

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0036013

(43) 공개일자 2021년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 7/00 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07F 7/00 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0117903

(22) 출원일자 2019년09월25일

심사청구일자 2019년09월25일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

배운상

서울특별시 마포구 월드컵북로 235 성산시영아파트 15동 1005호

강조홍

충청남도 예산군 예산읍 예산로150번길 13

윤태웅

서울특별시 영등포구 가마산로 426, 104동 2502호

(74) 대리인

특허법인 플러스

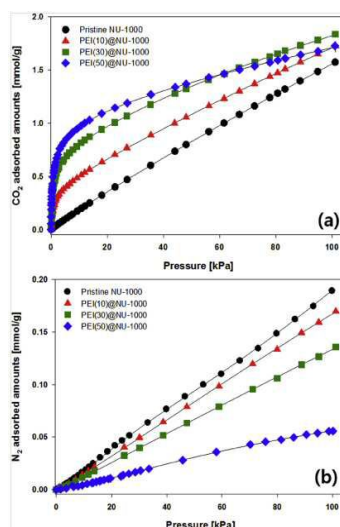
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 기능화된 금속-유기 구조체, 이의 제조방법 및 이를 이용하는 이산화탄소의 선택적 분리방법

(57) 요약

본 발명은 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체, 이의 제조방법 및 이를 이용하는 이산화탄소의 선택적 분리방법에 관한 것으로, 본 발명의 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체는 하나이상의 히드록시기를 가지며, 아민계 고분자로 기능화됨으로써 놀랍도록 향상된 선택도 및 흡착량으로 이산화탄소를 흡착 및 분리할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01D 53/62 (2013.01)

B01J 20/226 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/3272 (2013.01)

B01J 20/3425 (2013.01)

B01J 20/3483 (2013.01)

B01D 2253/204 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 히드록시기를 가지며, 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 기능화된 금속-유기 구조체는 열린 금속 자리를 가지지 않은 것인 기능화된 금속-유기 구조체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 아민계 고분자는 아민기가 반복단위에 포함되며, 상기 아민계 고분자의 아민기는 1차, 2차, 3차 또는 4차 인 기능화된 금속-유기 구조체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

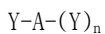
상기 아민계 고분자는 기능화된 금속-유기 구조체 100중량부에 대하여 10 내지 70중량부로 포함된 것인 기능화된 금속-유기 구조체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 기능화된 금속-유기 구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 것인 기능화된 금속-유기 구조체.

[화학식 1]



화학식 1에서, 각각의 Y는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각의 Y는 독립적으로 -OH 또는 -C(O)OH이며, A는 치환 또는 비치환된 C6-C30아릴 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30 헤테로아릴의 다가 라디칼이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 기능화된 금속-유기 구조체는 중심금속이 Zr, Co, Ni, Zn, Mg, Mn, Cu, V, Cr, Fe, Al, Yb, Sc, Y, Ca, Ag 또는 Tb 인 기능화된 금속-유기 구조체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 기능화된 금속-유기 구조체는 중심금속이 Zr인 NU-1000인 기능화된 금속-유기 구조체.

청구항 8

탈기된 금속-유기 구조체에 아민계 고분자를 함침시켜 기능화된 금속-유기 구조체를 제조하는 단계를 포함하는 기능화된 금속-유기 구조체의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 탈기된 금속-유기 구조체는 금속-유기 구조체를 80 내지 200℃에서 8시간 내지 24시간동안 가열하여 제조된 것인 기능화된 금속-유기 구조체의 제조방법

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 탈기된 금속-유기 구조체는 열린 금속 자리를 가지지 않은 것인 기능화된 금속-유기 구조체의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항의 기능화된 금속-유기 구조체를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 12

제 11항의 이산화탄소 흡착제를 이산화탄소를 포함하는 혼합가스에 접촉시켜 이산화탄소를 흡착하는 단계를 포함하는 이산화탄소의 선택적 분리방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

이산화탄소 흡착제를 가열하여 활성화시키는 단계; 및

상기 활성화된 이산화탄소 흡착제를 이산화탄소를 포함하는 혼합가스에 접촉시켜 이산화탄소를 흡착하는 단계;를 포함하는 이산화탄소의 선택적 분리방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 분리방법은 흡착된 이산화탄소를 탈착하여 이산화탄소 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함하는 이산화탄소의 선택적 분리방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 재생은 80 내지 200℃에서 1 내지 5시간동안 수행되는 이산화탄소의 선택적 분리방법.

청구항 16

제 12항에 있어서,

상기 혼합가스는 이산화탄소 및 질소를 포함하는 것인 이산화탄소의 선택적 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기능화된 금속-유기 구조체, 이의 제조방법 및 이를 이용하는 이산화탄소의 선택적 분리방법에 관한 것으로, 상세하게는 특정한 화합물인 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체, 이의 제조방법 및 이를 이용하는 이산화탄소의 선택적 분리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대기 중에 이산화탄소의 급격한 증가는 지구 온난화뿐만 아니라 예측할 수 없는 기후 변화를 야기할 수 있다. 따라서 이산화탄소 배출량 감소는 지구 전체에 있어서 가장 큰 관심사 중 하나이다. 대기에 존재하는 이산화탄소의 주요 공급원은 화석 연료의 연소 가스에 포함된 이산화탄소에 기인하는 것으로, 화석 연료 연소 가스로부

터 이산화탄소를 포집하고 분리하는 것은 매우 중요하다.

