(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0126693
(43) 공개일자 2016년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B01J 20/286* (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/22 (2013.01)
B01J 20/223 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0058095
(22) 출원일자 2015년04월24일
심사청구일자 2015년04월24일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김성현
서울특별시 강남구 영동대로 210, 5동 1008호 (대치동, 쌍용아파트)
이창훈
경기도 고양시 덕양구 충장로 118-30, 221동 1304호 (행신동, 샘터마을2단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 21 항

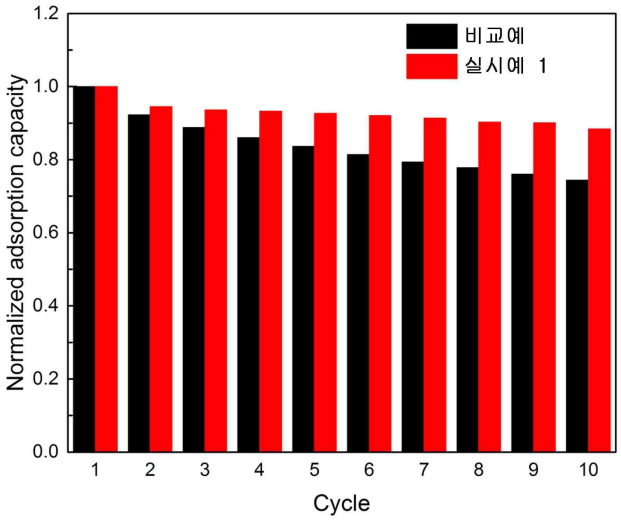
(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 다공성 지지체에 결합한 아민기가 다공성 지지체에 단단히 결합하여 쉽게 침출하지 않으면서, 다수의 아민기가 결합하여 이산화탄소 흡착 성능도 우수하게 향상되는 이산화탄소 흡착제이다. 또한 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 내구성도 우수하게 향상된 것이다. 한편, 본 발명의 또 다른 특징에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 의해 이산화탄소 흡착제를 제조하게 되면, 상기 효과가 발현되는 이산화탄소 흡착제를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/286 (2013.01)
B01J 20/3221 (2013.01)
(72) 발명자
전선빈
경기도 용인시 수지구 현암로 126, 401동 1901호 (죽전동, 푸르지오)
정현철
경기도 구리시 체육관로 66, 102동 508호 (수택동)
조동현
서울특별시 동대문구 무학로49길 33, 204호 (용두동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014M1A8A1049251
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 유무기 복합 아민계 고형 신흡수제 개발
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체의 표면에 아민기를 포함하는 아민화합물이 화학적으로 결합하고;

상기 아민기에는 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나가 결합하거나;

또는 상기 아민기에 연결재가 결합하고 상기 연결재를 통해 또 다른 아민화합물의 아민기와 결합하거나; 및

또는 상기 연결재를 통해 아민기와 결합한 또 다른 아민화합물의 반대편아민기에는 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나가 결합하거나, 또는 이들의 결합이 연결재를 통해 반복하는 것;

을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 실리카, 제올라이트 및 MOF(Metal-Organic Framework)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학적으로 결합하는 아민화합물은 3-(아미노프로필)트리메톡시실란, 트리메톡시[3-(메틸아미노)프로필]실란, (N,N-다이메틸아미노프로필]트리메톡시실란, [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (3-아미노프로필)트리에톡시실란, N1-(3-트리메톡시실릴프로필)다이에틸에틸렌트리아민, 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알카놀아민은 다이에탄올아민(DEA), 4-에틸아미노-1-부탄올(EAB), 2-다이에틸아미노에탄올(DEAE), 2-아이소프로필아미노에탄올(IDEA), 2-피페리딘메탄올(2PPM), 2,2'-(에틸렌다이이미노)다이에탄올(DEDA) 및 3-(디에틸아미노)-1,2-프로판디올(DEAP)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 에테르아민은 2-(2-아미노에톡시)에틸아민 또는 1,7-다이아자-12-크라운-4 인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알킬아민은 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 개질된 알킬아민은 알킬아민이 아세토니트릴(acrylonitrile), 아릴알코올(allyl alcohol) 및 1,3-부타디엔(1,3-butadien)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나와 반응하여 개질된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 연결재는 숙신산, 1,2-에탄디설포네이트산(1,2-ethanedisulfonate acid), 글리세롤 다이글리시딜 에테르(glycerol diglycidyl ether) 및 비스페놀 A 에폭시 수지(bisphenol A epoxy resin)인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제에 포함되는 아민화합물, 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재의 총 함량은 상기 이산화탄소 흡착제 내에서 5-90 중량%인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 연결재는 상기 이산화탄소 흡착제 내에 포함된 아민기 내 질소의 몰 수에 대하여 20-100 몰%인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 11

