



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년06월11일  
 (11) 등록번호 10-1403483  
 (24) 등록일자 2014년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01J 20/22 (2006.01) B01J 20/10 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0136137  
 (22) 출원일자 2012년11월28일  
 심사청구일자 2012년11월28일  
 (65) 공개번호 10-2014-0057121  
 (43) 공개일자 2014년05월12일  
 (30) 우선권주장  
 1020120119090 2012년10월25일 대한민국(KR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2011183382 A  
 KR1020130047256 A  
 JP2006312164 A  
 KR1020070104377 A

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 장봉준  
 대전 유성구 대덕대로604번길 11, (도룡동)  
 김정훈  
 대전 유성구 어은로 57, 123동 204호 (어은동, 한  
 빛아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 이원희

전체 청구항 수 : 총 6 항

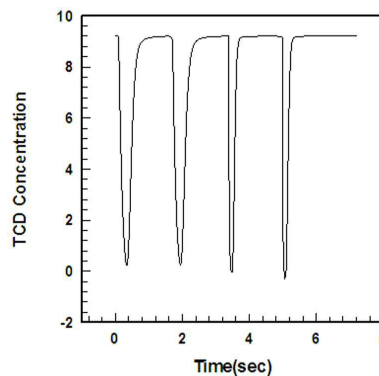
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 산성가스 포집용 건식 흡착제 및 이의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 산성가스 포집용 건식 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 건식 흡착제는 산성가스를 효과적으로 포집할 수 있는 관능기인 아민을 다량 함유하는 단량체를 중합하여 높은 아민 밀도의 건식흡착제를 용이하게 제조할 수 있고, 고분자 골격 내의 아민기의 분포, 위치, 수 등을 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 이산화탄소 흡착이 용이한 다량의 아민의 존재로 인해 높은 이산화탄소 흡착량을 나타낸다. 또한 아민기를 포함하는 단량체들이 지지체 표면 위에 공유결합 형태로 결합되어 있어 화학적 안정성이 뛰어나 이산화탄소의 흡·탈착이 반복되어도 초기의 흡착량을 유지할 수 있으므로, 산성가스 포집용 건식 흡착제로 유용할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**진향교**

대전 유성구 어은로 57, 121동 1205호 (어은동, 한  
빛아파트)

**김범식**

대전 유성구 어은로 57, 115동 206호 (어은동, 한  
빛아파트)

**김성인**

경상북도 칠곡군 가산면 학하리 1070-3

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1207-B3

부처명 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 CO2 포집용 고분자 브러쉬형 건식흡수제 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

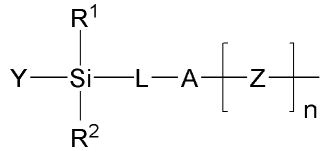
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제:

[화학식 1]



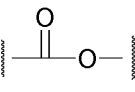
상기 화학식 1에서,

Y는 지지체로서 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말이고;

상기 화학식 1에서 Si는 지지체 표면의 산소 원자와 공유 결합된 것이며;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 수소, -OH, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시 또는 할로겐 이고;

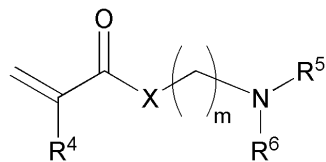
L은 비치환 또는 치환기로 치환된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 또는 비치환 또는 치환기로 치환되되 주쇄를 이루는 하나 이상의 탄소원자가 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고, 여기서 상기 치환기는 =O, -SH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -CN, -OH, 할로겐, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, C<sub>3-7</sub>의 사이클로알킬, N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 C<sub>3-7</sub>의 헤테로사이클로알킬, C<sub>5-6</sub>의 아릴, 및 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 5 내지 6 원자 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고;

A는 단일결합 또는  이고;

n은 10-10,000의 정수이고;

Z는 하기 화학식 2A, 2B 또는 3으로 표시되는 단량체로부터 중합되어 형성되는 중합체의 반복단위이며,

[화학식 2A]



(상기 화학식 2A에 있어서,

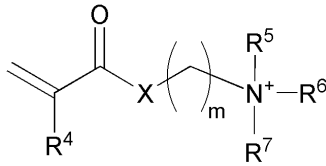
R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 수소 또는 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

X는 -O- 또는 -NR<sup>8</sup>-이고,

R<sup>8</sup>은 수소 또는 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

m은 0-6의 정수이고;

[화학식 2B]



상기 화학식 2B에 있어서,

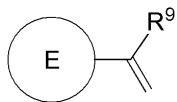
$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

X는 -O- 또는  $-NR^8-$ 이고,

$R^8$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

m은 0-6의 정수이고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에 있어서,

$R^9$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

E는 피리디닐, 아닐리닐, 옥사졸리닐 또는 카바졸릴이다.

## 청구항 2

삭제

## 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 2A로 표시되는 단량체는 2-아미노에틸 메타크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디아이소프로필아미노)에틸 메타크릴레이트, 및 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체이고;

상기 화학식 2B로 표시되는 단량체는 [2-(아크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄, [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트라이메틸암모늄, 및 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체이고;

상기 화학식 3으로 표시되는 단량체는 2-비닐피리딘, 3-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-비닐아닐린, 3-비닐아닐린, 4-비닐아닐린, 2-아이소프로페닐-2-옥사졸린, 및 N-에틸-2-비닐카바졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체인 것을 특징으로 하는 산성가스 포집용 건식 흡착제.

## 청구항 4

삭제

## 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산성가스는 이산화탄소 또는 황화수소인 것을 특징으로 하는 산성가스 포집용 건식 흡착제.

**청구항 6**

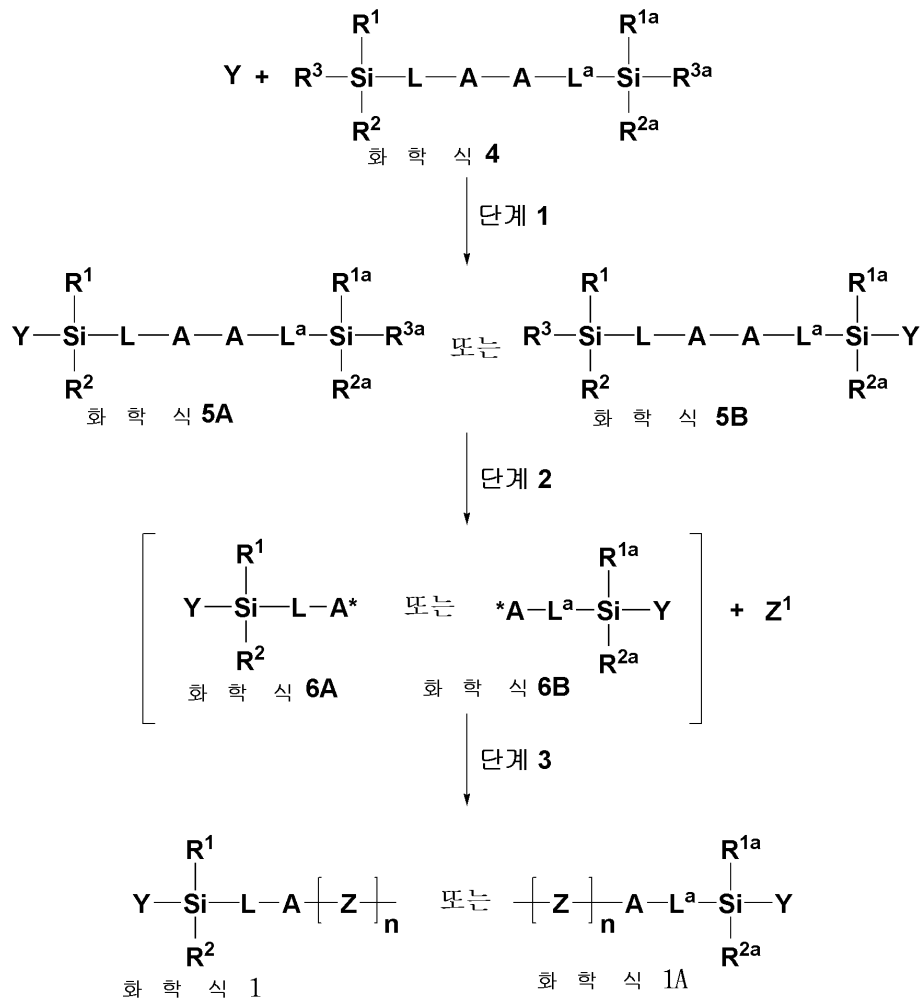
하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

Y로 표시되는 지지체에 화학식 4로 표시되는 화합물을 실란 커플링하여 공유결합으로 고정화시켜 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 얻은 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물에 열 또는 광을 가하여 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 라디칼 화합물을 준비하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 준비한 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 라디칼 화합물에 Z<sup>1</sup>로 표시되는 단량체를 표면중합하여 화학식 1 또는 1A로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하여 제조되는 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조방법;

[반응식 1]



상기 반응식 1에서,

Y는 지지체로서 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말이고;

상기 화학식 1 또는 화학식 1A에서 Si는 지지체 표면의 산소 원자와 공유 결합된 것이며;

상기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>1a</sup> 및 R<sup>2a</sup>는 서로 독립적으로 수소, -OH, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕

시 또는 할로젠이고;

$R^3$  및  $R^{3a}$ 는 서로 독립적으로 할로젠이고;

L 및  $L^a$ 는 서로 독립적으로 비치환 또는 치환기로 치환된  $C_{2-30}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 또는 비치환 또는 치환기로 치환되며 주쇄를 이루는 하나 이상의 탄소원자가 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된  $C_{2-30}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고, 여기서 상기 치환기는 =O, -SH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -CN, -OH, 할로젠,  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬,  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시,  $C_{3-7}$ 의 사이클로알킬, N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는  $C_{3-7}$ 의 헤테로사이클로알킬,  $C_{5-6}$ 의 아릴, 및 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 5 내지 6 원자 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고;

