



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월08일
 (11) 등록번호 10-1683775
 (24) 등록일자 2016년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/26 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
C08G 12/32 (2006.01) *C08G 73/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 20/265 (2013.01)
B01J 20/3212 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0087475
 (22) 출원일자 2015년06월19일
 심사청구일자 2015년06월19일

(56) 선행기술조사문헌
 Avinash A. Chaugule 외 4인, Journal of Molecular Liquids(2015), 208권, 314-321쪽
 US20150080612 A
 KR101394462 B1
 Dipak T. Tayade 외 2인, Journal of Applicable Chemistry 2권4호(2013), 993-997쪽*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자
자페르 야부즈
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
하스무크 파텔
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

(74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 박함용

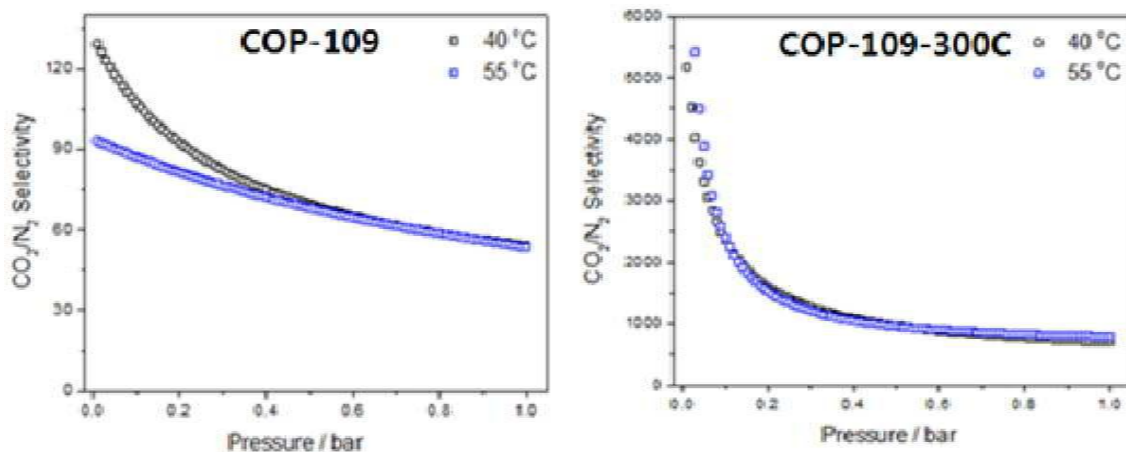
(54) 발명의 명칭 **멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 및 이를 함유하는 이산화탄소 흡착제**

(57) 요약

본 발명은 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 및 이를 함유하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 멜라민과 파라포름알데히드를 중합하여 제조되는 공유결합 유기중합체와 상기 유기중합체를 폴리에틸렌이민에 함침하여 수득되는 아민화된 유기중합체 및 이를 함유하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

본 발명에 따른 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체는 저비용의 단량체를 이용하여 공유결합 유기 고분자를 구현함과 더불어, 이산화탄소에 높은 흡착능 및 선택성을 가지고 있으며, 수분, 열에 매우 견고하여 손쉽게 재생될 수 있어 낮은 비용으로 고효율의 이산화탄소흡착제를 제조하는 것에 유용하다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

B01J 20/3282 (2013.01)

C08G 12/32 (2013.01)

C08G 73/0206 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

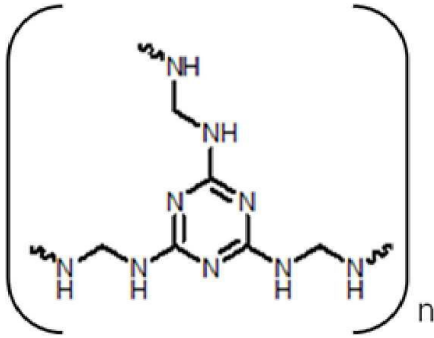
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1의 구조를 가지는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체.

(화학식 1)



(n은 5~10,000의 정수)

청구항 2

다음의 단계를 포함하는, 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법:

- (a) 멜라민과 파라포름알데히드를 제1유기용매에 용해시킨 다음, 가열·반응시켜 겔(gel)상의 물질을 획득하는 단계; 및
- (b) 상기 겔상의 물질을 냉각시켜 고체상의 물질을 획득하는 단계.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (b)단계에서 획득된 고체상 물질을 분쇄하고, 제2유기용매로 세척한 다음, 감압 건조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 제1유기용매는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)인 것을 특징으로 하는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 (a)단계는 150~250℃에서 1~5일 동안 가열·반응시키는 것을 특징으로 하는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 제2유기용매는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 아세톤(acetone), 테트라하이드로

푸란(tetrahydrofuran) 또는 이염화탄소(CH₂Cl₂)인 것을 특징으로 하는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 120~180℃의 온도에서 5~15시간 동안 감압 건조하는 것을 특징으로 하는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 (a) 멜라민과 파라포름알데히드를 제1유기용매에 용해시키는 단계 이후, 시안화계 첨가제를 추가하여 유기중합체 내부에 또 다른 반응지점을 생성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 공유결합 유기중합체의 제조방법.

청구항 9

제1항의 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체에 아민 기능을 가지는 고분자가 함침되어 있는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체.

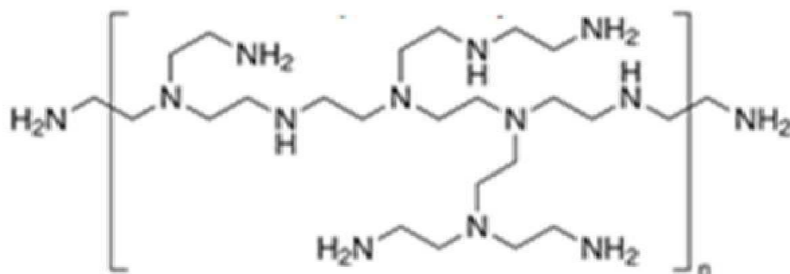
청구항 10

제9항에 있어서, 상기 아민 기능을 가지는 고분자는 폴리에틸렌이민(PEI, polyethylenimines), 모노에탄올아민(Monoethanolamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetramine), 테트라에틸렌펜타아민(tetraethylenepentamine) 또는 펜타에틸렌헥사아민(pentaethylenehexamine)인 것을 특징으로 하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 폴리에틸렌이민은 화학식 2의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자가 함침되어 있는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체.

(화학식 2)



청구항 12

제11항에 있어서, 상기 폴리에틸렌이민은 n이 200~30,000인 것을 특징으로 하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체.

청구항 13

다음의 단계를 포함하는 제9항 내지 제12항의 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법:

- (i) 제1항의 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 용매에 분산시킨 다음, 혼합하는 단계;
- (ii) 상기 분산된 용액에 폴리에틸렌이민(PEI, Polyethylenimines)을 첨가하고, 반응시켜 아민화된 유기중합체 용액을 수득하는 단계; 및
- (iii) 상기 용액을 원심분리하고 감압건조하는 단계.

청구항 14

제13항에 있어서 (i)단계는 초음파혼합기를 이용하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 (ii)단계의 폴리에틸렌이민의 첨가량은 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 100중량부에 대하여 10~120중량부인 것을 특징으로 하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 (ii)단계는 10~50℃에서 18~30시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 (iii)단계의 감압건조는 80~120℃에서 3~8시간동안 수행하는 것을 특징으로 하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 18

제2항에 있어서, 상기 (a) 단계는 제1유기용매에 계면활성제를 추가로 혼합하는 것을 특징으로 하는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 (i) 단계 이전에
 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체에 계면활성제를 가한 다음, 원심분리하여 상층액에 존재하는 나노사이즈의 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 분리하는 단계;
 를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 상기 (i)단계 이후 시안화계 첨가제를 추가하여 유기중합체 내부에 또 다른 반응지점을 생성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 제조방법.

