



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0006073
(43) 공개일자 2011년01월20일

(51) Int. Cl.

C01B 33/14 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) B01J 20/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0063536

(22) 출원일자 2009년07월13일

심사청구일자 2009년07월13일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

안화승

서울특별시 성북구 성북동 14-51

진초

인천광역시 남구 용현동 인하대학교

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

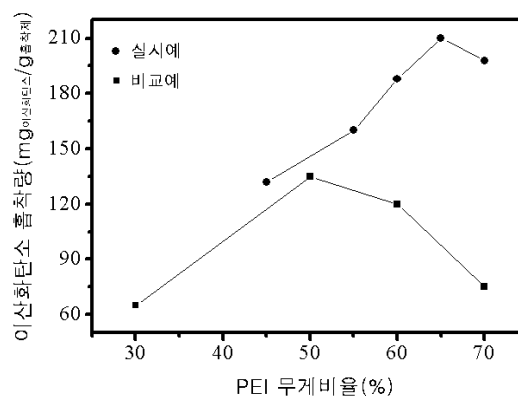
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스, 이의 제조방법 및 이를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제

(57) 요약

본 발명은 마이크로 세공과 메조 세공의 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하여 형성된 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스, 이의 제조방법 및 이를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제에 관한 것으로, 특히, 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하는 단계(단계 2)를 포함하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법 및 이를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다. 본 발명에 의하면 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제는 마이크로 세공과 메조 세공을 가지는 계층적 구조로 이루어짐으로써 이산화탄소 흡착량이 매우 우수할 뿐만 아니라 낮은 이산화탄소 농도 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하며, 흡착 재생성이 매우 뛰어나고, 수분이 있는 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하므로 이산화탄소 제거 처리 공정에 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

양승태

인천광역시 남구 주안4동 412-3

김준

서울특별시 양천구 신정4동 958-10

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 16-2008-07-001-00

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 이산화탄소저감및처리기술개발사업

연구과제명 C O₂ 흡착성능 향상을 위한 MOF 및 제올라이트계 다공성 흡착제 제조기술 및 표면 처리
공정기술 개발

기여율

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2009년 04월 01일 ~ 2010년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

실리카 전구체, 계면활성제, 보조계면활성제 및 촉매를 사용하여 제조한 마이크로 세공과 메조 세공의 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하여 형성된 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스.

청구항 2

계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스를 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하는 단계(단계 2)를 포함하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 단계 1의 계층구조의 다공성 실리카 모노리스는 실리카 전구체와 계면활성제, 보조계면활성제 및 촉매를 혼합, 교반한 후, 잔류 계면활성제를 제거하여 중화, 건조 및 소성의 단계를 통해 제조하는 것을 특징으로 하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 실리카 전구체는 테트라메톡시실란(Tetramethoxysilane, TMOS), 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane, TEOS), 테트라프로폭시실란(Tetrapropoxysilane, TPOS) 및 테트라부톡시실란(Tetrabutoxysilane, TBOS)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 계면활성제는 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol, PEG), 폴리(에틸렌옥시드)-블록-폴리(프로필렌옥시드)-블록-폴리(에틸렌옥시드)(Poly(ethylene oxide)-block-Poly(propylene oxide)-block-Poly(ethylene oxide), P123), 또는 고분자수지(Polymer)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 보조계면활성제는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB)인 것을 특징으로 하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 촉매는 질산인 것을 특징으로 하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서, 실리카 전구체 : 계면활성제 : 보조계면활성제 : 촉매 = 1 : 0.1-0.6 : 0.0001-0.01 : 0.001-

0.5의 몰비인 것을 특징으로 하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 단계 2의 아민기가 함유된 고분자 물질은 폴리에틸이민(Polyethylimine, PEI) 또는 테트라에틸렌펜타아민(Tetraethylenepentamine, TEPA)인 것을 특징으로 하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 단계 2의 아민기가 함유된 고분자 물질의 담지는 60 내지 90 °C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법.

청구항 11

제1항의 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마이크로 세공과 메조 세공의 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하여 형성된 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스, 이의 제조방법 및 이를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업화시대 이후 화석연료 사용증대에 따른 지구상의 온실가스 농도는 빠르게 증가하고 있다. 지구대기의 온실가스 농도는 이산화탄소로 환산하였을 경우 450 CO₂ eq. ppm이며, 이산화탄소 농도는 약 375 ppm으로 지난 100년간 약 35% 증가한 것으로 나타나 있으며, 매년 약 0.4% 이상의 가파른 상승을 보이고 있다. 이에 따라 기후변화협약에서는 실질적인 온실가스의 감축을 위하여 1997년 교토의정서가 채택되었으며, 선진국은 2012년까지 1990년 대비 5.2%의 감축 목표를 설정하였다. 이러한 목표달성을 위하여 온실가스 저감 기술개발에 적극적인 투자를 하고 있는 상황이다. 우리나라의 경우 교토의정서상 개도국의 지위를 인정받아 온실가스 저감에 대한 강제 감축의무 없이 국가보고서제출 등 협약상 일반적인 의무만 수행하도록 되어 있다. 그러나 온실가스 배출 규모 세계 9위(5억9천만톤, 2005), 경제 규모 세계 10위, OECD 국가 중 이산화탄소 배출 증가율 1위(90.2%, 1990-2004년)인 상황을 감안하면 2013년 이후 시행될 포스트 도쿄의정서에서는 이산화탄소 의무 저감국에 해당될 것이 확실시된다.

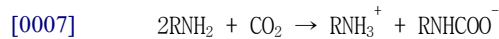
[0003] 기후변화협약대응 온실가스저감 기술개발 분야는 온실가스 중 대부분을 차지하고 있으며 제어가 가능한 이산화탄소(국내 온실가스배출량의 88.6%) 저감에 집중하고 있다. 이산화탄소를 저감할 수 있는 방법 중 이산화탄소 회수 및 저장(CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage)을 통하여 약 22%의 이산화탄소를 저감할 수 있을 것으로 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)는 예상하고 있다. CCS기술 중 이산화탄소를 회수하는 비용이 전체의 약 75 내지 85%를 차지하고 있어 보다 경제적인 공정개발이 필요한 상태이다.

[0004] 발전소 등의 연소 배가스에 포함된 저농도 이산화탄소를 제거 처리하는 공정을 연소 후 공정이라고 하며, 크게 습식 흡수법과 건식 흡착법으로 나뉜다.