- [0003] 연소 가스는 질소가 주성분이며, 이산화탄소가 나머지 함량을 차지하는 주요 가스에 해당된다.
- [0004] 따라서 질소와 이산화탄소를 포함하는 연소 가스에서 이산화탄소만을 효과적으로 포집 및 분리하고자 하는 다양한 연구가 진행되어 왔다.
- [0005] 특히 고체 흡착제를 이용하는 흡착 분리는 재생 에너지를 감소시키고 휘발성 및 부식과 같은 문제를 최소화할 수 있어, 연소 가스의 분리를 위한 흡착제로 제올라이트, 실리카 겔 및 활성탄을 포함하는 많은 유형의 고체 흡착제가 연구되어 왔다.
- [0006] 그러나 현재까지 연소 가스 분리를 위한 이산화탄소 흡착제에 대한 모든 기준을 충족할 수 있는 물질은 거의 없는 실정이다.
- [0007] 일례로, 우수한 이산화탄소 분리 성능을 가진 아민용액을 이용하여 흡착 분리하는 방법이 연구되었으나, 이 방법은 높은 재생 비용과 휘발성 및 흡수제의 부식 문제와 같은 몇 가지 단점을 가진다.
- [0008] 한편 최근에 연소 가스의 이산화탄소 흡착제로 극도로 높은 표면적 및 다공성을 가질 뿐만 아니라 미세한 기공 구조를 갖는 금속-유기 구조체(MOFs)가 큰 관심을 받고 있다.
- [0009] 금속-유기 구조체와 아민 흡착제의 장점을 결합시키기위해 금속-유기 구조체의 기공 내에 다양한 아민을 함침시키는 시도가 진행되고 있다.
- [0010] 그러나 보다 향상된 선택성 및 흡착량으로 이산화탄소를 포집할 수 있는 흡착제가 여전히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제2018-0043936호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 높은 선택도로 이산화탄소를 흡착할 수 있는 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 또한 본 발명은 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 이를 이용한 이산화탄소의 선택적 분리방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 이산화탄소를 포함하는 혼합가스로부터 높은 선택도 및 흡착량으로 이산화탄소를 선택적으로 흡착할 수 있는 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체를 제공한다.
- [0015] 즉, 본 발명은 하나이상의 히드록시기를 가지며, 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체를 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 열린 금속 자리를 가지지 않은 것일 수 있다.
- [0017] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자는 아민기가 반복단위에 포함되며, 상기 아민계 고분자의 아민기는 1차, 2차, 3차 또는 4차일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자는 기능화된 아민계 고분자 100중량부에 대하여 10 내지 70중량부로 포함될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] [화학식 1]

- [0021] $Y-A-(Y)_n$
- [0022] 화학식 1에서, 각각의 Y는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각의 Y는 독립적으로 -OH 또는 -C(O)OH이며, 여기서, A는 치환 또는 비치환된 C6-C30아릴 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30 헤테로아릴의 다가 라디칼이고, n은 1 내지 10의 정수이다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 중심금속이 Zr, Co, Ni, Zn, Mg, Mn, Cu, V, Cr, Fe, Al, Yb, Sc, Y, Ca, Ag 또는 Tb일 수 있으며, 바람직하게 중심금속이 Zr인 NU-1000일 수 있다.
- [0024] 또한 본 발명은 기능화된 금속-유기 구조체의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체의 제조방법은 탈기된 금속-유기 구조체에 아민계 고분자를 함침시켜 기능화된 금속-유기 구조체를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 탈기된 금속-유기 구조체는 금속-유기 구조체를 80 내지 200℃에서 8시간 내지 24 시간동안 가열하여 제조하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 탈기된 금속-유기 구조체는 열린 금속 자리를 가지지 않은 것일 수 있다.
- [0027] 또한 본 발명은 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0028] 또한 본 발명은 본 발명의 이산화탄소 흡착제를 이산화탄소를 포함하는 혼합가스에 접촉시켜 이산화탄소를 흡착하는 단계를 포함하는 이산화탄소의 선택적 분리방법을 제공한다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소의 선택적 분리방법은
- [0030] 이산화탄소 흡착제를 가열하여 활성화시키는 단계; 및
- [0031] 상기 활성화된 이산화탄소 흡착제를 이산화탄소를 포함하는 혼합가스에 접촉시켜 이산화탄소를 흡착하는 단계;를 포함한다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소의 선택적 분리방법은 흡착된 이산화탄소를 탈착하여 이산화탄소 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 재생은 80 내지 200℃에서 1 내지 5시간동안 수행될 수 있으며, 혼합가스는 이산화탄소 및 질소를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체는 특정한 작용기인 히드록시기를 가지는 동시에 아민계 고분자로 기능화되어 우수한 선택도 및 높은 흡착량으로 이산화탄소를 흡착할 수 있다.
- [0035] 또한 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체인 이산화탄소 흡착제는 안정하여 여러 차례 이산화탄소를 흡착하고 탈착하여도 흡착제의 흡착능력이 유지됨으로써 흡착제의 재사용이 가능해 매우 경제적이다.
- [0036] 나아가 본 발명의 이산화탄소의 선택적 분리방법은 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체를 흡착제로 사용함으로써 온화한 조건에서 놀랍도록 향상된 선택도 및 높은 흡착량으로 이산화탄소를 흡착하여 분리할 수 있다.
- [0037] 또한 본 발명의 이산화탄소의 선택적 분리방법은 높은 선택도를 가지며 반복적으로 흡착/탈착이 가능해 대량생산 및 연속공정이 가능함으로 이산화탄소의 선택적 분리방법의 상용화가 매우 용이하다.
- [0038] 따라서 본 발명의 이산화탄소의 선택적 분리방법은 특정한 작용기인 히드록시기를 가지는 금속-유기 구조체를 특정한 화합물인 아민계 고분자로 기능화시킨 기능화된 금속-유기 구조체를 흡착제로 사용함으로써 저비용으로 높은 선택도 및 흡착량으로 이산화탄소를 분리할 수 있는 매우 효과적인 방법이다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 제조예 1에서 제조된 NU-1000 및 실시예 1에서 제조된 PEI(50)@NU-1000의 FTIR 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 제조예 1에서 제조된 NU-1000 및 실시예 1에서 제조된 PEI(50)@NU-1000의 분말 X선 회절(PXRD)패턴을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에서 얻어진 기상 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 및 제조예 1에서 제조된 흡착제의 단일 표면적에 대한 흡착량을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 에서 제조된 PEI(50)@NU-1000 및 제조예 1에서 제조된 NU-1000의 이산화탄소 및 질소 이원 혼합가스에서의 흡착량 및 선택도를 나타낸 그래프이다.