청구항 21

제1항의 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는 상압 및 상온에서 1~2.5mmol/g의 이산화탄소 친화력을 가지며, 0.15bar의 이산화탄소 분압에서 0.3~1mmol/g의 이산화탄소 포집능을 가지는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 및 이를 함유하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 멜라민과 파라포름알데히드를 중합하여 제조되는 공유결합 유기중합체와 상기 유기중합체를 폴리에틸렌이민에 함침하여 수득되는 아민화된 유기중합체 및 이를 함유하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 2012년 미국의 에너지 통계 기관인 EIA(Energy Information Agency)의 자료에 따르면 우리나라의 이산화탄소 배출량은 OECD 국가 중 8위에 해당하는 수준으로 전 세계 배출량의 약 1.2%에 달한다. 이는 1인당 국민 소득이 우리나라의 23배에 달하는 독일, 일본, 영국보다 훨씬 많은 수준이다. 더불어 향후 20년간 주요 선진 국가의 인구 대비 이산화탄소 배출량이 감소할 것이라는 EIA의 보고를 고려할 때, 선진국 반열에 든 우리나라의 이산화탄소의 감축에 대한 연구와 개발의 의무가 매우 높다 뿐만 아니라 2001년 교토의정서 이후로 전 세계적으로 조성된 탄소 배출권 거래 시장은 매년 2~3배의 성장을 나타내고 있으며, 2007년에는 거래량이 29억 톤 이상(미화 640억 달러에 해당)에 달하고 있다. 따라서 이산화탄소 감축은 국제적인 의무이자 환경 보호일 뿐 아니라, 경제적인 가치로도 직결된다고 할 수 있다.

[0004] 현재 이산화탄소 배출량의 40% 이상은 화석 연료 기반의 발전소, 철강 및 시멘트 공장에서 발생하고 있으며, 온실 가스에 의한 환경 문제가 심화됨에 따라 각 발전소 및 공장에 이산화탄소 제거 장비를 의무적으로 설치하도록 장려되고 있다. 기존에는 MEA(monoethanolamine, 모노에탄올아민)으로 불리는 액상 아민 용액이 이산화탄소 흡착을 위한 물질로서 대규모 상용화되어왔는데, 이는 단순히 기존에 MEA에 관한 연구가 정량적으로 많이 이루어졌기 때문이다. 최근 급격하게 MEA의 흡착 효율, 재생 능력, 경제성을 넘어서는 다양한 고체 형태의 흡착 물질이 보고되고 있으나, 아직 MEA를 대체할 대안으로서 상용화된 사례가 없는 실정이다. 이에 따라 MEA의 경우 8~35%의 에너지 비효율이 발생하는 불이익이 있음에도 불구하고 이산화탄소 포집 현장에서 가장 보편적으로 사용되고 있다.

[0005] 이산화탄소의 포집 및 저장에 응용될 수 있는 고효율의 흡착제 개발은 국내외의 다양한 연구진을 통하여 연구된 바 있다. 특히 이산화탄소를 배기가스에서 분리, 제거하기 위한 기술로는 다음의 세가지 접근 방식이 있다. (i) 액상 용매를 이용한 흡수, (ii) 분리막을 이용한 흡수, (iii) 다공성 고체 물질을 이용한 흡착 방식이 바로 그것이다. 가장 보편적으로 사용되는 방식인 액상 아민 용액(Monoethanolamine, MEA)은 대기 중에서 선택적으로 산성의 이산화탄소를 흡수한다. 이 흡수제가 한번 이산화탄소에 의해 포화될 경우 섭씨 100도 이상에서 가열되어 흡수제가 재생되는데, 이 과정에서 많은 양의 에너지가 소비된다. 분리막 기술은 투과 물질에 따라 높은 선

택력이 있으며 낮은 수준의 에너지가 요구되며 공정이 매우 간단하기 때문에 대량의 이산화탄소 포집을 위한 적합한 대안으로 판단된다. 그러나 분리막 기술은 높은 압력에서 적용될 수 있으나 낮은 분압 상태에 있는 이산화탄소를 분리하기 위해서는 적합하지 않다. 따라서 실제 배기가스에 적용하기 위해서는 추가적인 가압공정이 필요하며, 많은 에너지를 소모하게 된다. 구조 자체의 미세 세공을 지니는 물질을 통한 흡착 기술은 많은 연구가 진행되어 온 상태이며, 물질과 합성 조건, 방법에 따라 물질의 종류가 매우 다양하게 만들어진다. 흡착 성능을 측정하는 과정에는 보통 2가지 방법이 상용되는데, 압력이 변환시키는 PSA(Pressure-swing adsorption)과 온도를 변화시키는 TSA(Temperature-swing adsorption)가 있다. PSA의 공정의 경우, 포화된 흡착제는 단순히 압력을 낮춤으로써 재생될 수 있으며, TSA 공정은 온도를 높임으로써 흡착제를 재생할 수 있다. TSA공정이 흡착제를 정화하는데 더 용이하지만 열을 가하고 식히는 과정에서 시간이 많이 소요된다는 단점을 가진다. 이러한 점으로 인하여, TSA는 강하게 흡착된 작은 양의 불순물을 제거하는 데에만 사용이 가능하다. 따라서 에너지 소모가 적고 재생 속도가 빠른 PSA 공정이 가스 포집 및 분리 응용 분야의 상업화에 더 적합하다고 판단되고 있다.

[0006] 대한민국 등록특허 1418868호 에서는 이산화탄소 포집용 미세 다공성 흡착제의 제조방법에 관하여 개시하고 있다. 이 발명에서는 질소관능기를 다량 함유하는 유기화합물과 직접열분해 시 미세기공을 다량 발현하는 탄소 전구체를 이용하여 다공성의 이산화탄소 흡착제를 제조하고 있지만, 제조시 고온이 필요하며, 사용되는 물질도 고가의 유기화합물과 탄소전구체를 사용하고 있어 전체적인 제조비용이 상승된다는 문제점을 가진다.

[0007] 대한민국 등록특허 1394462호에서는 히드라진 및 그 유도체를 사용하여 이산화탄소 흡착제로 사용하는 방법에 관하여 기재하고 있다. 이 발명에서는 하이드라진이나 그 유도체를 이용하여 이산화탄소를 효과적으로 흡착할 수 있는 조성물에 관하여 기재하고 있지만 인체에 유해한 하이드라진을 사용하고 있으며, 용매를 추가적으로 사용하는 습식 흡착제이므로, 흡착된 이산화탄소를 탈착하여 재생하는데 많은 비용이 소모된다는 단점을 가진다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 저비용의 단량체인 멜라민과 파라포름알데히드를 이용하여 다공성 고분자 흡수제를 제조하였으며, 상기 고분자 흡수제를 폴리에틸렌이민에 함침시켜 제조되는 아민화된 고분자 흡수제가 저비용으로 생산가능하고, 뛰어난 이산화탄소 선택도를 가지는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체와 그 제조방법을 제공하는데 있다.

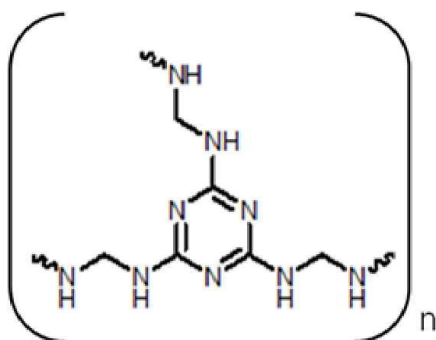
[0011] 본 발명의 다른 목적은 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 공유결합 유기중합체 또는 아민기를 가지는 공유결합 유기중합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식 1의 구조를 가지는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 제공한다.

[0015] (화학식 1)



[0017] (n은 5~10,000의 정수)

[0020] 본 발명은 또한, (a) 멜라민과 파라포름알데히드를 제1유기용매에 용해시킨 다음, 질소분위기하에서 가열·반응시켜 겔(gel)상의 물질을 수득하는 단계; 및 (b) 상기 겔상의 물질을 냉각시켜 고체상의 물질을 수득하는 단계를 포함하는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명은 또한, 상기 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체에 아민 기능기를 가지는 고분자가 함침되어 있는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 제공한다.