화학식 4, 5A 또는 5B로 표시되는 화합물에서 "-A-A-"는  $\text{---N=N---}$  또는  $\text{---O---O---}$  이고;

화학식 6A 또는 6B로 표시되는 화합물에서 "-A\*"는 라디칼 또는  $\text{---O}^*$  이고, 여기서 상기  $\text{---O}^*$ 에서 \*은 라디칼이며;

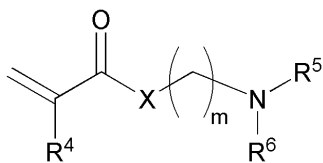
화학식 1 또는 1A로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제에서 "-A-"는 단일결합 또는  $\text{---O---}$  이고;

상기  $Z^1$ 은 주쇄 또는 측쇄에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온이 포함된 단량체로서 하기 화학식 2A, 2B 또는 3으로 표시되는 단량체이고;

상기 Z는 하기 화학식 2A, 2B 또는 3으로 표시되는 단량체로부터 중합되어 형성되는 중합체의 반복단위이며;

상기 n은 10-10,000의 정수이고;

[화학식 2A]



상기 화학식 2A에 있어서,

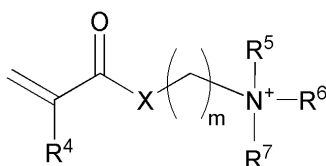
$R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

X는 -O- 또는 -NR<sup>8</sup>-이고,

$R^8$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

m은 0-6의 정수이고;

[화학식 2B]



상기 화학식 2B에 있어서,

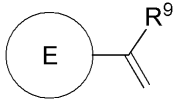
$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

X는 -O- 또는  $-NR^8-$ 이고,

$R^8$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

m은 0-6의 정수이고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에 있어서,

$R^9$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

E는 피리디닐, 아닐리닐, 옥사졸리닐 또는 카바졸릴이다.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 화학식 2A로 표시되는 단량체는 2-아미노에틸 메타크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디아이소프로필아미노)에틸 메타크릴레이트, 및 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체이고;

상기 화학식 2B로 표시되는 단량체는 [2-(아크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄, [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트라이메틸암모늄, 및 [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체이고;

상기 화학식 3으로 표시되는 단량체는 2-비닐피리딘, 3-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-비닐아닐린, 3-비닐아닐린, 4-비닐아닐린, 2-아이소프로페닐-2-옥사졸린, 및 N-에틸-2-비닐카바졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체인 것을 특징으로 하는 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조방법.

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

제 1 항의 산성가스 포집용 건식 흡착제를 산성가스 회수장치에 충전하는 단계(단계 1); 및

상기 건식 흡착제가 충전된 산성가스 회수장치에 산성가스를 포함하는 배가스를 통과시켜며 흡착하는 단계(단계 2);

를 포함하는 이산화탄소 및 황화수소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산성가스를 포집하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 산성가스 포집용 건식 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 산업화시대 이후 화석연료의 사용이 급격히 증가함에 따라, 대표적인 대기 중의 온실 가스중의 하나인 이산화탄소의 농도가 빠르게 상승하고 있다. 이로 인해 발생한 기후 온난화가 범지구적 환경문제로 크게 대두되어, 이산화탄소 배출 감축 및 저감 방안이 사회적 이슈가 되고 있다. 기후변화협약에서 채택된 교토의정서는 선진국은 1990년 대비 온실가스 배출량을 평균 5.2% 감축해야 한다고 규정하고 있으며, 환경 재난을 막고 지속성장개발을 위하여 현재 이산화탄소 배출 감축 및 저감을 위한 기술연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 이산화탄소 포집 및 저장 기술을 일반적으로 CCS(Carbon Capture and Storage)로 명명하고 있으며, CCS는 이산화탄소 농도 안정화를 위한 대표적인 방법이 될 것이다. 이산화탄소 포집기술은 연소 후(Post-combustion), 연소 전(Pre-combustion), 순산소연소(Oxyfuel combustion) 방법이 있으며, 연소 후 이산화탄소 분리기술은 흡수법, 흡착법, 침냉법, 막분리법 등이 있다.

[0004] 이 중 액체아민을 이용한 습식흡수법은 공정노하우가 가장 많은 상용 방법으로써, 아민의 이산화탄소에 대한 빠른 반응속도와 탈착속도를 이용하여 수용액 상에서 화학 반응을 통해 이산화탄소를 분리해내는 방법이다. 그러나 이 방법은 이러한 장점에도 불구하고, 탈기과정에서 고온이 필요하여 이에 따른 에너지 비용이 전체의 80%나 차지하게 되는 단점이 있다. 또한 공정부피가 크고 부식성 또한 커서 문제가 되고 있다.

[0005] 이에 반해 건식흡착제를 사용한 건식공정은 이산화탄소 제거 처리 공정에서 습식 공정에 비해 안정성이 높고, 부식성이 없으며, 분리와 회수가 용이하며, 낮은 재생열로 인한 경제적인 이점이 있다. 그러나 현재 건식흡착제는 주로 무기 계열로써 활성성분이 주로 무기 알칼리계 염인데, 비교적 제조과정이 간단하고 값싼 출발물질로부터 제조할 수 있으나, 아민에 비해 이산화탄소 탈착이 힘들고, 높은 재생 온도에 따른 구조변화 및 성능이 감소하며, 활성성분이 수분에 유실할 수 있는 가능성 등의 단점이 있다. 이에 반해 유기 건식흡착제는 습식법과 같이 이산화탄소를 화학흡착 할 수 있는 관능기로 아민을 주로 사용하여, 높은 반응성은 물론 이산화탄소 탈착이 매우 용이하여 재생에 유리하여 이러한 무기 건식흡착제의 단점을 해소할 수 있으나, 낮은 내구성 및 불안정성으로 인해 기술 개발이 한창이며 아직 상용화가 되어 있지 않아 기술개발이 필요하다.

[0006] 기존의 유기 건식흡착제는 크게 두 가지 타입으로 나뉠 수 있는데, 그 중 하나는 무기지지체에 아민고분자가 물리적 결합으로 혼합된 형태로써 이산화탄소 흡착능력이 높으나 고분자가 지지체에 단순하게 물리적으로 결합된 형태이기 때문에 안정성이 매우 떨어져 사용 중 유실되는 단점이 있고, 다른 하나는 아미노알킬실란을 이용한 아민고정화 흡착제로, 무기지지체에 아민을 함유하는 유기단분자가 공유결합으로 고정되어 안정성을 높인 장점이 있으나, 저아민 밀도에 따른 낮은 이산화탄소 흡착능이 문제가 되고 있다.

[0007] 특허문헌 1에서는 CaO를 전구체 물질로 사용하여 불활성 나노입자를 섞어서 만든 상대적으로 안정한 다공성 이산화탄소 흡착제를 제조하는 것을 제시하였다. 그러나 이산화탄소를 흡·탈착이 반복될수록 이산화탄소 흡착량이 현저히 떨어지는 문제점이 있다.

[0008]

[0009] 특허문헌 2에서는 유동층 CO<sub>2</sub> 흡수공정에 알맞은 구형의 흡착제를 만들기 위해 분무건조기술로 건식흡착제를 만드는 과정을 제시하였다. 이 건식흡착제는 이산화탄소 흡착능력은 습식 아민방법과 동일하거나 상회하나 합성 소다회나 중소다회를 사용하기에 높은 재생 온도에 따른 구조변화 및 성능감소가 우려된다.



- [0010] 특허문헌 3에서는 마이크로 세공과 메조 세공의 계층구조를 갖는 다공성 실리카 모노리스에 아민기가 함유된 고분자 물질을 담지하여 만드는 건식흡착제의 제조방법을 제시하였다. 이 발명의 경우 아민기가 지지체에 단순 물리적인 흡착으로 고정되어 있어 활성성분이 유실될 가능성이 있는 등 내구성에 대한 우려가 있다.
- [0011] 특허문헌 4에서는 분자체에 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속 산화물, 알칼리금속 수화물을 담지한 흡수체에 관련된 것으로 열과 환원제로 이산화탄소를 회수할 수 있음을 제시하였다. 그러나 알칼리금속이나 알칼리토금속을 사용함으로써 생산비용이 고가라는 문제점이 있다.
- [0012] 특허문헌 5에서는 표면적이 큰 물질에 아민기를 고정화시켜 CO<sub>2</sub>와 흡착제의 접촉을 증가시켜 에너지 효율이 증가되었음을 제시하였다. 그러나 CO<sub>2</sub> 흡착량이 적다는 문제점이 있다.
- [0013] 특허문헌 6에서는 50m<sup>2</sup>/g 보다 큰 표면적을 가지는 지지체 표면에 액체 아민을 도입하는 방법을 밝혔으나 반응이 고표면적 지지체에서만 가능하다는 제한이 있다.
- [0014] 특허문헌 7에서는 탄소 분자체에 아민 단량체를 피상 중합 한 뒤 내부 기공 부피를 높이기 위해 600-700℃의 증기에서 탄소화시켜 만들어진 흡착제 제조 방법에 대하여 기재하고 있다. 그러나 상기 발명은 이산화탄소 흡착량을 제시하고 있지 않다는 문제점이 있다.
- [0015] 이에, 본 발명의 발명자들은 라디칼 개시성분을 포함하는 화합물을 커플링제로 사용하여 아민기를 포함하는 단량체를 지지체에 표면중합시키면, 이산화탄소 흡착이 용이한 다량의 아민의 존재로 인해 높은 이산화탄소 흡착량을 가지고, 화학적 안정성이 뛰어난 건식 흡착제를 제조할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0016] (특허문헌 0001) 미국공개특허 2010/0311577 A1
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2005-0000024
- (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 10-2011-0006073
- (특허문헌 0004) 미국 공개 특허 US 6,387,337 B1
- (특허문헌 0005) 미국 공개 특허 제 US 6,908,497 B1
- (특허문헌 0006) 미국 공개 특허 US 5,876,488
- (특허문헌 0007) 미국 공개특허 US 4,810,266

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0017] 본 발명의 목적은 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제공하는 데 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적은 상기 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조방법을 제공하는 것이다.

