(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0101736
(43) 공개일자 2023년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/26 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/262 (2013.01)
B01D 53/04 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2022-0186928
(22) 출원일자 2022년12월28일
심사청구일자 2022년12월28일
(30) 우선권주장
1020210191737 2021년12월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
배윤상
서울특별시 마포구 월드컵북로 235, 성산시영아파트 15동 1005호
시누라비
인천광역시 연수구 송도문화로 119, 인천글로벌캠퍼스 게스트하우스 1715호
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 14 항

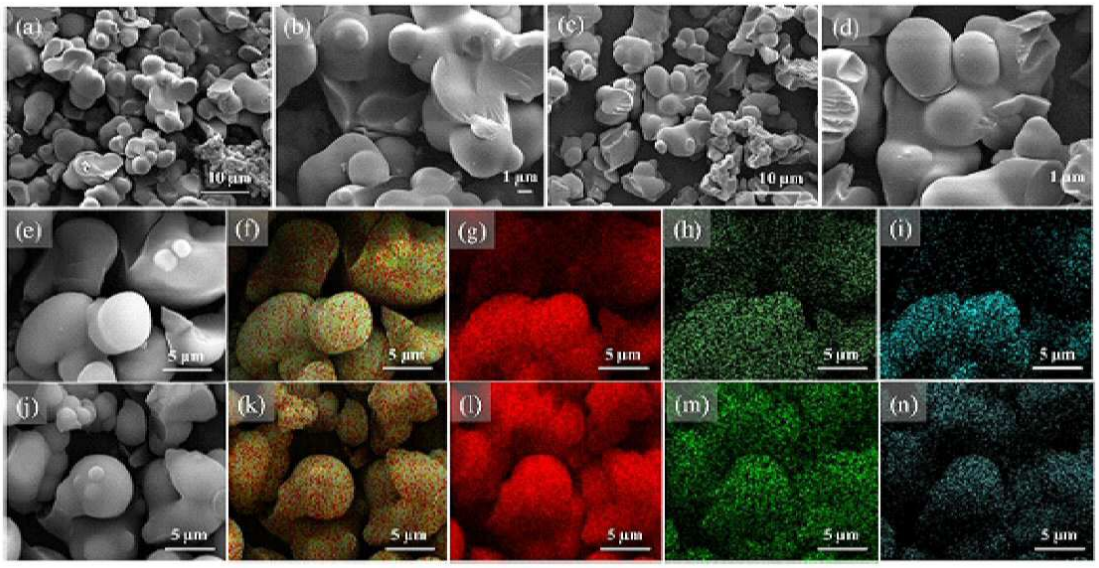
(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 선택적 흡착능을 갖는 기능화된 다공성 유기 중합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 기능화된 다공성 유기 중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

특히, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 트리아진 카르보닐 중합체에 그래프트된 폴리에틸렌이민에 의해서, 이산화탄소에 대한 선택성이 높은 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
B01J 20/28066 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711141493
과제번호 2020K1A4A7A02095371
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 글로벌R&D기반구축사업
연구과제명 [통합이지바로] 신규 흡착제/분리막 개발을 통한 개질가스로부터 고순도 수소 생산 및 CO2 포집을 위한 막분리-PSA 통합공정 개발 (2/3)
기 여 율 1/3
과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
연구기간 2021.07.20 ~ 2022.07.19
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711135252
과제번호 2020R1A5A1019131
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원(R&D)
연구과제명 에어로겔소재연구센터
기 여 율 1/3
과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
연구기간 2021.06.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345332847
과제번호 2021R1I1A1A01058669
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 선택적 CO2 포집 및 전환을 위한 질소다량함유유기 공유결합 고분자 합성 및 아민 기능화
기 여 율 1/3
과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
연구기간 2021.06.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

트리아진 카르보닐 중합체(triazine carbonyl polymer, TCP); 및 상기 트리아진 카르보닐 중합체에 그래프트된 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI)(TCP-PEI)을 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 트리아진 카르보닐 중합체는 1,3,5-트리페닐벤젠(1,3,5-triphenylbenzene, TPB), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 및 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride, CC)로부터 합성되는 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 1,3,5-트리페닐벤젠 : 테레프탈로일 클로라이드 : 시아누릭 클로라이드의 중량비는 1: 0.43 : 0.3인 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌이민은 분지형인 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌이민은 트리아진 카르보닐 중합체와 공유결합을 이루는 것인 이산화탄소 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌이민은 트리아진 카르보닐 중합체 100 중량부에 대하여 60 내지 90 중량부인 이산화탄소 흡착제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 트리아진 카르보닐 중합체는 비표면적(Brunauer-Emmett-Teller Method; BET)이 평균 1700 내지 2100 m^2/g 범위이고, 상기 트리아진 카르보닐 중합체에 그래프트된 폴리에틸렌이민(TCP-PEI)의 비표면적이 평균 800 내지

1200 m^2/g 범위인 이산화탄소 흡착제.

청구항 8

제1항에 있어서,

트리아진 카르보닐 중합체는 총 기공 부피가 평균 0.8 내지 1.4 cm^3/g 이고, 상기 트리아진 카르보닐 중합체에 그래프트된 폴리에틸렌이민은 총 기공 부피가 평균 0.4 내지 0.8 cm^3/g인 이산화탄소 흡착제.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제는 평균 2 내지 5 μm의 입자크기를 가지는 이산화탄소 흡착제.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제는 273 내지 298K 온도, 0 내지 1bar의 압력범위에서 0.00015 내지 0.004 mmol/m^2의 이산화탄소 흡착용량을 갖는 이산화탄소 흡착제.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제는 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution theory, IAST) 기준으로, 298K 온도, 0 내지 100 kPa의 압력범위에서 질소(N_2)에 대한 이산화탄소(CO_2)의 선택도가 25 내지 350인 이산화탄소 흡착제.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제는 다성분계 흡착등온식(IAST) 기준으로, 298K 온도, 0 내지 100 kPa의 압력범위에서 메탄(CH_4)에 대한 이산화탄소(CO_2)의 선택도가 15 내지 50인 이산화탄소 흡착제.