[0022] 본 발명은 또한, (i) 제1항의 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 메탄올에 분산시킨 다음, 혼합하는 단계; (ii) 상기 분산된 용액에 폴리에틸렌이민(PEI, Polyethylenimines)을 첨가하고, 반응시켜 아민화된 유기중합체 용액을 수득하는 단계; 및 (iii) 상기 용액을 원심분리하고 감압건조하는 단계를 포함하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명은 또한, 상기 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0024] 본 발명은 또한, 상기 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체는 저비용의 단량체를 이용하여 공유결합 유기 고분자를 구현함과 더불어, 이산화탄소에 높은 흡착능 및 선택성을 가지고 있으며, 수분, 열에 매우 견고하여 손쉽게 재생될 수 있어 낮은 비용으로 고효율의 이산화탄소흡착제를 제조하는 것에 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 COP-109의 질소와 이산화탄소 흡착곡선 그래프이다.
- 도 2는 COP-109와 폴리에틸렌이민이 1:1, 1:2 및 1:4의 비율로 합성된 흡착제의 CO₂흡착그래프이다.
- 도 3은 COP-109와 아민화된 COP-109(COP-109-X)의 열중량분석 그래프이다.
- 도 4는 COP-109와 COP-109-300C 그리고 COP-1와 COP-1-600의 PEI 함침 전과 후의 FT-IR 분석 결과 그래프이다.
- 도 5는 PEI-300, PEI 800, PEI-25000이 함침된 COP의 질소 흡착/탈착 거동 그래프이다.
- 도 6은 COP-109와 COP-109-300C의 공극 분포도 그래프이다.
- 도 7은 COP-109-300, COP-109-800 그리고 COP-109-25k의 273K, 298K에서의 이산화탄소 및 질소의 흡착 그래프이다.
- 도 8은 COP-109와 COP-109-300C의 313K, 328K에서의 이산화탄소 흡착 그래프이다.
- 도 9는 아민의 주입량에 따른 질소 대비 이산화탄소의 선택성 그래프이다.
- 도 10 실제 배가스 온도에서의 질소 대비 이산화탄소의 선택성 그래프이다.
- 도 11은 PEI 주입율에 따른 흡착열의 상승 곡선 변화 그래프이다.
- 도 12는 TEM 이미지를 통한 COP-109 및 아민화된 COP-109의 형상을 비교한 것이다.
- 도 13은 SEM 이미지를 통한 COP-109 및 아민화된 COP-109의 형상을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

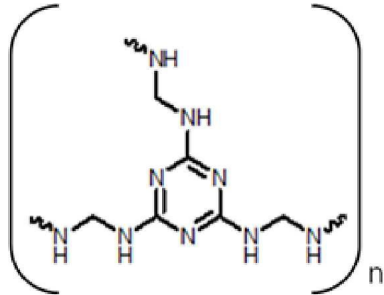
[0029] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0030] 본 발명에서는 멜라민과 파라포름알데히드를 중합하여 이산화탄소 흡착이 가능한 공유결합 유기고분자의 합성이 가능한 것을 확인하고자 하였다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에서는, 멜라민과 파라포름알데히드를 디메틸설폭사이드 용매내에서 중합하였으며, 생성된

공유결합 유기 중합체를 이용하여 이산화탄소 흡착실험을 수행하였다. 그 결과, 저렴한 가격으로 다공성 고체 이산화탄소 흡착제의 제조가 가능하고, 상압 및 상온에서 최대 1.68 mmol/g의 높은 이산화탄소 친화력을 보이고 있으며, 0.15 bar의 이산화탄소 분압에서도 0.57 mmol/g의 이산화탄소 포집능을 나타내어 이산화탄소 흡착제로 사용가능한 것을 확인하였다..

[0032] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 화학식 1의 구조를 가지는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.



[0034] (화학식 1)

[0036] (n은 5~10,000의 정수)

[0038] 본 발명은 다른 관점에서, (a) 멜라민과 파라포름알데히드를 제1유기용매에 용해시킨 다음, 가열·반응시켜 겔 (gel)상의 물질을 수득하는 단계; 및 (b) 상기 겔상의 물질을 냉각시켜 고체상의 물질을 수득하는 단계를 포함하는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 제조방법에 관한 것이다.

[0039] 본 발명에 있어서, 상기 제1유기용매는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)인 것을 특징으로 할 수 있다. 멜라민을 파라포름알데히드와 중합하는 공정에는 다양한 유기용매가 사용가능하지만, 일반적인 멜라민 수지가 합성되는 것을 최소화하기 위하여 디메틸설폭사이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명에 있어서, 상기 (a)단계는 150~250℃에서 1~5일 동안 가열·반응시키는 것을 특징으로 할 수 있다. 멜라민과 파라포름알데히드는 150℃ 미만에서는 멜라민 수지를 형성하며, 250℃ 이상에서는 부반응이 일어나게 된다. 따라서 150~250℃에서 반응시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 180℃에서 반응시킬 수 있다. 또한 1일 이하의 급속 반응시 원하지 않는 부반응이 일어날 수 있으며, 5일 이후는 반응이 완결되므로 1~5일 동안 반응시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3일간 반응시킬 수 있다. 아울러 원하지 않는 부반응을 방지하기 위하여 질소분위기 하에서 반응시키는 것이 바람직하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명에 있어서, 상기 (b)단계에서 수득된 고체상 물질을 분쇄하고, 제2유기용매로 세척한 다음, 감압 건조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 반응이 완결되면 원하지 않는 추가적인 부반응과, 미반응물에 의한 흡착력 저하를 방지하기 위하여 고체상 물질을 세척하고 건조하게 된다. 이때 세척에 사용되는 제2유기용매는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 아세톤(acetone), 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran) 또는 이염화탄소(CH₂Cl₂)인 것이 바람직하다. 수득된 고체 반응물을 상기 제2 유기용매들로 각각 3번씩 세척하는 것이 바람직하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 세척이 끝난 고체 반응물은 120~180℃의 온도에서 5~15시간 동안 감압 건조하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 150℃의 온도에서 10시간동안 건조할 수 있다.

[0042] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계는 제1유기용매에 계면활성제를 추가로 혼합하는 것을 특징으로 할 수 있다. 멜라민과 파라포름알데히드의 반응시 계면활성제를 추가하면 제조되는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 사이즈를 조절가능하다. 이때 계면활성제는 긴 알킬기를 가지는 물질이나 벤젠에 극성 기능기를 가지는 물질이 사용가능하지만, 바람직하게는 올레산(oleic acid), 라우로일 클로라이드(lauroyl chloride) 또는 라우로일산(lauroyl acid)을 사용할 수 있다.

[0043] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 멜라민과 파라포름알데히드를 제1유기용매에 용해시키는 단계 이후, 시안화제 첨가제를 추가하여 유기중합체 내부에 또 다른 반응지점을 생성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 일반적으로 촉매는 촉매 표면에 반응지점이 존재하지만 시안화 화합물을 첨가하게 되면, 촉매의 내부에도 반응지점을 형성할 수 있다. 이때 시안화 화합물은 촉매의 성질에 따라 자유롭게 선택 가능하지만 바람직하게는 시안화 나트륨(sodium cyanide)을 사용할 수 있다.

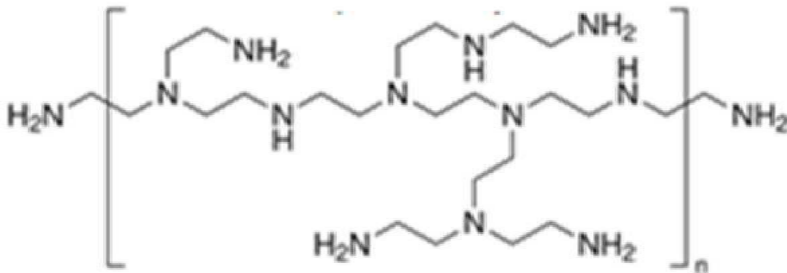
[0045] 한편, 본 발명에서는 상기 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체에 아민 기능을 가지는 고분자

가 함침시켜 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 합성이 가능한 것을 확인하고자 하였다.

[0046] 본 발명의 다른 실시예에서는, 상기 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 폴리에틸렌이민에 함침시켜 생성되는 아민화된 공유결합 유기중합체를 제조하였으며, 이 아민화된 공유결합 유기중합체를 이용하여 이산화탄소 흡착실험을 수행하였다. 그 결과, 상기 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체에 비하여 이산화탄소 흡착능이 1.5배가량 늘어났으며, 이산화탄소의 선택도 역시 저온에서는 10배 이상, 고온에서는 20배 이상으로 크게 개선된 것을 확인하였다.

[0048] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체에 아민 기능기를 가지는 고분자가 함침되어 있는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

[0050] 본 발명에 있어서, 상기 아민 기능기를 가지는 고분자는 폴리에틸렌이민(PEI, polyethylenimines), 모노에탄올아민(Monoethanolamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetramine), 테트라에틸렌펜타아민(tetraethylenepentamine) 또는 펜타에틸렌헥사아민(pentaethylenehexamine)인 것을 특징으로 할 수 있다. 일반적으로 아민기를 가지는 물질을 다양하게 사용 가능하지만, 에탄올아민 또는 에틸렌아민류를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌이민을 사용 가능하다. 또한 폴리에틸렌이민은 다음의 화학식 2의 구조를 가질 수 있다.



