



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0109818

(43) 공개일자 2015년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/10 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01) C01B 31/20 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0033183

(22) 출원일자 2014년03월21일

심사청구일자 2014년03월21일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김성현

서울특별시 강남구 영동대로 210 5-1008 (대치동, 쌍용아파트)

정현철

경기도 구리시 체육관로 66, 102동 508호(수택동, 한숲아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 20 항

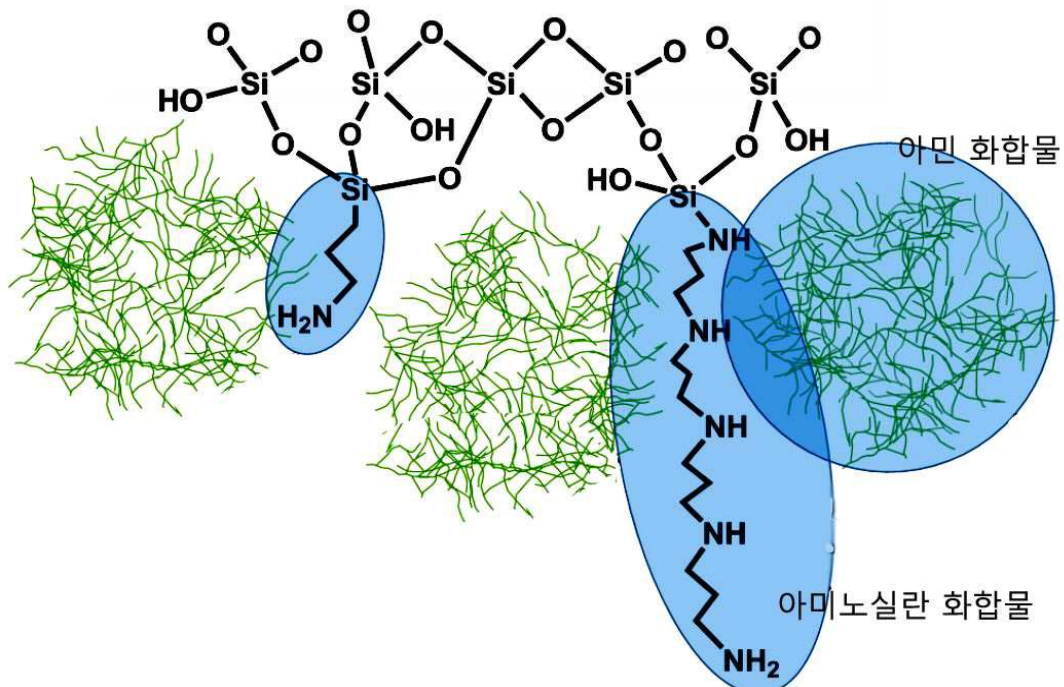
(54) 발명의 명칭 흡탈착 성능이 증진된 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 흡탈착 성능이 증진된 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로 다공성 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합되어 있고, 동시에 상기 다공성 실리카 입자 기공에 아민 화합물이 물리적으로 함침되어 있는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다. 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



명의 이산화탄소 흡착제는 종래 아민 화합물이 화학적으로만 결합되어 있는 실리카 입자나, 종래 아민 화합물이 함침되어 있는 실리카 입자를 이산화탄소 흡착제로 사용했던 경우에는 결코 달성할 수 없었던 저온에서 이산화탄소 흡착률이 약 50% 이상 증가되었고, 뿐만 아니라, 실리카 입자에 결합되어 있는 아미노실란 화합물과 아민 화합물 간의 인력 때문에 반복사용에 따른 안정성이 우수하며, 종래 아민 화합물이 고분자 지지체에 물리적으로 함침되어 있어, 반복 사용 시, 아민이 침출되어 흡착제의 수명을 감소시키는 문제점을 해결할 수 있어, 흡착률 및 내구성이 우수한 이산화탄소 흡착제로 유용하게 사용될 수 있다.

