화력발전소에서 발생하는 배가스의 평균적인 이산화탄소 농도인 150 mbar에서 흡착량이 각각 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C에서 1.94 mmol/g, 1.86 mmol/g, 1.76 mmol/g, 1.50 mmol/g, 0.09 mmol/g 으로 나타났으며, 이를 통해 온도 증가에 따라 흡착량이 낮아지는 이산화탄소 흡착제의 일반적인 경향성을 따른다는 것을 확인하였다. 또한, 이산화탄소 흡착 성능의 우수성을 증명할 수 있는 1.5 mmol/g 의 흡착성능을 나타내는 구간은 40 내지 80 °C임을 확인하였다.

- [112] 다음으로, een-MOF/Al-Si에 대하여, 열 중량 분석 장비를 이용하여 15% 이산화탄소 흡착조건에서 적합한 흡착온도와 100% 이산화탄소 탈착조건에서 적합한 탈착온도를 확인하기 위한 실험을 진행하였으며, 그 결과를 하기 도 9에 나타내었다. 측정 결과, 15% 이산화탄소 조건에서 7 wt% 이상의 흡착성능을 나타내는 조건은 90 °C 미만의 온도로 확인되었으며, 100% 이산화탄소 조건에서 적합한 탈착온도는 130 내지 140 °C임을 확인하였다.

- [113] 다음으로, 보다 자세한 흡착성능의 확인을 위하여 een-MOF/Al-Si에 대하여, 313-393K 에서의 이산화탄소 흡착등온선을 측정하고, 그 결과를 하기 도 10에 나타내었다. 측정 결과, 탈착온도는 140 °C가 가장 적합하며 흡착온도는 80 °C일 때 7.56 wt%의 우수한 흡착성능을 나타내는 것을 확인하였다.

- [114] 다음으로, een-MOF/Al-Si의 장기간 흡착성능을 확인하기 위하여, 80 °C의 흡착온도와 140 °C의 탈착온도에서 장기간 흡착성능을 분석하여 그 결과를 하기 도 11에 나타내었다. 측정 결과, 흡착시간 5분, 탈착시간 1분간 총 300 cycle을

진행할 경우, 최초의 흡착성능은 8.12 wt%이며 300 cycle 진행 후에는 7.89 wt%로 감소하는 것을 확인하였다. 이는 기능화된 아민이 손실되면서 나타나는 현상이며 다시 아민을 재기능화시킬 경우, 흡착성능을 회복할 수 있을 것으로 판단된다.

[115]

[116] 실험예 4. een-MOF/Al-Si의 수분안정성 평가

[117] 먼저, 실란 도입 전(een-MOF/Al)과 후(een-MOF/Al-Si)의 수분 흡착등온선을 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 12에 나타내었다. 측정 결과, 표면에 소수성 실란이 코팅된 복합체(een-MOF/Al-Si)의 경우 실란이 도입되지 않은 복합체(een-MOF/Al)에 비하여 현저하게 낮은 수분 흡착성능을 나타낸다는 것을 확인하였다.

[118] 이러한 결과를 토대로, 표면에 소수성 실란이 코팅된 복합체(een-MOF/Al-Si)의 장기간 수분안정성을 측정하기 위한 실험을 진행하였으며, 그 결과를 하기 도 13에 나타내었다. 측정 결과, 실란이 도입되지 않은 복합체(een-MOF/Al)의 경우, 장기간 수분안정성 실험시 흡착성능이 80%이상 크게 감소할 뿐만 아니라, 아민의 재기능화시에도 흡착성능이 완벽하게 회복되지 못하는 것으로 나타났다. 또한, PXRD 분석 결과, 결정성이 크게 감소되며, IR 스펙트럼 분석 결과, 140 °C의 온도가 지속될 경우 기능화된 아민이 손실됨을 확인하였다.

[119] 반면, 표면에 소수성 실란이 코팅된 복합체(een-MOF/Al-Si)의 경우 장기간 수분안정성 실험시 흡착성능이 약 30% 감소하였으며, 아민 재기능화시 흡착성능이 회복되는 것으로 나타났으며, 또한, PXRD 분석 결과 결정성이 우수하게 유지되는 것으로 나타났는데, 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따라 표면에 소수성 실란이 도입될 경우 장기간 수분안정성이 현저히 향상됨을 알 수 있었다.

[120]

[121] 실험예 5. 소수성 실란의 기능기(Silicon functional group)의 변화에 따른 een-MOF/Al-Si의 흡착성능 분석

[122] 하기 도 14에 도시된 소수성 실란을 복합체의 표면에 도입하여, 소수성 실란의 기능기(Silicon functional group)의 변화에 따른 een-MOF/Al-Si의 접촉각과 흡착성능을 분석하였으며, 그 결과를 하기 도 14에 나타내었다. 측정 결과, 기능기 염소(Cl)인 경우에는 흡착 성능이 현저하게 낮은 반면, 기능기가 메톡시(OCH_3) 또는 에톡시(OCH_2CH_3)인 경우에는 소수성 특성을 잘 유지함과 동시에 우수한 흡착성능을 나타냄을 확인하였다.

산업상 이용가능성

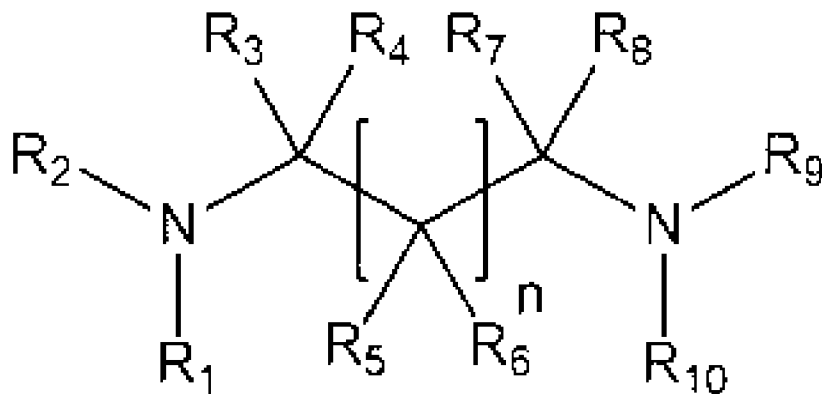
[123] 본 발명에 따르면, 이산화탄소 흡착과 탈착 과정에서 발생하는 재생에너지를 효과적으로 감축할 수 있고, 배가스 내 존재하는 수분으로부터 구조적 안정성을 유지할 수 있어 실제 유동층에서 효과적으로 이산화탄소를 포집할 수 있는바, 이산화탄소 흡착제 분야에서 유용하게 활용될 수 있다.