1) 다공성 지지체 표면에 아민기를 포함하는 아민화합물을 화학적으로 결합시키는 단계; 및

2) 유기용매에 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질과 상기 1)단계에 의해 아민화합물이 표면에 결합한 다공성 지지체를 혼합하는 단계;

를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 실리카, 제올라이트 및 MOF(Metal-Organic

Framework)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 1)단계에서 화학적으로 결합하는 아민화합물은 상기 아민화합물은 3-(아미노프로필)트리메톡시실란, 트리메톡시[3-(메틸아미노)프로필]실란, (N,N-다이메틸아미노프로필]트리메톡시실란, [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (3-아미노프로필)트리에톡시실란, N1-(3-트리메톡시실릴프로필)다이에틸에틸렌트리아민, 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 유기용매는 메탄올, 에탄올 및 프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하며, 상기 2)단계에서는 상기 유기용매와 함께 물이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 알카놀아민은 다이에탄올아민(DEA), 4-에틸아미노-1-부탄올(EAB), 2-다이에틸아미노에탄올(DEAE), 2-아이소프로필아미노에탄올(IDEA), 2-피페리딘메탄올(2PPM), 2,2'-(에틸렌다이이미노)다이에탄올(DEDA) 및 3-(디에틸아미노)-1,2-프로판디올(DEAP)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 에테르아민은 2-(2-아미노에톡시)에틸아민 또는 1,7-다이아자-12-크라운-4 인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 알킬아민은 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 개질된 알킬아민은 알킬아민이 아세토니트릴(acrylonitrile), 아릴알코올(allyl alcohol) 및 1,3-부타디엔(1,3-butadien)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나와 반응하여 개질된 것을 특징으로 하는 이산화탄

소 흡착제의 제조방법.

청구항 19

제11항에 있어서,

상기 연결재는 숙신산, 1,2-에탄디설포네이트산(1,2-ethanedisulfonate acid), 글리세롤 다이글리시딜 에테르(glycerol diglycidyl ether) 및 비스페놀 A 에폭시 수지(bisphenol A epoxy resin)인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 20

제11항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제에 포함되는 아민화합물, 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재의 총 함량은 상기 제조방법에 의해 제조된 이산화탄소 흡착제 내에서 5-90 중량%인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 21

제11항에 있어서,

상기 연결재는 상기 이산화탄소 흡착제 내에 포함된 아민기 내 질소의 몰 수에 대하여 20-100 몰%인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이산화탄소는 지구 온난화의 주범으로 지적되고 있어 전 세계적으로 이산화탄소의 배출을 감소시키기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 특히 대형 배출원(anthropogenic point sources)의 이산화탄소 배출을 줄이기 위한 시도가 두드러지는데 이산화탄소를 포집하기 위해 현재 상용화된 기술은 아민 용액을 이용한 흡수공정이다. 그러나 에너지 소비가 크고 안정성이 낮으며 장치의 부식을 일으키는 등의 단점이 있기 때문에 이러한 흡수 공정의 대안 공정으로서 물 대신 다공성 물질을 사용하는 흡착 공정이 제시되고 있으며, 이를 위해 고효율의 흡착제를 제조하는 것이 중요하다. 이러한 공정에 활용될 이산화탄소 흡착제로는 제올라이트, MOF 등이 연구되고 있으며 그 중 실리카 지지체에 아민을 기능화하여 제조한 흡착제가 유망한 기술로 떠오르고 있다.