(72) 발명자

이창훈

경기도 고양시 덕양구 충장로 84 221동 1304호(행
신동, 샘터마을2단지)

조동현

서울특별시 동대문구 무학로49길 33, 204호(
용두동, 에벤에셀)

신동건

서울특별시 서초구 사임당로1길 22, 6-201(해청빌
라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2011-0031986

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 Korea CCS 2020사업

연구과제명 유무기 복합 아민계 고품 신흡수제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 다공성 실리카 입자; 및

(B) 상기 다공성 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합되어 있고, 동시에 (C) 상기 다공성 실리카 입자 기공에 아민 화합물이 물리적으로 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 저온 공정용 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공성 실리카 입자는 입도가 0.1-0.5 μm 이고,

상기 다공성 실리카 입자는 실리카겔인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다공성 실리카 입자에 화학적으로 결합되는 상기 아미노실란 화합물은 상기 다공성 실리카 입자 표면 1 nm^2 당 1-8개로 포함되고,

상기 아미노실란 화합물은 다공성 실리카 입자 총 중량에 대하여 40-90 중량%이며,

상기 아미노실란 화합물은 ((3-아미노프로필)트리메톡시실란), 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란], ((3-아미노프로필)트리에톡시실란), 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공성 실리카 입자 기공에 물리적으로 함침되는 상기 아민 화합물은 완성된 흡착제 총 중량에 대하여 5-50 중량%이고,

상기 아민 화합물은 다이에틸렌트리아민(DETA), 테트라에틸렌헥사아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

(A-1) 실리카 입자를 제1 반응용매에 투입시켜 전처리한 다음, 증류수를 첨가하여 실리카 입자를 안정화시키는 단계;

(A-2) 상기 단계 (A-1)에서 얻은 실리카 입자 혼합 용액에 아미노실란 화합물을 첨가한 후, 반응시켜 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물을 화학적으로 결합시키는 단계; 및

(A-3) 제2 반응용매에 아민 화합물을 용해시킨 후, 상기 단계 (A-2)에서 얻은 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자를 첨가한 후, 교반하여 상기 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자에 아민 화합물을 물리적으로 함침시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 (A-1) 단계의 실리카 입자는 입도가 0.1-0.5 mm이고,
상기 다공성 실리카 입자는 실리카겔인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 (A-1) 단계의 제1 반응용매는 톨루엔, 자일렌 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 (A-2) 단계의 상기 아미노실란 화합물은 다공성 실리카 입자 총 중량에 대하여 40-90 중량%이며,

상기 아미노실란 화합물은 ((3-아미노프로필)트리메톡시실란), 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란], ((3-아미노프로필)트리에톡시실란), 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 (A-2) 단계에서 반응 시, 온도는 25-110 °C인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 (A-3) 단계에서, 상기 다공성 실리카 입자 기공에 물리적으로 함침되는 상기 아민 화합물은 완성된 흡착제 총 중량에 대하여 5-50 중량%이고,

상기 아민 화합물은 다이에틸렌트리아민(DETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 (A-3) 단계에서, 제2 반응용매는 C₁-C₆ 직쇄 또는 측쇄 알코올, 증류수 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 12

(B-1) 실리카 입자를 제1 반응용매에 주입시켜 전처리한 다음, 증류수를 첨가하여 실리카 입자를 안정화 시키는 단계;

(B-2) 상기 단계 (B-1)에서 얻은 실리카 입자 혼합 용액에 염화실란 화합물을 첨가한 후, 반응시켜 실리카 입자 표면에 염화아미노실란 화합물을 화학적으로 결합시키는 단계;

(B-3) 제2 반응용매에 아민 화합물을 용해시킨 후, 상기 단계 (B-2)에서 얻은 염화실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자를 첨가한 다음, 90-110 °C에서 교반하여 상기 염화실란 화합물의 염소를 제1 아민 화합물로 치환시키는 단계; 및

(B-4) 제3 반응용매에 아민 화합물을 용해시킨 후, 상기 단계 (B-3)에서 얻은 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자를 첨가한 다음, 교반하여 상기 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자에 아민