청구항 13

ⅰ) 트리아진 카르보닐 중합체 및 폴리에틸렌이민을 용매하에 분산시킨 다음 환류시키는 단계;

ii) 상기 ⅰ)단계에서 얻어진 생성물에서 슬러리를 여과하고 용매로 세척하는 단계; 및

iii) 상기 ii)단계에서 얻어진 생성물에 속슬렛(soxhlet)을 사용하여 12시간 동안 추출한 다음 353K에서 12시간 동안 진공 건조시키는 단계;를 포함하는 이산화탄소 흡착제 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 트리아진 카르보닐 중합체는 ⅰ) 1,3,5-트리페닐벤젠, 테레프탈로일 클로라이드 및 시아누릭 클로라이드를

디메틸클로로메탄(Dichloromethane, DCM)에 용해시키는 단계;

ii) 상기 i)단계에서 얻어진 생성된 용액에 $AlCl_3$를 첨가하고, 질소 대기하에서 15분 동안 교반한 다음 24시간 동안 환류시키는 단계;

iii) 상기 ii)단계에서 얻어진 생성물에서 슬러리를 여과하고 용매로 세척하는 단계; 및

iv) 상기 iii)단계에서 얻어진 생성물에 속슬렛을 사용하여 24시간 동안 추출한 다음 393K에서 12시간 동안 진공 건조시키는 단계;를 포함하는 이산화탄소 흡착제 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 기능화된 다공성 유기 중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지구의 생명체가 살아갈 수 있는 이유는 대기 중 온실가스의 영향으로 인하여 지표면의 온도가 일정하게 유지되기 때문이다. 하지만 현재 화석연료 사용량의 증가로 인하여 이산화탄소 배출량의 증가에 따라 지구온난화(global warming) 현상이 더욱 심각해지고 있는 상태이다. 현재 이산화탄소 배출량 억제 및 지구온난화 심화를 감소하기 위하여 다양한 형태의 이산화탄소 흡착제가 개발되고 있다.

[0003] 이에 따라 현재 흡착법을 이용한 이산화탄소 분리공정은 활성탄, 제올라이트, 탄소나노튜브 등의 고체흡착제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 연구에 따르면 고체흡착제는 물리적인 흡착기전으로 이산화탄소를 포집하므로 일정 온도 이상에서는 이산화탄소 흡착능이 급격하게 낮아지며, 그리고 선택적으로 이산화탄소를 흡착하는 능력이 낮은 문제점이 있다고 보고되었다. 이런 고체 흡착제의 흡착능을 높이기 위하여 아민계 물질을 대표적인 고체 흡착제인 활성탄과 제올라이트에 함침시키는 연구가 진행되고 있지만 이들 흡착제는 기공이 불규칙하고 작아서 재생에 어려움을 겪고 있다. 최근에는 이들 흡착제의 단점을 보완한 새로운 합성법으로 시도되어 만들어지는 이산화탄소 흡착제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 흡착법에 대한 연구는 흡착제를 대상으로 하는 연구가 주를 이루며 활성탄, Aluminium oxide, Zeolite Molecular sieve, Carbon Molecular s ieve, Silica 등이 이산화탄소 분리공정에 가장 많이 적용되는 대표적인 흡착제이다. 최근 이산화탄소 흡착제 중 Zeolite와 같은 메조포러스 물질, 그리고 MCM-41, SBA-15와 같은 HMS 물질들은 촉매, 흡착제 등을 위한 지지체로서 사용되고 있다. 이들 중 메조포러스 실리카는 비표면적이 상대적으로 넓으며, 후처리 방법이나 합성을 이용하여 유기 아민계 물질을 직접적으로 첨가할 수 있어서, 이산화탄소에 대한 흡착능력과 저장능력을 증대시킬 수 있다.

[0004] 건식 고체흡착제(dry solid sorbent)를 이용한 이산화탄소 처리기술은 흡수와 재생 기술로 이루어지며 주로 배기가스 중 이산화탄소 가스를 연속으로 또한 선택적으로 제거할 수 있는 특징을 가지고 있다. 건식흡수기술은 흡수반응과 재생반응으로 이루어진 순환공정으로 흡수(absorption) 또는 탄산화반응(carbonation)을 통해 이산화탄소를 포집하고 재생(regeneration) 또는 소성(calcination)과정을 거치면서 이산화탄소를 배출한다. 재생과정에서 나오는 이산화탄소가 수분을 포함하고 있을 경우 응축을 통하여 수분을 제거하고 순수 이산화탄소를 얻을 수도 있다.

[0005] WO2004/054705에는 메조세공 실리카 표면에 물리적으로 흡착되거나 화학적으로 연결된 아민화합물에 의해 이산화탄소를 포집하는 고체 흡착제가 제시되었으며, US6908497 및 US6547854에는 표면 처리한 지지체에 아민화합물을 담지한 고체 흡착제 제조 방법이 기재되어 있다.

[0006] 그러나 액체 아민에 의한 기존 흡수방법은 매우 효율적이지만, 부식, 에너지 손실 및 비효율적인 재생과 같은 문제가 있다. 다른 방법인 흡착은 낮은 에너지 소비와 낮은 생산 비용으로 상당한 관심을 끌고 있다. 탄소 복합체(avrbon composites), Metal Organic Frameworks(MOFs), 제올라이트(zeolites)와 같은 다양한 재료가 이산화탄소 흡착제로 고려되었지만, 다공성 유기 중합체(Porous organic polymer, POP)는 고열, 열수 안정성으로 흡착분리의 잠재적 재료로 고려되고 있지만, 그럼에도 불구하고 POPs를 이용한 이산화탄소 포집에 대한 연구는 아직 초기단계에 있다.

[0007] 이에 본 발명자들은 열적, 수열적 안정성이 높은 트리아진 카르보닐 기반 다공성 유기 중합체(Porous organic

polymer, POP)인 Triazine carbonyl polymer(TCP)를 합성한 후, 기능화를 통해 아민기를 함유하고 있는 Polyethyleneimine(PEI)를 도입하여 기능화된 TCP-PEI로 이산화탄소와 질소 혼합물과 이산화탄소와 메탄 혼합물에서 이산화탄소를 선택적으로 흡착하는 기술을 제공하는 새로운 이산화탄소 흡착제를 발명하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 혼합 가스에서 이산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 이산화탄소 흡착제를 제공하고자 한다.