청구범위

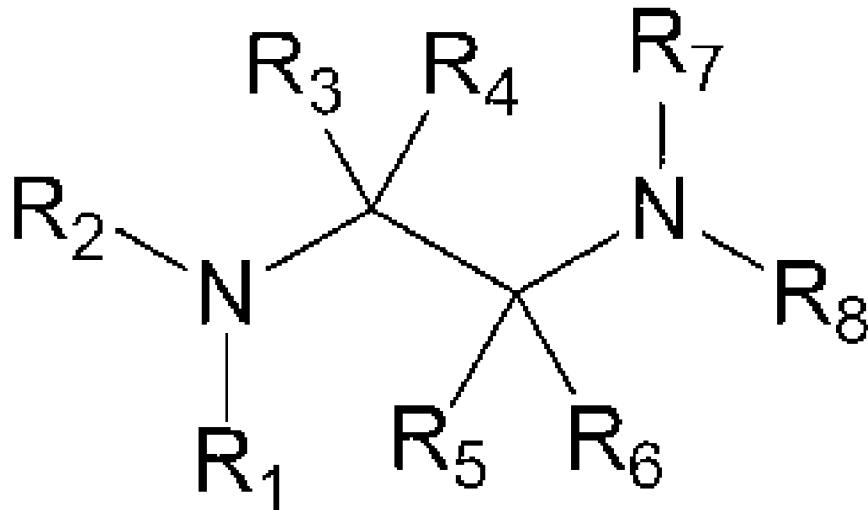
[청구항 1] 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체 및 상기 아민이 도입된 다공성 금속-유기 골격체의 금속 이온과 결합된 산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 아민 접지 MOF/alumina 복합체;를 포함하고, 상기 복합체의 표면은 소수성 실란이 코팅된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 다공성 금속-유기 골격체는 $\text{M}_2(\text{dobpdc})$, $\text{M}_2(\text{dobdc})$, $\text{M}_2(\text{m-dobdc})$, $\text{M}_2(\text{dondc})$ 및 $\text{M}_2(\text{dotpdc})$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제:
여기서, 금속 M은 Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고, dobpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-비페닐디카복실레이트이며, dobdc 는 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카복실레이트이고, m-dobdc 는 4,6-디옥시도-1,3-벤젠디카복실레이트이고, dondc 는 1,5-디옥사이드-2,6-나프탈렌디카복실레이트이고, dotpdc 는 4,4'-디옥시도-3,3'-트리페닐디카복실레이트이다.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 아민은 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표현되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제:
[화학식 1]



[화학식 2]



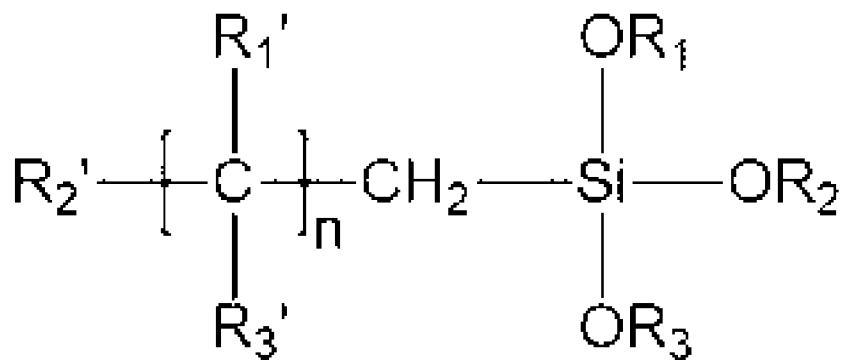
상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]에서,
 상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 또는 $(CH_2)_m-CH_3$ 이고,
 상기 n 은 1 내지 20의 정수이며,
 상기 m 은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.

[청구항 4]

제3항에 있어서,
 상기 아민은 에틸렌디아민, 1-메틸에틸렌디아민,
 1,1-디메틸에틸렌디아민 또는 N-에틸에틸렌디아민인 것을 특징으로 하는
 이산화탄소 흡착제.

[청구항 5]

제1항에 있어서,
 상기 소수성 실란은 하기 [화학식 3]으로 표현되는 것을 특징으로 하는
 이산화탄소 흡착제:
 [화학식 3]



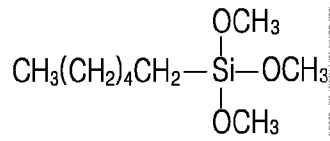
상기 [화학식 3]에서,
 상기 R_1 내지 R_3 및 R_1' 내지 R_3' 각각 독립적으로 수소 또는 $(CH_2)_m-CH_3$
 이고,
 상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이다.

[청구항 6]

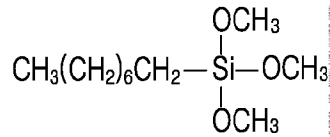
제5항에 있어서,

상기 소수성 실란은 하기 [화학식 4] 내지 [화학식 9]로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

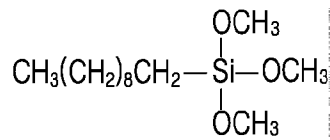
[화학식 4]



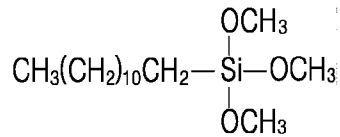
[화학식 5]



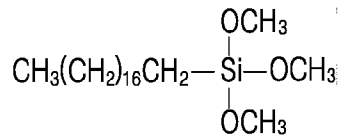
[화학식 6]



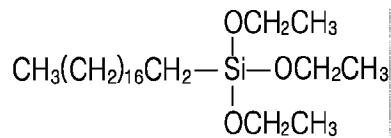
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 소수성 실란은 상기 복합체의 3 내지 10배의 중량비로 코팅된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