화합물을 물리적으로 함침시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 (B-1) 단계의 실리카 입자는 입도가 0.1-0.5 mm이고,
상기 다공성 실리카 입자는 실리카겔인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 (B-1) 단계의 제1 반응용매는 톨루엔, 자일렌 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 (B-2) 단계의 상기 염화아미노실란 화합물은 다공성 실리카 입자 총 중량에 대하여 40-90 중량%이며,
상기 염화아미노실란 화합물은 클로로프로필트리메톡시실란인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 (B-2) 단계에서 반응 시, 온도는 25-110 °C인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 (B-3) 단계의 제2 반응용매는 C₁-C₆ 직쇄 또는 측쇄 알코올, 톨루엔, 자일렌, 증류수 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 (B-4) 단계에서, 상기 다공성 실리카 입자 기공에 물리적으로 함침되는 상기 아민 화합물은 완성된 흡착제 총 중량에 대하여 5-50 중량%인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 상기 (B-4) 단계에서, 상기 제3 반응용매는 C₁-C₆ 직쇄 또는 측쇄 알코올, 증류수 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 상기 (B-3) 단계 또는 (B-4) 단계에서, 상기 아민 화합물은 폴리에틸렌이민(PEI), 에틸렌다이아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흡탈착 성능이 증진된 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로 다공성 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합되어 있고, 동시에 상기 다공성 실리카 입자 기공에 아민 화합물이 물리적으로 함침되어 있는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화탄소는 가장 주요한 온실가스로 전세계적으로 이산화탄소의 발생자체를 감소시키거나 발생한 이산화탄소의 대기 배출을 막고자 하는 노력이 진행 중이다. 그 중 이산화탄소가 대기로 배출되는 것을 막기 위한 시도로 발전소, 공장 등, 대량 발생원의 이산화탄소를 포집하여 저장하는 CCS(Carbon Capture and Storage)기술이 많은 주목을 받고 있다. 이산화탄소 포집을 위해 현재 가장 앞서있는 공정으로는 습식흡수법이 있는데 이미 상용화가 이루어지고 있을 정도로 성과를 거두고 있다. 그러나 물을 용매로 사용하므로 운전비용이 크며 아민 물질에 의해 장치가 부식될 가능성이 커 유지보수비용이 크다는 단점이 있다. 이에, 물을 사용하는 대신 고형 흡착제를 사용하므로 열용량이 작은 건식법이 이러한 습식법을 대체할 수 있는 가장 유망한 기술로 떠오르고 있다.

[0003] 건식흡착제로써 현재 연구되고 있는 물질로는 활성탄, 알루미나, 제올라이트, 실리카 등이 있으며 이들 물질을 그대로 이용하여 이산화탄소를 물리흡착하거나 이들을 아민들의 이산화탄소에 활성을 갖는 물질의 지지체로 사용하여 흡착제로 제조한다.

[0004] 한편, 이들 흡착제는 일반적으로 벌크 상태에서는 일정한 형태가 없거나 파우더로 존재하는데 유동층 공정 및 이동층 공정에 적용하기 위해서는 펠릿 등으로 제조하는 성형과정이 요구되는 문제점이 있다.

[0005] 또한, 아민을 이용하여 지지체를 기능화 하는 경우, 그 방법에는 크게 3 가지가 있는데, 하나는 아민 물질을 용매에 녹여 지지체와 함께 혼합한 후 용매를 증발시킴으로서 아민을 물리적으로 지지체에 고정화하는 함침 방법이 있고, 다른 하나는 아민기를 가지면서 지지체와 화학결합할 수 있는 물질을 이용, 아민을 화학적으로 지지체에 고정화하는 그래프팅 방법이 있으며, 마지막으로 아민기를 포함하는 단량체를 지지체 표면에서 성장시켜 지지체에 고분자 아민을 중합하는 방법 등이 있다.

[0006] 상기 언급된 3 가지 방법 중 그래프팅 방법과 함침 방법이 주로 사용되는데, 종래 KR10-2009-0048085에 개시된 바와 같이, 그래프팅 방법을 사용하여 아민을 화학적으로 지지체에 고정하는 경우, 아민 효율이 우수하고, 용출 문제가 없으나 흡착량이 낮은 단점이 있고, 함침 방법의 경우, 흡착량은 높으나 장기 사용 시 아민이 소량 용출된다는 단점이 있다.