[0009] 아울러, 상기의 이산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 이에, 본 발명은 일 실시예에서, 트리아진 카르보닐 중합체(triazine carbonyl polymer, TCP); 및 상기 트리아진 카르보닐 중합체에 그래프트된 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI)(TCP-PEI)을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 일 실시예에서, ⅰ) 트리아진 카르보닐 중합체 및 폴리에틸렌이민을 용매하에 분산시킨 다음 환류시키는 단계; ii) 상기 ⅰ)단계에서 얻어진 생성물에서 슬러리를 여과하고 용매로 세척하는 단계; 및 iii) 상기 ii)단계에서 얻어진 생성물에 속슬렛(soxhlet)을 사용하여 12시간 동안 추출한 다음 353K에서 12시간동안 진공 건조시키는 단계;를 포함하는 이산화탄소 흡착제 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 트리아진 카르보닐 중합체에 그래프트된 폴리에틸렌이민에 의해서, 이산화탄소에 대한 선택성이 높은 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 실험예 1-1에 따른 CC, TPC, TPB, PEI, TCP 및 TPC-PEI의 FR-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실험예 1-2에 따른 (a) C1s, (b) O1s, 및 (c) N1s의 결합 에너지 피크 영역에서 TCP 및 TCP-PEI에 대한 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실험예 1-3에 따른 TCP 및 TCP-PEI의 SEM 및 EDS 이미지를 나타낸 것으로, (a) 및 (b)는 다른 배율에서 TCP의 다른 배율에서 SEM 이미지이며, (c) 및 (d)는 다른 배율에서 TCP-PEI의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. (e) 내지 (i)는 TCP에 대한 SEM-EDS 매핑 이미지이며, (j) 내지 (n)은 TCP-PEI에 대한 SEM-EDS 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 여기에서 적색은 탄소, 녹색은 질소, 청색은 산소를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실험예 1-4에 따른 대기 하에서 TCP 및 TCP-TEI의 열중량 분석(TGA) 곡선 그래프를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실험예 1-5에 따른 77 K에서 N_2 흡착-탈착 등온선(a) 및 기공 크기(b) 그래프를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실험예 2-2에 따른 298 K에서 단위 표면적(mmol/m^2)에 대한 CO_2 흡착 등온선 그래프를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실험예 2-2에 따른 TCP 및 TCP-PEI에서 이상 흡착 용액 이론(IAST)에 따른 (a) CO_2/N_2 혼합물(15/85, v/v) 및 (b) CO_2/CH_4 혼합물(50/50, v/v)의 선택성 그래프를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실험예 2-3에 따른 298 K에서 5회 연속 사이클 동안 TCP-PEI에서 CO_2 흡착 성능을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다.

[0015] 한편, 본원에서 개시되는 각각의 설명 및 실시형태는 각각의 다른 설명 및 실시 형태에도 적용될 수 있다. 즉, 본원에서 개시된 다양한 요소들의 모든 조합이 본 발명의 범주에 속한다. 또한, 하기 기술되는 구체적인 서술에 의하여 본 발명의 범주가 제한된다고 할 수 없다.

[0016] 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0017] 또한, 이하에서, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 구성, 예를 들어, 종래 기술을 포함하는 공지기술에 대한 상세한 설명은 생략될 수도 있다.

[0018] 본 발명에 따른 실시예에 따르면, 트리아진 카르보닐 중합체(TCP); 및 상기 트리아진 카르보닐 중합체에 그래프트된 폴리에틸렌이민(TCP-PEI)을 포함하는 이산화탄소 흡착제가 제공된다.

[0019] 본 발명에 있어서, 폴리에틸렌이민(PEI)은 폴리아지리딘으로도 칭해지며 하나의 아민기와 두개의 탄소 알리파틱 CH_2CH_2 스페이서로 이루어진 반복단위를 갖는 중합체로서, 선형 폴리에틸렌이민은 모두 이차 아민이지만, 분지형 폴리에틸렌이민은 1차, 2차 및 3차 아미노기를 함유한다. 모든 아민이 3차 아미노기인 화학식 4의 덴드리머형 폴리에틸렌이민도 언급될 수 있다. 본 발명에 있어서, 폴리에틸렌이민은 선형 또는 분지형 폴리에틸렌이민일 수 있다. 바람직하게는 분지형 폴리에틸렌이민일 수 있다.

[0020] 상기 트리아진 카르보닐 중합체는 1,3,5-트리페닐벤젠, 테레프탈로일 클로라이드 및 시아누릭 클로라이드로부터 합성되는 이산화탄소 흡착제이며, 바람직하게는 프리델-크래프트 반응(Friedel-Crafts reaction)에 의해 합성될 수 있다.

[0021] 이때 1,3,5-트리페닐벤젠 : 테레프탈로일 클로라이드 : 시아누릭 클로라이드는 1: 0.43 : 0.3 중량비로 프리델-크레프트 반응을 할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 폴리에틸렌이민은 트리아진 카르보닐 중합체와 공유결합을 통해 이루어질 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 폴리에틸렌이민은 트리아진 카르보닐 중합체 100 중량부에 대하여 60 내지 90 중량부로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 트리아진 카르보닐 중합체 100 중량부에 대하여 60 내지 85 중량부, 65 내지 85 중량부, 70 내지 85 중량부 또는 70 내지 80 중량부로 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 트리아진 카르보닐 중합체는 비표면적(Brunauer-Emmett-Teller Method; BET)은 평균 1700 내지 2100 m^2/g 범위일 수 있고, 바람직하게는 비표면적은 1750 내지 2050 m^2/g, 1800 내지 2000 m^2/g, 1850 내지 1950 m^2/g 또는 1900 내지 1950 m^2/g 일 수 있다. 또한, 상기 트리아진 카르보닐 중합체에 그래프트된 폴리에틸렌이민(TCP-PEI)의 비표면적은 평균 800 내지 1200 m^2/g 범위일 수 있고, 바람직하게는 비표면적은 850 내지 1150 m^2/g, 850 내지 1100 m^2/g, 900 내지 1050 m^2/g 또는 900 내지 1000 m^2/g 일 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 트리아진 카르보닐 중합체는 총 기공 부피가 평균 0.8 내지 1.4 cm^3/g일 수 있고, 바람직하게는 0.9 내지 1.3 cm^3/g 또는 1.0 내지 1.2 cm^3/g일 수 있다. 또한, 트리아진 카르보닐 중합체에 그래프트된 폴리에틸렌이민은 총 기공 부피가 평균 0.4 내지 0.8 cm^3/g일 수 있고, 바람직하게는 0.45 내지 0.75 또는 0.5 내지 0.7일 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 평균 1 내지 7 μm의 입자크기를 가질 수 있고, 바람직하게는 1.5 내지 6.5 μm, 2 내지 6 μm 또는 2 내지 5 μm일 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 273 내지 298K 온도, 0 내지 1bar의 압력범위에서 이산화탄소 흡착용량이 0.00015 내지 0.004 $mmol/m^2$일 수 있으며, 바람직하게는 0.00015 내지 0.0035 $mmol/m^2$, 0.0002 내지 0.0035 $mmol/m^2$, 0.0002 내지 0.003 $mmol/m^2$ 또는 0.00025 내지 0.003 $mmol/m^2$일 수 있다.