[0052] (화학식 2)

[0053] 폴리에틸렌이민은 메조포러스실리카(Mesoporous silica)와 같은 다공성 구조에 함침된 연구사례가 많은 물질로, 다공성 구조에 주입되는 경우 가역적으로 이산화탄소의 포집능을 크게 증대시킨다고 알려져 있다. 본 발명에서는 상기 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 이산화탄소 흡착능을 정량적으로 늘리기 위하여 아민 기능기를 추가하는 물질로 사용되었다.

[0056] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌이민은 n이 200~30,000인 것을 특징으로 할 수 있다. 폴리에틸렌이민의 n이 200미만인 경우 이산화탄소 흡착능이 떨어지게 되며, 30,000이상인 경우 분자의 크기가 너무 커져서 함침량이 떨어지게 된다.

[0057] 또한 본 발명은 또 다른 관점에, (i) 상기 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 용매에 분산시킨 다음, 혼합하는 단계; (ii) 상기 분산된 용액에 폴리에틸렌이민(PEI, Polyethylenimines)을 첨가하고, 반응시켜 아민화된 유기중합체 용액을 수득하는 단계; 및 (iii) 상기 용액을 원심분리하고 감압건조하는 단계를 포함하는 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 제조방법에 관한 것이다.

[0058] 본 발명에 있어서, 상기 (i)단계는 초음파혼합기를 이용하여 혼합하는 것을 특징으로 할 수 있다. 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 용매에 분산시키기 위하여 다양한 혼합방법이 사용가능하지만, 고분자물질을 빠르고 균일하게 혼합 가능한 초음파혼합기를 사용하는 것이 바람직하다. 아울러 상기 용매는 메탄올인 것이 바람직하지만 이에 제한되는 것은 아니다

[0059] 본 발명에 있어서, 상기 (i)단계 이후 시안화제 첨가제를 추가하여 유기중합체 내부에 또 다른 반응지점을 생성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 일반적으로 촉매는 촉매 표면에 반응지점이 존재하지만 시안화 화합물을 첨가하게 되면, 촉매의 내부에도 반응지점을 형성할 수 있다. 이때 시안화화합물은 촉매의 성질에 따라 자유롭게 선택 가능하지만 바람직하게는 시안화 나트륨(sodium cyanide)을 사용할 수 있다.

[0060] 본 발명에 있어서, 상기 (ii)단계의 폴리에틸렌이민의 첨가량은 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중

합체 100중량부에 대하여 10~120중량부인 것을 특징으로 할 수 있다. 폴리에틸렌이민이 10중량부 이하로 첨가되는 경우 함침되지 않는 공유결합 유기중합체가 많아져서 이산화탄소 흡착량이 줄어들며, 120중량부 이상으로 첨가되는 경우 공유결합 유기중합체가 함침되지 않은 폴리에틸렌이민의 양이 늘어나게 되어 흡착량이 줄어든다. 따라서 공유결합 유기 중합체 100중량부에 대하여 폴리에틸렌 이민 10~120중량부를 첨가하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 100중량부를 첨가할 수 있다.

[0061] 본 발명에 있어서, 상기 (ii)단계는 10~50℃에서 18~30시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 할 수 있다. 폴리에틸렌이민에 함침되는 단계에서 온도가 10℃ 미만인 경우 분자의 운동이 늦어져 함침 속도가 늘어질 수 있으며, 50℃이상인 경우 분자의 운동속도가 너무 빨라져 함침되지 않고 용액속에서 공유결합 유기 중합체가 분산되어 있게 된다. 또한 18시간 미만으로 반응시키는 경우 반응시간이 짧아져 충분한 함침이 되지 않으며, 30시간에는 반응이 완결되므로 30시간 이상 반응시켜도 더 이상의 함침이 일어나지 않는다. 따라서 상기 (ii)단계는 10~50℃에서 18~30시간 동안 반응시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 25℃에서 24시간동안 반응시킬 수 있다.

[0062] 본 발명에 있어서, 상기 (iii)단계의 감압건조는 80~120℃에서 3~8시간동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 폴리에틸렌이민에 함침된 아민기를 가지는 유기중합체는 원심분리에 의하여 분리되며, 감압건조하여 고체상의 아민기를 가지는 공유결합 유기중합체를 수득하게 된다. 이때 80~120℃에서 3~8시간동안 감압건조하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 진공상태, 100℃에서 5시간 동안 건조할 수 있다.

[0063] 본 발명에 있어서, 상기 (i) 단계 이전에 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체에 계면활성제를 가한 다음, 원심분리하여 상층액에 존재하는 나노사이즈의 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 분리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체에 계면활성제를 가하면 생성되는 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체의 사이즈를 조절가능하며, 이를 원심분리하여 나노사이즈의 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체를 수득할 수 있다. 이때 계면활성제는 긴 알킬기를 가지는 물질이나 벤젠에 극성 기능을 가지는 물질이 사용가능하지만, 바람직하게는 올레산(oleic acid), 라우로일 클로라이드(lauroyl chloride) 또는 라우로일산(lauroyl acid)을 사용할 수 있다.

[0065] 본 발명에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착체는 상압 및 상온에서 1~2.5mmol/g의 이산화탄소 친화력을 가지며, 0.15bar의 이산화탄소 분압에서 0.3~1mmol/g의 이산화탄소 포집능을 가지는 것을 특징으로 할 수 있다.

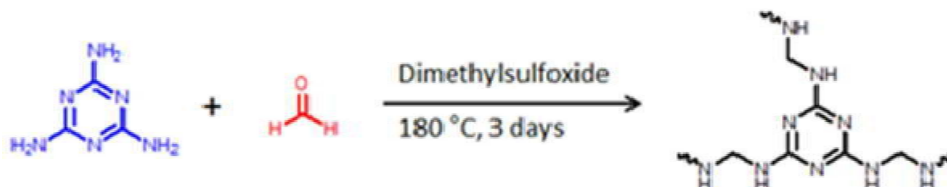
[0067] [실시예]

[0069] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0071] **실시예 1: 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 제조**

[0072] 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체는 아래의 반응식1에 따라 제조되며, 구체적인 제조방법은 다음과 같다.

[0073] (반응식1)



[0074] [0076] (1) 멜라민 7.56g과 파라포름알데히드 3.24g을 디메틸설폭사이드 200ml에 용해한다.

[0077] (2) 3일 동안 질소(N₂)분위기 하에서 180℃의 온도를 유지하며, 교반하여 겔(gel)형태의 물질을 수득한다.

[0078] (3) 상기 겔을 상온까지 냉각하여 얻은 고체상의 물질을 분쇄한 다음, 디메틸설폭사이드, 아세톤, 테트라하이드로푸란, 이염화탄소로 각각 세 번씩 세척한다.

[0079] (4) 세척된 침전물을 진공하에서 150℃의 온도로 10시간 동안 건조한다.

[0080] 상기와 같은 방법으로 제조된 공유결합 유기 중합체를 COP-109로 명명하였다.

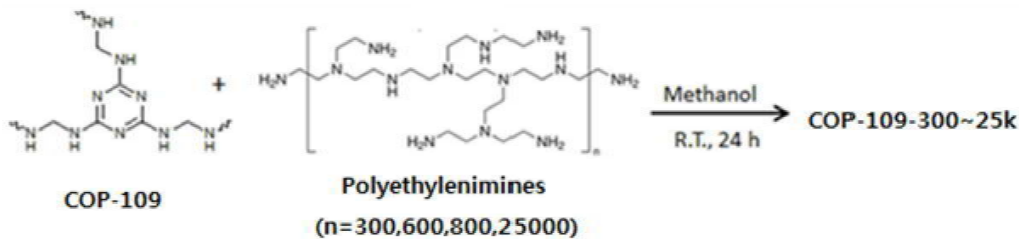
[0082] **실험예 1: COP-109의 물성 실험**

[0083] COP-109의 경우에는 멜라민에 알데하이드가 연결기로 결합된 고분자로서, 746 m²/g에 달하는 높은 비표면적과 14.1 nm 수준의 공극을 보임을 확인하였다.

[0084] 도 1은 COP-109의 비표면적 및 273 K, 298 K에서의 이산화탄소 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다. 도 1에서 나타난 바와 같이 아민 기능이 함유된 COP-109 고분자는 상압 및 상온에서 최대 1.68 mmol/g의 높은 이산화탄소 친화력을 보이고 있으며, 0.15 bar의 이산화탄소 분압에서도 0.57 mmol/g의 이산화탄소 포집능을 나타내어 이산화탄소가 저압에서 빠르게 흡수된다.