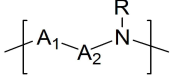
도 6은 본 발명의 실시예 4에서 수행된 PEI(50)@NU-1000의 흡착량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 본 발명의 명세서에 기재된 "금속"은 알칼리금속, 알칼리토금속 뿐만 아니라 전이금속, 비금속도 포함한다.
- [0041] 본 발명의 명세서에 기재된 "알킬"은 오직 탄소 및 수소 원자로만 이루어지고, 단일 결합에 의해 분자의 나머지 부분에 부착되는 포화 직쇄형 또는 분지형 탄화수소쇄 라디칼을 지칭한다. 본 발명의 알킬기는 1 내지 30개의 탄소원자(C1-C30알킬), 바람직하게 1 내지 20개의 탄소원자(C1-C20알킬), 보다 바람직하게는 10 내지 20개의 탄소원자(C10-C20알킬)일 수 있으며, 구체적인 일례로 메틸, 에틸, n-프로필, 1-메틸에틸 (이소-프로필), 헥실, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-아밀, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실 또는 올레일 등을 포함한다.
- [0042] 본 발명의 명세서에 기재된 "아릴"은 수소, 탄소 원자 및 적어도 1개의 방향족 고리를 포함하는 탄화수소 고리계 라디칼을 지칭하는 것으로, 6 내지 30개의 탄소원자, 바람직하게 6 내지 20개의 탄소원자를 가질 수 있다. 예시적인 아릴은 수소 및 6 내지 30의 탄소 원자 및 적어도 1개의 방향족 고리를 포함하는 탄화수소 고리계 라디칼; 6 내지 30개의 탄소 원자 및 적어도 1개의 방향족 고리를 포함하는 탄화수소 고리계 라디칼; 수소 및 9 내지 30개의 탄소 원자 및 적어도 1개의 방향족 고리를 포함하는 탄화수소 고리계 라디칼이다.
- [0043] 본 발명의 명세서에 기재된 아릴 라디칼은 융합된 또는 가교된 고리계를 포함할 수 있는, 모노시클릭, 비시클릭, 트리시클릭 또는 테트라시클릭 고리계일 수 있다. 아릴 라디칼은 벤젠, 비페닐, 인단 및 인텐, 나프탈렌, 파이렌으로부터 유래된 아릴 라디칼을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0044] 본 발명의 명세서에 기재된 "아릴렌"은 아릴에서 하나의 수소 또는 치환기가 제거된, 수소, 탄소 원자 및 적어도 1개의 방향족 고리를 포함하는 탄화수소 고리계 라디칼을 지칭하는 것이다.
- [0045] 본 발명의 명세서에 기재된 "본 명세서에서 사용된 "헤테로아릴"은 질소, 산소 및 황으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 가지고, 모노- 및 바이사이클릭 링 시스템을 포함하는 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 5 내지 10 멤버의 방향족 헤테로고리(heterocycle) 링이다. 대표적인 헤테로아릴은 트리아졸일, 테트라졸일, 옥사디아졸일, 피리딜, 퓨릴, 벤조퓨라닐, 티오펜일, 벤조티오펜일, 퀴노리닐, 피롤일(pyrrolyl), 인돌일, 옥사졸일, 벤조사졸일(benzoxazolyl), 이미다졸일, 벤즈이미다졸일, 티아졸일(thiazolyl), 벤조티아졸일, 이속사졸일, 피라졸일(pyrazolyl), 이소티아졸일, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 트리아지닐, 신놀리닐(cinnoliny), 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 피리미디, 옥세타닐, 아제피닐, 피페라지닐, 모포리닐(morpholinyl), 디옥사닐, 티에타닐 및 옥사졸일이다. 헤테로아릴 그룹은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭일 수 있다. 헤테로아릴은 용어 헤테로아릴환, 헤테로아릴 그룹 또는 헤테로방향족과 혼용하여 사용될 수 있으며, 이들 용어는 모두 임의로 치환된 환을 포함할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 명세서에 기재된 "헤테로아릴렌"은 헤테로아릴에서 하나의 수소 또는 치환기가 제거된, 질소, 산소 및 황으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 가지고, 모노- 및 바이사이클릭 링 시스템을 포함하는 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 고리계 다이라디칼을 지칭하는 것이다.
- [0047] 본 발명에 기재된 "아민계 고분자"는 분자 구조 내, 특히 반복단위에 아민기(-N(R₁)(R₂)-, 여기서 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 단일결합, 수소, 하이드로카빌 또는 헤테로카빌이다.)를 갖는 물질로서, 바람직하기로 주쇄, 측쇄 또는 말단에 아민기를 가질 수 있다.
- [0048] 본 명세서에서 사용된 용어 "치환된"(substituted)은 치환되는 부분(예를 들어, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로사이클 또는 사이클로알킬)의 수소 원자가 치환기로 대체되는 것을 의미한다. 치환체와 관련하여 별도의 기재가 없는 한, 본 발명의 임의로 치환된 치환체로는 할로젠, 하이드록실, (저급)알킬, 할로알킬, 모노- 또는 디-알킬아미노, 아릴, 헤테로사이클, -NO₂, -NR_{a1}R_{b1}, -NR_{a1}C(=O)R_{b1}, -NR_{a1}C(=O)NR_{a1}R_{b1}, -NR_{a1}C(=O)OR_{b1}, -NR_{a1}SO₂R_{b1}, -OR_{a1}, -CN, -C(=O)R_{a1}, -C(=O)OR_{a1}, -C(=O)NR_{a1}R_{b1}, -OC(=O)R_{a1}, -OC(=O)OR_{a1}, -OC(=O)NR_{a1}R_{b1}, -NR_{a1}SO₂R_{b1}, -PO₃R_{a1}, -PO(OR_{a1})(OR_{b1}), -SO₂R_{a1}, -S(O)R_{a1}, -SO(NR_{a1})R_{b1} (예를 들어, sulfoximine), -S(NR_{a1})R_{b1} (예를 들어,

sulfilimine) 및 $-SR_{a1}$ 가 이용될 수 있으며, 여기에서 R_{a1} 와 R_{b1} 는 같거나 다를 수 있으며, 서로 독립적으로 하이드로젠, 할로젠, 아미노, 알킬, 알콕시알킬, 할로알킬, 아릴 또는 헤테로사이클이고, 또는 부착된 질소원자와 같이 R_{a1} 와 R_{b1} 는 헤테로사이클 형태가 될 수 있다. 여기서 R_{a1} 와 R_{b1} 는 결합된 원자에 따라 복수 개일 수 있으며, 바람직하게 상기 알킬은 C1- C6알킬일 수 있으며, 아릴은 C6-C12일 수 있으며, 헤테로사이클은 C3-C10일 수 있다.