[0007] 또한 종래 KR10-2011-0006073에서는 아민이 도입된 흡착제를 제조하는 방법으로 아민을 지지체에 함침하여 제조하는 방법이 개시되어 있는데, 아민을 함침하는 경우 높은 CO₂ 흡착량을 보장할 수 있지만 반복흡탈착 과정에서 함침된 아민이 침출되는 현상이 일어나며 성능이 크게 저하되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 종래 문제점을 해결하고자 저온에서 운전되는 흡착 공정에 적합하고 제조비용이 낮으며 이산화탄소 흡착량, 흡착속도 등이 우수하고 반복흡탈착 성능이 우수한 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법들을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 대표적인 일 측면에서는 (A) 다공성 실리카 입자; 및 (B) 상기 다공성 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합되어 있고, 동시에 (C) 상기 다공성 실리카 입자 기공에 아민 화합물이 물리적으로

함침되어 있는 것을 특징으로 하는 저온 공정용 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

- [0010] 본 발명의 대표적인 다른 측면에서는 (A-1) 실리카 입자를 제1 반응용매에 주입시켜 전처리한 다음, 증류수를 첨가하여 실리카 입자를 안정화 시키는 단계;
- [0011] (A-2) 상기 단계 (A-1)에서 얻은 실리카 입자 혼합 용액에 아미노실란 화합물을 첨가한 후, 반응시켜 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물을 화학적으로 결합시키는 단계; 및
- [0012] (A-3) 제2 반응용매에 아민 화합물을 용해시킨 후, 상기 단계 (A-2)에서 얻은 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자를 첨가한 후, 교반하여 상기 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자에 아민 화합물을 물리적으로 함침시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 대표적인 또 다른 측면에서는 (B-1) 실리카 입자를 제1 유기용매에 주입시켜 전처리한 다음, 증류수를 첨가하여 실리카 입자를 안정화 시키는 단계;
- [0014] (B-2) 상기 단계 (B-1)에서 얻은 실리카 입자 혼합 용액에 염화실란 화합물을 첨가한 후, 반응시켜 실리카 입자 표면에 염화아미노실란 화합물을 화학적으로 결합시키는 단계;
- [0015] (B-3) 제2 유기용매에 아민 화합물을 용해시킨 후, 상기 단계 (B-2)에서 얻은 염화실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자를 첨가한 다음, 90-110 °C에서 교반하여 상기 염화실란 화합물의 염소를 제1 아민 화합물로 치환시키는 단계; 및
- [0016] (B-4) 제3 유기용매에 아민 화합물을 용해시킨 후, 상기 단계 (B-3)에서 얻은 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자를 첨가한 다음, 교반하여 상기 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자에 아민 화합물을 물리적으로 함침시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 이산화탄소 흡착제는 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합되어 있으면서 동시에 다공성 실리카 입자 기공에 아민 화합물이 물리적으로 함침되어 있는 형태로서, 아민 화합물이 화학적으로만 결합되어 있는 실리카 입자나, 아민 화합물이 함침되어 있는 실리카 입자를 이산화탄소 흡착제로 사용했던 경우에는 결코 달성할 수 없었던 저온에서 이산화탄소 흡착률이 약 50% 이상 증가되었고, 뿐만 아니라, 실리카 입자에 결합되어 있는 아미노실란 화합물과 아민 화합물 간의 인력 때문에 반복사용에 따른 안정성이 우수하며, 종래 아민 화합물이 고분자 지지체에 물리적으로 함침되어 있어, 반복 사용시, 아민이 침출되어 흡착제의 수명을 감소시키는 문제점을 해결할 수 있어, 흡착률 및 내구성이 우수한 이산화탄소 흡착제로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소 흡착제의 일부를 모식화하여 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 흡착량의 차이를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [0020] 본 발명의 일 측면에서는 (A) 다공성 실리카 입자; 및 (B) 상기 다공성 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합되어 있고, 동시에 (C) 상기 다공성 실리카 입자 기공에 아민 화합물이 물리적으로 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 저온 공정용 이산화탄소 흡착제가 개시된다.
- [0021] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 이산화탄소 흡착제는 도 1에 나타낸 바와 같이, 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합되어 있으면서 동시에 다공성 실리카 입자 기공에 아민 화합물이 물리

적으로 함침되어 있는 형태로서, 아민 화합물이 화학적으로만 결합되어 있는 실리카 입자나, 아민 화합물이 함침되어 있는 실리카 입자를 이산화탄소 흡착제로 사용했던 경우에서는 결코 달성할 수 없었던 저온에서 이산화탄소 흡착률이 약 3배 이상 증가되었음이 확인되었다.