[0003] 아민을 이용하여 지지체를 기능화 하는 주요한 방법에는 크게 2 가지가 있다. 하나는 아민 화합물을 용매에 녹여 지지체와 함께 혼합한 후 용매를 증발시킴으로서 아민을 물리적으로 지지체에 고정화하는 함침 방법이 있다. 하지만 이 경우 흡착제 내에 포함될 수 있는 아민 양이 많아 흡착 효능은 높으나, 아민이 침출될 수 있는 문제가 있다. 다른 하나는 아민기를 가지면서 지지체와 화학적으로 결합할 수 있는 물질을 이용, 아민을 화학적으로 지지체에 고정화하는 그래프팅 방법인데 이 경우에는 용출 문제가 없으나 흡착량이 낮은 단점이 있다.

[0004] 한편, 아민을 활용한 이산화탄소 흡착 과정에서 아민은 이산화탄소와 2대 1로 반응하는 메커니즘을 따르는데 기존 연구에서는 이산화탄소에 대한 아민활용율을 높이기 위한 시도로 알콜기 또는 에테르기를 포함한 첨가제를 사용하거나 알콜기를 가지는 아민을 사용하지만, 이 경우에도 여전히 흡착제의 내구성이 떨어지는 문제를 내포하고 있으며, 흡착 효능도 여전히 낮다는 문제가 있다.

[0005] 본 발명과 관련된 선행기술문헌으로는 대한민국 등록특허 제10-1267986호(특허문헌 1)가 개시되어 있으며, 상기 특허문헌 1에는 알칼리 금속계 수산화물을 유기용매에 분산시키고, 여기에 물리적으로 함침하여 이산화탄소 흡착제를 제조하는 것에 관한 기술이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 등록특허 제10-1267986호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 아민기가 화학적으로 결합시켜 아민의 침출 문제를 해결하되, 여기에 그치지 않고 내구성이 우수하면서 이산화탄소 흡착성능도 우수한 이산화탄소 흡착제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 위와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명의 한 특징에 따른 이산화탄소 흡착제는

[0009] 다공성 지지체의 표면에 아민기를 포함하는 아민화합물이 화학적으로 결합하고;

[0010] 상기 아민기에는 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나가 결합하거나;

[0011] 또는 상기 아민기에 연결재가 결합하고 상기 연결재를 통해 또 다른 아민화합물의 아민기와 결합하거나; 및

[0012] 또는 상기 연결재를 통해 아민기와 결합한 또 다른 아민화합물의 반대편아민기에는 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나가 결합하거나, 또는 이들의 결합이 연결재를 통해 반복하는 것;

[0013] 을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법은

[0015] 1) 다공성 지지체 표면에 아민기를 포함하는 아민화합물을 화학적으로 결합시키는 단계; 및

[0016] 2) 유기용매에 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질과 상기 1)단계에 의해 아민화합물이 표면에 결합한 다공성 지지체를 혼합하는 단계;

[0017] 를 포함한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 다공성 지지체에 결합한 아민기가 다공성 지지체에 단단히 결합하여 쉽게 침출하지 않으면서, 다수의 아민기가 결합하여 이산화탄소 흡착 성능도 우수하게 향상되는 이산화탄소 흡착제이다. 또한 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 내구성도 우수하게 향상된 것이다. 한편, 본 발명의 또 다른 특징에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 의해 이산화탄소 흡착제를 제조하게 되면, 상기 효과가 발현되는 이산화탄소 흡착제를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 실시예와 비교예의 이산화탄소 흡착 성능을 비교한 그래프이다.

도 2는 실시예에 따른 이산화탄소 흡착제의 무게 변화를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이에 본 발명자들은 아민기의 침출 문제를 해결하면서 이산화탄소 흡착 성능도 우수한 이산화탄소 흡착제를 개발하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0021] 구체적으로 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는

[0022] 다공성 지지체의 표면에 아민기를 포함하는 아민화합물이 화학적으로 결합하고;

[0023] 상기 아민기에는 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나가 결합하거나;

[0024] 또는 상기 아민기에 연결재가 결합하고 상기 연결재를 통해 또 다른 아민화합물의 아민기와 결합하거나; 및

[0025] 또는 상기 연결제를 통해 아민기와 결합한 또 다른 아민화합물의 반대편아민기에는 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나가 결합하거나, 또는 이들의 결합이 연결재를 통해 반복하는 것;

[0026] 을 특징으로 한다.