[0005] 습식 흡수법이란, 아민(amine)기를 가지는 용액을 흡수제로 사용하여 이산화탄소를 제거 및 처리하는 방법으로

하기 화학식 1에 나타난 것처럼 이산화탄소가 아민과 반응하여 카르바메이트(carbamate) 형태로 전환되는 일련의 과정을 거친다.

[0006] [화학식 1]



[0008] 습식 흡수법은 대량의 이산화탄소를 처리할 수 있고 효율이 좋다는 장점이 있는 반면, 장치의 대형화에 의한 고가의 설치비용과 흡수제의 부식성 및 유독성에 의한 유지 보수비용이 발생한다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 기존의 흡수제에 첨가제를 넣거나, 새로운 흡수제를 개발하여 흡수능을 개선하거나 부식성 및 유독성을 낮추려는 시도가 계속되고 있다.

[0009] 또한 넓은 비표면적과 세공부피를 가지는 제올라이트(zeolite)와 같은 다공성 물체에 이산화탄소를 흡착 및 저장하는 건식 흡착 공정은 전기장 기울기(field gradient)와 반데르발스 힘(Van der Waal's force)에 의해 이산화탄소가 표면에 흡착되는 원리를 이용한다. 이산화탄소 흡착량을 증가시키기 위해, 약산성을 가지는 이산화탄소의 특성을 이용하여 제올라이트를 이온교환(ion-exchange)을 통해 염기도(basicity)를 조절하거나, 다공성 물질의 비표면적과 세공부피를 증가시키려는 연구가 수행되고 있다. 특히 최근에 비표면적과 세공부피가 매우 넓은 금속유기구조체(metal organic framework)가 이산화탄소 건식 흡착제의 대안으로 주목받고 있다. 이러한 건식 이산화탄소 흡착 방식은 장치가 간단하고 규모가 작아 이동이 간편하고 장치 비용이 적다는 장점을 가지고 있는 반면, 흡착제의 제조 비용이 습식 흡수제에 비해 비싸고, 수분에 대한 이산화탄소의 흡착 선택도가 낮기 때문에 미리 수분을 제거하는 공정이 필요하다는 단점을 가지고 있다.

[0010] 메조다공성 실리카는 메조다공성 분자체(mesoporous molecular sieve)들 중 하나이다. 이는 균일한 크기의 세공이 규칙적으로 배열되어 있는 메조다공성 분자체이다. 1991년도에 모빌(Mobil)사의 연구진에 의하여 구조유도체로 이온성 계면활성제(ionic surfactants)를 이용하여 제조된 M41S군(M41S family)이라고 명명된 새로운 형태의 메조다공성 분자체 물질들이 미국등록특허 제5,057,296호 및 제5,102,643호 등에 발표된 이래로, 이러한 메조다공성 분자체 물질은 다양한 응용 분야에서 활용되고 있으며, 이에 대한 연구가 현재 전세계적으로 활발히 진행되고 있다(C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Nature, 1992, 359, 710).

[0011] 기존 분자체의 합성과는 다르게 이 메조다공성 분자체들은 액정 주형 경로(liquid crystal templating mechanism)를 통하여 합성되는데 합성 과정 중 주형 물질(templating material)로 사용되는 계면활성제의 종류나 합성 조건을 조절함으로써 세공의 크기를 1.6 내지 10 nm까지 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.

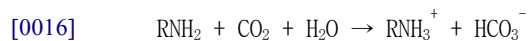
[0012] 미국등록특허 제6,027,706호 및 제6,054,111호에는 중성계열의 계면활성제(nonionic surfactants)인 양친성 블록 공중합체(amphiphilic block copolymers)를 이용하여 제조된 메조다공성 물질이 개시되어 있다. 제올라이트의 경우는 일반적으로 무기 또는 유기 분자 하나가 세공 구조를 유도하는 주형물질로 작용하는 반면, 메조다공성 물질은 단분자가 아닌 여러 개의 계면활성제 분자들이 집합된 마이셀(micelle) 구조가 세공을 유도한다. 계면활성제는 일반적으로 친수성의 머리 부분과 소수성의 꼬리 부분으로 이루어져 있어 수용액 하에서 다양한 구조의 자기 조합된(self-assembled) 마이셀 및 액정 구조를 이룬다고 알려져 있다. 이러한 마이셀 또는 액정 구조의 표면에 위치한 친수성 부분과 무기 물질의 전구체가 상호 작용을 통하여 유기/무기 나노 복합체가 형성되고 계면활성제를 제거하면 메조다공성 물질을 얻을 수 있다. 메조다공성 물질은 기존의 제올라이트나 AIPO 계열의 물질과 같이 세공의 크기가 1.5 nm 이하인 미세세공성(microporous) 물질과는 달리 그 세공의 크기를 중형세공(mesopore)의 범위(2 내지 10 nm)로 확장시킴으로써 그동안 분자체 물질의 응용에 있어서 제한이 되어왔던, 예를 들면 미세세공성 물질의 세공 크기보다 큰 크기를 갖는 분자들의 흡착 및 분리, 촉매전환 반응 등에 대한 분자체 물질의 응용이 가능하게 되었다. 이러한 규칙적인 세공을 가지는 메조다공성 물질은 표면적이 매우 커서(>700 m²/g) 원자나 분자의 흡착 특성이 우수하고, 세공의 크기가 일정함으로써 전이금속 화합물, 아민류 산화물 등의 촉매 활성체들의 담체로 응용되고 있다. 또한 전도성 재료, 광디스플레이 재료, 화학센서, 정밀화학 및 생체 분체, 새로운 기계적, 열적 성질의 절연체 및 패키징(충진) 재료로의 응용 및 많은 응용분야가 기대된다.

[0013] 1992년에 MCM-41과 MCM-48 물질이 보고된 이래로 현재까지 MCM-50, SBA-1, SBA-3, SBA-6, SBA-15, SBA-16과 같이 다양한 메조포러스 물질들이 합성되어 발표되어 왔다. MCM-41과 SBA-3, SBA-15(SBA는 Santa Barbara의 약자

임) 물질은 일차원의 나노기공들이 규칙적으로 육방 배열하고 있는 형태이고 MCM-48은 두 종류의 나노기공들이 서로 독립적으로 삼차원적으로 연결된 입방 구조(cubic Ia3d)를 갖는다. MCM-50은 층상 구조 물질이고 SBA-1과 SBA-6는 구형 메조포어가 입방 Pm3n 격자 구조를 갖고 삼차원으로 연결된 구조이고, SBA-16은 입방 Im3m 격자 구조를 갖는 삼차원 기공 물질이다. 이들 이외에도 메조포어들이 규칙적으로 배열된 구조를 갖는 SBA-계열의 물질들과 메조포어들이 불규칙적으로 연결된 구조의 KIT-1(KIT는 Korea Advanced Institute of Science and Technology의 약자임)과 MSU-X(MSU는 Michigan State University의 약자임), HMS(HMS는 hexagonal mesoporous silica의 약자인데 최근에는 불규칙성 메조포러스물질로 분류되고 있음) 물질들도 보고되고 있다.