[0022] 뿐만 아니라, 실리카 입자에 결합되어 있는 아미노실란 화합물과 아민 화합물 간의 인력 때문에 반복사용에 따른 안정성이 우수하며, 종래 아민 화합물이 고분자 지지체에 물리적으로 함침되어 있어, 반복 사용 시, 아민이 침출되어 흡착제의 수명을 감소시키는 문제점을 해결할 수 있어, 흡착률 및 내구성이 우수한 이산화탄소 흡착제로 유용하게 사용될 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 실리카 입자는 입도가 0.1-0.5 mm이고,

[0024] 상기 다공성 실리카 입자는 실리카겔인 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 실리카 입자는 입도가 0.1-0.5 mm로서, 흡착제 적용 시, 종래 내마모성을 증가시키기 위해 수행되었던 펠릿과 같은 형태로 성형하는 과정이 필요하지 않은 장점이 있다.

[0026] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 다공성 실리카 입자에 화학적으로 결합되는 상기 아미노실란 화합물은 상기 다공성 실리카 입자 표면 1 nm^2 당 1-8개로 포함되고,

[0027] 상기 아미노실란 화합물은 다공성 실리카 입자 총 중량에 대하여 40-90 중량%이며,

[0028] 상기 아미노실란 화합물은 ((3-아미노프로필)트리메톡시실란), 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란, ((3-아미노프로필)트리에톡시실란), 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 실리카 입자에 화학적으로 결합되는 상기 아미노실란 화합물은 다공성 실리카 입자 표면 1 nm^2 당 1-8 개 포함할 수 있는데, 과량의 아미노실란 화합물이 투입될 경우 아미노기의 작용을 방해하여 이산화탄소 흡착율을 떨어뜨리는 문제점이 있을 수 있다.

[0030] 한편, 아미노실란 화합물은 바람직하게, 각각의 ((3-아미노프로필)트리메톡시실란) 또는 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란]을 실리카 입자 표면에 결합시키거나, 상기 ((3-아미노프로필)트리메톡시실란) 및 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란]과 같이 서로 다른 아미노실란 화합물을 실리카 입자 표면에 함께 결합시킬 수 있는데, 상기와 같이 아미노실란 화합물을 화학적으로 결합시키게 되면 기존 실리카 입자에서 볼 수 없었던 이산화탄소 흡착 효과를 발현시킬 수 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 다공성 실리카 입자 기공에 물리적으로 함침되는 상기 아민 화합물은 완성된 흡착제 총 중량에 대하여 5-50 중량%이고,

[0032] 상기 아민 화합물은 폴리에틸렌아민(PEI), 에틸렌다이아민(EDA), 다이에틸렌트리아민(DETA), 테트라에틸렌헥타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0033] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 실리카 입자에 물리적으로 함침되는 상기 아민 화합물은 완성된 흡착제 총 중량에 대하여 5-50 중량%로 함침시키는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 이산화탄소 흡착률이 떨어지는 문제점이 있을 수 있다.

[0034] 한편, 상기와 같은 아미노실란 화합물이 실리카 입자에 화학적으로 결합되어 있으면서 동시에 실리카 입자에 아민 화합물이 물리적으로 함침되어 있는 이산화탄소 흡착제는 하기와 같이 두 가지 방법으로 제조될 수 있다.

[0035] 하기에 제시된 두 가지 방법에 의해서, 종래 지지체에 아민 화합물을 물리적으로만 함침 시켰던 방법이나, 지지체에 아민 화합물을 화학적으로 함침시키는 방법에 의해서는 결코 달성할 수 없었던 내구성이 향상된 이산화탄소 흡착제가 제조될 수 있음을 확인하였고, 종래 내마모성을 증가시키기 위해 수행되었던 펠릿과 같은 형태로 성형하는 과정이 필요하지 않는 장점이 있다.