[0027] 상기 구조를 가진 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 아민화합물이 화학적으로 결합한 것이기 때문에 아민이 침출될 위험이 현저하게 감소된 것이며, 상기 아민화합물의 아민기에 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재 등이 결합하여 이산화탄소 흡착 성능이 보다 우수하게 향상되게 되고, 상기 연결재를 통해 이러한 물질들이 반복적으로 결합할 수 있어 이산화탄소 흡착 성능이 현저히 향상되게 된다. 특히 상기 연결재는 이러한 물질들을 반복적으로 결합할 수 있게 하는 요인으로서, 본 발명의 이산화탄소 흡착제가 이산화탄소 흡착 성능이 우수하게 발현될 수 있도록 크게 기여하게 된다.

[0028] 한편, 상기 다공성 지지체는 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 바람직하게는 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 실리카, 제올라이트 및 MOF(Metal-Organic Framework)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0029] 또한 상기 아민화합물은 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 바람직하게는 3-(아미노프로필)트리메톡시실란, 트리메톡시[3-(메틸아미노)프로필]실란, (N,N-다이메틸아미노프로필]트리메톡시실란, [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (3-아미노프로필)트리에톡시실란, N1-(3-트리메톡시실릴프로필)다이에틸에틸렌트리아민, 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다. 또한 다공성 지지체 별로 더욱 바람직한 아민화합물에 관해 보다 구체적으로 살펴보면 실리카 지지체의 경우에는 3-(아미노프로필)트리메톡시실란, 트리메톡시[3-(메틸아미노)프로필]실란, (N,N-다이메틸아미노프로필]트리메톡시실란, [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (3-아미노프로필)트리에톡시실란 및 N1-(3-트리메톡시실릴프로필)다이에틸에틸렌트리아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다. 또한 폴리스티렌 지지체의 경우에는 1,2-다이클로로에탄(DCE) 또는 클로로설포닉산(CS) 등의 염소화합물과 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 아민화합물을 함께 사용하여야 한다. 또한 폴리메틸메타아크릴레이트 지지체의 경우에는 n-부틸리튬 또는 t-부틸리튬 등의 리튬화합물 중 한 종과 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 아민화합물을 함께 사용하여야 한다.

[0030] 한편, 상기 아민화합물은 다공성 지지체에 물리적이 아닌 화학적으로 결합하는 것으로서, 공유결합 또는 실란

커플링 반응 등을 통해 결합할 수 있다.

[0031] 또한 상기 알카놀아민은 알코올기를 가지는 아민화합물 중에서 다이에탄올아민(DEA), 4-에틸아미노-1-부탄올(EAB), 2-다이에틸아미노에탄올(DEAE), 2-아이소프로필아미노에탄올(IDEA), 2-피페리딘메탄올(2PPM), 2,2'-(에틸렌다이이미노)다이에탄올(DEDA) 및 3-(디에틸아미노)-1,2-프로판디올(DEAP)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0032] 또한 상기 에테르아민은 상기 알카놀아민과 유사한 성격을 가지는 화합물로서 2-(2-아미노에톡시)에틸아민 또는 1,7-다이아자-12-크라운-4 인 것이 바람직하다.

[0033] 또한 상기 알킬아민은 알킬기와 아민이 연속적으로 연결되어 이루어진 것으로서 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0034] 또한 상기 알킬아민은 개질된 알킬아민일 수 있는데, 상기 알킬아민에 이중결합을 가지는 물질과 반응시켜 개질하는 것으로서, 아세토니트릴(acrylonitrile), 아릴알코올(allyl alcohol) 및 1,3-부타디엔(1,3-butadien)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나와 반응하여 개질된 것일 수 있다.

[0035] 또한 상기 연결재는 아민과의 상호작용이 큰 작용기(예;카르복실기, 술폰기, 에폭시기)를 가지는 화합물로서 숙신산, 1,2-에탄디설포네이트산(1,2-ethanedisulfonate acid), 글리세롤 다이글리시딜 에테르(glycerol diglycidyl ether) 및 비스페놀 A 에폭시 수지(bisphenol A epoxy resin)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