[0028] 한편, 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution theory, IAST)은 Myers 와 Prausnitz 에 의해 개발된 방법으로, 단일성분 흡착곡선 데이터를 사용하여 다성분 흡착등온선을 예측할 수 있다. IAST는 이중 혼합물 흡착 등온선 및 단일 성분 흡착 등온선으로부터의 선택도를 예측하는데 잘 알려진 방법이다.

[0029] 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 다성분계 흡착등온식(IAST) 기준으로, 0 내지 100 kPa의 압력범위에서 질소(N_2)에 대한 이산화탄소(CO_2)의 선택도가 25 내지 350일 수 있으며, 바람직하게는 25 내지 340, 30 내지 340 또는 35 내지 330일 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 이산화탄소 흡착제는 다성분계 흡착등온식 기준으로, 0 내지 100 kPa의 압력범위에서 메탄(CH_4)에 대한 이산화탄소(CO_2)의 선택도가 15 내지 50일 수 있으며, 바람직하게는 16 내지 49 또는 17 내지 48일 수 있다.

[0031] 본 발명은 다른 일 실시예에서 ⅰ) 트리아진 카르보닐 중합체 및 폴리에틸렌이민을 용매하에 분산시킨 다음 환류시키는 단계; ii) 상기 ⅰ)단계에서 얻어진 생성물에서 슬러리를 여과하고 용매로 세척하는 단계; 및 iii) 상기 ii)단계에서 얻어진 생성물에 속슬렛(soxhlet)을 사용하여 12시간 동안 추출한 다음 353K에서 12시간동안 진공 건조시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0032] 또한, 상기 트리아진 카르보닐 중합체는 ⅰ) 1,3,5-트리페닐벤젠, 테레프탈로일 클로라이드 및 시아누릭 클로라이드를 디메틸클로로메탄(Dichloromethane, DCM)에 용해시키는 단계; ii) 상기 ⅰ)단계에서 얻어진 생성된 용액에 $AlCl_3$를 첨가하고, 질소 대기하에서 15분 동안 교반한 다음 24시간 동안 환류시키는 단계; iii) 상기 ii)단계에서 얻어진 생성물에서 슬러리를 여과하고 용매로 세척하는 단계; 및 iv) 상기 iii)단계에서 얻어진 생성물에 속슬렛을 사용하여 24시간 동안 추출한 다음 393K에서 12시간 동안 진공 건조시키는 단계;를 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0034] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예 및 실험예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0036] **<실시예>**

[0037] **제조예 1. TCP의 제조**

[0038] 1,3,5-트리페닐벤젠(1,3,5-triphenylbenzene, TPB)(3.26 mmol, 1.00 g), 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride, CC)(1.63 mmol, 0.30 g) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC)(2.16 mmol, 0.43 g)를 콘덴서(condenser)가 장착된 250 mL 둥근 바닥 플라스크 내 디클로로메탄(dichloromethane, DCM)(100 mL)에 용해시키고, 생성된 용액에 $AlCl_3$(9.78 mmol, 1.30 g)를 첨가하였으며, 질소 대기 하에서 15분 동안 교반한 다음 밤새 환류시킨 후 얻어진 중합체를 TCP(triazine carbonyl polymer)로 표시하였다.

[0039] 생성된 슬러리(slurry)를 여과하고 100 mL의 메탄올 및 물로 세척한 후 HCl/MeOH 혼합물(1:99, v/v)을 사용하여 Soxhlet 추출기로 24시간 동안 제조된 TCP를 추출한 다음 393 K에서 12시간 동안 진공 건조하였다.

[0041] **제조예 1-2. TCP-PEI의 제조**

[0042] TCP(1.00 g) 및 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI)(0.75 g)를 콘덴서가 장착된 둥근 바닥 플라스크 내에서 100 mL 메탄올에 분산시킨 다음 72시간 동안 환류시키고, 생성된 슬러리를 여과한 뒤 100 mL의 따뜻한 메탄올로 세척하고, 얻어진 중합체를 TCP-PEI로 표시하였다.

[0043] 제조된 TCP-PEI는 Soxhlet 장치를 사용하여 MeOH를 사용하여 12시간 동안 추출한 다음 353 K에서 12시간 동안 진공 건조하였다.

[0045] **실험예 1. TCP 및 TCP-PEI의 물성 확인**

[0046] FT-IR 분광법은 Vertex 70 분광광도계(Bruker, Billerica, MA, USA)를 사용하여 화학 구조를 분석하였고, X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)은 단색 Al K X-선 방사원이 있는 K-Alpha XPS 장비(Thermo Fisher Scientific, USA)를 사용하여 화학적 상태를 분석하였으며, FE-SEM JSM-7800F Prime(JEOL,

Tokyo, Japan) 및 FE-TEM JEM-F200(JEOL, Tokyo, Japan)을 사용하여 주사전자현미경-에너지 분산 X선 분광법(Scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM/EDS) 이미지 및 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM) 이미지를 얻어 화학적 형태를 분석하였다. 또한, TGA 8000(PerkinElmer, USA)을 사용하여 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 수행하여 열적 안정성을 분석하였다.