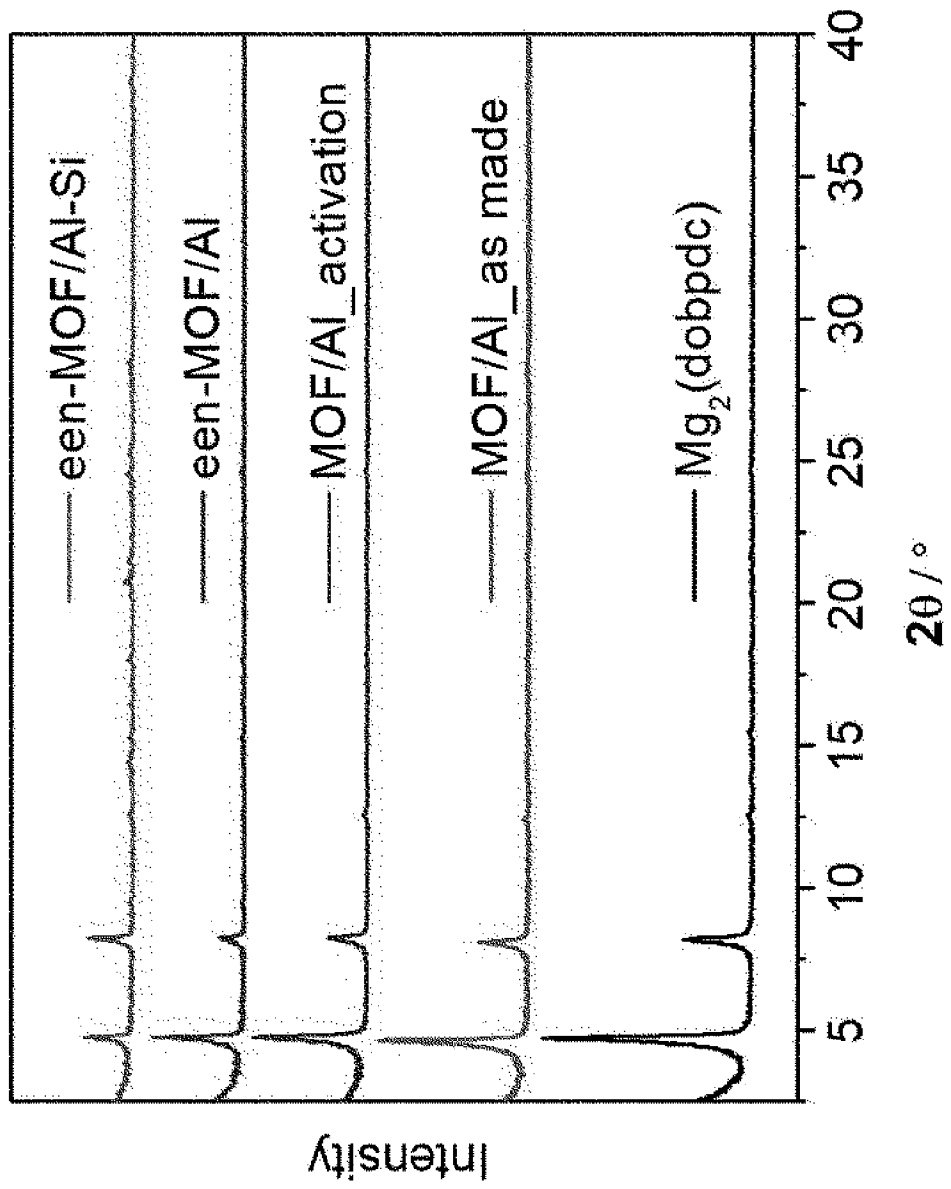
[도1]

반응 조건 탐색		실란 중량비				
		중량비 1배	중량비 2배	중량비 3배	중량비 4배	중량비 5배
반응 시간	24 시간	접촉각 생성 X	접촉각 생성 X	접촉각 생성 X	접촉각 생성 X	접촉각 생성 X
	48 시간	접촉각 생성 X	접촉각 생성 X	접촉각 생성 X	접촉각 생성 X	접촉각 생성 O
	72 시간	접촉각 생성 X	접촉각 생성 X	접촉각 생성 O	접촉각 생성 O	접촉각 생성 O

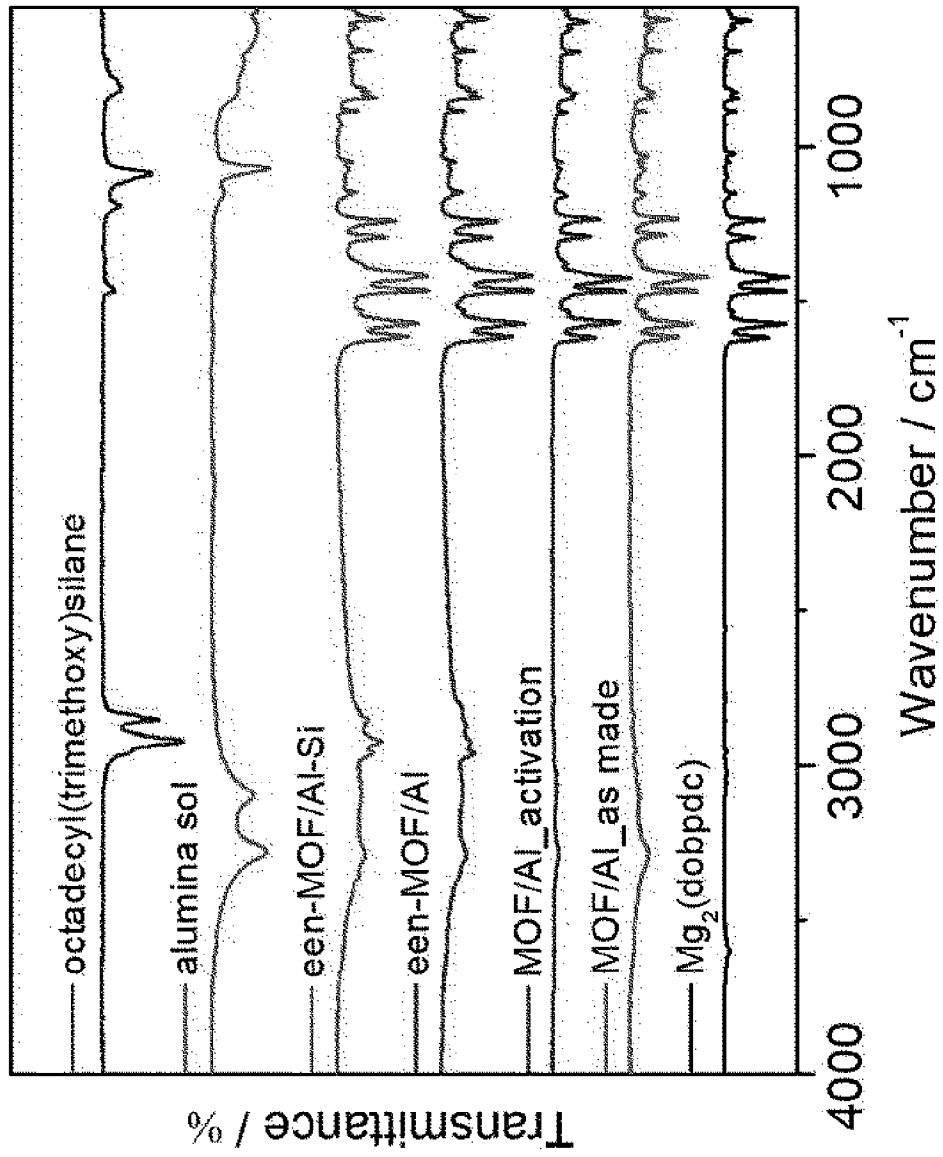
[도2]