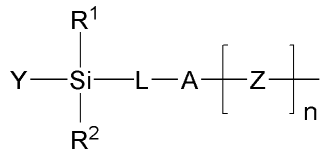
[0019] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 산성가스 포집용 건식 흡착제를 이용한 산성가스를 포집하는 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0020] 상기의 목적을 달성하기 위하여,

[0021] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제공한다.

[0022] [화학식 1]



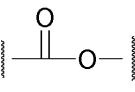
[0023]

[0024] 상기 화학식 1에서,

[0025] Y는 지지체로서 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말이고;

[0026] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 수소, -OH, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시 또는 할로겐 이고;

[0027] L은 비치환 또는 치환기로 치환된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 또는 비치환 또는 치환기로 치환된 주쇄를 이루는 하나 이상의 탄소원자가 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고, 여기서 상기 치환기는 =O, -SH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -CN, -OH, 할로겐, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, C<sub>3-7</sub>의 사이클로알킬, N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 C<sub>3-7</sub>의 헤테로사이클로알킬, C<sub>5-6</sub>의 아릴, 및 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 5 내지 6 원자 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고;

[0028] A는 단일결합 또는  이고;

[0029] Z는 주쇄 또는 측쇄에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온이 포함된 반복단위이고;

[0030] n은 10-10,000의 정수이다.

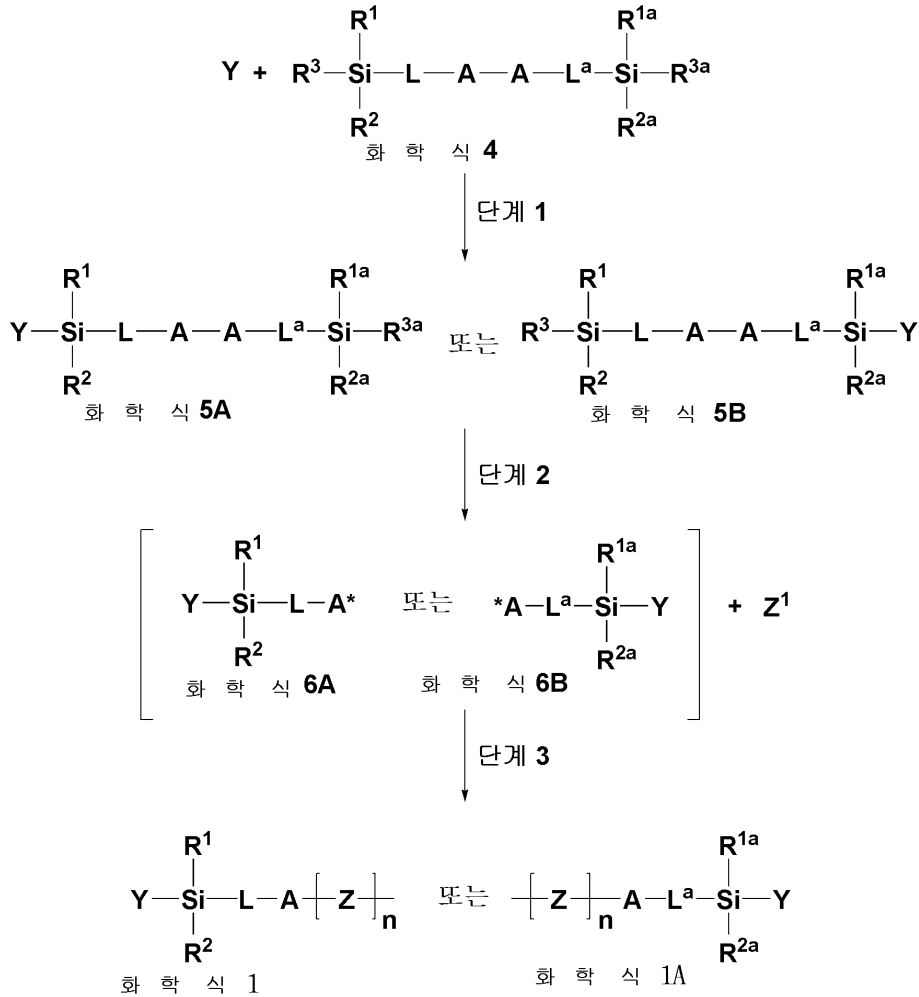
[0031] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

[0032] Y로 표시되는 지지체에 화학식 4로 표시되는 화합물을 실란 커플링하여 공유결합으로 고정화시켜 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 1);

[0033] 상기 단계 1에서 얻은 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물에 열 또는 광을 가하여 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 라디칼 화합물을 준비하는 단계(단계 2); 및

[0034] 상기 단계 2에서 준비한 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 라디칼 화합물에 Z<sup>1</sup>로 표시되는 단량체를 표면중합하여 화학식 1 또는 1A로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하여 제조되는 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0035] [반응식 1]



[0036]

[0037] 상기 반응식 1에서,

[0038] Y는 지지체로서 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말이고;

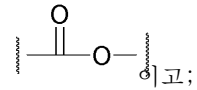
[0039] 상기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>1a</sup> 및 R<sup>2a</sup>는 서로 독립적으로 수소, -OH, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콧시 또는 할로젠이고;

[0040] R<sup>3</sup> 및 R<sup>3a</sup>는 할로젠이고;

[0041] L은 비치환 또는 치환기로 치환된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 또는 비치환 또는 치환기로 치환되며 주쇄를 이루는 하나 이상의 탄소원자가 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고, 여기서 상기 치환기는 =O, -SH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -CN, -OH, 할로젠, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콧시, C<sub>3-7</sub>의 사이클로알킬, N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자 하나 이상 포함하는 C<sub>3-7</sub>의 헤테로사이클로알킬, C<sub>5-6</sub>의 아릴, 및 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자 하나 이상 포함하는 5 내지 6 원자 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고;

[0042] 화학식 4, 5A 또는 5B로 표시되는 화합물에서 "-A-A-"는  $\text{---N=N---}$  또는  $\text{---C(=O)-O-O-C(=O)---}$  이고;

[0043] 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 화합물에서 "-A\*"는 라디칼 또는  $\text{---C(=O)O}^*$  이고, 여기서 상기  $\text{---C(=O)O}^*$ 에서 \*은 라디칼이며;



[0044] 화학식 1 또는 1A로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제에서 "-A-"는 단일결합 또는

[0045] 상기 Z<sup>1</sup>은 주쇄 또는 측쇄에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온이 포함된 단량체이고;

[0046] 상기 Z는 주쇄 또는 측쇄에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온이 포함된 반복단위이고;

[0047] 상기 n은 10-10,000의 정수이다.

[0048] 나아가, 본 발명은

[0049] 상기의 산성가스 포집용 건식 흡착제를 산성가스 회수장치에 충전하는 단계(단계 1); 및

[0050] 상기 건식 흡착제가 충전된 산성가스 회수장치에 산성가스를 포함하는 배가스를 통과시켜며 흡착하는 단계(단계 2);

[0051] 를 포함하는 이산화탄소 및 황화수소로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 산성가스를 포집하는 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0052] 본 발명에 따른 건식 흡착제는 산성가스를 효과적으로 포집할 수 있는 관능기인 아민을 다량 함유하는 단량체를 중합하여 높은 아민 밀도의 건식흡착제를 용이하게 제조할 수 있고, 고분자 골격 내의 아민기의 분포, 위치, 수 등을 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 이산화탄소 흡착이 용이한 다량의 아민의 존재로 인해 높은 이산화탄소 흡착량을 나타낸다. 또한 아민기를 포함하는 단량체들이 지지체 표면 위에 공유결합 형태로 결합되어 있어 화학적 안정성이 뛰어나 이산화탄소의 흡·탈착이 반복되어도 초기의 흡착량을 유지할 수 있으므로, 산성가스 포집용 건식 흡착제로 유용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0053] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 흡착제의 재사용에 따른 이산화탄소 가스의 흡착량 농도변화를 열전도도 측정장치(TCD, Thermal conductivity Detector)를 이용하여 측정한 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1의 준비단계 1에서 제조한 언데크-2''-엔일-4,4'-아조비스-(4-사이아노발러레이트)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 준비단계 2에서 제조한 실란커플링제의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제가 잘 제조되었는지 확인하기 위한 IR 스펙트럼이다(여기서, "Bare-Si"는 지지체이고, "Azo-Si"는 지지체 표면에 실란 커플링제가 도입된 화합물이며, "Poly-Si"는 실시예 1에서 제조한 건식흡착제이다).

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제가 잘 제조되었는지 확인하기 위한 DSC 열모그램이다(여기서, "Bare-Si"는 지지체이고, "Azo-Si"는 지지체 표면에 실란 커플링제가 도입된 화합물이며, "Poly-Si"는 실시예 1에서 제조한 건식흡착제이다).

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제가 잘 제조되었는지 확인하기 위한 TGA 열모그램이다(여기서, "Bare-Si"는 지지체이고, "Azo-Si"는 지지체 표면에 실란 커플링제가 도입된 화합물이며, "Poly-Si"는 실시예 1에서 제조한 건식흡착제이다).

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제가 잘 제조되었는지 확인하기 위한 XPS 스펙트럼이다(여기서, "Bare-Si"는 지지체이고, "Azo-Si"는 지지체 표면에 실란 커플링제가 도입된 화합물이며, "Poly-Si"는 실시예 1에서 제조한 건식흡착제이다).