[0014] 최근 아민기를 가지는 물질을 실리카계 다공성 지지체에 담지 또는 고정화하여, 이를 이산화탄소 흡수 또는 흡착제로 활용하는 연구가 진행되고 있다. 이는 높은 이산화탄소 흡착능과 선택성을 유지하며, 흡수/흡착제 재생에 필요한 에너지를 줄일 수 있는 하나의 대안으로 평가되고 있다, 다공성 지지체의 세공 내에 고정화 된 물질의 아민기에서 반응이 일어나 이산화탄소를 흡착하는 화학흡착(chemisorption) 방식으로 이산화탄소를 흡착 또는 흡수하며, 특히 수분이 있는 환경에도 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 상기 화학식 1에서와 같이 카르바메이트를 형성하는 과정과 더불어, 수분이 있는 환경에서는 물이 아민, 이산화탄소와 함께 반응하여 중탄산염(bicarbonate)을 형성하는 하기 화학식 2와 같은 일련의 과정이 같이 일어나며 이산화탄소와 보다 효과적으로 상호작용한다.

[0015] [화학식 2]



[0017] 따라서 이산화탄소 흡착량을 증가시키기 위해서는 아민기를 가지는 물질의 반응 효율을 증가시키거나, 물질을 담지할 수 있는 지지체의 세공 부피를 증가시키는 방법이 효과적이다.

[0018] 이에 본 발명자들은 이산화탄소 흡착량이 우수한 이산화탄소 흡수제를 개발하기 위해 연구하던 중, 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제가 마이크로 세공과 메조 세공을 가지는 계층적 구조로 이루어짐으로써 이산화탄소 흡착량이 매우 우수할 뿐만 아니라 낮은 이산화탄소 농도 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하며, 흡착 재생성이 매우 뛰어나고, 수분이 있는 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하므로 이산화탄소 제거 처리 공정에 유용하게 사용할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0019] 본 발명의 목적은 마이크로 세공과 메조 세공의 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하여 형성된 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 제공하는 데 있다.

[0020] 본 발명의 다른 목적은 상기 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0022] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실리카 전구체, 계면활성제, 보조계면활성제 및 촉매를 사용하여 제조한 마이크로 세공과 메조 세공의 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하여 형성된 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하는 단계(단계 2)를 포함하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법을 제공한다.

[0024] 나아가, 본 발명은 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제를 제공한다.

효 과

[0025] 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제는 마이크로 세공과 메조 세공을 가지는 계층적 구조로 이루어짐으로써 이산화탄소 흡착량이 매우 우수할 뿐만 아니라 낮은 이산화탄소 농도 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하며, 흡착 재생성이 매우 뛰어나고, 수분이 있는 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하므로 이산화탄소 제거 처리 공정에 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0027] 본 발명은 실리카 전구체, 계면활성제, 보조계면활성제 및 촉매를 사용하여 제조한 마이크로 세공과 메조 세공의 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하여 형성된 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하는 단계(단계 2)를 포함하는 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조방법을 제공한다.

[0029] 이하, 본 발명에 따른 상기 제조방법을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.

[0030] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 제조하는 단계이다.

[0031] 상기 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스는 실리카 전구체와 계면활성제 및 보조계면활성제를 혼합, 교반한 후, 잔류 계면활성제를 제거하여 중화, 건조 및 소성의 단계를 통해 제조할 수 있다.

[0032] 좀 더 상세하게는 먼저, 계면활성제를 용매에 용해시킨 다음 실리카 전구체를 첨가하여 졸 형태의 모액을 제조한 후, 상기 혼합물이 투명해질 때까지 실온에서 교반하는 과정을 수행할 수 있다. 상기 실리카 전구체로 테트라메톡시실란(Tetramethoxysilane, TMOS), 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane, TEOS), 테트라프로폭시실란(Tetrapropoxysilane, TPOS), 테트라부톡시실란(Tetrabuthoxysilane, TBOS) 등을 사용할 수 있으며, 이들 중에서 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane, TEOS)을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 계면활성제로 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol, PEG), 폴리(에틸렌옥사이드)-블록-폴리(프로필렌옥사이드)-블록-폴리(에틸렌옥사이드)(Poly(ethylene oxide)-block-Poly(propylene oxide)-block-Poly(ethylene oxide), P123), 또는 고분자 수지(Polymer) 등을 사용할 수 있으며, 이 중 분자량이 6,000 내지 35,000인 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol, PEG)을 사용하는 것이 바람직하다. 반응 용매로는 물, 알코올 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이들 중에서 물을 사용하는 것이 바람직하다. 이때 촉매로 질산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 상기 혼합물이 투명해지면 보조계면활성제를 첨가하여 겔 형태의 모액을 제조한 후 교반과정을 수행할 수 있다. 상기 보조계면활성제로 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB)를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 교반과정은 35 내지 45 °C에서 2 내지 4일 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 실리카 전구체, 계면활성제, 보조계면활성제 및 촉매는 다양한 물비로 혼합될 수 있으며, 바람직하게는 물비로 실리카 전구체 : 계면활성제 : 보조계면활성제 : 촉매 = 1 : 0.1-0.6 : 0.0001-0.01 : 0.001-0.5인 것이 바람직하다.

[0034] 이후, 잔류 계면활성제의 제거, 중화과정, 건조 및 소성의 후처리 단계를 추가적으로 수행하여 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 제조할 수 있다.