- [0049] 이하 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체, 이의 제조방법 및 이를 이용하는 이산화탄소의 선택적 분리방법에 대해 상세하게 설명한다.
- [0050] 본 발명은 높은 선택도 및 효율로 이산화탄소를 효과적으로 흡착할 수 있는 기능화된 금속-유기 구조체를 제공하는 것으로, 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체는 반드시 하나이상의 히드록시기를 가지며, 특정한 화합물인 아민계 고분자로 기능화된 것을 특징으로 한다.
- [0051] 즉, 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체는 반드시 하나이상의 히드록시기를 가지는 금속-유기 구조체를 아민계 고분자로 기능화시킨 것이다.
- [0052] 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체는 하나이상의 히드록시기를 가지는 금속-유기 구조체를 아민계 고분자로 기능화시킴으로써 높은 아민 밀도를 가져 높은 선택도 및 흡착량으로 이산화탄소를 흡착할 수 있다.
- [0053] 더불어 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체는 휘발성이 적고 우수한 주기 안정성을 가지는 아민계 고분자로 금속-유기 구조체를 기능화시킴으로써 보다 향상된 선택도 및 흡착량으로 이산화탄소를 흡착할 수 있다.
- [0054] 따라서 본 발명의 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체는 종래의 저분자 아민 화합물로 기능화된 금속-유기 구조체와 대비하여 극히 향상된 이산화탄소 선택도 및 흡착량을 가진다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 열린 금속 자리(open metal site, unsaturated metal sites)를 가지지 않는 것일 수 있다.
- [0056] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 기능화된 금속-유기 구조체가 하나이상의 히드록시기를 가지는 동시에 열린 금속 자리를 가지지 않고, 아민계 고분자로 기능됨으로써 질소와의 흡착력은 저하되고 이산화탄소와의 흡착력은 놀랍도록 향상됨으로써 이산화탄소 선택도가 극히 향상된다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] [화학식 1]
- [0059] $Y-A-(Y)_n$
- [0060] 화학식 1에서, 각각의 Y는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각의 Y는 독립적으로 -OH 또는 -C(O)OH이며, A는 치환 또는 비치환된 C6-C30아릴 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30 헤테로아릴의 다가 라디칼이며;
- [0061] n은 1 내지 10의 정수이다.
- [0062] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 Y는 독립적으로 -C(O)OH이며, A는 치환 또는 비치환된 C6-C30아릴의 다가 라디칼일 수 있다.
- [0063] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-유기 구조체의 유기 리간드는 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene(H_4 TBAPy)일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 중심금속이 Zr, Co, Ni, Zn, Mg, Mn, Cu, V, Cr, Fe, Al, Yb, Sc, Y, Ca, Ag 또는 Tb일 수 있으며, 바람직하게 중심금속이 Zr인 NU-1000일 수 있다.
- [0065] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 중심금속이 Zr이며, 유기 리간드가 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene인 NU-1000일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 기공크기가 10 내지 40Å일 수 있으며, 바람직하게 20 내지 35Å일 수 있다.
- [0067] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자는 아민기가 반복단위에 포함되며, 상기 아민기는 1차, 2차, 3차 또는 4차일 수 있다.

- [0068] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자는 고분자의 반복단위에 1차 또는 2차 아민이 포함된 것일 수 있다.
- [0069] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자는 고분자 주쇄에 아민기가 포함된 것일 수 있다.
- [0070] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위로 표시될 수 있다.
- [0071] [화학식 2]
- [0072] 
- [0073] 화학식 2에서
- [0074] (상기 A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 단일결합, C1-C30알킬렌, 카르보닐기, 또는 O이며, A₁ 및 A₂ 모두가 단일결합인 경우는 제외되며,
- [0075] R은 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 C1-C30알킬이다.)
- [0076] 바람직하게 상기 화학식 2에서 A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 C1-C30알킬렌이며, R은 수소 또는 C1-C30알킬이며, 상기 알킬렌 및 알킬은 히드록시, 아미노로 더 치환될 수 있으며, 보다 바람직하게 A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 C1-C10알킬렌이며, R은 수소 또는 C1-C10알킬이며, 상기 알킬렌 및 알킬은 히드록시, 아미노로 더 치환될 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자는 한정이 있지 않아, 공지된 바의 모든 고분자가 사용 가능하며, 일례로 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine: PEI), 폴리아미드아민(Polyamideamine), 폴리비닐아민(Polyvinylamine), 폴리아미도아민(Polyamidoamine), 폴리알릴아민(Polyallylamine), 폴리라이신(Poly-L-lysine), 키토산(Chitosan), 아민화 메틸셀룰로오스 및 아민화 에틸셀룰로오스 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 고분자일 수 있으며, 바람직하게는 폴리이민계 고분자인 선형 폴리에틸렌이민(linear polyethyleneimine, LPEI) 또는 분쇄형 폴리에틸렌아민(branched polyethyleneimine, BPEI)일 수 있으며, 폴리아민계 고분자인 폴리에틸렌아민, 폴리에틸렌디아민, 폴리디아민프로판 또는 폴리헥사메틸렌디아민일 수 있다.
- [0078] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자는 폴리에틸렌이민계일 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자는 한정이 있는 것은 아니나, 중량평균분자량이 100 내지 100,000g/mol일 수 있으며, 바람직하게는 100 내지 10,000g/mol일 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체에 포함되는 아민계 고분자는 기능화된 금속-유기 구조체 100중량부에 대해 10 내지 70중량부일 수 있으며, 보다 향상된 선택도 및 흡착량을 가지기 위한 측면에서 30 내지 50중량부일 수 있다.
- [0081] 또한 본 발명은 기능화된 금속-유기 구조체의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체의 제조방법은 탈기된 금속-유기 구조체에 아민계 고분자를 함침시켜 기능화된 금속-유기 구조체를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 탈기된 금속-유기 구조체는 금속-유기 구조체를 80 내지 200℃에서 8시간 내지 24시간동안, 바람직하게는 100 내지 150℃에서 8시간 내지 18시간동안 가열하여 제조할 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 탈기된 금속-유기 구조체는 열린 금속 자리를 가지지 않는 것일 수 있으며, 바람직하게 하나 이상의 히드록시기를 가지고 열린 금속 자리를 가지지 않은 것일 수 있다.
- [0084] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-유기 구조체의 유기 리간드는 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene(H₄TBAPy)일 수 있으며, 중심금속이 Zr, Co, Ni, Zn, Mg, Mn, Cu, V, Cr, Fe, Al, Yb, Sc, Y, Ca, Ag 또는 Tb 일 수 있으며, 보다 바람직하게 중심금속이 Zr인 NU-1000일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 한정이 있는 것은 아니나, BET 표면적이 500내지 2000 m²/g이며, 총 기공 부피가 0.3 내지 1.3 cm³/g일 수 있으며, 바람직하게 BET 표면적이 500내지 1300 m²/g

이며, 총 기공 부피가 0.3 내지 0.9 cm³/g일 수 있다.