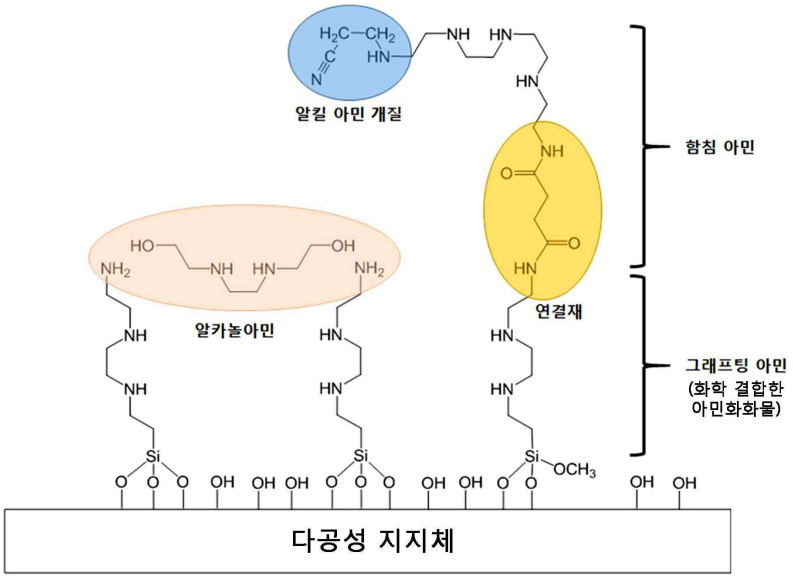
[0036] 또한 상기 이산화탄소 흡착제에 포함되는 아민화합물, 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재의 총 함량은 상기 이산화탄소 흡착제 내에서 5-90 중량%일 수 있다.

[0037] 또한 상기 연결재는 상기 이산화탄소 흡착제 내에 포함된 아민기 내 질소의 몰 수에 대하여 20-100 몰%인 것이 바람직하다.

[0038] 한편, 이러한 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 바람직한 일실시예로서 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 포함할 수 있다. 하기 화학식 1과 같이 다공성 지지체 표면에 아민화합물이 화학결합하여 아민의 침출을 방지하며, 연결재를 통해 다수의 아민을 포함한 화합물이 반복적으로 결합하여 이산화탄소 흡착 성능을 현저히 향상시키게 된다.

화학식 1

[0039]



[0040] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조방법은

[0041] 1) 다공성 지지체 표면에 아민기를 포함하는 아민화합물을 화학적으로 결합시키는 단계; 및

[0042] 2) 유기용매에 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질과 상기 1)단계에 의해 아민화합물이 표면에 결합한 다공성 지지체를 혼합하는 단계;

[0043] 를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법이다.

[0044] 상기 제조방법에 의해 이산화탄소 흡착제를 제조하게 되면, 상기 1)단계에 의해 아민화합물이 화학적으로 결합하게 되어 아민의 침출 위험을 현저하게 낮출 수 있다. 또한 상기 2)단계와 같은 함침 과정을 통해 물리적으로 다수의 아민을 연결재를 통해 반복적으로 연결시키게 되어 이산화탄소 흡착 성능을 현저히 향상시키게 된다.

[0045] 한편, 상기 다공성 지지체는 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 실리카, 제올라이트 및 MOF(Metal-Organic Framework)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0046] 또한 상기 아민화합물은 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 다공성 지지체와 화학적으로 용이하게 결합할 수 있는 것으로서 3-(아미노프로필)트리메톡시실란, 트리메톡시[3-(메틸아미노)프로필]실란, (N,N-다이메틸아미노프로필]트리메톡시실란, [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (3-아미노프로필)트리에톡시실란, N1-(3-트리메톡시실릴프로필)다이에틸에틸렌트리아민, 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다. 또한 다공성 지지체 별로 더욱 바람직한 아민화합물에 관해 보다 구체적으로 살펴보면 실리카 지지체의 경우에는 3-(아미노프로필)트리메톡시실란, 트리메톡시[3-(메틸아미노)프로필]실란, (N,N-다이메틸아미노프로필]트리메톡시실란, [3-(2-아미노에틸아미노)프로필]트리메톡시실란, (3-아미노프로필)트리에톡시실란 및 N1-(3-트리메톡시실릴프로필)다이에틸에틸렌트리아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다. 또한 폴리스티렌 지지체의 경우에는 1,2-다이클로로에탄(DCE) 또는 클로로설포닉산(CS) 등의 염소화합물과 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 아민화합물을 함께 사용하여야 한다. 또한 폴리메틸메타아크릴레이트 지지체의 경우에는 n-부틸리튬 또는 t-부틸리튬 등의 리튬화합물 중 한 종과 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 아민화합물을 함께 사용하여야 한다.