- [0035] 다음으로, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 습식 담지법으로 담지하는 단계이다.
- [0036] 아민기가 함유된 고분자 물질을 용매에 용해시켜 상기 단계 1에서 제조된 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스와 혼합한 후 600 내지 800 mmHg의 압력하에서 반응시켜 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하는 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 제조할 수 있다.
- [0037] 상기 아민기가 함유된 고분자 물질로 폴리에틸이미민(Polyethylimine, PEI), 테트라에틸렌펜타아민(Tetraethylenepentamine, TEPA) 등을 사용할 수 있으며, 상기 반응은 60 내지 90 °C에서 10 내지 20시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 반응 온도가 60 °C 미만인 경우에는 고분자 물질이 딱딱하게 굳은 상태이기 때문에 실리카 모노리스의 세공 내에 제대로 담지 되지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 온도가 90 °C 초과인 경우에는 고분자 물질이 녹아버리는 문제가 발생할 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명은 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제를 제공한다.
- [0039] 본 발명에 따른 건식 이산화탄소 흡수제는 세공특성 관찰 실험에서 마이크로 세공과 메조 세공을 가지는 계층적 구조로 이루어져 단순한 구조 내 세공뿐 아니라 입자와 입자 간에 존재하는 메조 세공 및 마크로 세공을 활용함으로써 아민의 담지량을 기존의 메조 세공 실리카보다 높은 수준으로 증가시킬 수 있으며, 실리카 모노리스에 존재하는 대형 세공이 이산화탄소의 흡수제 내부로의 확산을 촉진하여 이산화탄소 흡수 반응 시간을 단축시킬 수 있음을 알 수 있다(실험예 1, 도 1, 2, 3 및 표 1 참조).
- [0040] 또한, 본 발명에 따른 건식 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡착량 측정 실험에서 이산화탄소 흡착량이 매우 우수하며, 낮은 이산화탄소 농도 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하므로 이산화탄소 제거 처리 공정에 유용하게 사용할 수 있음을 알 수 있다(실험예 2, 도 4 및 표 2 참조).
- [0041] 또한, 본 발명에 따른 건식 이산화탄소 흡수제는 흡착 재생성 측정 실험에서 흡착 재생성이 매우 뛰어나므로 반복하여 재사용할 수 있음을 알 수 있다(실험예 3 및 도 5 참조).
- [0042] 또한, 본 발명에 따른 건식 이산화탄소 흡수제는 수분이 있는 조건에서의 이산화탄소 흡착량 변화 측정 실험에서 수분이 있는 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하므로 수분이 있는 환경에서도 이산화탄소를 흡착하는데 사용할 수 있음을 알 수 있다.(실험예 4 및 도 6 참조).
- [0043] 따라서, 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제는 마이크로 세공과 메조 세공을 가지는 계층적 구조로 이루어짐으로써 이산화탄소 흡착량이 매우 우수하며, 낮은 이산화탄소 농도 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하며, 흡착 재생성이 매우 뛰어나고, 수분이 있는 환경에서도 이산화탄소를 흡착하는데 사용할 수 있으므로 이산화탄소 제거 처리 공정에 유용하게 사용할 수 있다.
- [0044] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0045] <실시예 1> 45PEI/실리카 모노리스의 제조
- [0046] 단계 1 : 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스의 제조

[0047] 묽은 질산 용액에 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol, PEG)을 넣어 완전히 용해시킨 후, 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane, TEOS)을 넣어 투명한 용액이 될 때까지 실온에서 계속 교반하였다. 여기에 계면활성제인 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)를 넣어 완전히 녹을 때까지 교반하였다. 이 때 TEOS : HNO_3 : H_2O : PEG : CTAB 의 물비는 1.00 : 0.25 : 14.69 : 0.54 : 0.0899인 겔 타입을 이룬다. 이를 40 °C에서 24시간 동안 숙성시킨 후, 48시간 동안 같은 온도에서 합성하여 계층 세공 구조를 실리카 모노리스를 합성하였다. 합성된 실리카 모노리스를 90 °C, 1 몰 농도의 암모늄 용액에 9시간 동안 두어 산성 상태인 실리카 모노리스를 염기화 시킨 후, 0.1 몰 농도의 질산용액으로 중화했다. 25 wt%의 에탄올을 사용하여 세척한 후, 60 °C 오븐에서 3일 동안 건조했다. 합성된 실리카 모노리스를 공기 분위기에서 분당 1 °C 씩 온도를 올려가며 550 °C에서 소성하여 계면활성제를 제거하여 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스를 제조하였다.

[0048] 단계 2 : 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조

[0049] 실리카 모노리스에 대하여 45의 무게비율의 폴리에틸이민을 메탄올에 넣어 15분 동안 교반하여 용해시켜 글로브 박스로 이동시킨 후, 상기 단계 1에서 얻은 계층구조의 다공성 실리카 모노리스를 첨가하였다. 글로브 박스를 감압하여 700 mmHg의 압력 하에서 70 °C의 온도로 16시간 동안 두어 용매를 증발시켜 폴리에틸이민이 담지된 실리카 모노리스를 얻었다.

[0050] **<실시예 2> 55PEI/실리카 모노리스의 제조**

[0051] 상기 실시예 1의 단계 2에서 실리카 모노리스에 대하여 55의 무게비율의 폴리에틸이민을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0052] **<실시예 3> 60PEI/실리카 모노리스의 제조**

[0053] 상기 실시예 1의 단계 2에서 실리카 모노리스에 대하여 60의 무게비율의 폴리에틸이민을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0054] **<실시예 4> 65PEI/실리카 모노리스의 제조**

[0055] 상기 실시예 1의 단계 2에서 실리카 모노리스에 대하여 65의 무게비율의 폴리에틸이민을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0056] **<실시예 5> 70PEI/실리카 모노리스의 제조**

[0057] 상기 실시예 1의 단계 2에서 실리카 모노리스에 대하여 70의 무게비율의 폴리에틸이민을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0058] **<비교예 1> 30PEI/KIT-6 실리카 모노리스의 제조**

[0059] 단계 1 : 메조 세공 실리카 지지체의 제조

[0060] 144 g의 증류수에 35 wt% 염산 용액을 7.9 g 넣은 묽은 염산 용액에, P123을 4.0 g 넣고 35 °C에서 교반시켜 P123을 완전히 녹였다. 여기에 부탄올을 넣고 1시간가량 저어준 후, 8.6 g의 TEOS를 첨가하여 35 °C에서 24시간 동안 교반하였다. 100 °C에서 24시간 동안 숙성한 후, 여과하여 흰색 침전물을 분리하고, 세척하지 않고 100 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 에탄올과 염산을 섞은 용액을 사용하여 세공 내부에 남아있는 계면 활성제를 1차 제거한 뒤, 공기 분위기의 550 °C에서 소성하여 메조 세공을 가지는 실리카 지지체의 종류인 KIT-6를 제조하였다.

[0061] 단계 2 : 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스의 제조

[0062] KIT-6에 대하여 30의 무게비율의 폴리에틸이민을 메탄올에 넣어 15분 동안 교반하여 용해시켜 글로브박스로 이동시킨 후, 상기 단계 1에서 얻은 KIT-6를 첨가하였다. 글로브박스를 감압하여 700 mmHg의 압력 하에서 70 °C의 온도로 16시간 동안 두어 용매를 증발시켜 폴리에틸렌이민이 담지된 실리카 모노리스를 얻었다.