- [0086] 또한 본 발명은 본 발명의 기능화된 금속-유기 구조체를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0087] 본 발명의 이산화탄소 흡착제는 하나이상의 히드록시기를 가지며, 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체로 이산화탄소를 포함하는 혼합가스 특히 연소 가스 또는 대기가스에서 높은 선택도 및 흡착량으로 이산화탄소를 흡착하여 분리할 수 있다.
- [0088] 또한 본 발명은 본 발명의 이산화탄소 흡착제를 이산화탄소를 포함하는 혼합가스에 접촉시켜 이산화탄소를 흡착하는 단계를 포함하는 이산화탄소의 선택적 분리방법을 제공한다.
- [0089] 본 발명의 이산화탄소의 선택적 분리방법은 본 발명의 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체를 흡착제로 사용함으로써 높은 선택도로 이산화탄소를 흡착 분리할 수 있다.
- [0090] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소의 선택적 분리방법은
- [0091] 이산화탄소 흡착제를 가열하여 활성화시키는 단계; 및
- [0092] 상기 활성화된 이산화탄소 흡착제를 이산화탄소를 포함하는 혼합가스에 접촉시켜 이산화탄소를 흡착하는 단계;를 포함한다.
- [0093] 본 발명의 일 실시예에 따른 가열은 100 내지 200℃에서 6 내지 24시간, 바람직하게 100 내지 150℃에서 8 내지 18시간동안 수행될 수 있다.
- [0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소를 포함하는 혼합가스는 이산화탄소를 포함하는 화석 연소 가스를 포함하는 연소 가스, 대기가스 등 일 수 있으며, 바람직하게는 이산화탄소 및 질소를 포함하는 배기 가스일 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 상압(1atm)에서의 15/85 비율의 이산화탄소/질소의 선택도는 100이상일 수 있으며, 바람직하게 150 내지 700일 수 있다.
- [0096] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소의 선택적 분리방법은 100이상의 의 이산화탄소/질소(상압(1atm)에서의 이산화탄소/질소 15/85 비율)의 선택도 및 0.8mmol/g이상의 흡착량을 가진다. 바람직하게는 100 내지 700의 이산화탄소/질소(상압(1atm)에서의 이산화탄소/질소 15/85 비율)의 선택도 및 0.8 내지 2.5mmol/g의 흡착량을 가진다.
- [0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소의 선택적 분리방법은 흡착된 이산화탄소를 탈착하여 이산화탄소 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0098] 본 발명의 일 실시예에 따른 재생은 80 내지 200℃에서 1 내지 5시간동안, 바람직하게 100 내지 200℃에서 2 내지 4시간동안 수행될 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 실시예에 따른 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체는 흡착된 이산화탄소를 탈착하고 재생시켜 재사용하여도 흡착제의 활성이 유지되어 이산화탄소/질소 선택도 및 이산화탄소 흡착량이 저하되지 않는다.
- [0100] 즉, 본 발명의 아민계 고분자로 기능화된 금속-유기 구조체인 이산화탄소 흡착제는 안정성이 우수하여 활성이 유지됨에 따라 여러 번 재사용이 가능하여 매우 경제적이다.
- [0101] 이하 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0102] 하기의 실시예에서 제조된 이산화탄소 흡착제의 특성 및 이산화탄소 흡착제를 이용한 이산화탄소의 흡착방법의 실험 결과는 하기의 장치 및 방법으로 측정하였다.
- [0103] TriStar 3020 표면적 및 다공성 분석기(Micromeritics Instruments, USA)로 77 K에서 질소 흡착/탈착 등온선을 기반으로 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면 및 총 세공 부피를 평가하였다. BET 표면적은 일관성 기준에 의해 결정된 선형 범위 내에서 계산하였다(NU-1000: 0.0048 < P/P0 < 0.0735, PEI(10)@NU-1000: 0.0048 < P/P0 < 0.0724, PEI(30)@NU-1000: 0.0305 < P/P0 < 0.0692, PEI(50)@NU-1000: 0.0313 < P/P0 < 0.0877 and PEI(75)@NU-1000: 0.0313 < P/P0 < 0.0877). 총 세공 부피는 P/P0=0.98에서 결정하였다. 각 시료는 다이내믹 진공 하에서 분석하기 전에 393K에서 12시간동안 탈기시켰다.