[0047] 또한 상기 아민화합물은 상기 다공성 지지체 표면에 공유결합 또한 실란하여 커플링 반응 등을 통해 화학적으로 결합하는 것일 수 있다.

[0048] 또한 상기 유기용매는 메탄올, 에탄올 및 프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 유기용매는 물과 혼합하여 용매로 사용될 수 있다.

[0049] 또한 상기 알카놀아민은 알코올기를 가지는 아민화합물 중에서 다이에탄올아민(DEA), 4-에틸아미노-1-부탄올(EAB), 2-다이에틸아미노에탄올(DEAE), 2-아이소프로필아미노에탄올(IDEA), 2-피페리딘메탄올(2PPM), 2,2'-(에틸렌다이이미노)다이에탄올(DEDA) 및 3-(디에틸아미노)-1,2-프로판디올(DEAP)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0050] 또한 상기 에테르아민은 상기 알카놀아민과 유사한 성격을 가지는 화합물로서 2-(2-아미노에톡시)에틸아민 또는 1,7-다이아자-12-크라운-4 인 것이 바람직하다.

[0051] 또한 상기 알킬아민은 알킬기와 아민이 연속적으로 연결되어 이루어진 것으로서 다이에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 펜타에틸렌헥사아민(PEHA) 및 폴리에틸렌이민(PEI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0052] 또한 상기 알킬아민은 개질된 알킬아민일 수 있는데, 상기 알킬아민에 이중결합을 가지는 물질과 반응시켜 개질하는 것으로서, 아세토니트릴(acrylonitrile), 아릴알코올(allyl alcohol) 및 1,3-부타디엔(1,3-butadien)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나와 반응하여 개질된 것일 수 있다.

[0053] 또한 상기 연결재는 아민과의 상호작용이 큰 작용기(예;카르복실기, 술폰기, 에폭시기)를 가지는 화합물로서, 숙신산, 1,2-에탄디설포네이트산(1,2-ethanedisulfonate acid), 글리세롤 다이글리시딜 에테르(glycerol diglycidyl ether) 및 비스페놀 A 에폭시 수지(bisphenol A epoxy resin)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0054] 또한 상기 이산화탄소 흡착제에 포함되는 아민화합물, 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및

연결재의 총 함량은 상기 이산화탄소 흡착제 내에서 5-90 중량%일 수 있다.

[0055] 또한 상기 연결재는 상기 이산화탄소 흡착제 내에 포함된 아민기 내 질소의 몰 수에 대하여 20-100 몰%인 것이 이산화탄소의 흡착을 돕는 전체 아민 물질의 양을 2배 이상 현저히 향상시키게 되어 바람직하며, 또한 보다 반복되는 결합의 물질 수를 2배 이상 향상시키게 된다.

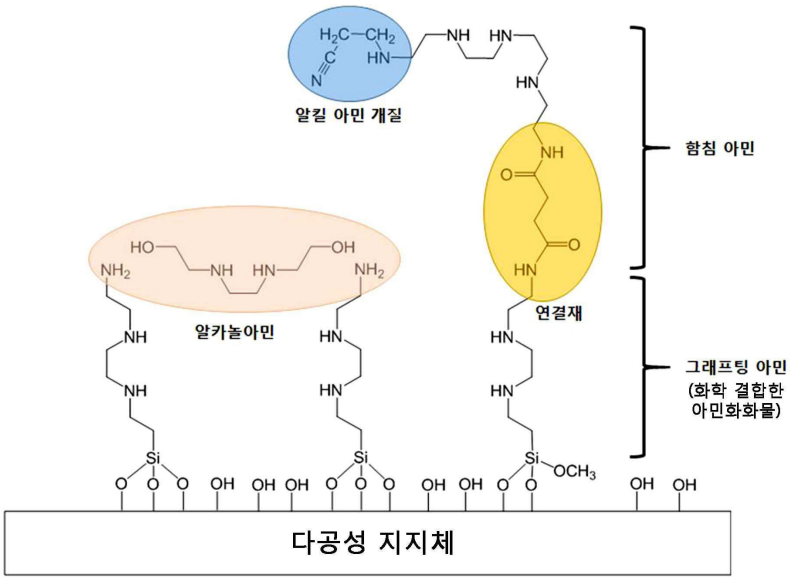
[0056] 한편, 상기 2)단계에 의해 알카놀아민, 에테르아민, 알킬아민, 개질된 알킬아민 및 연결재 등의 아민이 물리적으로 함침될 수 있다.