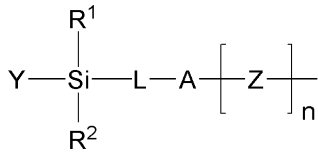
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0054] 본 발명의 목적은 산성가스 포집용 건식 흡착제, 이의 제조방법 및 이를 이용한 산성가스를 포집하는 방법을 제공하는 데 있다. 이를 위하여 본 발명은 라디칼 개시성분을 포함하는 화합물을 커플링제로 사용하여 아민기를 포함하는 단량체를 지지체에 표면중합시킴으로써 높은 이산화탄소 흡착량을 가지고, 화학적 안정성이 뛰어난 건식 흡착제를 제공한다.

[0055] 본 발명은

[0056] 하기 화학식 1로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제공하는 것이다.

[0057] [화학식 1]



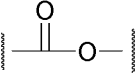
[0058]

[0059] 상기 화학식 1에서,

[0060] Y는 지지체로서 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말이고,

[0061] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 수소, -OH, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시 또는 할로겐 이고,

[0062] L은 비치환 또는 치환기로 치환된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 또는 비치환 또는 치환기로 치환되되 주쇄를 이루는 하나 이상의 탄소원자가 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고, 여기서 상기 치환기는 =O, -SH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -CN, -OH, 할로겐, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, C<sub>3-7</sub>의 사이클로알킬, N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 C<sub>3-7</sub>의 헤테로사이클로알킬, C<sub>5-6</sub>의 아릴, 및 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 5 내지 6 원자 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고,

[0063] A는 단일결합 또는  이고,

[0064] Z는 주쇄 또는 측쇄에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온이 포함된 반복단위이고,

[0065] n은 10-10,000의 정수이다.

[0066] 바람직하게는,

[0067] 상기 Y는 지지체로서 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말이고,

[0068] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, Cl, F, Br 또는 I이고,

[0069] 상기 L은 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 또는 하나 이상의 탄소원자가 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이되, 여기서 상기 알킬렌은 =O, -SH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -CN, -OH, 할로겐, C<sub>1-4</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-4</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, C<sub>3-7</sub>의 사이클로알킬, N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 C<sub>3-7</sub>의 헤테로사이클로알킬, C<sub>5-6</sub>의 아릴, 및 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 5 내지 6 원자 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기가 치환될 수 있고,

[0070] 상기 Z는 주쇄 또는 측쇄에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온이 포함된 단량체이고,

[0071] 상기 n은 10-10,000의 정수이다.

[0072] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제에 있어서, 상기 Y로 표시되는 지지체는 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 지지체는 많은 이산화탄소를 흡착하기 위해서 비표면적이 넓어야 하며 개시성분을 도입할 수 있는 다량의 관능기가 있어야 하는데, 이런 측면에서 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말이 바람직하다.

[0073] 상기 실리카겔은 비표면적이 넓어 표면에서 다량의 실란 화합물과 결합하여 Si-O-Si 연결고리를 형성하며 공유 결합할 수 있고, 산화 알루미늄 분말은 표면에 -OH 관능기를 포함하여 다량의 실란 화합물과 공유결합하여 안정된 형태로 연결될 수 있다.

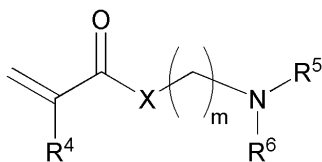
[0074] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제에 있어서, 상기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 결합되어 있는 실란 화합물은 알킬옥시 실란 그룹, 알킬실란 그룹, 클로로실란 그룹 등을 사용할 수 있다. 상기 실란 화합물은 상기 L로 표시되는 유기 연결체와 결합하여 지지체와 아민기를 포함하는 고분자를 연결시켜 주는 커플링제로 사용될 수 있으며, 이때 상기 커플링제의 실란 화합물 부분이 지지체 표면의 관능기와 결합하여 공유결합으로 연결될 수 있다.

[0075] 더욱 구체적으로, 지지체로 사용되는 실리카겔 또는 산화 알루미늄 분말은 표면에 O 또는 OH 관능기를 포함하며, 알킬옥시실란 그룹, 알킬실란 그룹, 클로로실란 그룹 등에서 선택되는 1종이 상기 관능기와 용이하게 공유결합할 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 흡착제에 있어서, 상기 L로 표시되는 유기연결체는 비치환 또는 치환기로 치환된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 또는 비치환 또는 치환기로 치환된 주쇄를 이루는 하나 이상의 탄소원자가 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고, 여기서 상기 치환기는 =O, -SH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -CN, -OH, 할로젠, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, C<sub>3-7</sub>의 사이클로알킬, N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 C<sub>3-7</sub>의 헤테로사이클로알킬, C<sub>5-6</sub>의 아릴, 및 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 5 내지 6 원자 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이나, 이에 제한하지 않는다.

[0077] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제에 있어서, 상기 Z로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 2A, 2B 또는 3으로 표시되는 단량체로부터 중합되어 형성된다.

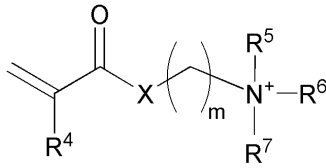
[0078] [화학식 2A]



- [0079] 상기 화학식 2A에 있어서,
- [0081] R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 수소 또는 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,
- [0082] X는 -O- 또는 -NR<sup>8</sup>-이고,
- [0083] R<sup>8</sup>은 수소 또는 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0084] m은 0-6의 정수이다.

[0085] [화학식 2B]



[0086]

[0087] 상기 화학식 2B에 있어서,

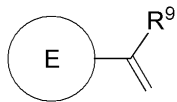
[0088] R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 수소 또는 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0089] X는 -O- 또는 -NR<sup>8</sup>-이고,

[0090] R<sup>8</sup>은 수소 또는 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0091] m은 0-6의 정수이다.

[0092] [화학식 3]



[0093]

[0094] 상기 화학식 3에 있어서,

[0095] R<sup>9</sup>은 수소 또는 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0096] E는 피리디닐, 아닐리닐, 옥사졸리닐 또는 카바졸릴이다.

[0097] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 단량체로는 2-아미노에틸 메타크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디아이소프로필아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 등을 사용할 수 있고,

[0098] 상기 화학식 2B로 표시되는 단량체로는 [2-(아크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄, [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트라이메틸암모늄, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄 등을 사용할 수 있고,

[0099] 상기 화학식 3으로 표시되는 단량체로는 2-비닐피리딘, 3-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-비닐아닐린, 3-비닐아닐린, 4-비닐아닐린, 2-아이스프로페닐-2-옥사졸린, N-에틸-2-비닐카바졸 등을 사용할 수 있다.

[0100] 상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 단량체는 반복단위에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온을 포함하며, 10 내지 10000의 중합도로 지지체 표면에서 중합되어 브러쉬형으로 고정되어 건식 흡착제를 제조함으로써 산성가스를 흡착하는 역할을 수행할 수 있다.

[0101] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제에서 상기 Y로 표시되는 지지체는 화학식 1에서 Si 원자와 -O- 링으로 연결되는 것이 바람직하나, 이에 제한하지 않는다.

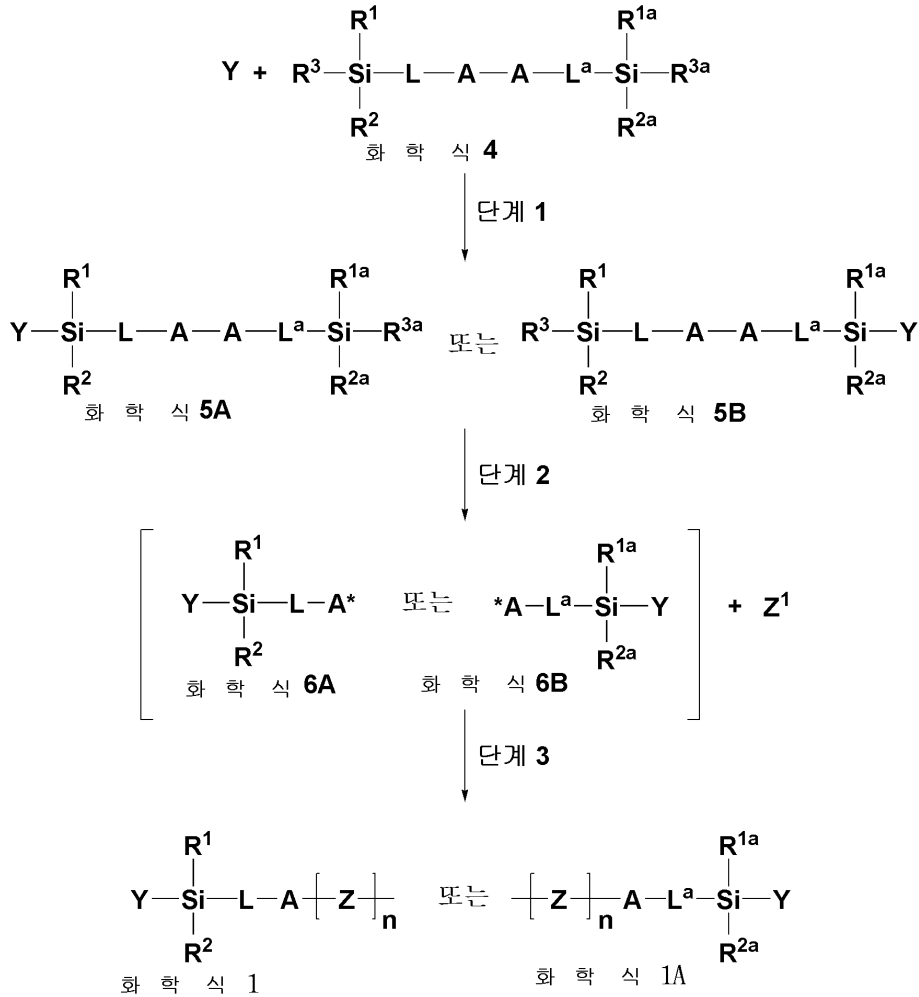
[0102] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제에 있어서, 상기 산성가스는 이산화탄소, 황화수소 등일 수 있다. 건식 흡착제에 포함된 아민기는 이산화탄소 또는 황화수소의 산성가스를 흡착하는 특성이 있어 배가스로부터 상

기 산성가스들을 흡수하여 제거할 수 있다.