[0063] <비교예 2> 50PEI/KIT-6 실리카 모노리스의 제조

[0064] 상기 비교예 1의 단계 2에서 KIT-6에 대하여 50의 무게비율의 폴리에틸이민을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 제조하였다.

[0065] <비교예 3> 60PEI/KIT-6 실리카 모노리스의 제조

[0066] 상기 비교예 1의 단계 2에서 KIT-6에 대하여 60의 무게비율의 폴리에틸이민을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 제조하였다.

[0067] <비교예 4> 70PEI/KIT-6 실리카 모노리스의 제조

[0068] 상기 비교예 1의 단계 2에서 KIT-6에 대하여 70의 무게비율의 폴리에틸이민을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 제조하였다.

[0069] <실험예 1> 세공특성 측정

[0070] 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제의 세공특성을 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0071] 실시예 1의 단계 1의 실리카 모노리스, 실시예 1, 4 및 실시예 5의 단계 2의 아민 담지 실리카 모노리스를 질소 흡탈착 장치(Micromeritics ASAP-2020, USA)를 사용하여 77 K의 액체 질소 분위기에서 질소가 흡착되는 양을 측정하여 질소 흡탈착 등온선을 얻었으며, 질소 흡착 곡선으로부터 BJH 방법을 통하여 세공 크기 분포도를 구하였다. 질소 흡탈착 등온선 분석결과를 도 1의 (a)에 나타내었고, 실시예 1의 단계 1의 다공성 실리카 모노리스의 세공 부피 분포도를 도 1의 (b)에 나타내었다.

[0072] 도 1의 (a)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 1의 실리카 모노리스의 질소 흡탈착 등온성은 서로 일치되지 않는 타입 4의 형태를 나타냄을 알 수 있다. 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1의 단계 1의 실리카 모노리스는 3 nm에서 피크를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 제조된 실리카 모노리스가 메조 세공 영역이 가장 많이 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 실리카 모노리스는 메조세공으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

[0073] 또한, 수은 세공측정기(Micromeritics AutoPore IV 9500 V1.03, USA)를 사용하여 메조 세공의 특성을 분석하였고, 그 결과를 하기 표 1 및 도 2에 나타내었다.

표 1

종류	비표면적(m^2/g)	세공부피(cm^3/g)
실시예 1의 단계 1	950	1.17
실시예 1의 단계 2	55	0.29
실시예 4의 단계 2	16	0.04
실시예 5의 단계 2	7	0.01

[0075] 상기 표 1을 참조하면, 폴리에틸렌이민의 담지량이 많아질수록 비표면적 및 세공부피가 감소함을 알 수 있다. 이는 세공 내에 담지된 폴리에틸렌이민이 세공을 채워 이에 의해 비표면적이 줄어들기 때문이다. 이를 통해 본 발명에 따른 건식 이산화탄소 흡수제는 실리카 모노리스에 아민 성분이 성공적으로 담지되어 있는 것을 알 수

있다.

[0076] 도 2의 (a)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 1의 실리카 모노리스는 다양한 세공 크기가 분포하고 있는 것을 알 수 있으며, 도 2의 (b)에 나타난 바와 같이, 메조 세공뿐 아니라 거대 세공(macro pore) 또한 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 실리카 모노리스는 마이크로 세공, 메조 세공 및 마크로 세공을 모두 가지고 있는 계층적 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0077] 또한, 실시예 1의 단계 1의 실리카 모노리스의 이미지를 도 3의 (a)에 나타내었으며, 주사전자현미경 이미지를 도 3의 (b) 및 (c)에 나타내었고, 투과전자현미경 이미지를 도 3의 (d) 및 (e)에 나타내었다.

[0078] 도 3의 (a)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 1의 실리카 모노리스는 약 4 mm의 직경을 가지는 약 35 mm의 길이의 막대기 모양을 가지는 것을 알 수 있다. 도 3의 (b), (c), (d) 및 (e)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 1의 실리카 모노리스는 마이크로 세공과 메조 세공을 가지는 작은 실리카 알갱이들이 모여있는 것을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 실리카 모노리스는 계층적 구조로 이루어져 있음을 알 수 있다.

[0079] 이로부터 본 발명에 따른 건식 이산화탄소 흡수제는 마이크로 세공과 메조 세공을 가지는 계층적 구조로 이루어져 단순한 구조 내 세공뿐 아니라 입자와 입자 간에 존재하는 메조 세공 및 마크로 세공을 활용함으로써 아민의 담지량을 기존의 메조 세공 실리카보다 높은 수준으로 증가시킬 수 있으며, 실리카 모노리스에 존재하는 대형 세공이 이산화탄소의 흡수제 내부로의 확산을 촉진하여 이산화탄소 흡수 반응 시간을 단축시킬 수 있다.

[0080] <실험예 2> 이산화탄소 흡착량 측정

[0081] 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제의 이산화탄소 흡착량을 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0082] 실시예 1 내지 5의 아민 담지 실리카 모노리스 10 mg을 알루미늄 시료 용기에 넣어 이산화탄소 흡/탈착 장치를 부착한 열중량분석기(SCINCO S-1000, USA)에 넣은 후, 썰어냄 가스(purge gas)로 질소 가스를 흘려 주며 100 °C로 승온하여 시료에 붙어있는 수분을 제거하는 전처리 과정을 수행하였다. 무게증감이 없을 때, 질량유량조절기(mass flow controller)를 통과한 99.999% 및 5%(질소 분위기)이산화탄소로 바꿔 시료에 흡착시켜 늘어난 무게를 측정하여 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. 비교군으로 비교예 1 내지 4의 아민 담지 KIT-6을 사용하였다.

[0083] 그 결과를 하기 표 2 및 도 4에 나타내었다.