[0086] **실시예 2: 아민화된 멜라민과 파라포름알데히드의 공유결합 유기 중합체 제조**

[0087] COP-109 고분자를 통하여, 아민 기능을 가지는 다공성 물질이 이산화탄소에의 일정 수준의 친화력이 보임을 확인하였다. 이에 COP-109의 이산화탄소 흡착능을 정량적으로 증대시키기 위하여 후처리 (Post-modification)을 공정으로 COP-109의 아민 기능이 더욱 첨가하고자 하였다. 아민 계열 고분자 물질 중 폴리에틸렌 이민 (Polyethylenimine, PEI) 고분자는 메조포러스 실리카(Mesoporous silica)와 같은 다공성 구조에 함침된 연구 사례가 많은 물질로서[Chem. Comm., 3627 (2009)], 다공성 구조에 주입될 경우에 가역적으로 이산화탄소 포집능을 크게 증대시킨다고 알려져 있다. 본 연구에서는 중기공 크기 (Mesopore)를 보이는 COP-109 고분자에 각기 다른 분자량을 띄는 폴리에틸렌이민 고분자를 손쉽게 함침함으로써 이산화탄소의 대용량 포집을 꾀하였다. 폴리에틸렌이민 고분자로는 300~25,000의 분자량을 띄는 구조가 도입되었으며, 반응식 2는 COP-109의 아민화 공정의 모식도이며, 하기와 같은 방법으로 아민화된 멜라민과 피리포름알데히드의 공유결합 유기중합체를 제조하였다.



[0089]

[0090] (반응식 2)

[0092] (1) 원심분리관(centrifuge tube)에 메탄올(Methanol)을 주입한 다음, 실시예 1에서 생성된 COP-109를 넣고 초음파 혼합기를 이용하여 혼합한다.

[0093] (2) 상기 용액에 계산된 농도의 폴리에틸렌이민을 혼합한 다음, 24시간동안 상온에서 혼합한다.

[0094] (3) 반응이 끝난 용액을 원심분리한 다음, 진공상태의 100℃에서 5시간동안 건조한다.

[0095] 본 발명에서 COP-109 고분자와 PEI의 복합체는 다음과 같은 비율로 합성되었으며, 혼합된 고분자의 비율에 따라 다음과 같이 명명하였다.

[0096] [표 1] 폴리에틸렌이민의 함량에 따른 아민화된 COP-109의 명명법

명명	HPP-9(g)	폴리에틸렌이민(g)	명명	HPP-9(g)	폴리에틸렌이민(g)
HPP-9-300A	0.5	0.1 (PEI-300)	HPP-9-800A	0.5	0.1 (PEI-800)
HPP-9-300B	0.5	0.25 (PEI-300)	HPP-9-800B	0.5	0.25 (PEI-800)
HPP-9-300C	0.5	0.5 (PEI-300)	HPP-9-800C	0.5	0.5 (PEI-800)
HPP-9-600A	0.5	0.1 (PEI-600)	HPP-9-25kA	0.5	0.1 (PEI-25000)
HPP-9-600B	0.5	0.25(PEI-600)	HPP-9-25kB	0.5	0.25 (PEI-25000)
HPP-9-600C	0.5	0.5 (PEI-600)	HPP-9-25kC	0.5	0.5(PEI-25000)

[0097]

[0098] 도2에 나타난 바와 같이 이때 COP-109와 폴리에틸렌 이민의 비가 1:2인 경우 흡착량의 변화가 없었으며, 1:4인 경우 오히려 흡착량이 감소하였다. 따라서 이후의 실험은 COP-109와 폴리에틸렌 이민의 비가 1:1이하인 물질로 진행하였다.

[0100] 실험예 2: 폴리에틸렌이민(PEI)를 함유한 COP-109의 원소 분석

[0101] 폴리에틸렌이민을 함유한 COP-109에 대하여 원소분석을 통해 함침 정도를 알아보하고자 하였다. 표 1에 제시한 명명법을 참고하여 원소 분석을 통하여 본 결과, 표 2에서 나타난 바와 같이 (C₂H₅N)_n의 분자식을 갖고 있는 PEI의 분자량을 높여가며 고분자에 함침한 경우, C의 함유량이 명확하게 증가함을 볼 수 있었다. 처음 고분자의 C 함유량은 37.2%이었지만 각 분자량 별로 0.25g의 PEI를 함유한 경우 COP-109-300에서는 39.2%, COP-109-600에서는 40.4%, COP-109-800에서는 40.8%으로 점진적으로 증가하는 함유량을 확인 할 수 있었다.

[0102] [표 2] COP-109와 아민화된 COP-109의 원소분석

	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
HPP-9	32.79	37.29	4.61	8.91
HPP-9-300A	33.96	38.44	4.91	8.48
HPP-9-300B	33.02	39.25	5.33	6.11
HPP-9-300C	32.88	41.14	6.07	6.13
HPP-9-600A	32.82	37.63	4.69	8.21
HPP-9-600B	33.70	40.46	5.54	7.78
HPP-9-600C	32.68	42.18	6.19	6.13
HPP-9-800A	34.39	39.56	4.93	8.39
HPP-9-800B	34.18	40.88	5.77	7.97
HPP-9-800C	32.23	41.63	6.21	6.19
HPP-9-25kA	33.28	39.42	5.36	8.48
HPP-9-25kB	31.87	40.65	6.02	6.95
HPP-9-25kC	29.77	40.85	6.19	4.94

[0103]

[0104] 다만, COP-109-25k에서는 앞서 제시한 낮은 분자량의 함침보다 C 함유량 변화가 적었는데 이는 분자량이 너무 큰 PEI가 고분자 내로 함침되지 못하고 고분자 외표면에 부착되어 있다가 세척의 과정에서 씻겨나가 오히려 함유된 아민의 양이 작은 분자량들에 비해 적어졌다고 볼 수 있다. 또한 C와 마찬가지로 H의 함유량 또한 분자량에 따라 증가하는 추세를 보였으며 농도에 따른 실험 또한 H의 함유량 증가를 명백히 보여주었다. 따라서, 아민 함침량은 PEI의 분자량이 25,000 이하인 경우 농도가 높을수록 함침량이 높아지는 경향을 보여주었다.

[0105] 또한 도 3에서 나타난 바와 같이 열 중량 분석을 실시한 결과 PEI의 함침 전과 후의 중량 감소율의 변화가 뚜렷이 나타나는 것을 볼 수 있었다

[0107] **실험예 3: FT-IR을 통한 고분자 기능기의 보존여부**

[0108] PEI 함침의 후처리 공정을 통하여 생길 수 있는 COP-109 고분자체의 변형의 여부를 판단하기 위해 FT-IR의 분석을 실시하였다. 도 4에서 나타난 바와 같이 후처리 공정에서의 고분자 구조 형태는 변화 없이 보존됨을 알 수 있었다.

[0110] **실험예 3: 아민화된 COP-109의 비표면적 및 공극분포도**

[0111] 도 5에서 나타난 바와 같이 COP-109의 경우 아민이 함침됨에 따라 비표면적이 줄어드는 경향이 나타났으나 PEI의 농도를 다르게 하여 실험한 COP-109-300과 COP-109-800은 비표면적에 있어서 큰 차이를 보이지 않았다. 비표면적이 $746.1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인 COP-109에 PEI-25000의 농도를 달리하여 아민을 함침한 경우 각각 80%, 50%, 30%로 줄어드는 경향이 나타났으며, COP-109-300, COP-109-800 그리고 COP-109-25k를 비교한 결과 아민의 함침을 위해서는 후처리 공정 시 PEI의 농도가 높을수록 많은 양의 PEI가 함침 됨을 알 수 있었다. 표 3에는 N_2 -DFT Model에 기준에 따라 COP-109와 COP-109-300C에 대한 공극부피가 제시되어 있으며, 도6에서는 COP-109와 COP-109-300C의 공극분포도를 도시하고 있다. 표 3을 보면, 아민이 함침되더라도 분자 간 새로운 공극 생성 등으로 인해, 공극이 크게 막히지 않는 것을 알 수 있었다. 그리고 도 6에서는 아민을 함침하면 중공극의 크기 및 부피가 작아진 것을 확인할 수 있었다.