- [0103] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제는 지지체 표면 위에 아민기를 포함하는 단량체를 공유결합을 통해 연결하면, 내구성이 우수하고 화학적으로 안정한 구조를 이루어 화학적 안정성이 뛰어나고 이산화탄소의 흡·탈착이 반복되어도 흡착량을 유지할 수 있음을 본 발명의 실험예 2를 통해 확인할 수 있다.
  
- [0104] 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하는 종래의 방법에 따르면, 아민이 실리카 지지체에 공유 결합으로 붙는 형태로 건식 흡착제가 제조된다. 아민 공유결합 실리카 흡수제는 유기 용매 안에서 아미노알킬트리알콕시실란(aminoalkyltrialkoxysilane)이 실리카 표면과 반응하고, 유기용매인 알코올이 증발하는 도중에 알콕시실릴(alkoxysilyl) 그룹은 실란올(silanol) 그룹으로 응축되어 새로운 Si-O-Si 연결고리를 형성한다. 트리알콕시실란(Trialkoxysilane)은 실리카 표면에 가능한 한 많은 새로운 연결고리를 만드는데 이용되는데, 상기 아민 공유결합 흡수제를 만드는데 사용되는 실란으로는 모노실란(monosilane)으로 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane), 다이실란(disilane)으로 3-(2-아미노에틸) 아미노프로필트리메톡시실란(3-(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxysilane), 트리실란(tri silane)으로 3-[2-(2-아미노에틸)-아미노에틸]아미노프로필트리메톡시실란(3-[2-(2-aminoethyl)-aminoethyl]aminopropyltrimethoxysilane)이 사용될 수 있고, 이외에도 모노실란, 다이실란 및 트리실란이 아닌 아민기를 갖는 MAPS(myristyl ammonium propane sulphonate), PAPS(3-(N,N-dimethyl hexadecyl ammonium)-propanesulfonate), DMAPS(dimethyl(methacryloyloxyethyl)ammonium propanesulfonate) 등이 사용될 수 있다.
  
- [0105] 상기 종래의 방법에 따라 제조된 건식 흡착제는 아민기를 포함하는 실란 화합물이 지지체 표면에서 공유결합하여 제조됨으로써, 산성가스를 흡착하는 아민 밀도가 상대적으로 낮다는 문제점이 있다.
  
- [0106] 그러나 본 발명에 따른 건식 흡착제는 라디칼 개시성분을 포함하는 화합물이 지지체에 표면고정화된 후 라디칼 개시성분으로부터 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온기를 포함하는 단량체를 표면중합하여 아민 밀도가 높은 산성가스 건식 흡착제를 제조할 수 있다. 구체적으로, 아민기를 포함하는 단량체의 비를 조절하여 고분자 골격 내에 아민기의 분포 및 수 등을 용이하게 제어할 수 있다. 상기 아민기가 이산화탄소를 흡수하는 역할을 하므로, 본 발명에 따른 건식 흡착제는 종래의 건식 흡착제에 비해 아민 밀도가 현저히 향상되어 산성가스의 흡수능이 우수하다는 장점이 있음을 본 발명의 실험예 1을 통해 확인할 수 있다.
  
- [0107] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,
  
- [0108] Y로 표시되는 지지체에 화학식 4로 표시되는 화합물을 실란 커플링하여 공유결합으로 고정화시켜 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 1);
  
- [0109] 상기 단계 1에서 얻은 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물에 열 또는 광을 가하여 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 라디칼 화합물을 준비하는 단계(단계 2); 및
  
- [0110] 상기 단계 2에서 준비한 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 라디칼 화합물에 Z<sup>1</sup>로 표시되는 단량체를 표면중합하여 화학식 1 또는 1A로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하여 제조되는 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조방법을 제공한다.



[0111] [반응식 1]



[0112]

상기 반응식 1에서,

[0113]

Y는 지지체로서 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말이고;

[0114]

상기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>1a</sup> 및 R<sup>2a</sup>는 서로 독립적으로 수소, -OH, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시 또는 할로젠이고;

[0115]

R<sup>3</sup> 및 R<sup>3a</sup>는 서로 독립적으로 할로젠이고;

[0116]

L 및 L<sup>a</sup>는 서로 독립적으로 비치환 또는 치환기로 치환된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 또는 비치환 또는 치환기로 치환되되 주쇄를 이루는 하나 이상의 탄소원자가 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된 C<sub>2-30</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고, 여기서 상기 치환기는 =O, -SH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -CN, -OH, 할로젠, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, C<sub>3-7</sub>의 사이클로알킬, N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 C<sub>3-7</sub>의 헤테로사이클로알킬, C<sub>5-6</sub>의 아릴, 및 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 5 내지 6 원자 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종이고;

[0117]

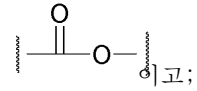
[0118] 화학식 4, 5A 또는 5B로 표시되는 화합물에서 "-A-A-"는  $\text{---N=N---}$  또는  $\text{---C(=O)-O-O-C(=O)---}$  이고;

[0119]

화학식 6A 또는 6B로 표시되는 화합물에서 "-A\*"는 라디칼 또는  $\text{---C(=O)O}^*$  이고, 여기서 상기  $\text{---C(=O)O}^*$ 에서 \*은

라디칼이며;

[0120] 화학식 1 또는 1A로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제에서 "-A-"는 단일결합 또는



[0121] 상기 Z<sup>1</sup>은 주쇄 또는 측쇄에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온이 포함된 단량체이고;

[0122] 상기 Z는 주쇄 또는 측쇄에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온이 포함된 반복단위이고;

[0123] 상기 n은 10-10,000의 정수이다.

[0124] 이하 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0125] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 Y로 표시되는 지지체에 화학식 4로 표시되는 화합물(실란 커플링제)을 실란 커플링하여 공유결합으로 고정화시켜 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물을 얻는 단계이다.

[0126] 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물(실란 커플링제)을 통해 지지체 표면에 아민기를 포함하는 단량체를 공유결합을 통해 연결하면, 내구성이 우수하고 화학적으로 안정한 구조를 이루어 화학적 안정성이 뛰어나고 이산화탄소의 흡·탈착이 반복되어도 흡착량을 유지할 수 있는 효과가 있다.

[0127] 여기서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 "-A-A-" 결합을 기준으로 대칭 또는 비대칭 화합물일 수 있으나, 최종적으로 생성되는 생성물은 화학식 1로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제이다.

[0128] 여기서, 상기 Y로 표시되는 지지체는 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 지지체는 많은 이산화탄소를 흡착하기 위해서 비표면적이 넓어야 하며 개시성분을 도입할 수 있는 다량의 관능기가 있어야 하는데, 이런 측면에서 실리카겔 또는 산화알루미늄 분말이 바람직하다.

[0129] 상기 실리카겔은 비표면적이 넓어 표면에서 다량의 실란 화합물과 결합하여 Si-O-Si 연결고리를 형성하며 공유결합할 수 있고, 산화 알루미늄 분말은 표면에 -OH 관능기를 포함하여 다량의 실란 화합물과 공유결합하여 안정된 형태로 연결될 수 있다.

[0130] 또한, 상기 단계 1의 고정화는 불활성 분위기에서 -20~150 °C의 온도로 30분 내지 72시간 동안 반응시켜 고정화시킬 수 있다.

[0131] 상기 고정화가 -20 °C 미만의 온도에서 수행되는 경우 실란 커플링이 일어나지 않거나 매우 느리게 일어나는 문제점이 있고, 150 °C를 초과하는 온도에서 수행되는 경우 부산물이 생기고 결합이 분해될 수 있다는 문제점이 있다.

[0132] 나아가, 상기 단계 1의 고정화는 트리에틸아민(triethylamin) 또는 피리딘(pyridine)을 더 첨가하여 수행되는 것이 바람직하다. 상기 트리에틸아민 또는 피리딘은 지지체 표면에 화학식 3으로 표시되는 화합물(실란 커플링제)이 공유결합으로 고정화되는 반응을 돕는 역할을 한다.

[0133] 한편, 상기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>, 또는 R<sup>1a</sup> 및 R<sup>2a</sup>가 결합되어 있는 실란 화합물은 알킬옥시실란 그룹, 알킬실란 그룹, 클로로실란 그룹 등을 사용할 수 있다. 상기 실란 화합물은 상기 L로 표시되는 유기연결체와 결합하여 지지체와 아민기를 포함하는 고분자를 연결시켜 주는 커플링제로 사용될 수 있으며, 이때 상기 커플링제의 실란 화합물 부분이 지지체 표면의 관능기와 결합하여 공유결합으로 연결될 수 있다.

[0134] 더욱 구체적으로, 지지체로 사용되는 실리카겔 또는 산화 알루미늄 분말은 표면에 O 또는 OH 관능기를

포함하며, 알킬옥시실란 그룹, 알킬실란 그룹, 클로로실란 그룹 등에서 선택되는 1종이 상기 관능기와 용이하게 공유결합할 수 있다.

[0135] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 얻은 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물에 열 또는 광을 가하여 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 라디칼 화합물을 준비하는 단계이다.

[0136] 구체적으로, 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물에 열 또는 광을 가하여 주면 "-A-A-"가 빠져나가 인접한 L의 말단 원자에 라디칼이 생성되거나, "A-A" 결합이 끊어져 "-A\*" 라디칼이 형성되면서, 다음 단계의 표면중합에서 개시제로 역할을 하게 한다.