[0047] 먼저, 77 K에서 3Flex 기기(Micromeritics, Norcross, GA, USA)를 사용하여 N_2 흡착 및 탈착 등온선을 측정하였다. 흡착 분석 전 샘플을 160° C 진공 하에 12시간 동안 탈기하고, N_2 흡착 및 탈착 등온선을 기반으로, BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적 및 비선형 밀도 함수 이론 기공 크기 분포를 계산하였다.

[0048] **실험예 1-1. 화학 구조 분석**

[0049] 도 1에서 CC, TPC, TPB, PEI, TCP 및 TCP-PEI의 FT-IR 스펙트럼을 확인할 수 있다. CC의 스펙트럼에서 1472 및 840 cm^{-1}의 강렬한 피크는 각각, 트리아진 C-N/C=N 및 C-Cl bond stretching frequency를 나타낸다. TPC의 스펙트럼에서 1745, 1580 및 714 cm^{-1}의 피크는 각각, C=O, C=C 및 아실 C-Cl stretching vibration를 나타낸다. TPB의 스펙트럼에서 3062 및 1491 cm^{-1}의 뚜렷한 피크는 각각 방향족 영역의 C-H 및 C=C stretching frequency을 나타낸다.

[0050] TCP의 스펙트럼에서 840 cm^{-1}(CC)와 714 cm^{-1}(TPC)에서 C-Cl stretching vibration 피크가 사라졌으며, 이는 방향족 모노머가 폴리머 네트워크를 얻기 위해 완전히 반응했음을 나타낸다. 한편, C=O, C=C 및 C-N/C=N stretching vibration에 해당하는 1738, 1660 및 1439 cm^{-1}에서의 흡수 밴드의 출현은 TCP의 성공적인 형성을 뒷받침한다.

[0051] TCP와는 달리, TCP-PEI의 스펙트럼에서는 3380 cm^{-1}에서 C-N symmetric stretching vibration에 해당하는 새로운 밴드가 나타났다. 또한, PEI 기능화 후, C-N asymmetric stretching vibration에 해당하는 1660 cm^{-1}에서 밴드의 강도가 증가하였으며, TCP에서 관찰된 C=O 밴드는 TCP-PEI 스펙트럼에서 완전히 사라졌다. 이는 C=O 그룹이 PEI와 반응했음을 나타낸다.

[0052] 이러한 모든 결과는 TCP의 카르보닐 부위에 대한 PEI의 성공적인 공유 기능화를 뒷받침한다.

[0053] **실험예 1-2. 화학적 상태 분석**

[0054] 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, C1s 영역에서 283.5, 284.7 및 288.1 eV의 3개의 주요 결합 에너지 피크는 각각, C-C/C=C, C-O 및 ð- ð* 상호작용을 나타낸다(도 2a). O1s 영역에서 531.1 eV의 뚜렷한 피크는 TCP 및 TCP-PEI에 대한 O-C 결합 상호 작용을 나타낸다(도 2b). PEI 기능화 후 산소 피크의 감소는 대기 중 CO_2 분자의 흡착을 나타낸다. N1s 영역에서 398.2 및 399.8 eV의 결합 에너지는 각각, $-NH_2$ 및 -NH-/-N= 그룹을 나타낸다(도 2c). TCP-PEI는 TCP보다 훨씬 더 강한 질소 피크를 보였으며, 이는 PEI를 TCP로 성공적으로 기능화하도록 뒷받침한다.

[0055] **실험예 1-3. 화학적 형태 분석**

[0056] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, TCP는 입자 크기는 2-5 μm인 응집된 구형 형태를 나타냈다. 이것은 일반적으로 급속한 Friedel-Crafts 중합 반응에 의해 합성된 폴리머 재료에서 관찰된다. PEI 기능화 후에도 형태에 큰 변화가 없었다. 이는 TCP가 합성 후 PEI 기능화를 안정적으로 뒷받침한다는 것을 나타낸다.

[0057] 한편, 두 폴리머 재료의 SEM-EDS 매핑은 TCP-PEI가 TCP보다 상당히 높은 N 함량을 포함하고 있음을 보여준다. 이는 TCP-PEI에서 PEI의 성공적인 결합을 뒷받침한다.

[0058] **실험예 1-4. 열적 안정성 분석**

[0059] 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, TCP 및 TCP-PEI에 대한 TGA 곡선을 측정하여, 열적 안정성을 평가하였다. TCP는 최대 350 É까지 높은 열적 안정성을 보였으며, TCP-PEI는 PEI의 혼입으로 인해 열적 안정성이 약간 감소하는 경향을 보였지만, 최대 250 É까지는 여전히 양호한 열적 안정성을 보였다.

[0060] **실험예 1-5. 조직 분석**

[0061] 도 5a에서 확인할 수 있는 바와 같이, 77 K에서 N_2 흡착 및 탈착 등온선을 얻어, TCP와 TCP-PEI의 조직을 분석하였다. 두 폴리머 모두 혼합된 유형 I 및 IV 흡착 등온선을 나타냈으며, 이는 미세기공과 중간기공을 모두 포함하는 계층적 기공을 나타낸다.

표 1

[0062]

	BET 표면적(m^2/g)	총 기공 부피(cm^3/g)
TCP	1940	1.186
TCP-PEI	921	0.616

[0063] 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, TCP의 BET 표면적은 1940 m^2/g이었으며, 총 기공 부피는 1.186 cm^3/g이었다. 또한, TCP-PEI의 BET 표면적은 921 m^2/g이었으며, 총 기공 부피는 0.616 cm^3/g이었다. 이는 TCP의 기공(pore)에 PEI를 성공적으로 결합한 것을 뒷받침한다.

[0064] TCP 및 TCP-PEI에 대한 기공 크기 분포를 분석하여, PEI 기능화의 효과를 추가로 분석하였다(도 5b). PEI 기능화 후 4 nm보다 작은 기공이 크게 감소하였다. 이는 PEI가 4 nm 미만의 작은 메조포어 및 마이크로포어에 위치한 카르보닐 부위로 기능화되었음을 뒷받침한다.