Silane	Contact angle instant	Contact angle after 1 min	Contact angle after 3 min	Contact angle after 5 min
	99.92°	101.85°	118.24°	117.11°
	117.89°	120.22°	118.24°	117.11°
	110.72°	119.68°	118.70°	117.83°
	119.67°	108.24°	109.15°	108.40°
	112.63°	118.92°	111.07°	106.33°
	114.12°	112.20°	105.21°	102.76°

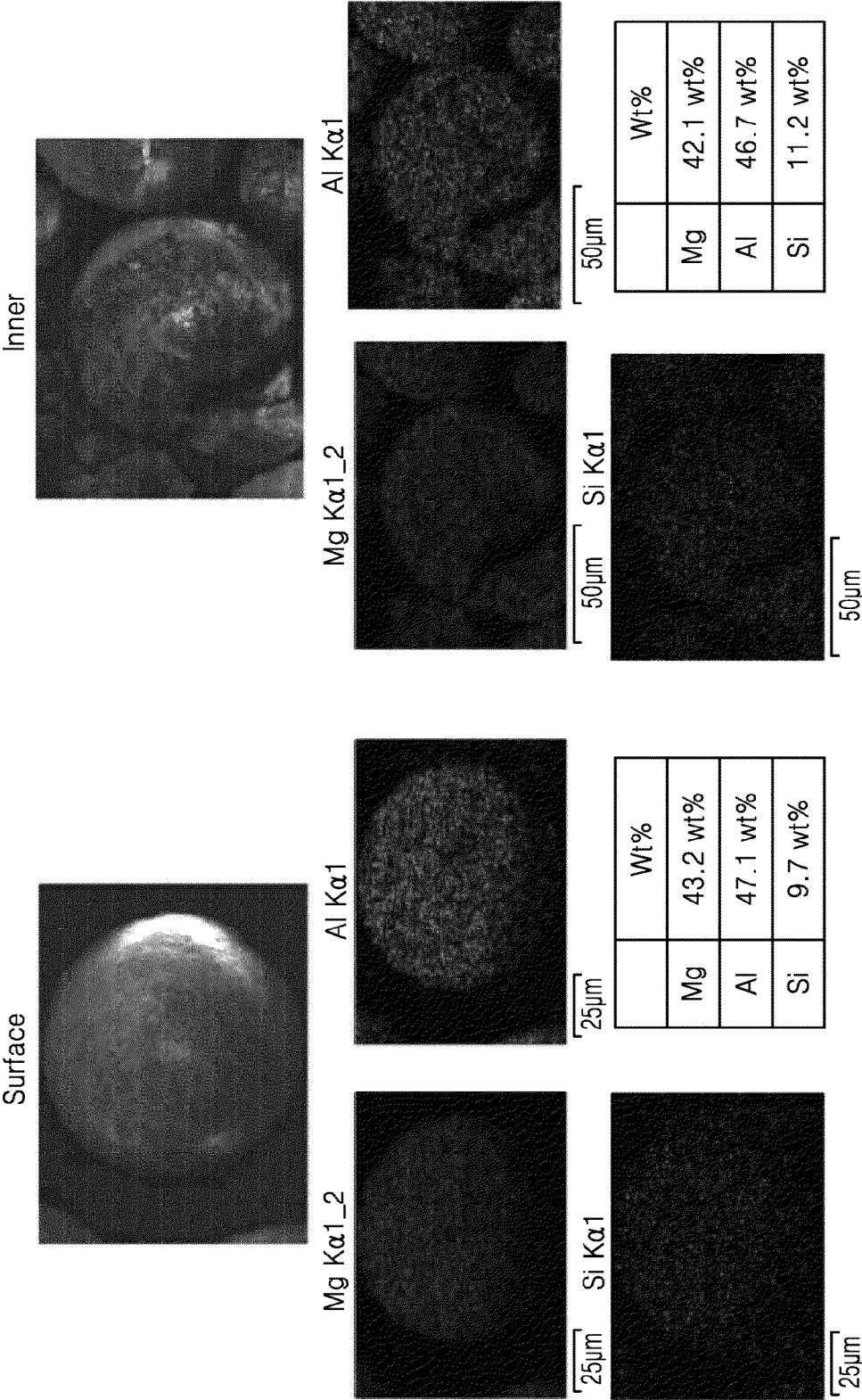
[도3]



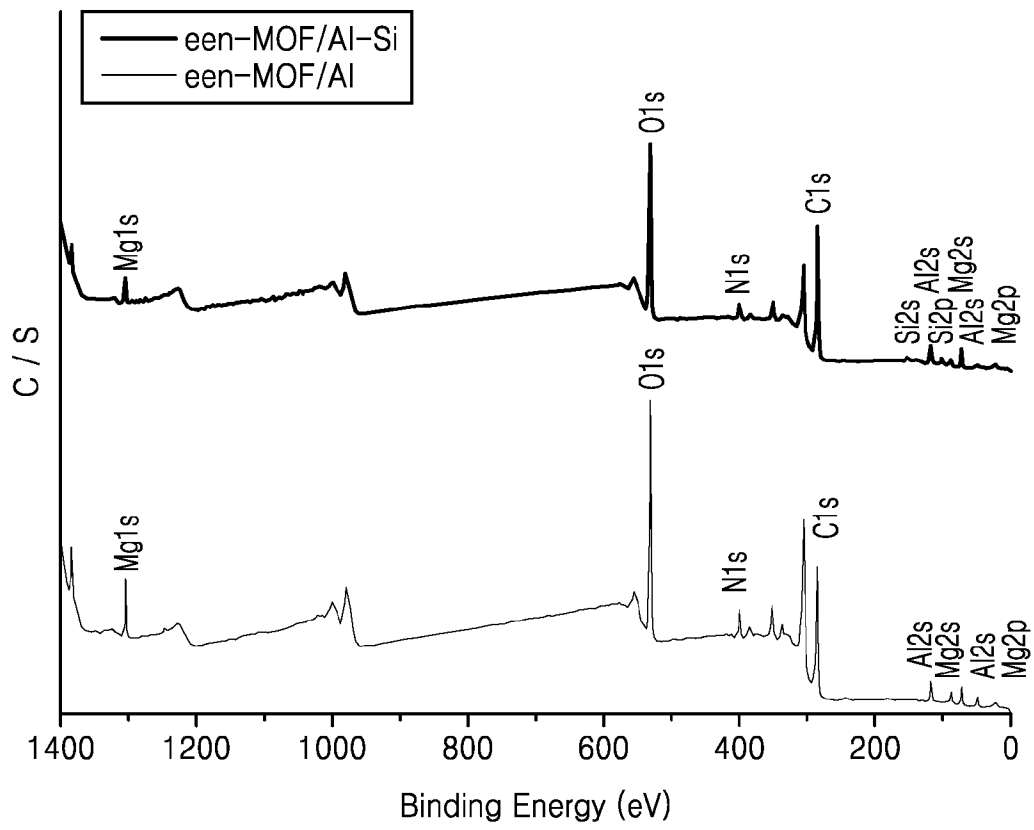
[도4]