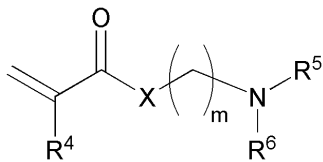
[0137] 한편, 상기 개시제로서 역할을 하는 라디칼을 안정화하기 위하여 L의 말단 원자는 3차 탄소인 것이 바람직하고, 3차 탄소 중에서도 라디칼의 안정화에 도움이 되는 치환기가 치환되는 것이 더욱 바람직하다.

[0138] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 준비한 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 라디칼 화합물에 Z<sup>1</sup>로 표시되는 단량체를 표면중합하여 화학식 1 또는 1A로 표시되는 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하는 단계이다.

[0139] 구체적으로, 상기 단계 3의 표면중합은 용액 상태에서 수행하는 경우 물 또는 비양성자성 극성 용매 내에서 수행될 수 있는데, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 디메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 용매를 사용할 수 있으나 반응물과 생성물을 잘 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

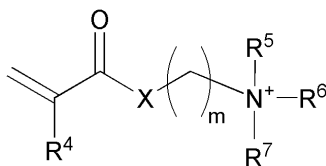
[0140] 상기 Z<sup>1</sup>로 표시되는 단량체는 하기 화학식 2A, 2B 또는 3으로 표시되는 단량체를 사용할 수 있다.

[0141] [화학식 2A]



- [0142] 상기 화학식 2A에 있어서,
- [0143] R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 수소 또는 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,
- [0144] X는 -O- 또는 -NR<sup>8</sup>-이고,
- [0145] R<sup>8</sup>은 수소 또는 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,
- [0146] m은 0-6의 정수이다.

[0148] [화학식 2B]



- [0149] 상기 화학식 2B에 있어서,

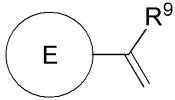
[0151]  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0152] X는 -O- 또는  $-NR^8-$ 이고,

[0153]  $R^8$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0154] m은 0-6의 정수이다.

[0155] [화학식 3]



[0156]

[0157] 상기 화학식 3에 있어서,

[0158]  $R^9$ 은 수소 또는  $C_{1-6}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0159] E는 피리디닐, 아닐리닐, 옥사졸리닐 또는 카바졸리닐이다.

[0160] 구체적으로, 상기 화학식 2A로 표시되는 단량체로는 2-아미노에틸 메타크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디아이소프로필아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 등을 사용할 수 있고,

[0161] 상기 화학식 2B로 표시되는 단량체로는 [2-(아크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄, [3-(메타크릴로일아미노)프로필]트라이메틸암모늄, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄 등을 사용할 수 있고,

[0162] 상기 화학식 3으로 표시되는 단량체로는 2-비닐피리딘, 3-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-비닐아닐린, 3-비닐아닐린, 4-비닐아닐린, 2-아이소프로페닐-2-옥사졸린, N-에틸-2-비닐카바졸 등을 사용할 수 있다.

[0163] 상기 단량체는 반복단위에 1-3차 아민 또는 4차 암모늄 이온을 포함하며, 10 내지 10000의 중합도로 지지체 표면에서 중합되어 브러쉬형으로 고정되어 건식 흡착제를 제조함으로써 산성가스를 흡착하는 역할을 수행할 수 있다.

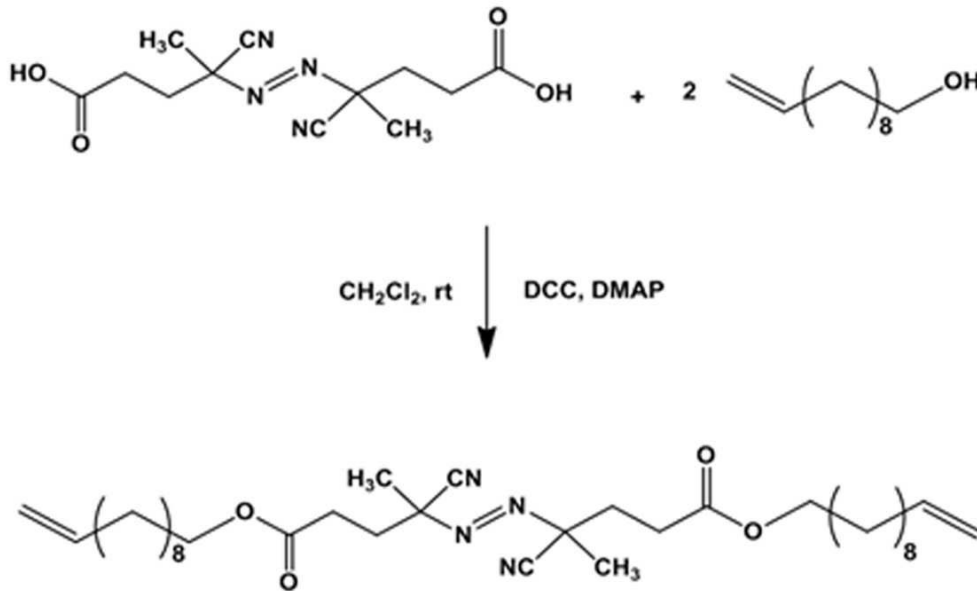
[0164] 나아가, 본 단계 3에서의 표면중합은 열중합법, 광중합법 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한하지 않는다.

[0165] 열중합법을 사용할 경우, 상기 단계 3의 표면중합은 불활성 분위기에서 50 °C 내지 120 °C의 온도범위로 30분 내지 72시간 동안 열중합법으로 수행될 수 있다. 상기 표면중합이 50 °C 미만에서 수행되는 경우, 중합반응이 일어나지 않거나 반응 속도가 매우 느리다는 문제점이 있고, 120 °C를 초과하는 경우 연쇄 중합중에 성장 라디칼이 용매, 개시제, 모노머 중의 부반응 부위 등과 반응하여 별종의 활성 라디칼을 생성하는 체인 트랜스퍼(chain transfer) 현상으로 인하여 고분자의 중합도가 저하되는 문제점이 있다.

[0166] 광중합법을 사용할 경우, 광중합은 빛의 작용에 의해 단량체가 중합체 말단에 결합하는 과정을 반복 진행하는 중합반응으로서, 화학식 5A 또는 5B로 표시되는 화합물에 자외선을 가하여 "-A-A-"를 제거하거나, "A-A"결합을 끊어, 화학식 6A 또는 6B로 표시되는 라디칼 화합물 상태로 만들어 Z<sup>1</sup>로 표시되는 단량체가 표면중합될 수 있다.

- [0167] 나아가, 본 발명은
- [0168] 상기의 산성가스 포집용 건식 흡착제를 산성가스 회수장치에 충전하는 단계(단계 1); 및
- [0169] 상기 건식 흡착제가 충전된 배출구에 산성가스를 포함하는 배가스를 통과시키며 흡착하는 단계(단계 2);
- [0170] 를 포함하는 이산화탄소 및 황화수소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산성가스를 포집하는 방법을 제공한다.
- [0171] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0172] 본 발명에 따른 산성가스를 포집하는 방법에 있어서, 상기 단계 1은 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제를 산성가스 회수장치에 충전하는 단계이다. 일반적으로 발전소에서는 연소보일러 후단에 배가스의 남은 열을 이용하여 급수를 가열하는 이코노마이저(economizer)가 설치되어 있고, 탈질장치(SCR, Selective Catalytic Reduction)를 거쳐 공기가열기, 전기집진기 및 가스/가스히터와 배연탈황장치를 거친다. 건식 흡착제를 이용한 이산화탄소 회수장치는 탈황장치 후단에 설치되며, 상기 회수장치에 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제를 충전할 수 있다.
- [0173] 본 발명에 따른 산성가스를 포집하는 방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 건식 흡착제가 충전된 산성가스 회수장치에 산성가스를 포함하는 배가스를 통과시키며 흡착하는 단계이다.
- [0174] 상기 단계 2를 통해 흡착제가 산성가스를 포함하는 배가스로부터 산성가스만을 선택적으로 흡착하고, 상기 흡착제를 재생반응기로 보내 소성함으로써 흡착제를 버리지 않고 연속적으로 사용할 수 있다. 산성가스 흡착반응기 및 재생반응기에서는 하기 반응식 2와 같은 반응이 일어난다. 구체적으로, 배가스 중의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 흡착제에 흡수되어 정제되고 이산화탄소만을 선택적으로 회수한 입자는 사이클론에서 분리되어 재생반응기로 보내진다. 재생반응기에서는 폐열을 이용하여 입자 중의 이산화탄소와 물을 배출하면서 본래의 성능을 회복한다. 재생반응기로부터 배출가스 중 물을 응축하면 농축된 이산화탄소를 얻을 수 있다.
- [0175] [반응식 2]
- [0176] 흡수반응기:  $M_2CO_3(s) + CO_2 + H_2O \rightarrow 2 MHCO_3(s)$  발열반응
- [0177] 재생반응기:  $2 MHCO_3(s) \rightarrow M_2CO_3(s) + CO_2 + H_2O$  흡열반응
- [0178] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0179] <실시예 1> 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조 1