표 2

종류		이산화탄소 흡착량($\text{mg}_{\text{이산화탄소}}/\text{g}_{\text{흡착제}}$)		흡착온도(°C)
		99% 농도(질소대비)	5% 농도(질소대비)	
실험군	실시예 1	132	98	75
	실시예 2	160	114	75
	실시예 3	188	130	75
	실시예 4	171	-	60
		210	165	75
		202	-	90
	실시예 5	198	144	75
비교군	비교예 1	64	-	75
	비교예 2	135	88	75
	비교예 3	115	-	75
	비교예 4	77	-	75

[0085] 표 2 및 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 4의 아민 담지 실리카 모노리스의 이산화탄소 흡착량은 99% 농도 이산화탄소일 경우 $210 \text{ mg}_{\text{이산화탄소}}/\text{g}_{\text{흡착제}}$ 를 나타내었고, 5% 농도 이산화탄소일 경우 $165 \text{ mg}_{\text{이산화탄소}}/\text{g}_{\text{흡착제}}$ 를 나타냄으로써 실시예 4의 아민 담지 실리카 모노리스가 가장 많은 이산화탄소를 흡착하는 것을 알 수 있으며, 75 °C에서 이산화탄소 흡착량이 최대인 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5의 아민 담지 실리카 모노리스는 비교예 1 내지 4의 아민 담지 KIT-6보다 이산화탄소 흡착량이 높은 것을 알 수 있으며,

특히 실시예 4의 이산화탄소 흡착량이 최대인 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5의 아민 담지 실리카 모노리스는 이산화탄소의 농도가 5%로 낮은 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 최대 30.85% 감소하나, 대부분이 비교예 1 내지 4의 아민 담지 KIT-6보다 높은 이산화탄소 흡착량을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0086] 이로부터 본 발명에 따른 건식 이산화탄소 흡수제는 이산화탄소 흡착량이 매우 우수하며, 낮은 이산화탄소 농도 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하므로 이산화탄소 제거 처리 공정에 유용하게 사용할 수 있다.

[0087] **<실험예 3> 흡착 재생성 측정**

[0088] 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제의 흡착 재생성을 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0089] 실시예 4에 대하여 상기 실험예 2와 동일하게 방법으로 수행하여 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. 이산화탄소가 충분히 흡착되어 시료의 무게 증감이 없을 때, 질소 가스를 흘려주어 흡착된 이산화탄소를 흡착과 같은 온도 조건에서 탈착시키는 과정을 수행하였다. 상기 과정을 5회 반복하여 수행하여 흡착재생성을 측정하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0090] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 4의 아민 담지 실리카 모노리스는 흡탈착을 5회 반복한 경우에도 흡착량의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다.

[0091] 이로부터 본 발명에 따른 건식 이산화탄소 흡수제는 흡착 재생성이 매우 뛰어나므로 반복하여 재사용할 수 있다.

[0092] **<실험예 4> 수분이 있는 조건에서의 이산화탄소 흡착량 변화 측정**

[0093] 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제의 수분이 있는 조건에서의 이산화탄소 흡착량 변화를 알아보기 위하여 하기의 실험을 수행하였다.

[0094] 실험예 2에서 이산화탄소 흡탈착 실험을 수행한 시료에 수분 포화기를 통과한 질소 가스를 계속 흘려주며 수분을 충분히 흡착시켰다. 수분 흡착이 충분히 되어 더 이상 무게 증감이 없을 때, 다시 실험예 2의 이산화탄소 흡착 실험을 수행하여, 수분에 의한 이산화탄소 흡착량의 변화를 관찰하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0095] 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 4의 아민 담지 실리카 모노리스는 건조한 환경에서 무게 변화가 21%이며, 수분이 있는 환경에서 무게변화가 25.9%를 나타냄으로써, 순수한 이산화탄소를 흘려주었을 때의 이산화탄소 흡착량보다 포화된 수분이 있는 경우에 이산화탄소 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0096] 이로부터 본 발명에 따른 건식 이산화탄소 흡수제는 수분이 있는 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하므로 수분이 있는 환경에서도 이산화탄소를 흡착하는데 사용할 수 있다.

[0097] 그러므로 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제는 마이크로 세공, 메조 세공 및 마크로 세공을 가지는 계층적 구조로 이루어짐으로써 이산화탄소 흡착량이 매우 우수할 뿐만 아니라 낮은 이산화탄소 농도 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하며, 흡착 재생성이 매우 뛰어나고, 수분이 있는 조건에서도 이산화탄소 흡착량이 우수하므로 이산화탄소 제거 처리 공정에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0098] 도 1의 (a)는 본 발명에 따른 실리카 모노리스 및 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제의 질소 흡탈착 등온선이고;

[0099] 도 1의 (b)는 본 발명에 따른 실리카 모노리스의 세공 부피 분포도이고;

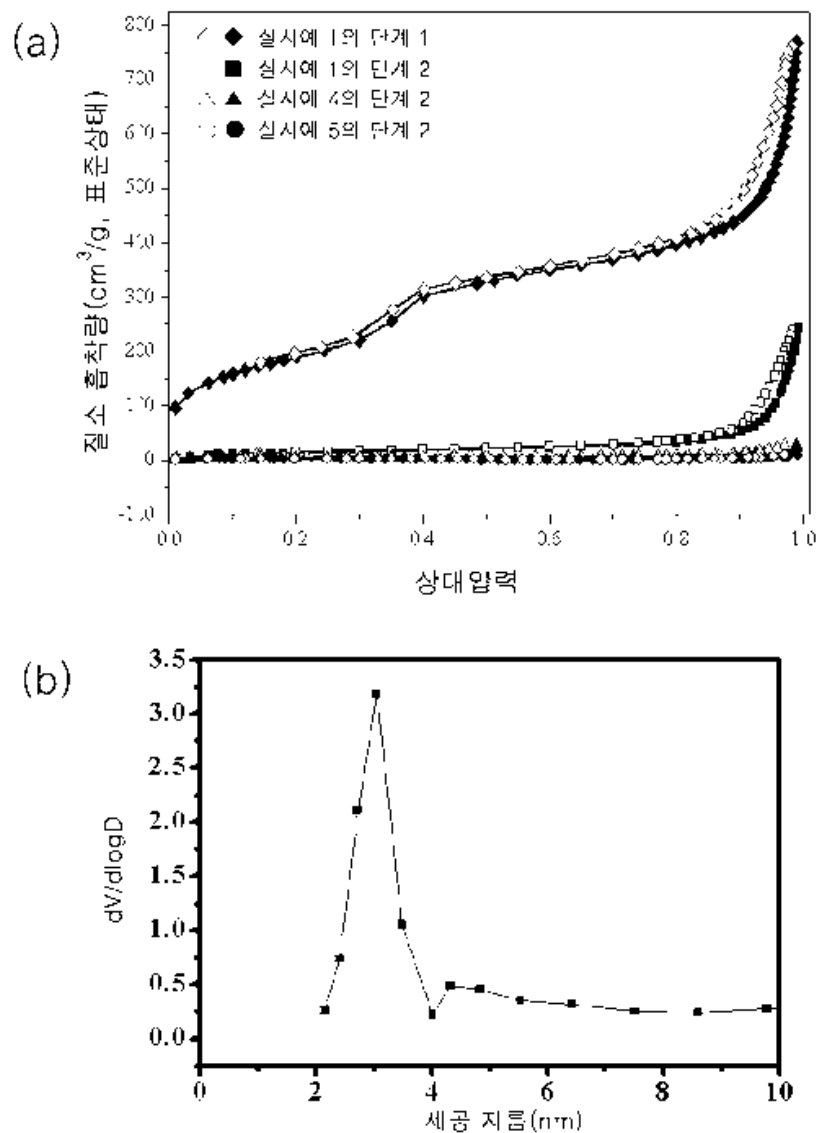
[0100] 도 2의 (a)는 본 발명에 따른 실리카 모노리스의 메조 세공 분포도이고;