- [0104] 분말 X선회절(PXRD)패턴(Rigaku Miniflex (Rigaku Co., Japan))은 2° 내지 25° 범위의 2θ 각에서 $0.02^\circ/s$ 의 주사율로 니켈-여과된 $\text{CuK}\alpha$ 선($\lambda = 1.54059\text{\AA}$)을 사용하여 측정하였다. FTIR 스펙트럼은 Excalibur series FTIR 기기 (DIGLAB Co., Germany)로 $3800\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 측정하였다.
- [0105] [제조예 1] NU-1000의 제조
- [0106] Nat. Protoc. 11 (2016) 149-1621와 유사하게 NU-1000을 제조하였다.
- [0107] ZrCl_4 (70 mg, 0.3 mmol) 및 벤조산(2700 mg, 22 mmol)을 디메틸폼아마이드(DMF) (8 ml)에 녹이고 균일한 용액이 될 때까지 초음파 처리하였다. 얻어진 용액을 80°C 의 오븐에서 1시간동안 방치한 후 실온으로 냉각시켰다. 여기에 H_2TBAPy (40 mg, 0.06 mmol)을 첨가하여 20분동안 초음파 처리하고 다시 80°C 의 오븐에서 48시간동안 방치한 후 실온으로 냉각시켰다. 얻어진 물질은 여과하고 DMF로 세척한 후 HCl (8M solution 0.5ml)로 활성화시켰다. 활성화된 40 mg을 HCl (0.5 ml, 8 M)이 포함된 DMF (12 ml)에 녹여 100°C 의 오븐에서 24시간동안 방치한 후 실온으로 냉각시켰다. 얻어진 고체에서 용매를 제거한 후 DMF와 아세톤으로 세척하고 얻어진 물질은 12시간동안 아세톤에 침지시켰다. 두 세차례 새로운 아세톤으로 교환하여 24시간동안 침지시켜 표제 화합물을 얻었다.
- [0108] [실시에 1] 아민계 고분자(PEI)로 기능화된 금속-유기 구조체($\text{PEI}(x)\text{@NU-1000}$, 여기서 x 는 PEI의 함량의 의미함)의 제조
- [0109] $\text{PEI}(x)\text{@NU-1000}$ 는 습식 함침방법으로 제조하였다.
- [0110] 먼저 제조예 1에서 제조된 NU-1000분말을 진공하 120°C 에서 12시간동안 가열하여 NU-1000에 흡착된 물분자 및 용매 분자를 제거하였다. Branched PEI-800 (Alfa Aesar, Korea, 중량평균분자량 800g/mol)을 NU-1000, 100중량부에 대해 각각 10중량부, 30중량부, 50중량부, 75중량부가 되도록 무수 메탄올 10 ml에 녹이고 10분동안 초음파 처리하였다. 여기에 탈기된 200 mg의 NU-1000을 천천히 첨가한 후 질소 분위기하에서 24시간동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 반응혼합물의 용매를 감압하에서 제거한 후 120°C 에서 12시간동안 가열하여 PEI로 기능화된 NU-1000을 각각 제조하였다. 제조된 PEI로 기능화된 NU-1000을 PEI 함량에 따라 $\text{PEI}(10)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(30)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(50)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(70)\text{@NU-1000}$ 으로 명명하였다.
- [0111] 얻어진 $\text{PEI}(50)\text{@NU-1000}$ 및 제조예 1에서 제조된 NU-1000의 FTIR을 측정하여 도 1에 나타내었으며, 분말 X선 회절(PXRD)패턴을 도 2에 나타내었다.
- [0112] 도 1 및 도 2에서 보이는 바와 같이 $\text{PEI}(50)\text{@NU-1000}$ 및 NU-1000이 제조되었음을 알 수 있다.
- [0113] 실시예 1에서 제조된 각각의 $\text{PEI}(10)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(30)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(50)\text{@NU-1000}$ 및 $\text{PEI}(70)\text{@NU-1000}$ 와 제조예 1에서 제조된 NU-1000의 특성을 하기 표 1에 나타내었으며, $\text{PEI}(10)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(30)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(50)\text{@NU-1000}$ 및 $\text{PEI}(70)\text{@NU-1000}$ 질소 흡탈착 등온선을 측정하였다.

표 1

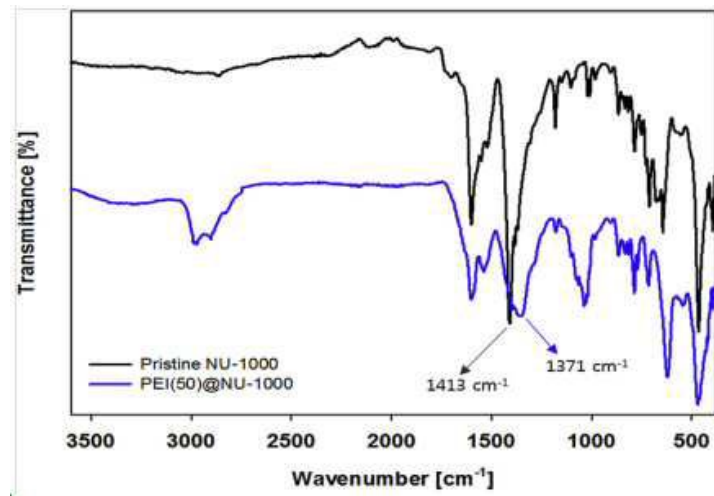
	NU-1000	$\text{PEI}(10)\text{@NU-1000}$	$\text{PEI}(30)\text{@NU-1000}$	$\text{PEI}(50)\text{@NU-1000}$	$\text{PEI}(70)\text{@NU-1000}$
BET 표면적(m^2/g)	2226	1929	1264	604	4
총 세공부피(cm^3/g)	1.48	1.29	0.89	0.42	0.03

- [0115] 표 1에서 보이는 바와 같이 PEI의 함량에 따라 BET 표면적 및 총 기공 부피가 변화하는 것을 알 수 있다.
- [0116] [실시에 2 및 비교예 1] 실시예 1에서 제조된 PEI로 기능화된 NU-1000 및 제조예 1에서 제조된 NU-1000을 이용한 이산화탄소 또는 질소 각각의 기상 흡착 실험
- [0117] 실시예 1에서 제조된 $\text{PEI}(10)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(30)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(50)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(70)\text{@NU-1000}$ 및 제조예 1에서 제조된 NU-1000의 흡착량을 알아보기위해 단일화합물인 이산화탄소 또는 질소 각각의 흡착실험을 진행하였다.
- [0118] 흡착실험 전에 $\text{PEI}(10)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(30)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(50)\text{@NU-1000}$, $\text{PEI}(70)\text{@NU-1000}$ 및 NU-1000 각 100 mg을 진공하 393 K에서 12시간동안 탈기시켰다. 흡착등온선은 특수 공기 순환 시스템(Protech Korea Instruments, Korea)이 구비된 Tristar 3020 system (Micromeritics Instruments, USA)으로 298 K에서 1 bar까지 측정하였다.