[0112] [표 3] N_2 -DFT Model에 따른 총 공극 부피

Total Volume in Pores			
HPP-9		HPP-9-300C	
Pore size	Total volume	Pore size	Total volume
503.96 Å	1.36294 cm ³ /g	1,366.77 Å	1.37899 cm ³ /g

[0113]

[0115] **실험예 4: CO₂ 및 N₂의 흡착능력 비교**

[0116] 도 7에서 나타난 바와 같이 아민화된 COP-109는 단일 COP-109 고분자 대비 이산화탄소 흡착량이 다소 증대되었다. 뿐만 아니라 0.15 bar의 이산화탄소 분압 조건에서의 흡착능이 크게 개선되어, 전체 흡착능의 약 70~80%의 흡착이 실제 배가스의 조성 압력에 견줄 수 있는 저압에서 달성됨이 확인되었다. 이는 후 연소 배기가스에 다량의 질소가 함유되어 낮은 분압에서의 이산화탄소 흡착능이 중요함을 고려해보았을 때 매우 유의미한 결과임을 알 수 있다.

[0118] **실험예 5: 실제 배기가스 조건의 고온에서 CO₂ 흡착능력 비교**

[0119] 도 8에서 나타난 바와 같이 실제 배기가스에 해당하는 온도 313K 혹은 더 고온인 328K에서의 이산화탄소 흡착량에서 기존의 COP-109에 비해 아민 함침의 후처리 공정을 거친 COP-109-300C의 경우가 1.5배가량 늘어난 것을 확인할 수 있었으며 저온에서와 마찬가지로 저압에서의 흡착량이 4.5배 이상으로 크게 개선되어 실제 배기가스 조건에서 효과적인 것임을 예측할 수 있었다. 표 4는 고온에서의 이산화탄소 흡착량을 0.15 bar 및 1 bar로 나누어 정

리한 것이다.

[0120] [표 4] COP-109와 COP-109-300C의 313K, 328K에서의 이산화탄소 흡착량

HPPs	CO ₂ uptake, mmol g ⁻¹ at 40 °C		CO ₂ uptake, mmol g ⁻¹ at 55 °C	
	0.15 bar	1 bar	0.15 bar	1 bar
HPP-9	0.32	1.18	0.25	1.0
HPP-9-300C	1.24	1.73	1.13	1.57

[0121]

[0123] 실험예 6: CO₂ / N₂의 선택성 변화

[0124] 본 측정방법은 대기 중 질소의 양을 85%, 이산화탄소의 양을 15%라 가정하여 각각의 분압에 해당하는 흡착량 (mmol/g)을 기준으로 계산하며 표 5에 기재된 공식(Selectivity equation)으로 계산하였다. 여기서 qCO₂, qN₂는 1bar에 해당하는 흡착량을 사용한다. 표 5에서 나타난 바와 같이 여타 흡착제의 경우 흡착온도가 올라갈수록 이산화탄소 선택성이 감소하는 것에 반해 본 COP-109는 273K보다 298K에서 2배 혹은 3배 이상의 질소 대비 이산화탄소의 흡착비 증가를 보여주었다.

[0125] [표 5] PEI를 함침한 아민화된 COP-109의 질소대비 이산화탄소 선택성

HPPs	Experimental CO ₂ /N ₂ selectivity		Selectivity Equation
	273K	298K	
HPP-9-300A	38.2	152.8	(qCO ₂ /qN ₂) /(0.15/0.85)
HPP-9-300B	106.6	-	
HPP-9-300C	333.6	-	
HPP-9-800A	36.4	52.1	
HPP-9-800B	77.6	197.4	
HPP-9-800C	305.0	-	
HPP-9-25kA	37.2	183.8	
HPP-9-25kB	61.7	-	
HPP-9-25kC	114.0	-	

[0126]

[0127] 도 9는 COP-109 대비 아민 주입량에 따른 선택성의 변화를 보여주고 있다. 앞서 예상했던 바와 같이 PEI의 주입 농도가 높아질수록 고분자와 이산화탄소의 친화성이 높아지는 반면에 질소와는 반응이 줄어들어, COP-109-300의 경우 20%를 주입한 경우보다 100% 주입한 경우 10배 이상의 선택도의 차이를 보였고 COP-109-800의 경우 또한 이와 같았다. 이와 다르게 COP-109-25k는 273K에서 변화량이 크지 않은 직선의 형태를 나타내었으나 298K 분석 시에는 20% 주입 시 가장 큰 선택성을 보여주었다.

[0128] 고온의 경우에도 위와 마찬가지로 질소 대비 이산화탄소의 선택성이 최대 21배나 높았으며 도 10 및 표 6에 나

타나있다.

[0129] [표 6] IAST CO₂/N₂ selectivity at 313K and 328K

HPPs	IAST CO ₂ /N ₂ selectivity		IAST CO ₂ /N ₂ selectivity	
	at 40 °C		at 55 °C	
	0.15 bar	1 bar	0.15 bar	1 bar
HPP-9	99	54	84	53
HPP-9-300C	1890	714	1828	793

[0130]

[0132] 실험예 7: 흡착열 변화

[0133] 이산화탄소에 대한 흡착열은 다공성 유기 고분자와 이산화탄소 가스 간의 친화성을 나타내는 주요 척도이며 또한 타 기체 대비 흡착 선택성을 결정하고 이미 포화된 고분자를 재생하는데 필요한 에너지를 결정한다. 아민을 함침한 본 COP-109의 각 온도에 따른 이산화탄소 흡착량에 따라 ClausiusClapeyron equation 을 이용하여 고분자의 흡착열을 계산 및 비교하였다. 다음의 표 7 및 도 11은 COP-109에 다양한 분자량의 PEI가 각기 다른 중량 비로 주입된 시료의 흡착열을 비교한 것이다.

[0134] [표 7] COP-109와 아민화된 COP-109의 흡착열 변화

HPPs	Heat of adsorption (Q _{st})	흡착열 변화율
	kJ/mol	%
HPP-9	19.6	
HPP-9-300A	29.2	1.49
HPP-9-300B	34.9	1.78
HPP-9-300C	39.5	2.02
HPP-9-800A	28.5	1.45
HPP-9-800B	32.7	1.67
HPP-9-800C	38.5	1.96
HPP-9-25kA	29.7	1.52
HPP-9-25kB	32.8	1.67
HPP-9-25kC	32.1	1.64

[0135]

[0136] COP-109-300의 경우 함침한 아민의 양이 많을수록 흡착열이 증가했고, COP-109-800의 경우와 COP-109-25k의 경우도 이와 같거나 비슷한 경향이였다. 다만, 흡착열의 증가비율에서 차이를 보였는데 COP-109-300의 경우 아민 함침량이 증가함에 따라 약 5kJ/mol의 증가량을 보였고, COP-109-800의 경우 4kJ/mol 그리고 COP-109-25k의 경우에는 3kJ/mol로 증가하다가 B와 C사이에는 오히려 미량의 감소가 있음을 볼 수 있었다. 이는 PEI-300을 함침

한 경우에 아민의 분자량이 작아 고분자 내로의 침투량이 높아 농도에 따른 증가율이 높아졌음을 알 수 있었고, 반대로 PEI-25k는 분자량이 너무 크므로 고분자 외부 표면에 주로 존재하기 때문에 흡착열에는 크게 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

[0138] **실험예 8: 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy) 분석**

[0139] 아민 함침 이전의 COP-109고분자와 각각 분자량에 따라 아민이 함침된 고분자 COP-109-300, COP-109-800, COP-109-25k의 함침에 따른 형상의 변화를 TEM 이미지로 관찰하였다. 도 12에서 나타난 바와 같이, PEI-300을 함침한 경우 PEI가 고분자 주변에 고루 분포되어 있으며 상대적으로 아민의 크기가 작아 고분자 내로 침투되었음을 볼 수 있었다. COP-109-800의 경우 분산은 고루 되었으나 아민의 분자크기가 커서 표면에 bulk상태로 있는 PEI를 많이 관찰할 수 있었다. PEI-9-25k의 경우는 이미 예상했던 바와 같이 PEI의 분자량 및 사슬이 커지면서 고분자 내에 침투하기 보다는 COP-109 고분자의 표면을 덮은 형상이 확인되었다. 이는 분자량이 큰 PEI를 주입할수록 COP-109의 공극 분포 및 비표면적이 크게 감소하는 결과와 일치한다.