[0066] **실험예 2. CO_2 흡착 평가**

[0067] **실험예 2-1. 흡착 실험**

[0068] CO_2, CH_4 및 N_2의 흡착 등온선은 3Flex 장비를 사용하여 정적 조건에서 얻었다. 측정 전에, 흡착제 샘플을 동적 진공 하 423 K에서 8시간 동안 탈기시켰다.

[0069] CO_2/N_2 및 CO_2/CH4 흡착 선택성은 이상적인 흡착 용액 이론(ideal adsorbed solution theory, IAST)을 사용하여 단일 성분 등온선으로부터 계산되었다. IAST 선택성의 정확한 계산을 위해, 단일 성분 흡착 등온선을 dual-site Langmuir-Freundlich 모델로 맞춰졌다. 흡착제의 여러 사이클 사용을 평가하기 위해, CO_2 등온선을 298K에서 5회 연속 사이클로 측정하였다. 각 사이클 사이에, 흡착제를 동적 진공 하 423 K에서 2시간 동안 탈기하였다.

[0070] **실험예 2-2. CO_2 흡착 성능 평가**

[0071] CO_2의 단일-성분 흡착 등온선을 298 K에서 최대 1 bar까지 측정하여, TCP 및 TCP-PEI의 CO_2 포집 성능을 평가하였다(도 6).

[0072] 도 6에서 볼 수 있는 바와 같이, TCP-PEI는 전체 압력 영역에서 TCP보다 단위 표면적당 훨씬 더 많은 CO_2 흡수량을 나타냈다. 이것은 TCP의 기공으로의 PEI 혼입이 흡착제와 CO_2 분자 사이의 상호 작용을 강화한다는 것을 보여준다.

[0073] 한편, 다음 두 가지 포집 조건을 가정하여, CO_2 포집에 대한 TCP-PEI를 평가하였다: (1) 연도 가스(flue gas) 분리 - CO_2/N_2 혼합물(15/85, v/v); (2) 매립지 가스 분리 - CO_2/CH_4 혼합물(50/50, v/v).

[0074] 그런 다음, 이상 흡착 용액 이론(ideal adsorbed solution theory, IAST)을 사용하여 실험적인 CO_2, CH_4 및 N_2 흡착 등온선으로부터 TCP 및 TCP-PEI에 대한 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 선택성을 평가하였다.

[0075] 도 7a 및 7b에서 확인할 수 있는 바와 같이, TCP-PEI는 전체 압력 범위를 통해 TCP보다 훨씬 더 높은 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 선택성을 나타낸다. TCP-PEI는 298K 온도, 저압(4 kPa)에서 매우 높은 CO_2/N_2 선택성(~330) 및 높은 CO_2/CH_4 선택성(~48)을 나타내었다. 298K 온도, 고압(100 kPa)에서도 높은 CO_2/N_2(~34) 및 CO_2/CH_4 선택성(~17)을 나타내었다.

[0076] **실험예 2-3. 반복적인 흡착 및 탈착에 의한 흡착 성능 비교**

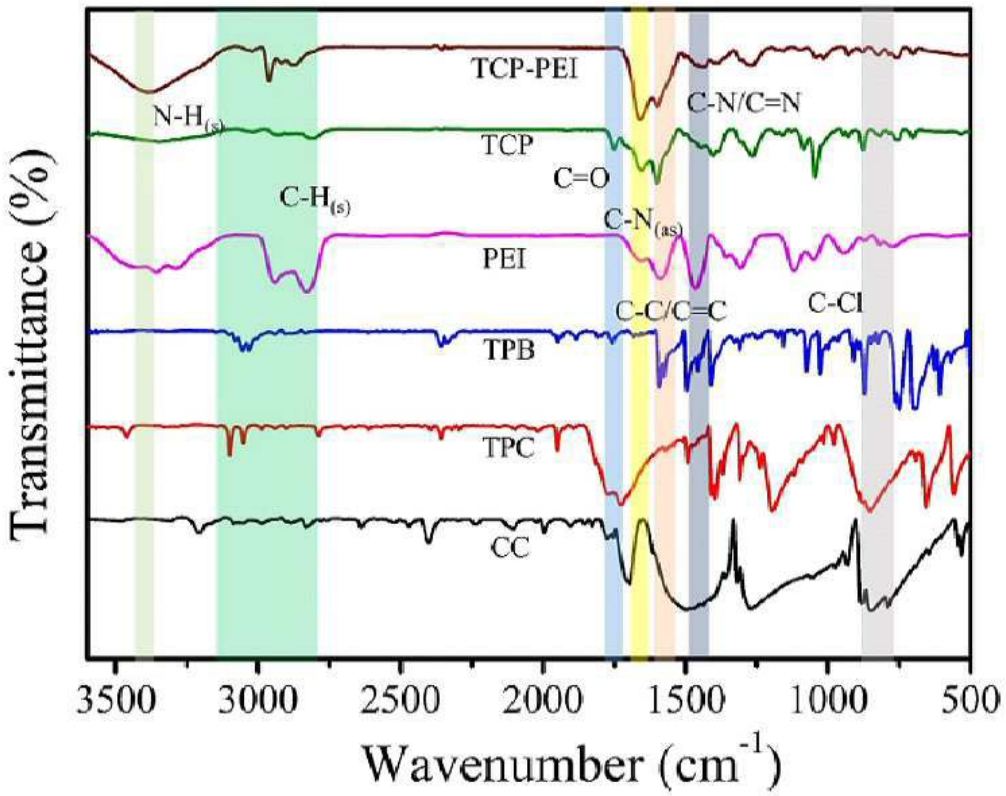
[0077] TCP-PEI를 반복적으로 사용하여도 흡착 성능이 유지되는지 본 실험을 통해 확인하였다. 총 5번의 사이클을 거쳐 TCP-PEI 흡착 성능을 측정하였다. 각 사이클 사이에, 흡착제는 동적 진공 하 423 K에서 2시간 동안 탈기시켰다.