[0057] 이하 본 발명을 바람직한 실시예를 참고로 하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0058] **실시예**

[0059] 실리카 지지체에 아민화합물로서 N1-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine 각각 사용하여 실시하였으며, 이들을 실란커플링 반응하여 실리카 지지체 표면에 아미노실란을 화학적으로 결합시켰다. 그리고 물리적으로 함침된 아민을 형성하기 위해 유기용매인 메탄올에 테트라에틸렌펜타아민, 2,2'-(에틸렌다이이미노)다이에탄올, 숙신산 등을 각각 총 흡착제 질량 대비 20, 15, 5 중량%로 첨가하여 혼합한 후, 6 시간이 경과할 동안 60 °C 조건에서 교반하며 유기용매를 증발시켰다. 이러한 방법을 통해 하기 화학식 1의 구조가 포함된 최종 이산화탄소 흡착제를 제조하였다.

[0060] [화학식 1]

[0061] 

[0062] **실시예 1**

[0063] 한편, 상기 실시예와는 별개로 실리카 지지체에 화학적으로 결합하는 아민화합물은 N1-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine을 사용하였으며, 물리적으로 함침되는 물질로는 테트라에틸렌펜타아민(TEPA)을, 연결재로는 숙신산을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 이산화탄소 흡착제를 제조하였다.

[0064] **실시예 2**

[0065] 한편, 상기 실시예와는 별개로 실리카 지지체에 화학적으로 결합하는 아민화합물은 N1-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine을 사용하였으며, 물리적으로 함침되는 아민으로는 테트아에틸렌펜타아민, 알카놀아민으로는 2,2'-(에틸렌다이이미노)다이에탄올(DEDA)을, 연결재로는 숙신산을 사용한 것을 제

외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 이산화탄소 흡착제를 제조하였다.

[0066] **실시예 3**

[0067] 실리카 지지체에 화학적으로 결합하는 아민화합물은 N1-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine을 사용하였으며, 물리적으로 함침되는 아민으로는 테트라에틸렌펜타아민과 알카놀아민으로 DEA를, 연결재로는 숙신산을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 이산화탄소 흡착제를 제조하였다.

[0068] **비교예**

[0069] 한편, 상기 실시예와는 별개로 실리카 지지체에 화학적으로 결합하는 아민화합물은 N1-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine을 사용하였으며, 물리적으로 함침되는 아민으로는 테트라에틸렌펜타아민만을 사용하였고, 별다른 연결재를 사용하지 않은 상태로 이산화탄소 흡착제를 제조하였다.

[0070] **실험예**

[0071] **<실험예 1: 이산화탄소 흡착제의 이산화탄소 흡착 성능 평가>**

[0072] 상기 실시예 1과 비교예 1의 이산화탄소 흡착 성능을 온도 및 분위기 변화에 따른 질량 증가를 통해 계산하는 방법을 사용하여 비교하였으며, 이의 결과는 하기 도 1에 나타내었다.

[0073] 하기 도 1에서 살펴볼 수 있는 바와 같이 실시예 1의 경우 사이클이 증가할수록 이산화탄소 흡착률이 비교예 1과 격차가 점차 벌어지는 양상으로 유지되는 것을 확인할 수 있다. 특히 마지막 10 사이클에서는 실시예 1은 대략 1.0에 근접하는 결과를 보였지만, 비교예 1의 경우는 0.8에도 미치지 못하는 결과를 보일 정도로 격차가 벌어졌음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 실시예 1의 경우 비교예 1에 비해 사이클이 증가할수록 이산화탄소 흡착 성능이 비약적으로 상승함을 알 수 있다.