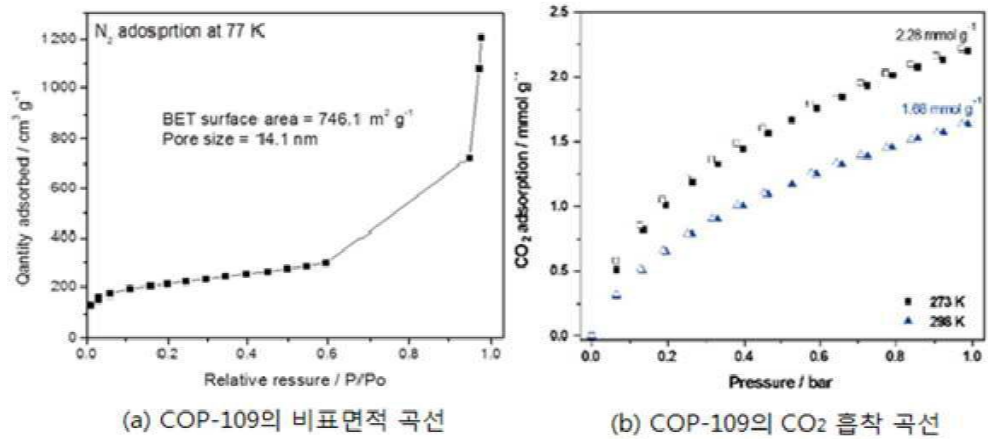
[0141] **실험예 9: 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy) 분석**

[0142] 상기 실시예 1의 COP-109와 후처리 공정 후 성능이 가장 높은 흡착물질이던 COP-109-300C의 형상을 SEM 이미지를 통하여 비교하였다. 도 13에서 나타난 바와 같이 아민 함침 이후 COP-109 고분자 사이의 형태의 변화를 통해 큰 공극들 사이로 PEI가 함침되었다는 것을 확인할 수 있었다.

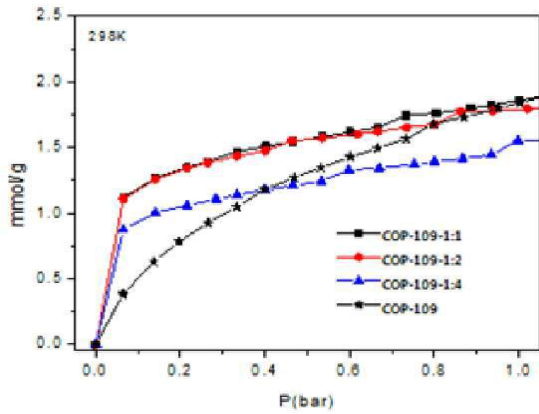
[0143] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