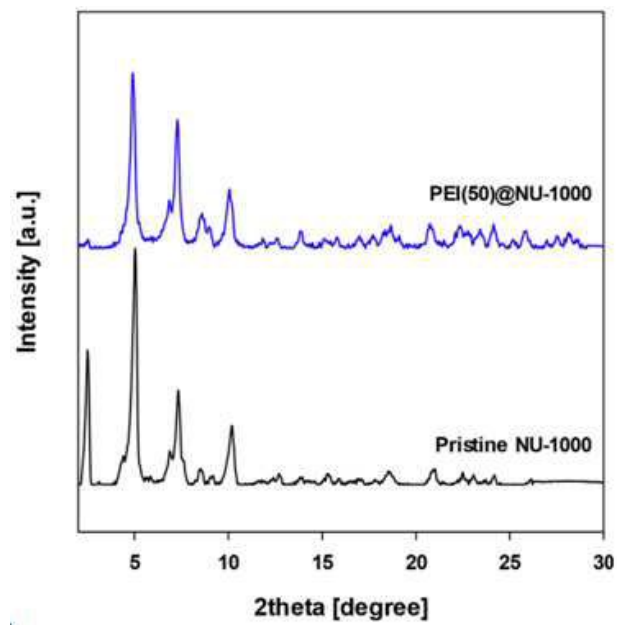
- [0119] 그 결과 얻어진 흡착 등온선을 도 3에 나타내었다.
- [0120] 도 3에서 보이는 바와 같이, 본 발명의 PEI(10)@NU-1000, PEI(30)@NU-1000, PEI(50)@NU-1000 및 PEI(70)@NU-1000가 질소와 대비하여 이산화탄소를 더 선택적으로 흡착함을 알 수 있다.
- [0121] 또한 0.15bar에서 PEI(50)@NU-1000는 NU-1000와 대비하여 4배나 높은 이산화탄소 흡착량을 가짐을 알 수 있으며, 1bar에서는 PEI(30)@NU-1000 > PEI(50)@NU-1000 > PEI(10)@NU-1000 > NU-1000의 순서를 가짐을 알 수 있다.
- [0122] 이는 PEI로 기능화함에 따라 금속-유기 구조체의 BET 표면적이 감소되며 이산화탄소와의 상호 작용은 우수한 것을 알 수 있다.
- [0123] 또한 각 기능화된 금속-유기 구조체의 흡착량을 BET 표면적으로 나누어 단일 표면적에 대한 흡착량을 계산하였으며, 이를 도 4에 나타내었다.
- [0124] 도 4에 보이는 바와 같이 단일 표면적에 대한 흡착량도 본 발명의 흡착제가 우수함을 알 수 있으며, 이중 PEI(50)@NU-1000가 가장 우수한 흡착량을 보임을 알 수 있다.
- [0125] [실시예 3 및 비교예 2] 실시예 1 및 제조예 1에서 제조된 PEI(10)@NU-1000, PEI(30)@NU-1000, PEI(50)@NU-1000 및 NU-1000를 이용한 이산화탄소 및 질소의 혼합가스인 기상 흡착 실험
- [0126] 이산화탄소 및 질소의 혼합가스에서 이산화탄소와 질소의 분리의 측정은 맞춤형 고정층(custom-built fixed bed)에서 수행하였다.
- [0127] 4개의 질량 유량 제어기(Bronkhorst, Germany)를 사용하여 가스 유속(0-100 ml / min)을 조정하였다. 유출 가스 흐름의 조성은 질량 분석기 (Max300-LG Extrel, USA)를 사용하여 온라인으로 분석하였다. 바인더 없이 500-1000 μm 에서 펠렛으로 제조된 샘플(흡착제)을 진공하에 12 시간동안 393K에서 초기에 활성화시킨 다음 스테인레스스틸 컬럼(15 cm \times 0.44 cm)에 충전시켰다. 나머지 컬럼은 직경 750 μm 의 유리 비드로 채웠다. 각 측정 전에 패킹진행동안 흡착된 다양한 불순물을 제거하기 위해, 컬럼을 393K에서 3 시간동안 100mL/분의 헬륨유체를 사용하여 활성화시켰다. t = 0에서, 헬륨유체를 이산화탄소/질소 혼합가스(CO₂ : N₂ = 15 : 85(v/v), 총 유속 = 20 mL/min)로 전환시켰으며, 측정은 298 K와 100 kPa에서 측정되었다.
- [0128] 측정된 결과를 도 5(a)에 나타내었다.
- [0129] 도 5(a)에서 보이는 바와 같이 이산화탄소와 질소는 흡착에 있어 차이를 보이고 있으며, 질소가 먼저 약한 흡착 및 빠른 이동으로 인해 베드에 흡착되지만 시간이 지남에 따라 흡착된 질소의 대부분은 더 강하게 흡착되는 이산화탄소로 대체된다. 이 결과는 PEI(50)@NU-1000 펠렛으로 채워진 충전베드가 동적 유동조건 하 이산화탄소/질소 혼합가스에서 이산화탄소를 효율적으로 분리할 수 있음을 알 수 있다.
- [0130] 또한 연소 가스에는 상당량의 수증기가 포함되어 있어 습한 조건에서 이산화탄소/질소 분리를 위한 흡착제의 성능을 평가하는 것이 중요하다.
- [0131] 따라서 PEI(50)@NU-1000의 파과 곡선을 습도 조건에서 측정하였다. 그 결과 습윤 조건(습도 40%) 하에서도 도 5(a)와 유사한 파과 곡선이 얻어졌다. 얻어진 파과 곡선을 도 5(b)에 나타내었다.
- [0132] 도 5(b)에서 보이는 바와 같이 PEI(50)@NU-1000은 습기가 많은 환경에서 이산화탄소/질소 분리 성능이 유지됨을 알 수 있으며, 이로서 본 발명의 이산화탄소 흡착제가 안정함을 알 수 있다.
- [0133] [실시예 4] 본 발명의 제조예 1에서 제조된 PEI(50)@NU-1000의 재생 및 반복 기상 흡착 실험
- [0134] 실시예 3에서 이산화탄소의 흡착에 사용된 PEI(50)@NU-1000를 393K에서 3시간동안 탈기하여 흡착된 이산화탄소를 탈착시킨 후 이를 다시 이산화탄소/질소 혼합 가스(이산화탄소와 질소 부피비 15:85)에 접촉시켜 흡착/탈착을 반복하여 두차례 더 진행하였다.
- [0135] 그 결과를 도 6에 나타내었으며, 도 6에서 보이는 바와 같이 본 발명의 실시예의 흡착제인 PEI(50)@NU-1000는 흡착/탈착 과정을 3 회 반복하여도 흡착성능이 유지될 뿐만 아니라 높은 선택도로 이산화탄소를 흡착할 수 있음을 알 수 있다.