[0180] 준비단계 1: 라디칼 개시제 함유 실란 커플링제의 합성 1

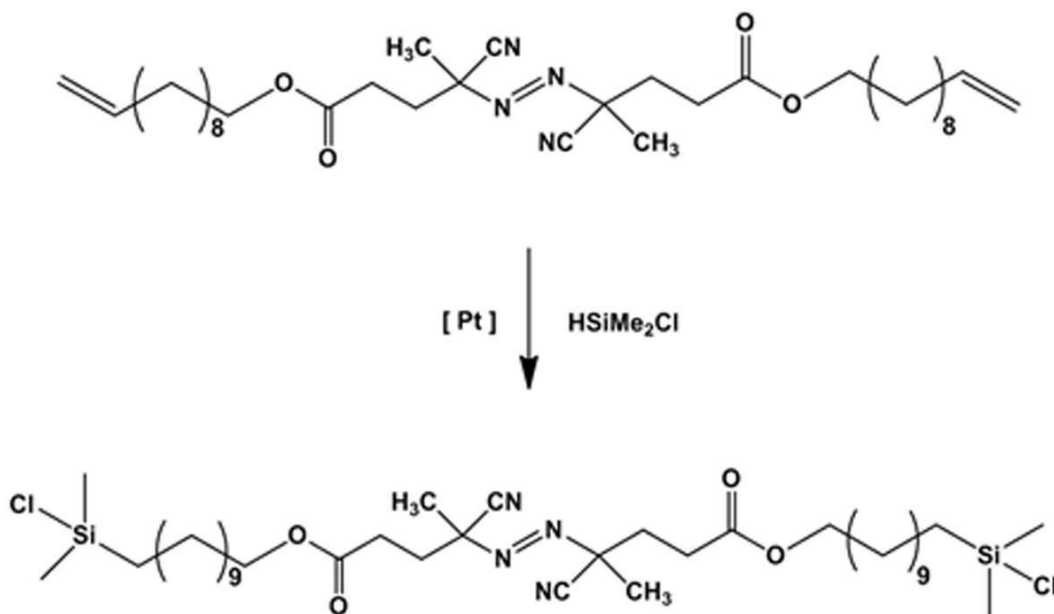


[0181]

[0182] 4,4'-아조비스(4-사이아노발레릭산) 1.25g과 10-엔데센-1-올 1.215g을 100 mL 3구 플라스크에 넣고 에스터화 반응시켰다. 구체적으로, 100 mL 3구 플라스크에 4,4'-아조비스(4-사이아노발레릭산) 1.25g 및 10-엔데센-1-올 1.215g과 함께 디사이클로헥실카보디이미드 1.620 g, 4-디메틸아미노피리딘 0.087g을 차례대로 넣어주었다. 상기 혼합물을 디클로로메탄 50 mL에 녹인 후 용액을 10 °C 정도로 차갑게 해주었다. 상기 용액을 상온에서 교반하면서 24시간 동안 암상태에서 반응시켰다. 반응 후 물과 디클로로메탄을 첨가하여 추출을 통해 언데크-2''-엔일-4,4'-아조비스-(4-사이아노발러레이트)를 제조하였다.

[0183] 상기 언데크-2''-엔일-4,4'-아조비스-(4-사이아노발러레이트)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

[0184] 준비단계 2: 라디칼 개시제 함유 실란 커플링제의 합성 2



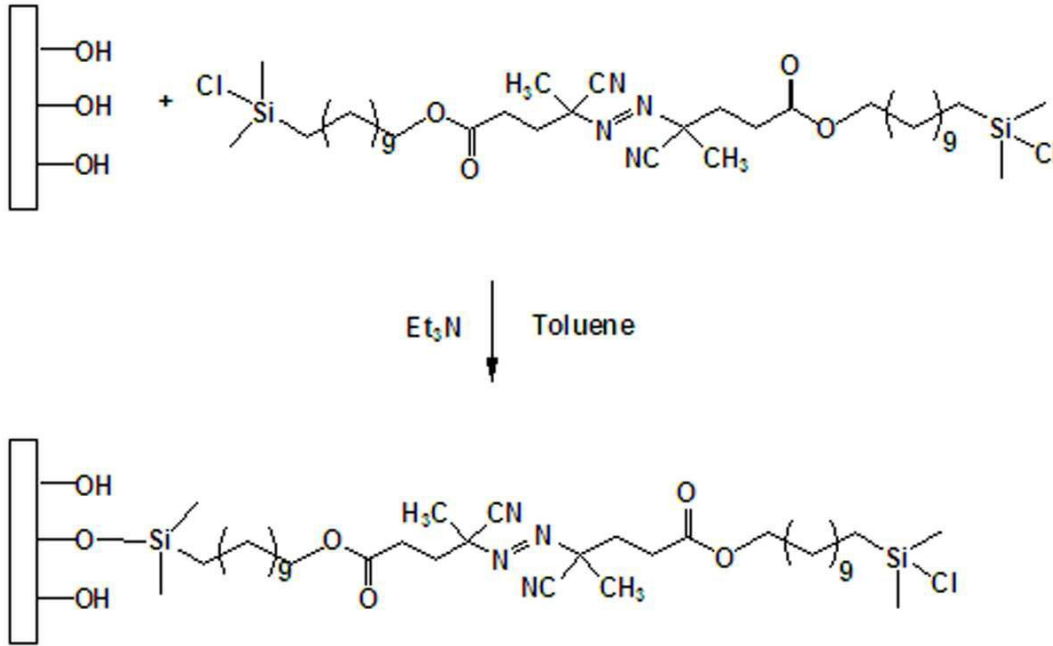
[0185]

[0186] 상기 준비단계 1에서 준비한 언데크-2''-엔일-4,4'-아조비스-(4-사이아노발러레이트) 0.164g과 디메틸클로로실란 2 mL를 25 mL 3구 플라스크에 넣고 하이드로실레이션(Hydrosilation) 반응을 시켰다. 구체적으로, 디메틸클로로실란은 질소분위기 하에서 넣어졌으며 섞여진 용액은 5분 정도 교반되었다. 그 후 칼스테드 촉매 50 μL을 넣고 상온에서 교반되면서 질소분위기하에 암상태로 24시간 반응되었다. 반응 후 잔여 디메틸클로로실란을 감압

하에 제거하여 실란 커플링제를 제조하였다.

[0187] 본 준비단계 2에서 제조한 실란커플링제의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 도 3에 나타내었다.

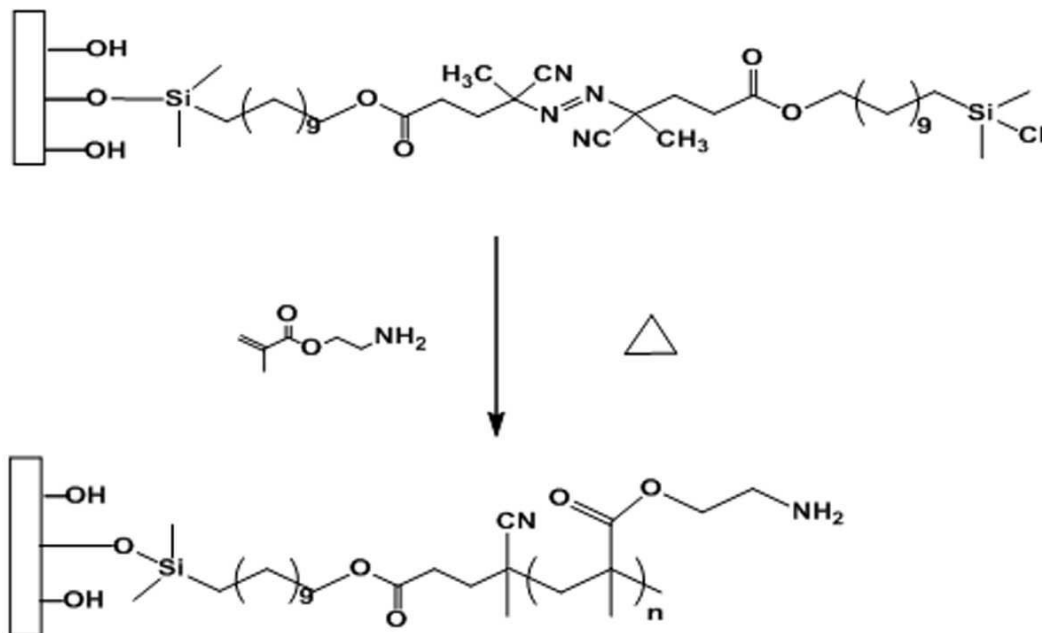
[0188] 단계 1: 지지체 표면에 실란 커플링제의 도입



[0189]

[0190] 실리카겔 0.6g 을 6 mL 톨루엔에 넣고 초음파 세척을 15분간 시켰다. 상기 준비단계 2에서 제조된 실란 커플링제를 5 ml 톨루엔에 넣고 질소 분위기 하에서 5분간 교반시킨 후 상기 실리카겔과 혼합하였다. 여기에 트리에틸아민 0.17 mL 첨가한 후 24시간 상온에서 교반시켜 지지체 표면에 실란 커플링제를 도입하였다. 반응 후 실리카겔을 톨루엔, 아세톤, 메탄올로 수차례 세척하였다.

[0191] 단계 2 및 3: 라디칼의 형성 및 아민기를 포함하는 단량체의 표면중합



[0192]

[0193] 상기 단계 1에서 제조한 지지체 표면에 실란 커플링제가 도입된 화합물을 메탄올 2 ml에 넣은 후 단량체인 2-아

미노에틸 메타크릴레이트 1 ml를 첨가시켰다. 현탁액의 산소를 없애기 위해 진공으로 용액 내의 산소를 흡입하여 기포가 생기지 않을 때까지 반복했다. 현탁액은 미리 80 °C로 데워진 오일 용기에서 24시간 반응되었다. 반응 완료된 현탁액을 필터링한 뒤, 남은 입자들을 물과 메탄올을 교대로 사용하여 세척하고 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하였다.

[0194] 산성가스 포집용 건식 흡착제의 동정

[0195] 본 실시예 1에서 지지체 표면에 실란커플링제가 잘 도입되고, 표면중합이 잘 이루어졌는지 확인하기 위하여 다음과 같이 동정하였다.

[0196] 구체적으로, 단계 1에서 사용한 지지체(Bare-Si); 단계 1에서 지지체 표면에 실란 커플링제가 도입된 화합물(Azo-Si); 및 단계 3에서 표면중합된 산성가스 포집용 건식 흡착제(Poly-Si); 각각을 IR 스펙트럼, DSC 썰모그램, TGA 썰모그램, XPS 스펙트럼으로 확인하였다.

[0197] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제가 잘 제조되었는지 확인하기 위한 IR 스펙트럼이다(여기서, "Bare-Si"는 지지체이고, "Azo-Si"는 지지체 표면에 커플링제가 도입된 화합물이며, "Poly-Si"는 실시예 1에서 제조한 건식흡착제이다).