- [0036] 특히, 본 발명에 따라, 실리카 입자에 화학적으로 결합되어 있는 아미노실란 화합물과 물리적으로 함침되어 있는 아민 화합물 간의 인력 때문에 반복사용에 따른 안정성이 매우 우수한 효과를 달성할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 다른 측면에서는 (A-1) 실리카 입자를 제1 반응용매에 주입시켜 전처리한 다음, 증류수를 첨가하여 실리카 입자를 안정화 시키는 단계;
- [0038] (A-2) 상기 단계 (A-1)에서 얻은 실리카 입자 혼합 용액에 아미노실란 화합물을 첨가한 후, 반응시켜 실리카 입자 표면에 아미노실란 화합물을 화학적으로 결합시키는 단계; 및
- [0039] (A-3) 제2 반응용매에 아민 화합물을 용해시킨 후, 상기 단계 (A-2)에서 얻은 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자를 첨가한 후, 교반하여 상기 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자에 아민 화합물을 물리적으로 함침시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법이 개시된다.
- [0040] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 (A-1) 단계의 실리카 입자는 입도가 0.1-0.5 mm이고,
- [0041] 상기 다공성 실리카 입자는 실리카겔인 것을 특징으로 한다.
- [0042] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 (A-1) 단계의 제1 반응용매는 톨루엔, 자일렌 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (A-2) 단계의 상기 아미노실란 화합물은 다공성 실리카 입자 총 중량에 대하여 40-90 중량%이며,
- [0044] 상기 아미노실란 화합물은 ((3-아미노프로필)트리메톡시실란), 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란], ((3-아미노프로필)트리에톡시실란), 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0045] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 (A-2) 단계에서 반응 시, 온도는 25-110 °C인 것을 특징으로 한다.
- [0046] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 반응 온도가 25 °C 미만인 경우에는 실리카 표면에서의 결합이 일어나지 않는 문제점이 있을 수 있고, 110 °C 초과인 경우에는 아민기가 산화되는 문제점이 있을 수 있다.
- [0047] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (A-3) 단계에서, 상기 다공성 실리카 입자 기공에 물리적으로 함침되는 상기 아민 화합물은 완성된 흡착제 총 중량에 대하여 5-50 중량%이고,
- [0048] 상기 아민 화합물은 폴리에틸렌이민(PEI), 에틸렌다이아민(EDA), 다이에틸렌트리아민(DETA), 테트라에틸렌헥사아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0049] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 (A-3) 단계에서, 제2 반응용매는 C₁-C₆ 직쇄 또는 측쇄 알코올, 증류수 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0050] 본 발명의 또 다른 측면에서는 (B-1) 실리카 입자를 제1 반응용매에 주입시켜 전처리한 다음, 증류수를 첨가하여 실리카 입자를 안정화 시키는 단계;
- [0051] (B-2) 상기 단계 (B-1)에서 얻은 실리카 입자 혼합 용액에 염화실란 화합물을 첨가한 후, 반응시켜 실리카 입자 표면에 염화아미노실란 화합물을 화학적으로 결합시키는 단계;
- [0052] (B-3) 제2 반응용매에 아민 화합물을 용해시킨 후, 상기 단계 (B-2)에서 얻은 염화실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자를 첨가한 다음, 90-110 °C에서 교반하여 상기 염화실란 화합물의 염소를 제1 아민 화합물로 치환시키는 단계; 및
- [0053] (B-4) 제3 반응용매에 아민 화합물을 용해시킨 후, 상기 단계 (B-3)에서 얻은 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자를 첨가한 다음, 교반하여 상기 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합된 실리카 입자에 아민 화합물을 물리적으로 함침시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 다른 제조방법이 개시된다.
- [0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제조방법 중에서 염화아미노실란 화합물을 화학적으로 결합시킨 후, 다시 염소를 아민 화합물로 치환시킴으로서, 아민 화합물의 길이를 조절할 수 있는 효과를 달성할 수 있다.