도면

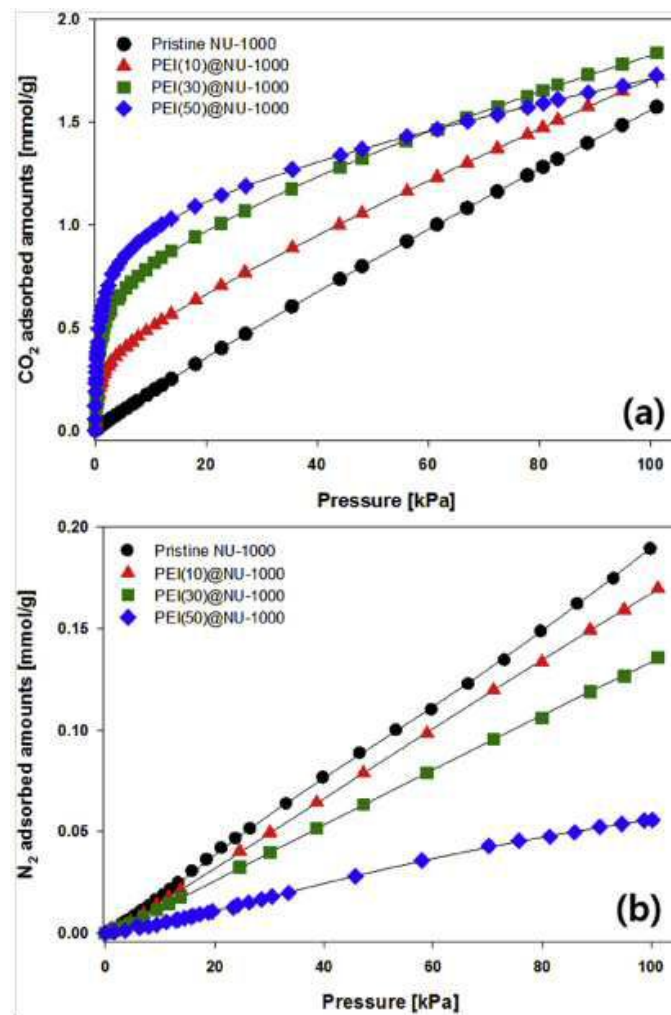
도면1



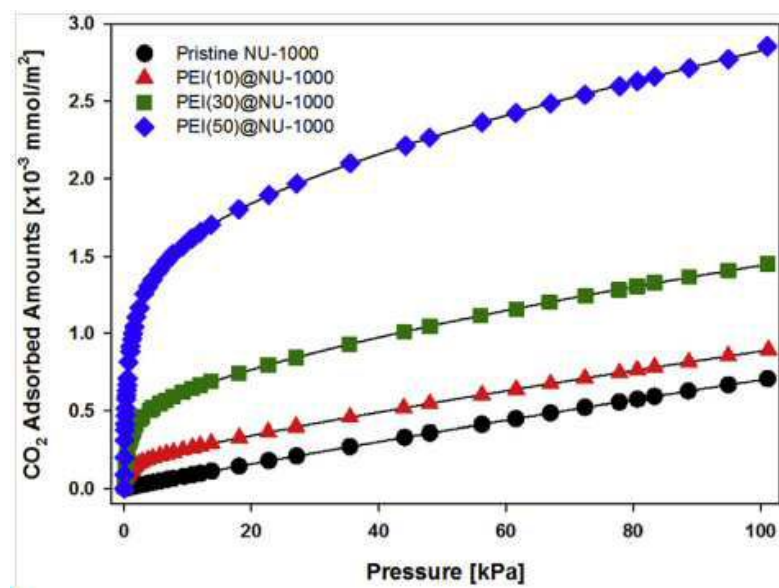
도면2



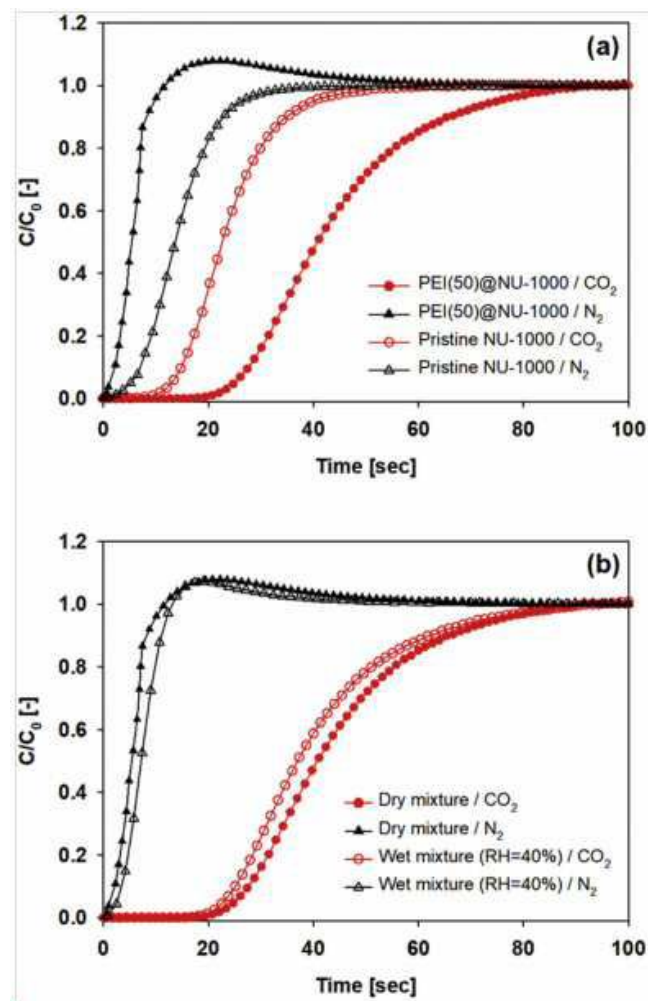
도면3



도면4



도면5



도면6