[0101] 도 2의 (b)는 본 발명에 따른 실리카 모노리스의 세공 크기를 나타낸 그래프이고;

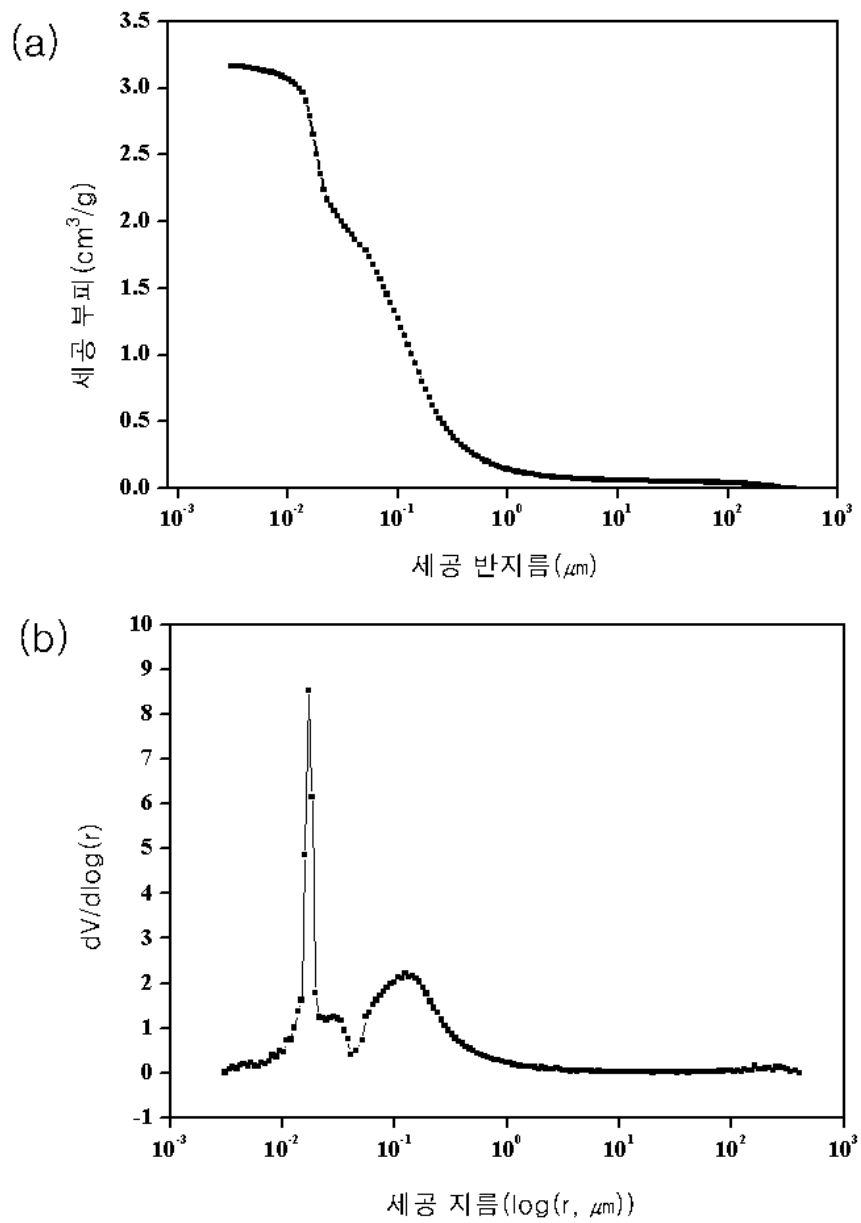
- [0102] 도 3은 본 발명에 따른 실리카 모노리스의 사진, 주사전자현미경 및 투과전자현미경 이미지이고((a)사진, (b)주사현미경, (c)주사현미경, (d)투과전자현미경, (e)투과전자현미경);
- [0103] 도 4는 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제의 이산화탄소 흡착량을 나타낸 그래프이고(●:실시에, ■:비교예);
- [0104] 도 5는 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제의 흡착 재생성을 나타낸 그래프이고;
- [0105] 도 6은 본 발명에 따른 아민 담지 계층 세공 구조를 갖는 실리카 모노리스를 이용한 건식 이산화탄소 흡수제의 수분에 의한 이산화탄소 흡착량 변화를 그래프이다((a)건조한 환경에서 이산화탄소 흡착, (b)수분 포화기를 통과한 질소를 사용한 포화 수분 흡착, (c)수분이 있는 환경에서 이산화탄소 흡착).