- [0055] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 (B-1) 단계의 실리카 입자는 입도가 0.1-0.5 mm이고, 상기 다공성 실리카 입자는 실리카겔인 것을 특징으로 한다.
- [0056] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 (B-1) 단계의 제1 반응용매는 톨루엔, 자일렌 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0057] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (B-2) 단계의 상기 염화아미노실란 화합물은 다공성 실리카 입자 총 중량에 대하여 40-90 중량%이고,
- [0058] 상기 염화아미노실란 화합물은 클로로프로필트리메톡시실란인 것을 특징으로 한다.
- [0059] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 (B-2) 단계에서 반응 시, 온도는 25-110 ℃인 것을 특징으로 한다.
- [0060] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 가열 온도가 25 ℃ 미만인 경우에는 실리카 표면에서의 결합이 일어나지 않는 문제점이 있을 수 있고, 110 ℃ 초과인 경우에는 아민기가 산화되는 문제점이 있을 수 있다.
- [0061] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (B-3) 단계의 제2 반응용매는 C₁-C₆ 직쇄 또는 측쇄 알코올, 톨루엔, 자일렌, 증류수 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0062] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 (B-4) 단계에서, 상기 다공성 실리카 입자 기공에 물리적으로 함침되는 상기 아민 화합물은 완성된 흡착제 총 중량에 대하여 5-50 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0063] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (B-4) 단계에서, 상기 제3 반응용매는 C₁-C₆ 직쇄 또는 측쇄 알코올, 증류수 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0064] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 (B-3) 단계 또는 (B-4) 단계에서, 상기 아민 화합물은 폴리에틸렌이민(PEI), 에틸렌다이아민(EDA), 다이에틸렌트리아민(DETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0065] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백하다.
- [0066] **실시예 1**
- [0067] (1) 단계 1: 실리카겔 전처리
- [0068] 실리카겔 8 g을 150 ℃에서 2 시간 동안 흡착된 수분 등을 제거하기 위하여 전처리 한 다음, 1000 mL 반응조에 톨루엔 800 mL와 상기 전처리된 실리카겔을 넣고 0.5 시간 동안 교반하였다. 그 다음 0.6 mL의 증류수를 상기 실리카겔 혼합물에 주입하고 2 시간 동안 교반하여 안정화시켰다. 이때, 증류수를 첨가함에 따라, 실리카겔의 윤곽이 확연히 드러난다.
- [0069] (2) 단계 2: 아미노실란 화합물의 화학적 결합
- [0070] 상기 단계 (1)의 실리카겔 혼합물에 ((3-아미노프로필)트리메톡시실란)을 80 중량% 첨가한 후, 75-115 ℃의 온도에서 16 시간 동안 교반한 후, 반응이 완료되면 아미노실란 화합물이 도입된 실리카겔을 여과한 다음 400 mL의 톨루엔을 넣고, 0.5 시간 동안 교반하여 세척하였다. 그 다음 다시 여과한 후, 다시 에탄올을 이용하여 세척한 후, 아미노실란 화합물이 도입된 실리카겔을 수집하여 상온에서 질소분위기 하에서 건조하였다.
- [0071] (3) 단계 3: 아민 화합물의 물리적 함침
- [0072] 메탄올 5 mL에 폴리에틸렌이민 25 중량%를 용해시킨 후, 상기 단계 (2)에서 얻은 아미노실란 화합물이 화학적으

로 결합된 실리카겔 75 중량%를 첨가한 후, 교반시킨 다음, 상기 메탄올을 제거한 후, 60 °C에서 충분히 건조하여 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합되어 있는 실리카겔에 물리적으로 아민 화합물이 함침된 이산화탄소 흡착제를 1 g 얻었다.

실시예 2

상기 실시예 1의 단계 (3)에서 폴리에틸렌이민을 25 중량% 사용하는 대신 35 중량%를 첨가하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 이산화탄소 흡착제를 얻었다.

실시예 3

상기 실시예 1에서 ((3-아미노프로필)트리메톡시실란)을 사용하는 대신 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란]을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 이산화탄소 흡착제를 제조하였다.