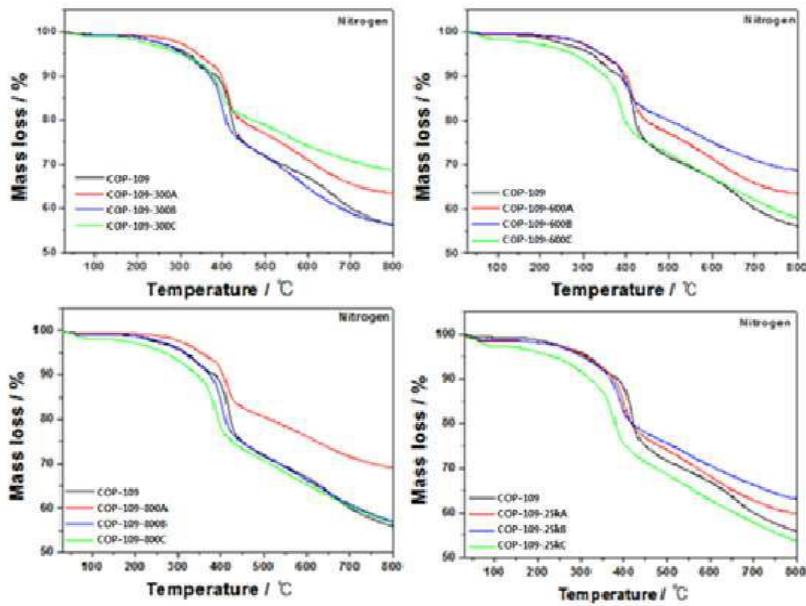
도면1



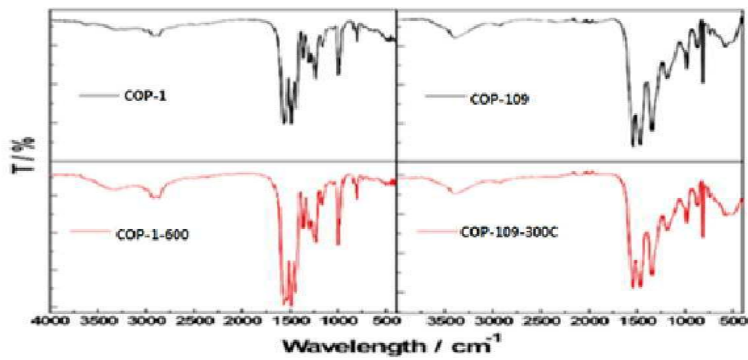
도면2



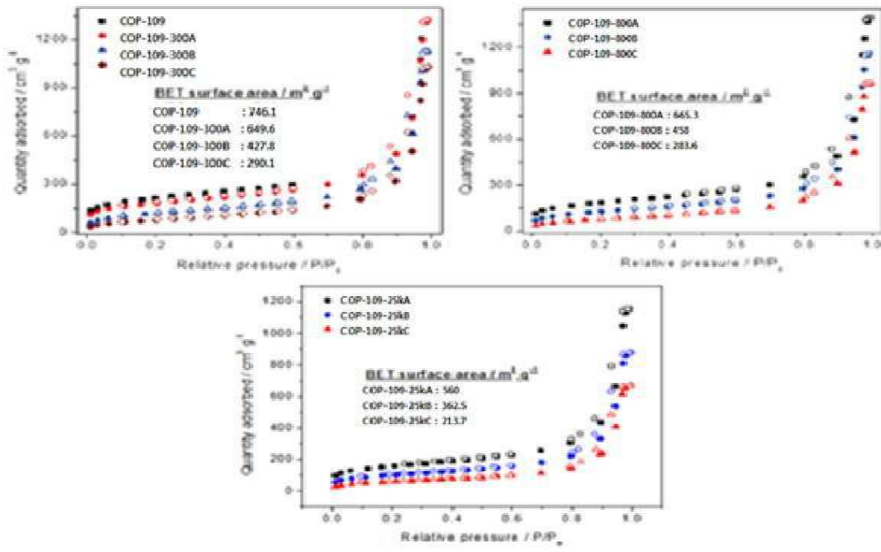
도면3



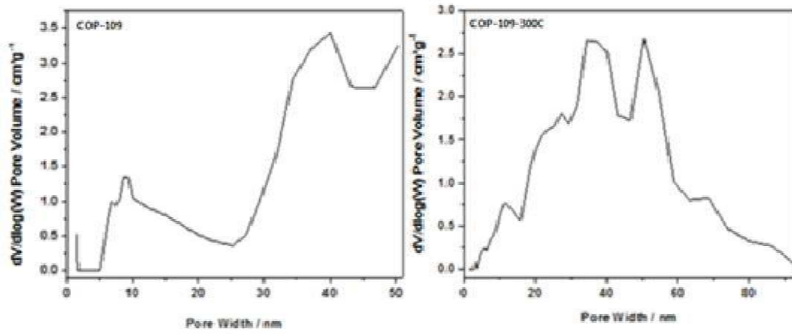
도면4



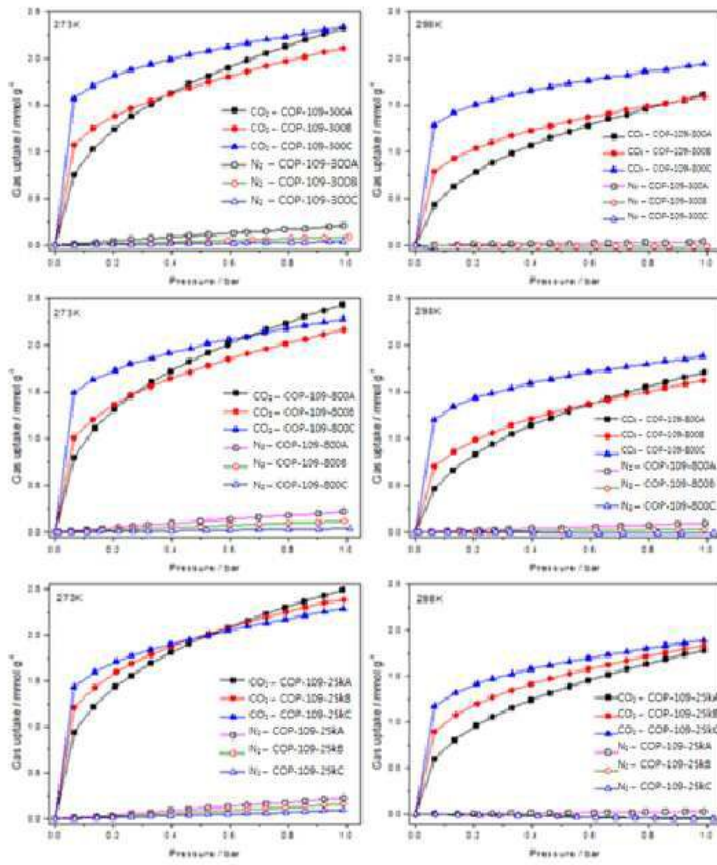
도면5



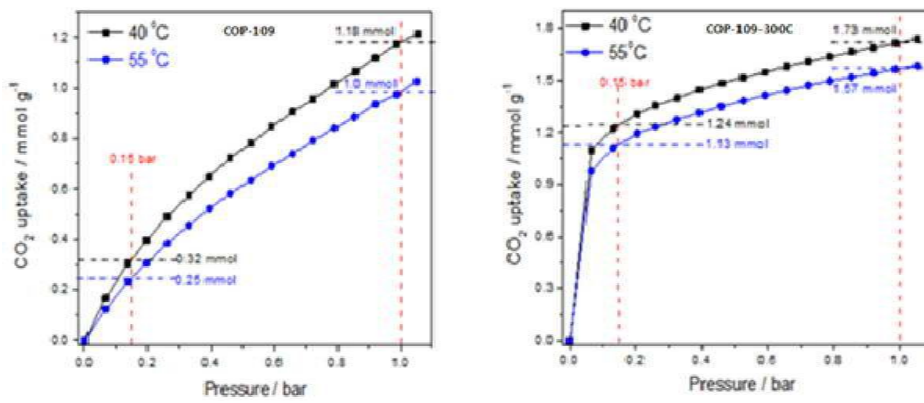
도면6



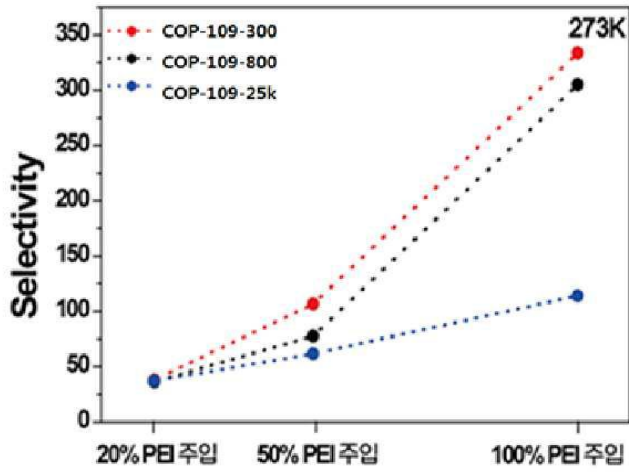
도면7



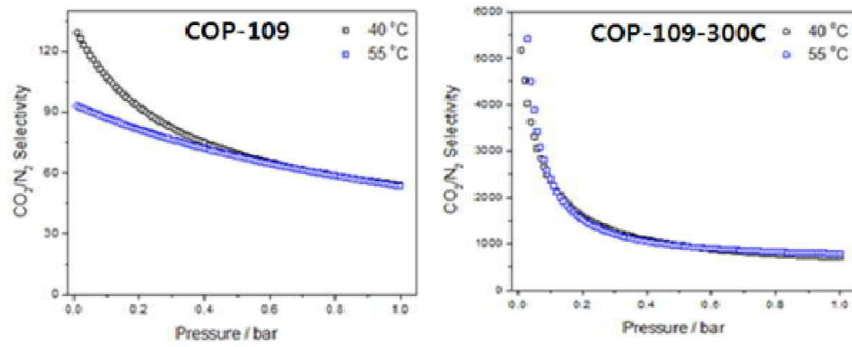
도면8



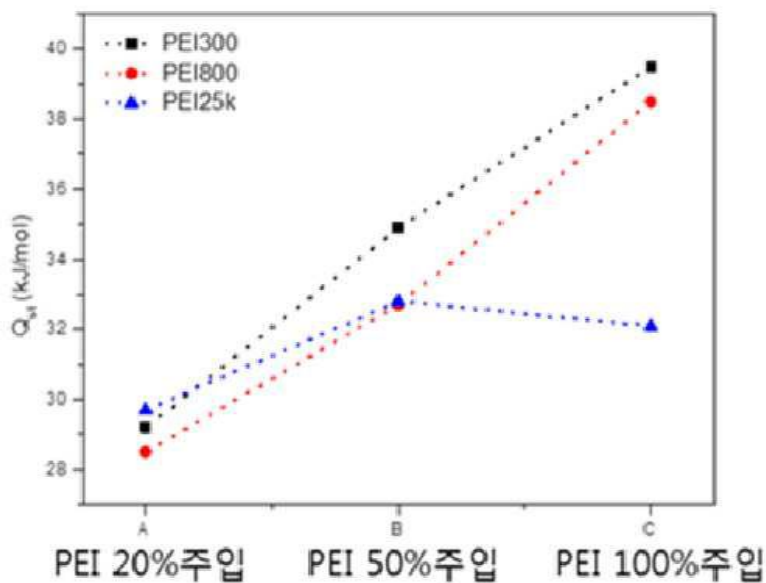
도면9



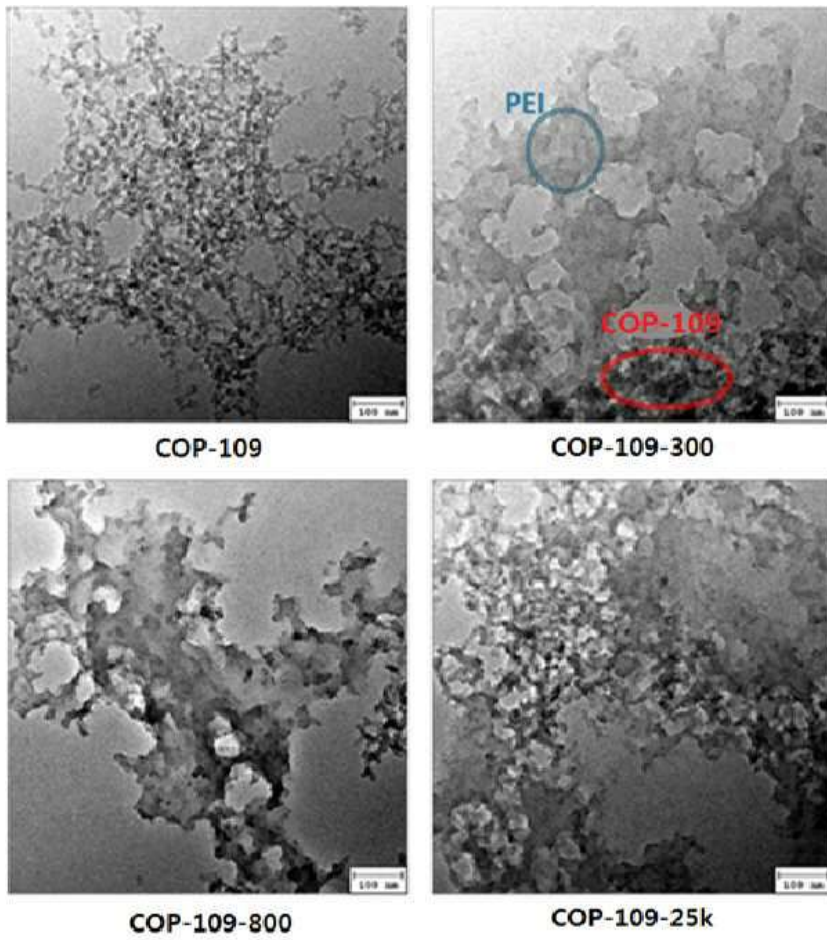
도면10



도면11



도면12



도면13