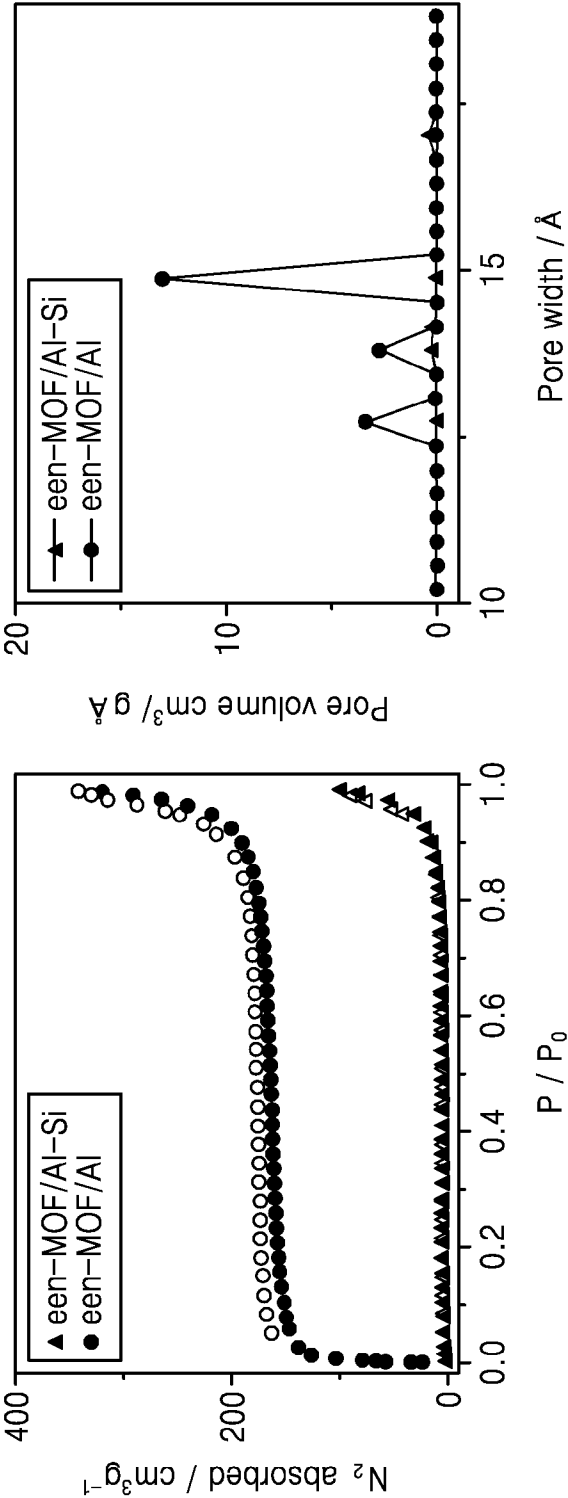
[도5]



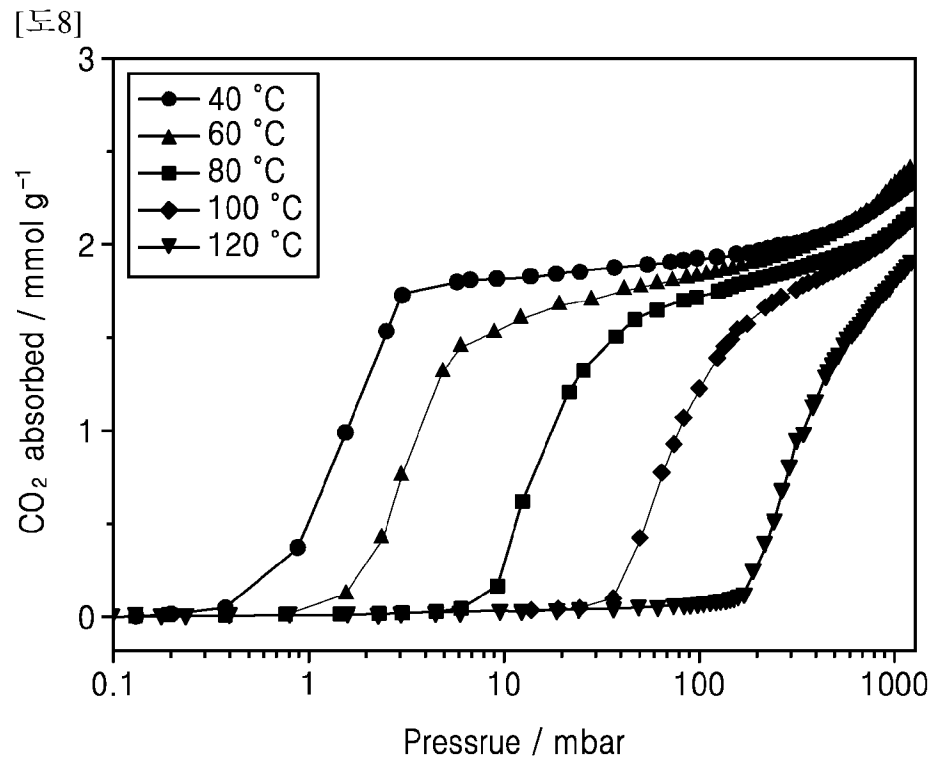
[도6]