[0074] **<실험예 2: 이산화탄소 흡착제의 무게 변화 측정을 통한 흡착 성능 평가>**

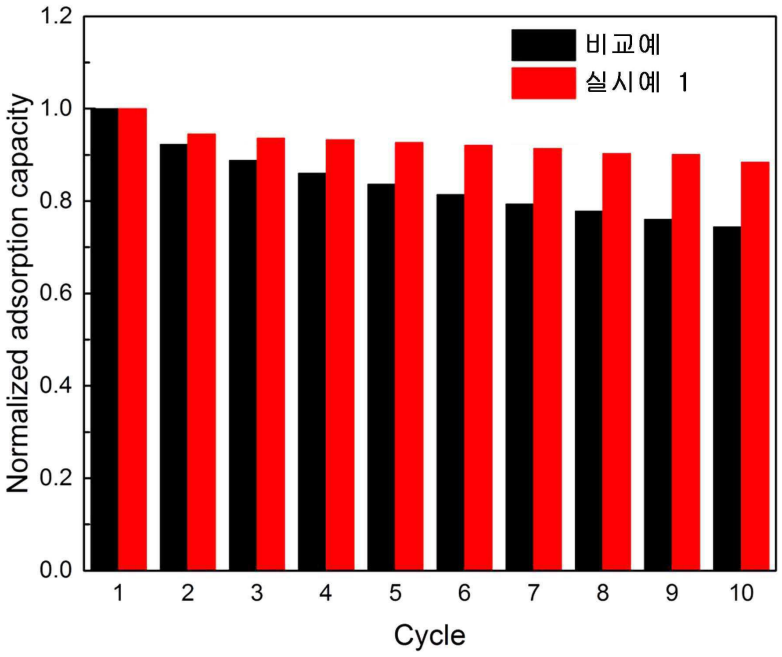
[0075] 온도 및 분위기 변화에 따른 질량 변화를 통해 흡착능력을 계산하는 방법으로 이산화탄소 흡착제의 흡착능력을 측정하여 비교하였다. 이의 결과는 하기 도 2에 나타내었다.

[0076] 하기 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 이산화탄소의 흡착이 진행하는 125 min 지점에서 비교예는 실시예 1 내지 실시예 3 에 비해 흡착된 이산화탄소의 질량이 적음을 확인할 수 있었다. 특히 실시예 1 내지 실시예 3의 경우는 최종적인 흡착 결과가 110 %에 도달하는 결과를 보이지만, 비교예의 경우는 대략 105 % 근방에서 흡착하는 결과를 보임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 실시예 1 내지 실시예 3의 경우가 비교예의 경우보다 현저히 향상된 이산화탄소 흡착능력 및 흡착 속도를 보임을 확인할 수 있었다.

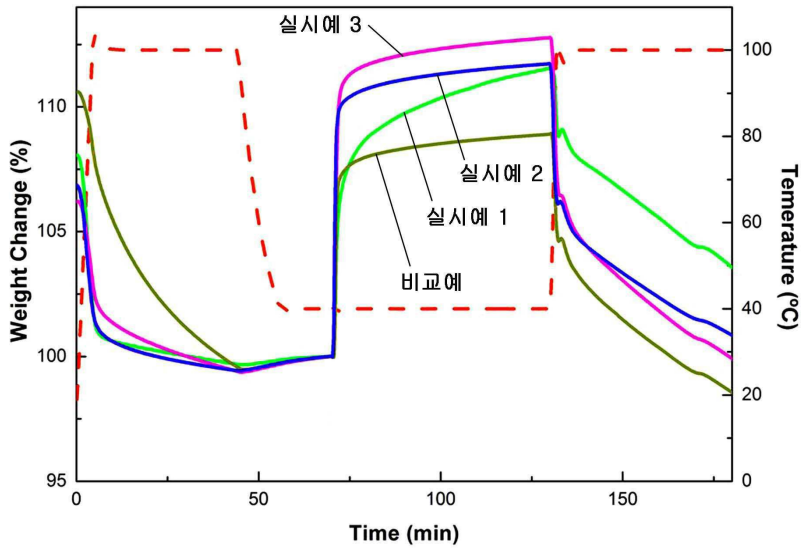
[0077] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 기술 사상 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고, 이 또한 첨부된 특허 청구 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

도면1


비교예
실시예 1
Normalized adsorption capacity
Cycle
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

도면2


실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예
Weight Change (%)
Temerature (°C)
Time (min)
110
105
100
95
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150