[0078] 도 8에서 확인할 수 있는 바와 같이, 재생 연속 사이클에서도 TCP-PEI는 거의 동일한 CO_2 흡착 성능이 우수하게 유지되었음을 알 수 있다.

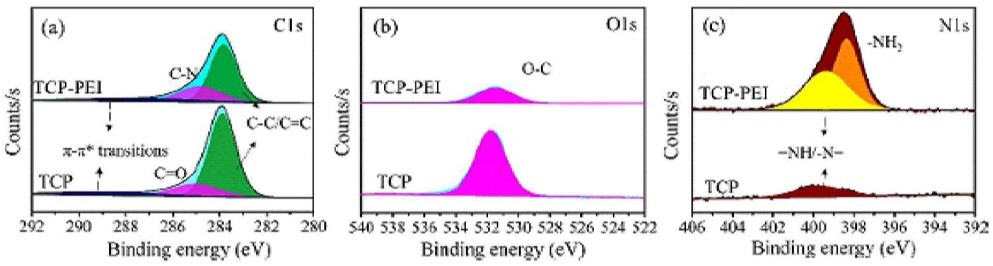
[0079] 따라서, 본 실험을 통해, CO_2를 흡착하기 위해 TCP-PEI를 연속적으로 사용하더라도 분리 흡착 성능이 유지되어, TCP-PEI는 여러 번 사용할 수 있음을 알 수 있다.

도면

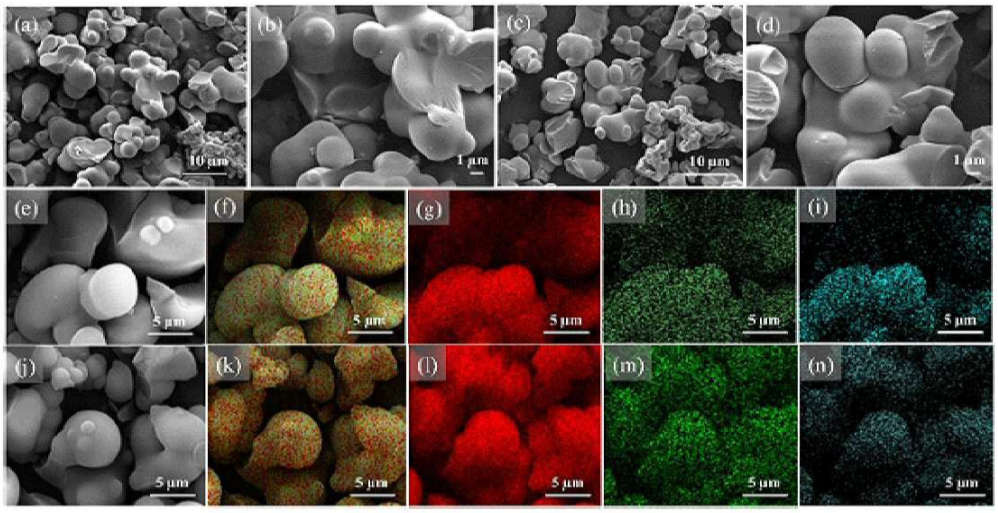
도면1



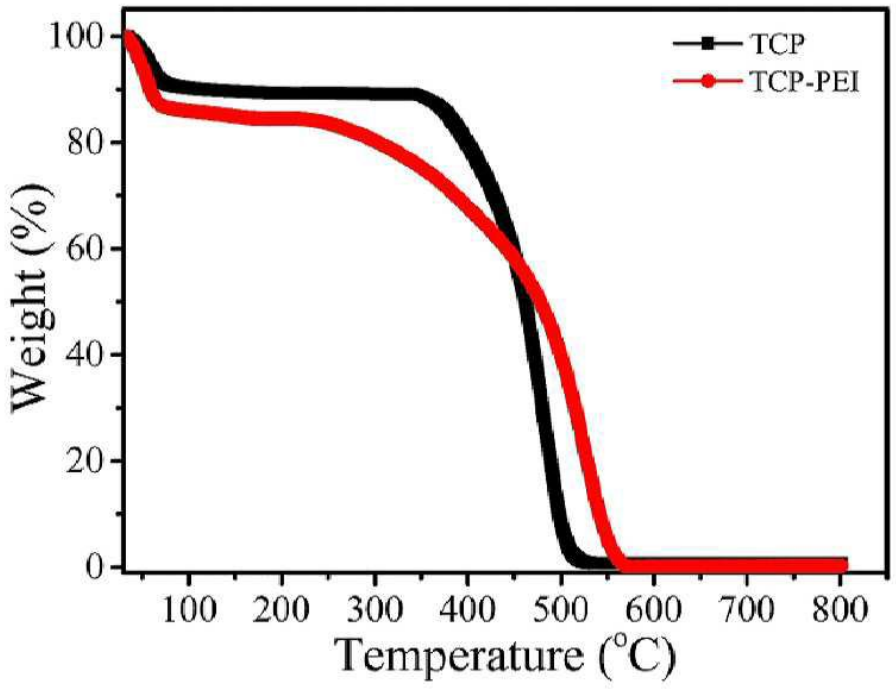
도면2



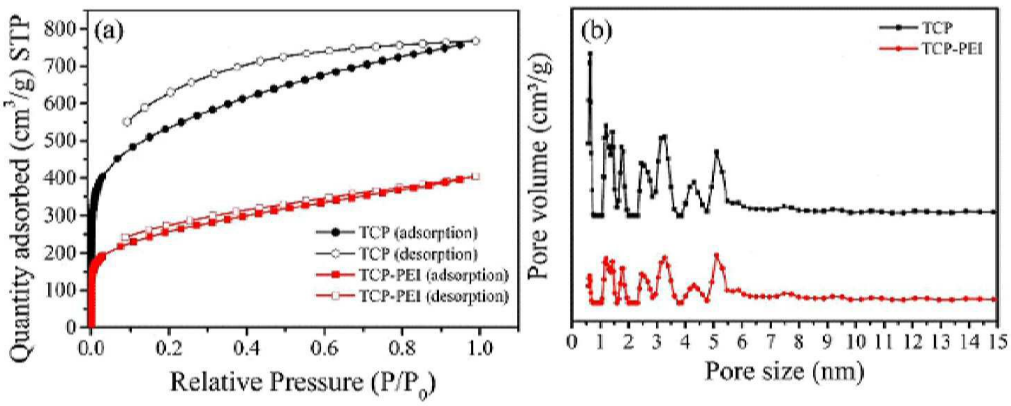
도면3


(a)
10 μm
(b)
1 μm
(c)
10 μm
(d)
1 μm
(e)
5 μm
(f)
5 μm
(g)
5 μm
(h)
5 μm
(i)
5 μm
(j)
5 μm
(k)
5 μm
(l)
5 μm
(m)
5 μm
(n)
5 μm