도면

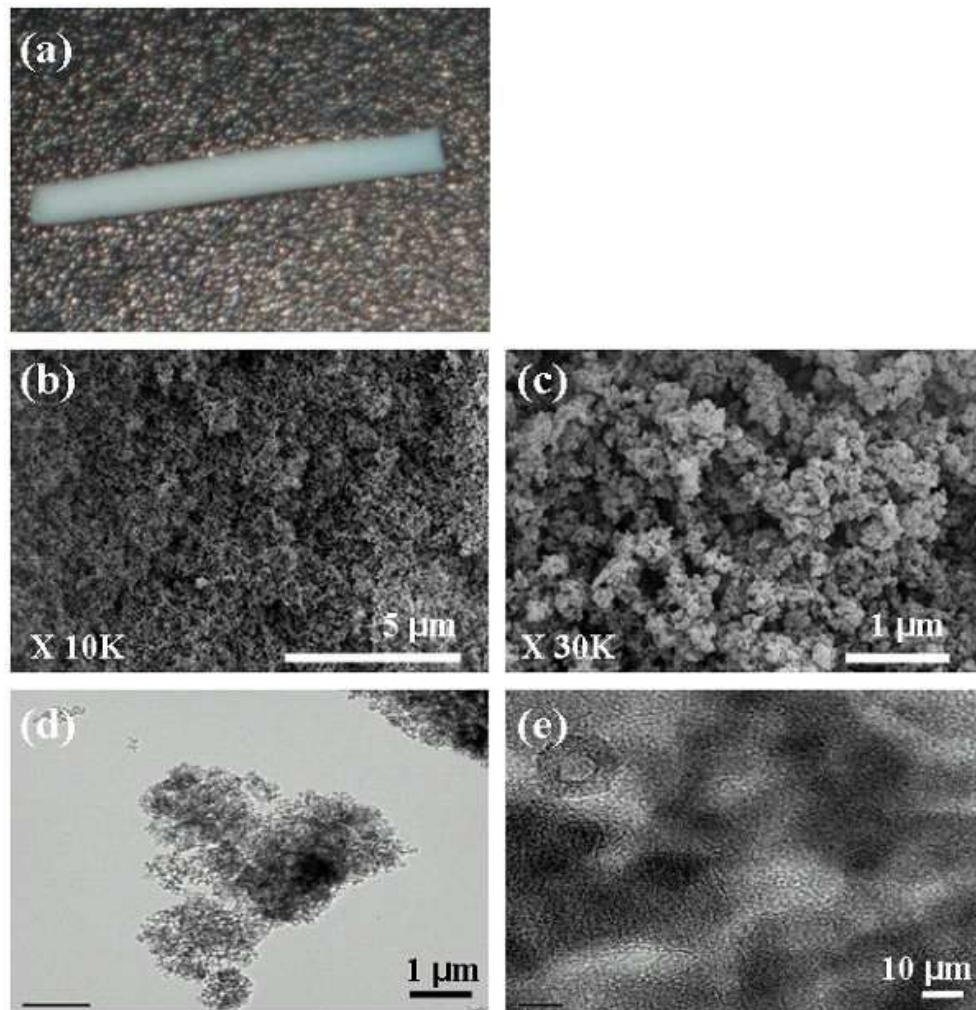
도면1



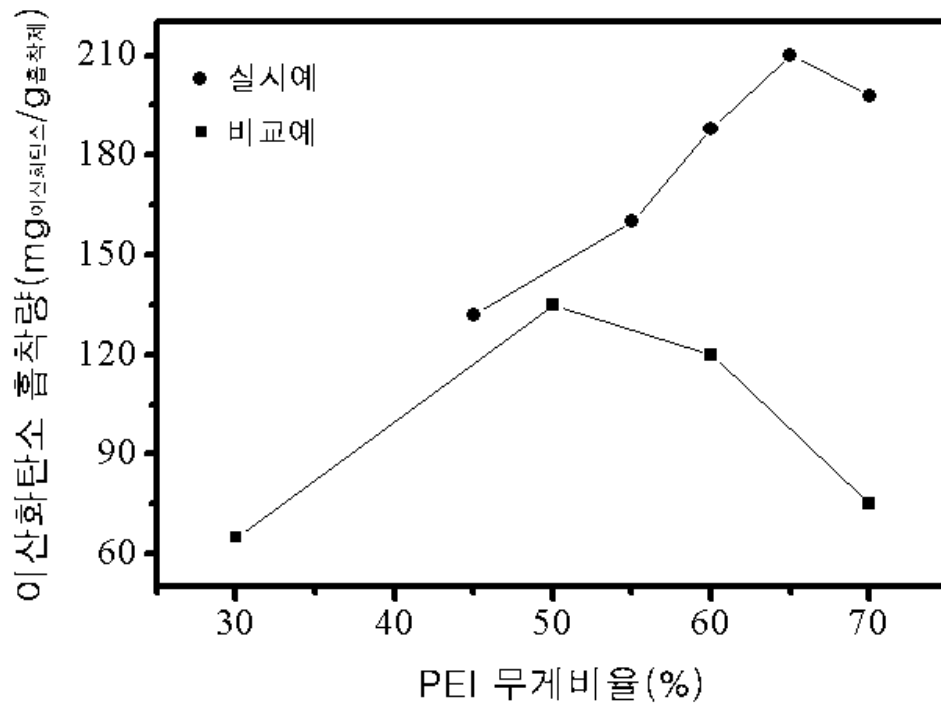
도면2



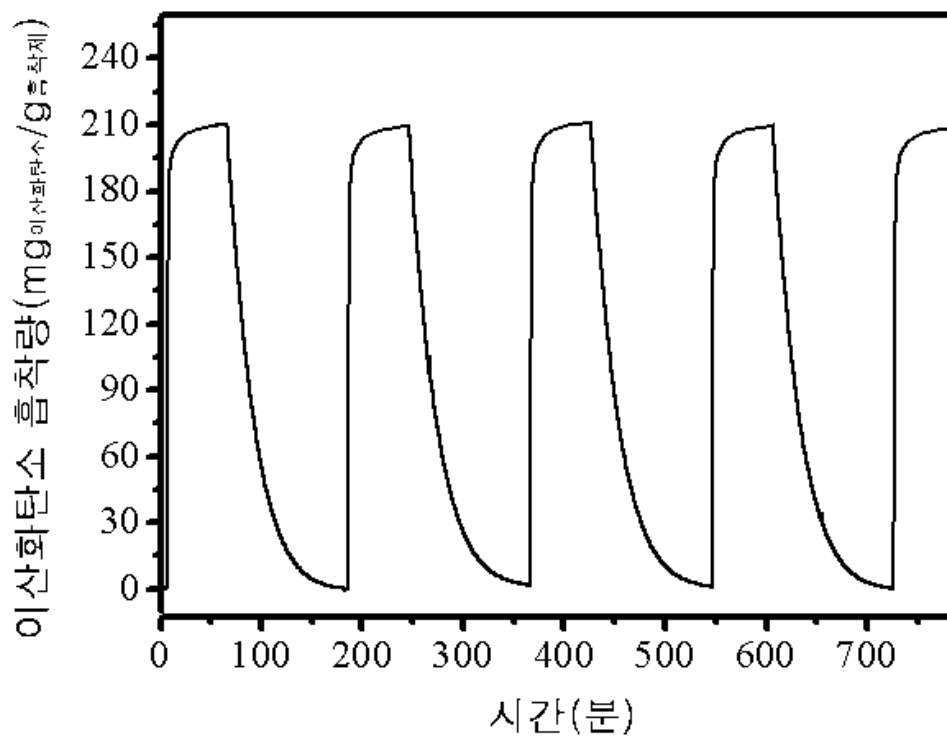
도면3



도면4



도면5



도면6