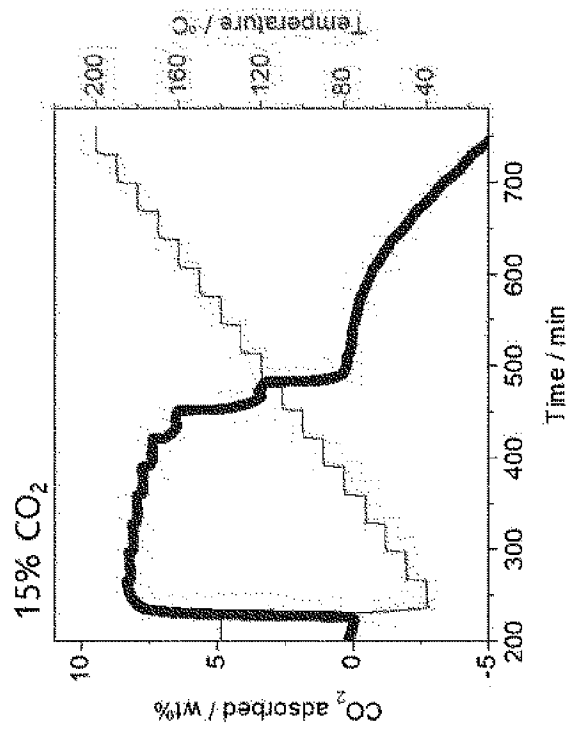
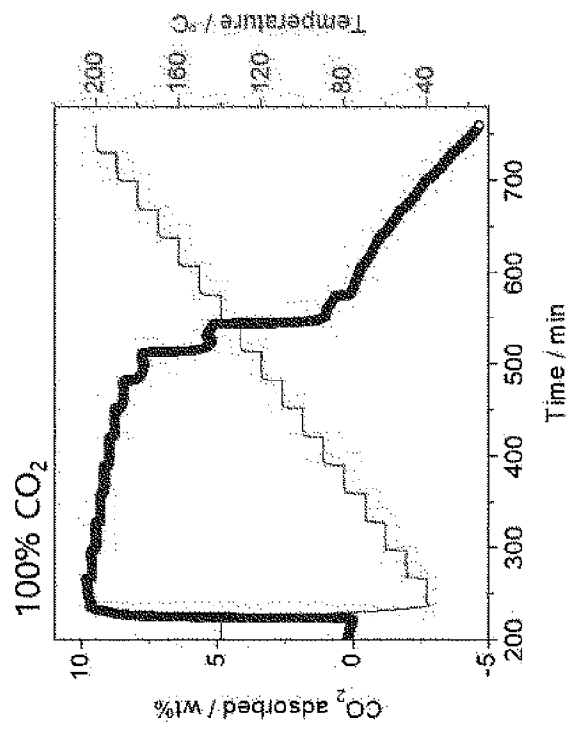
[도7]



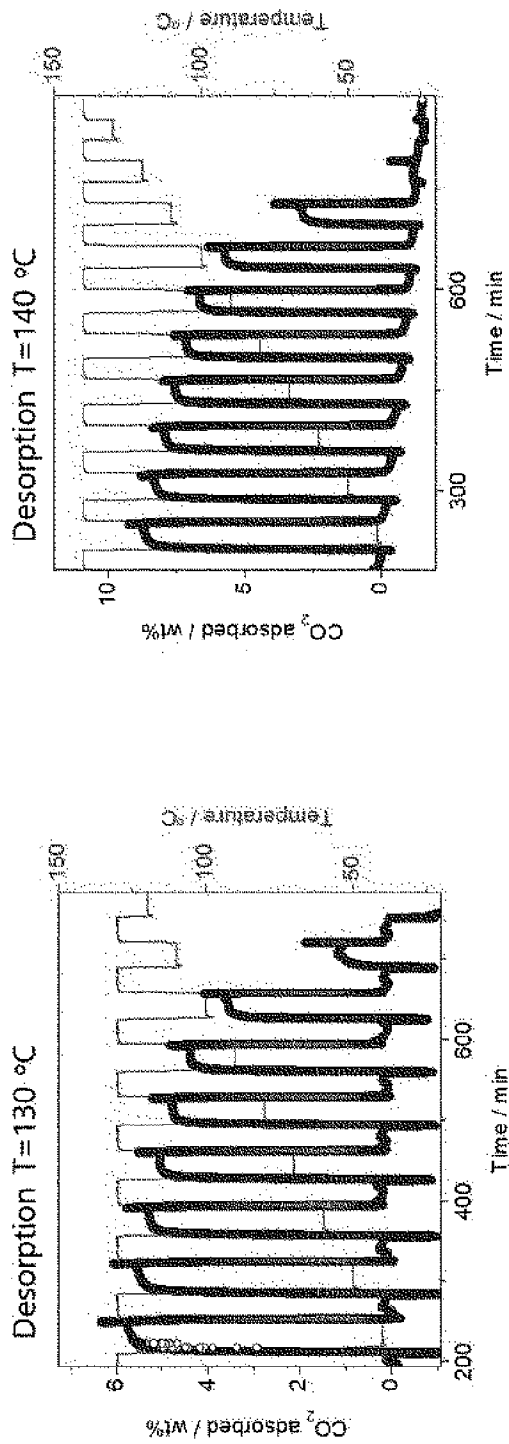
BET surface	
een-MOF/Al	611.8908 m ² /g
een-MOF/Al-Si	16.8803 m ² /g



[도9]