실시예 4

상기 실시예 1의 단계 1에서 얻은 실리카겔 혼합물에 클로로프로필트리메톡시실란(CPTMS)를 50 중량% 첨가한 후, 75-115 °C의 온도에서 16 시간 동안 교반한 후, 반응이 완료되면 염화실란 화합물이 도입된 실리카겔을 여과한 다음 400 mL의 톨루엔을 넣고, 0.5 시간 동안 교반하여 세척하였다. 그 다음 다시 여과한 후, 다시 에탄올을 이용하여 세척한 후, 염화실란 화합물이 도입된 실리카겔을 수집하여 건조한 후, 톨루엔 50 mL에 폴리에틸렌이민 50 중량%를 용해시킨 후 염화실란 화합물이 도입된 실리카겔을 50 중량% 첨가한 다음 110 °C의 온도에서 충분히 교반하여 수행하여 염화실란 화합물의 염소를 아민기로 치환한 실리카겔을 얻는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 이산화탄소 흡착제를 제조하였다.

비교예 1

상기 실시예 1의 단계 3을 수행하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카겔 입자에 ((3-아미노프로필)트리메톡시실란)이 화학적으로 결합되어 있는 이산화탄소 흡착제를 제조하였다.

비교예 2

상기 실시예 1의 단계 (3)에서 폴리에틸렌이민을 25 중량% 사용하는 대신 10 중량%를 첨가하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 수행하여 이산화탄소 흡착제를 얻었다.

비교예 3

상기 실시예 1의 단계 2를 수행하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실리카겔 입자에 PEI(35 중량%)가 물리적으로 함침된 이산화탄소 흡착제를 제조하였다.

실험예 1

상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 이산화탄소 흡착제의 이산화탄소 흡착 성능을 25 °C 저온에서 확인한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	흡착물(wt%)
실시예 1	12.8
실시예 2	10.0
비교예 1	3.7

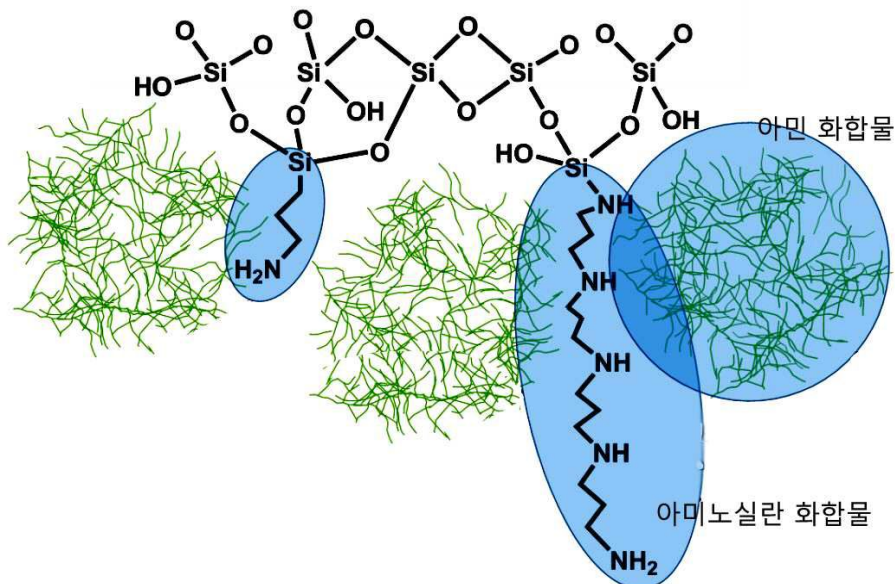
비교예 2	4.8
비교예 3	12.0

[0088] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2에서 제조된 흡착제의 경우, 이산화탄소 흡착량이 아미노실란 화합물이 화학적으로 결합한 비교예 1의 흡착제보다 약 34.6% 이상 향상되었음이 확인되었고, 아미노 화합물이 물리적으로 함침된 비교예 3의 흡착제보다 약 6% 이상 향상되었음이 확인되었다. 그러나, 상기 아미노 화합물이 물리적으로 함침된 비교예 3의 흡착제의 경우, 반복 사용 시, 흡착률이 낮아지는 양상을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0089] 특히 실시예 1의 경우에는 비교예 1의 이산화탄소 흡착제보다 50%이상 흡착 효과가 현저하게 향상된 것이 확인되었다.

도면

도면1



도면2