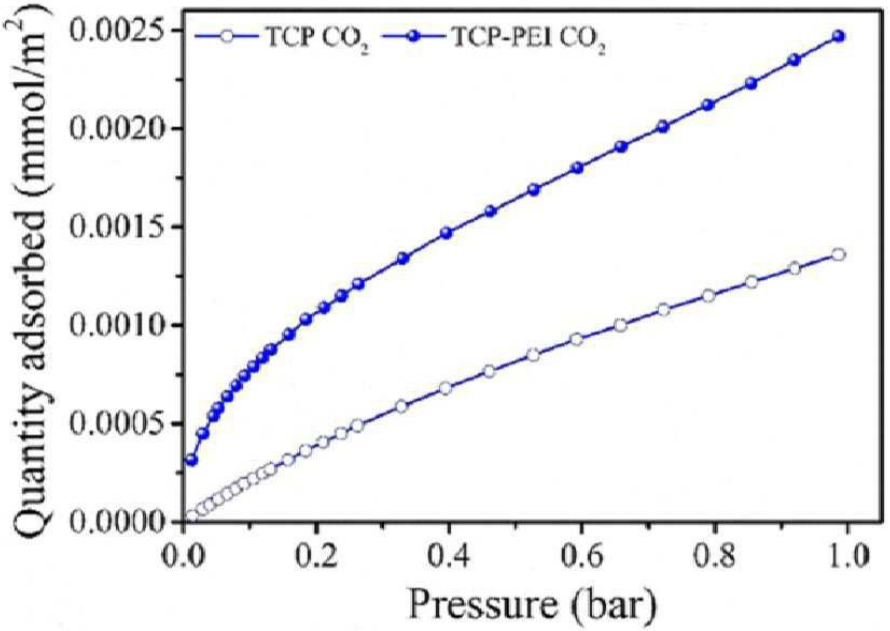
도면4


TCP
TCP-PEI
Weight (%)
100
80
60
40
20
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature (°C)

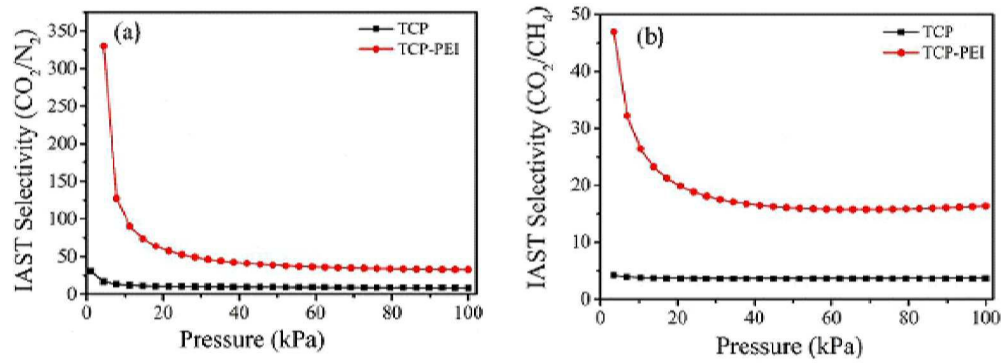
도면5


(a)
Quantity adsorbed (cm³/g) STP
Relative Pressure (P/P0)
TCP (adsorption)
TCP (desorption)
TCP-PEI (adsorption)
TCP-PEI (desorption)
(b)
Pore volume (cm³/g)
Pore size (nm)
TCP
TCP-PEI

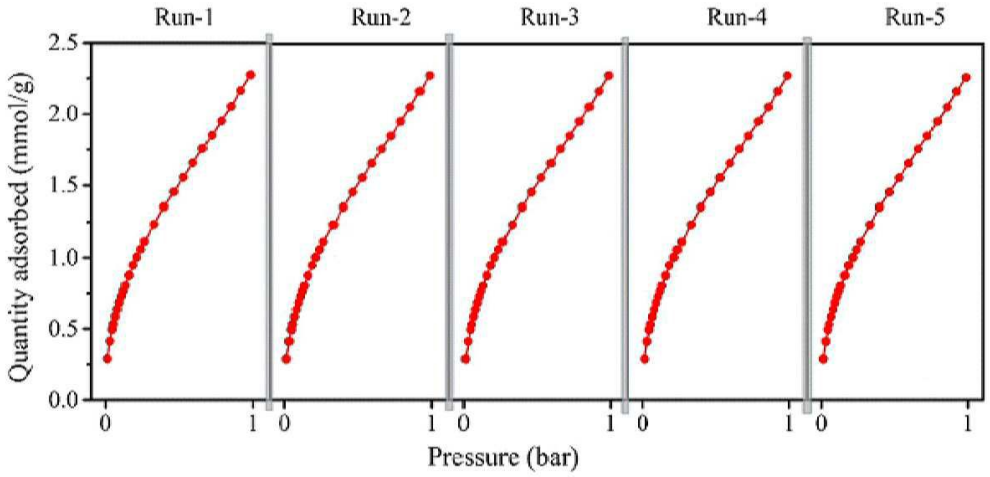
도면6


TCP CO2
TCP-PEI CO2
Quantity adsorbed (mmol/m2)
Pressure (bar)

도면7


(a)
IAST Selectivity (CO2/N2)
Pressure (kPa)
TCP
TCP-PEI
(b)
IAST Selectivity (CO2/CH4)
Pressure (kPa)
TCP
TCP-PEI

도면8


Run-1
Run-2
Run-3
Run-4
Run-5
Quantity adsorbed (mmol/g)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
1
Pressure (bar)