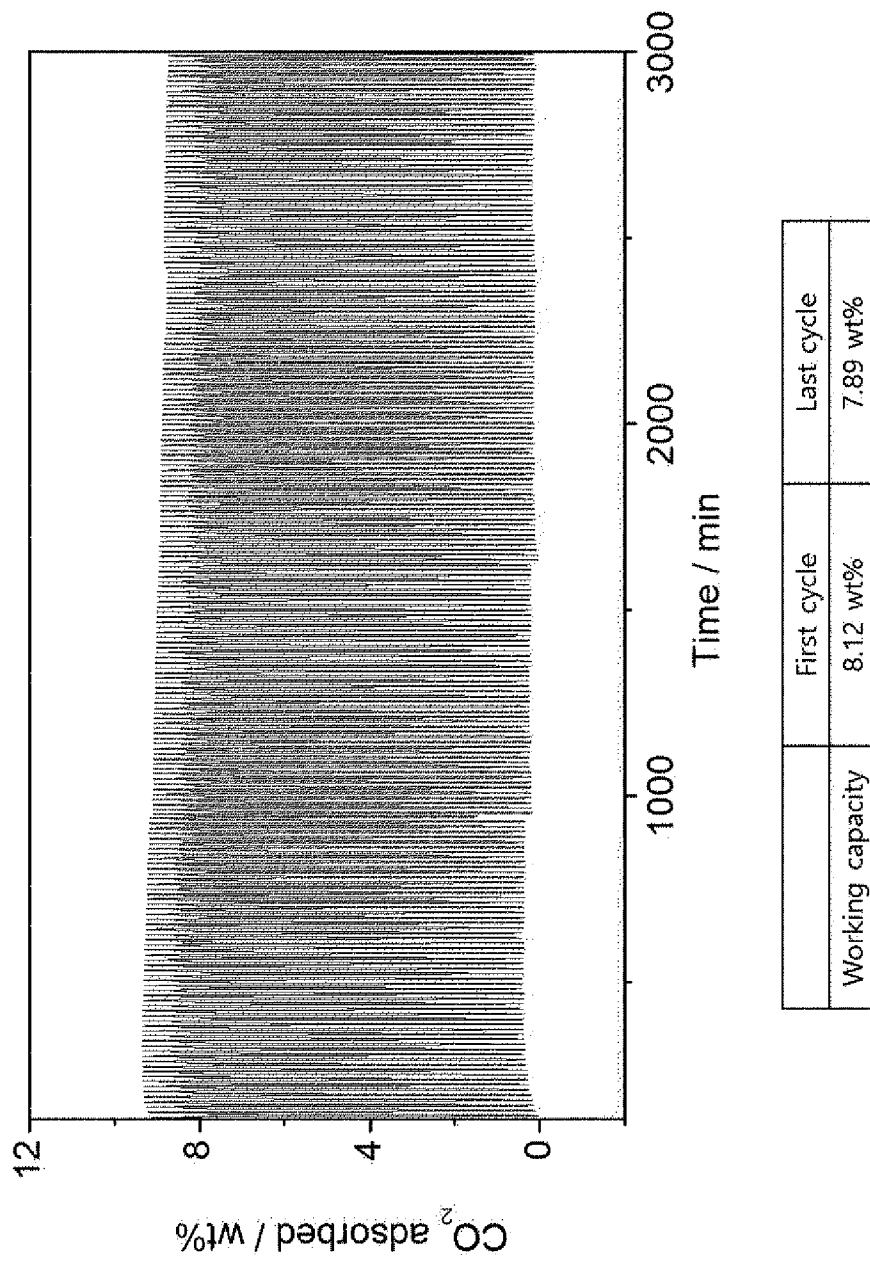


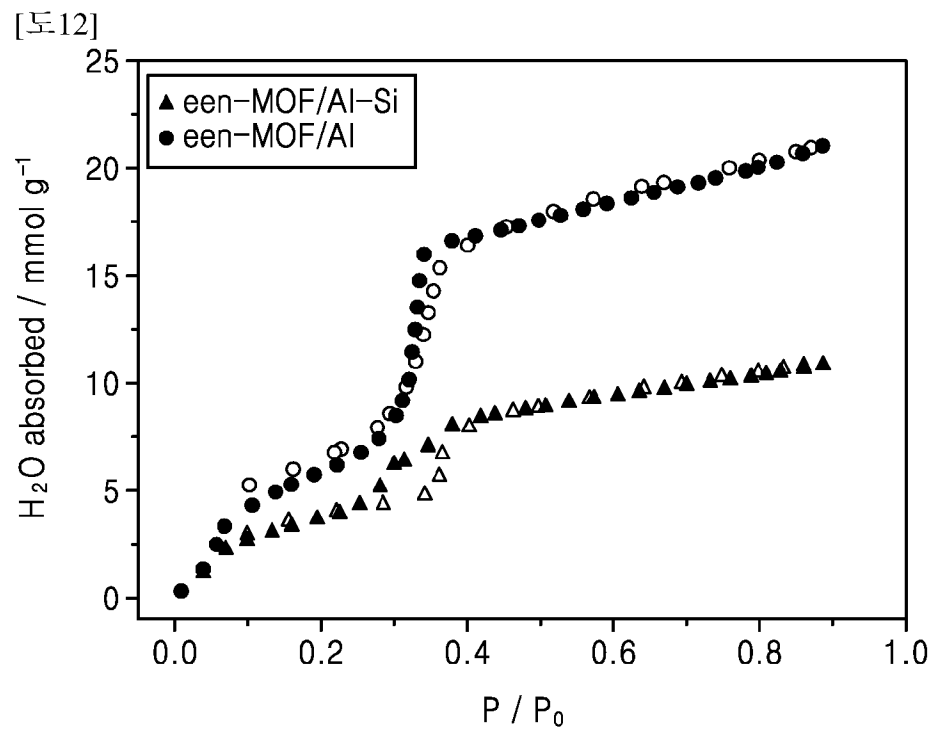
[도10]



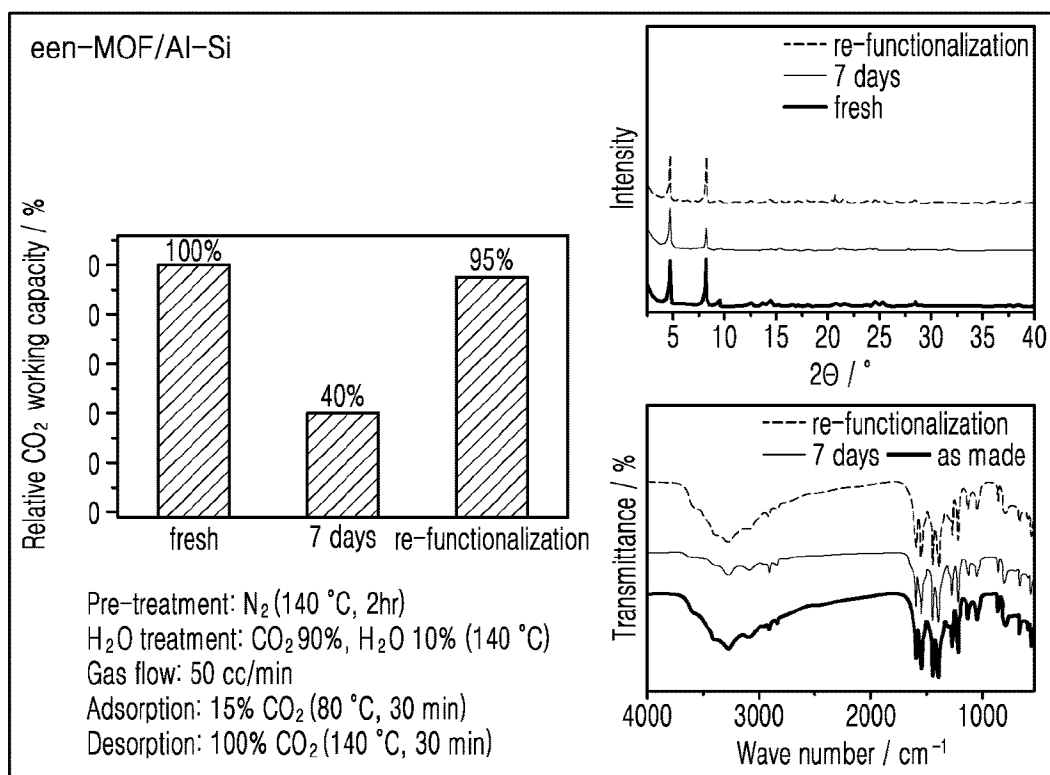
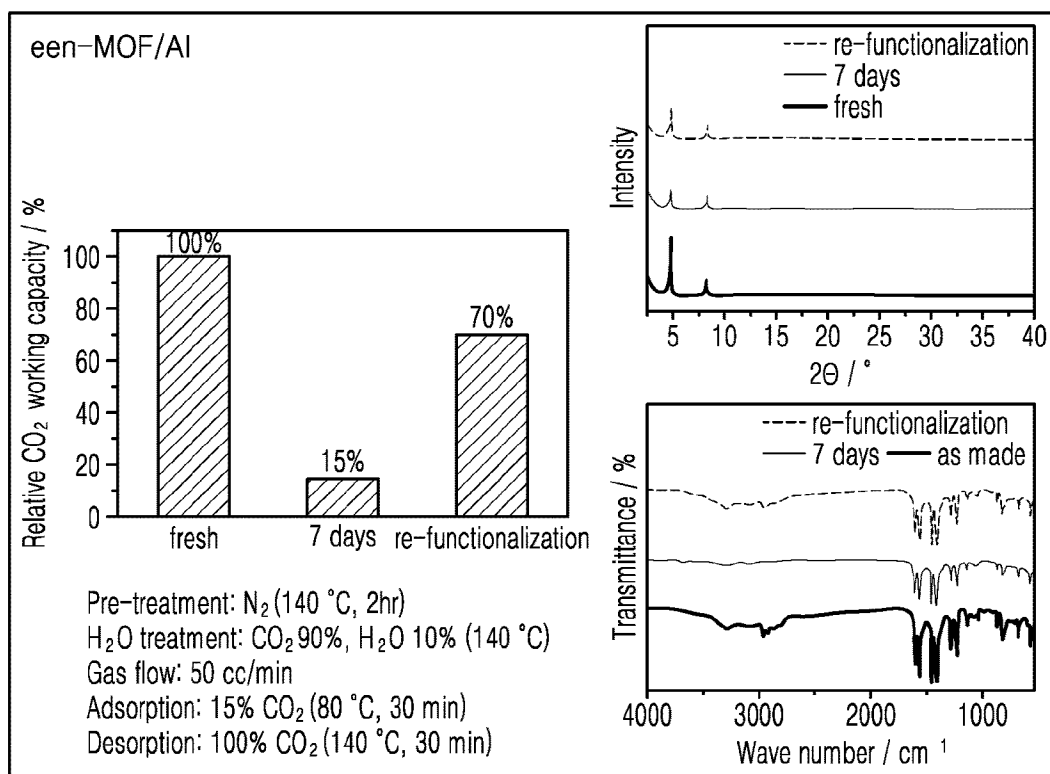
흡착 온도		40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
Working Capacity	130 °C 탈착	5.74 wt%	5.53 wt%	5.29 wt%	5.05 wt%	4.79 wt%	4.38 wt%	3.57 wt%	1.05 wt%	0.03 wt%
	140 °C 탈착	8.73 wt%	8.32 wt%	7.93 wt%	7.56 wt%	7.16 wt%	6.64 wt%	5.72 wt%	2.97 wt%	-1.29 wt%

[도11]

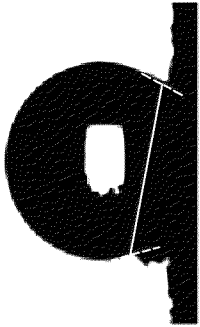
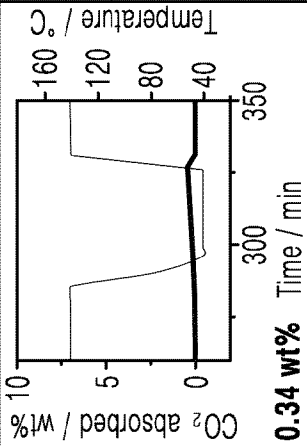
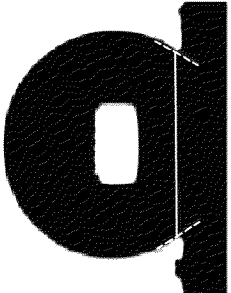
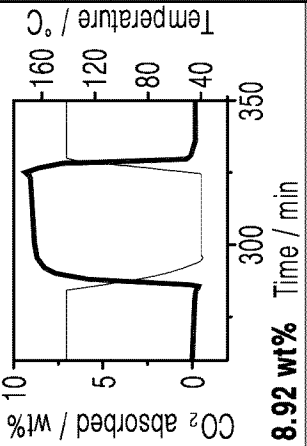
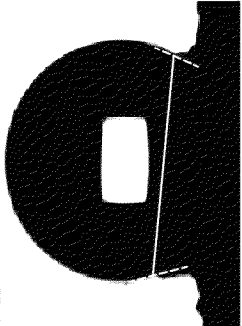
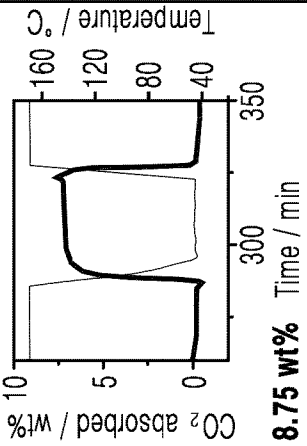




[도13]



[도14]

Silane	Contact angle	Working capacity ($\Delta T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	118.77° 	 0.34 wt%
$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	126.62° 	 8.92 wt%
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	114.12° 	 8.75 wt%