[0198] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제가 잘 제조되었는지 확인하기 위한 DSC 썰모그램이다(여기서, "Bare-Si"는 지지체이고, "Azo-Si"는 지지체 표면에 커플링제가 도입된 화합물이며, "Poly-Si"는 실시예 1에서 제조한 건식흡착제이다).

[0199] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제가 잘 제조되었는지 확인하기 위한 TGA 썰모그램이다(여기서, "Bare-Si"는 지지체이고, "Azo-Si"는 지지체 표면에 커플링제가 도입된 화합물이며, "Poly-Si"는 실시예 1에서 제조한 건식흡착제이다).

[0200] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제가 잘 제조되었는지 확인하기 위한 XPS 스펙트럼이다(여기서, "Bare-Si"는 지지체이고, "Azo-Si"는 지지체 표면에 커플링제가 도입된 화합물이며, "Poly-Si"는 실시예 1에서 제조한 건식흡착제이다).

[0201] **<실시예 2> 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조 2**

[0202] 실시예 1의 단계 3에서 4-비닐피리딘을 단량체로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하였다.

[0203] **<실시예 3> 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조 3**

[0204] 실시예 1의 단계 3에서 2-(tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트를 단량체로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하였다.

[0205] **<실시예 4> 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조 4**

[0206] 실시예 1의 단계 3에서 2-(디메틸아미노)에틸메타크릴레이트를 단량체로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하였다.

[0207] **<비교예 1> 표면중합을 하지 않은 산성가스 포집용 건식 흡착제의 제조**



[0208] 100 mL 용량의 3구 플라스크에 실리카겔 1.0 g, 톨루엔 50 mL, (3-아미노프로필)트라이에톡시실란 5.0 mL을 차례대로 넣어주었다. 상기 용액을 70 °C에서 환류시키면서 18 시간 동안 교반한 후 톨루엔으로 세척하고 이를 건조하여 산성가스 포집용 건식 흡착제를 제조하였다.

[0209] <실험예 1> 산성가스 포집용 건식 흡착제의 이산화탄소 흡착능 측정

[0210] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제의 이산화탄소 흡착능을 확인하기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0211] 구체적으로, 99 % 헬륨(He)으로 120°C에서 1 시간 동안 흐름속도 40 cc/분으로 배가스를 전처리한 후, 본 발명의 실시예 1 - 4 및 비교예 1의 흡착제에 100 % 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)로 35 °C에서 1 시간 동안 흐름속도 40 cc/분으로 흡착하였다. 이렇게 흡착된 이산화탄소의 양을 알아보기 위하여, 99 % He으로 35 내지 120°C 및 5 °C/분의 조건으로 온도를 올린 후 120°C에서 30분간 유지하여 흡착된 이산화탄소의 탈착을 유도하여 흐름속도 40 cc/분으로 이산화탄소 탈착량을 가스크로마토그래피를 이용하여 TPD(TPD, temperature-programmed desorption) 탈착 실험을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	TPD 탈착량 (단위: mmol(CO <sub>2</sub> )/g(흡착제))
실시예 1	2.31
실시예 2	3.32
실시예 3	1.58
실시예 4	1.71
비교예 1	0.98

[0213] 표 1에 나타난 바와 같이, 종래의 건식 흡착제인 비교예 1에 비하여 본 발명에 따른 실시예 1 - 4의 건식 흡착제는 평균적으로 2.23 mmol(CO<sub>2</sub>)/g(흡착제)의 TPD 탈착량을 나타내어 비교예에 비하여 약 2.27배 향상된 것을 알 수 있었다. 특히, 실시예 2의 건식 흡착제는 3.32 mmol/g의 TPD 탈착량을 나타내어 비교예 1에 비하여 이산화탄소 흡착능이 약 3.38 배 증가한 것으로 나타났다. 이를 통해, 본 발명에 따른 건식 흡착제를 사용하면 이산화탄소 흡착능이 현저히 향상됨을 알 수 있다.

[0214] 또한, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 4의 건식 흡착제가 모두 다른 TPD 탈착량을 나타내는 것을 확인할 수 있고, 이를 통해 흡착제의 제조에 사용되는 아민기를 포함하는 단량체의 종류에 따라 이산화탄소 흡착능이 달라지는 것을 알 수 있다.

[0215] 따라서, 본 발명에 따른 산성가스 포집용 흡착제는 이산화탄소 흡착능이 현저히 향상되므로, 산성가스 포집용 흡착제로 유용할 수 있다.

[0216] <실험예 2> 산성가스 포집용 건식 흡착제의 재사용에 따른 흡착능 변화 평가

[0217] 본 발명에 따른 산성가스 포집용 건식 흡착제의 재사용에 따른 흡착능 변화에 대하여 알아보기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0218] 구체적으로, 본 발명의 실시예 2에서 제조된 건식흡착제를 이용하여 약 2초 간격으로 이산화탄소 가스의 흡착 및 탈착을 반복하며, 열전도도 검출기(TCD, Thermal conductivity Detector)를 이용하여 이산화탄소 흡착 농도의 변화를 측정하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0219] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 흡착제의 재사용에 따른 이산화탄소 가스의 흡착량 농도변화를 열전도

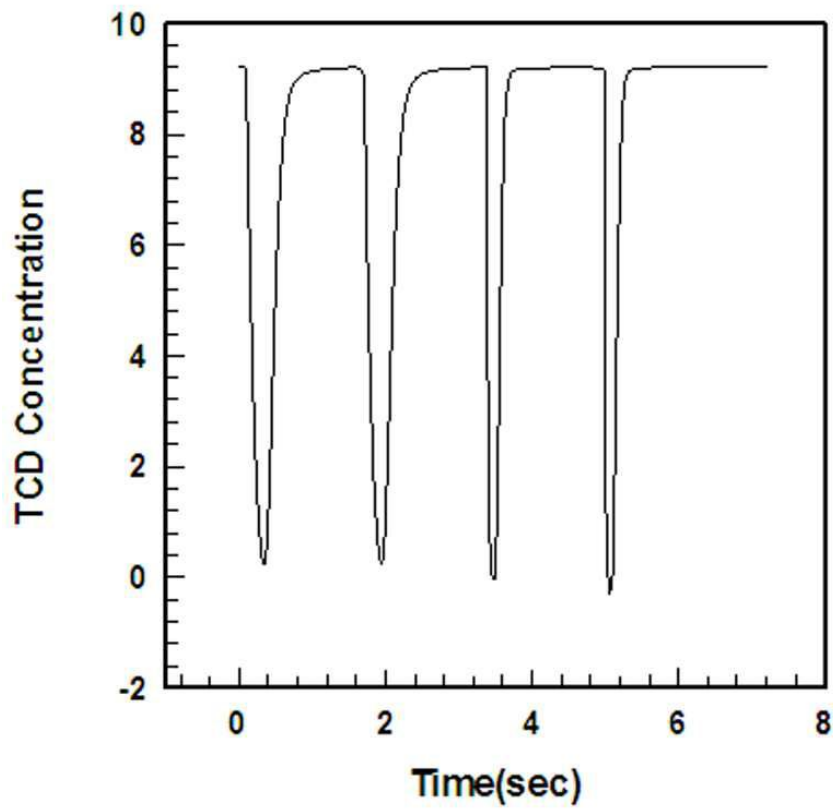
도 측정장치(TCD, Thermal conductivity Detector)를 이용하여 측정한 그래프이다.

[0220] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 2에서 제조된 건식 흡착제는 약 2 초 간격으로 흡착 및 탈착이 반복되어도 처음과 거의 유사한 흡착량을 유지함을 확인할 수 있다.

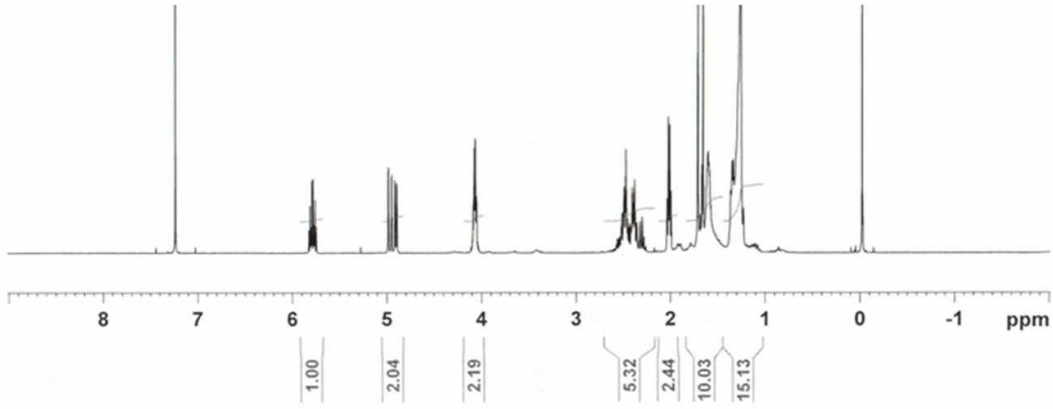
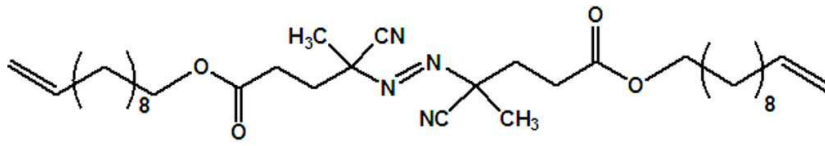
[0221] 따라서, 본 발명에 따른 산성가스 포집용 흡착제는 재사용 횟수가 늘어나도 이산화탄소의 흡착능이 처음과 유사하여 재사용시의 흡착능이 우수하므로, 산성가스 포집용 건식 흡착제로 유용할 수 있다.

도면

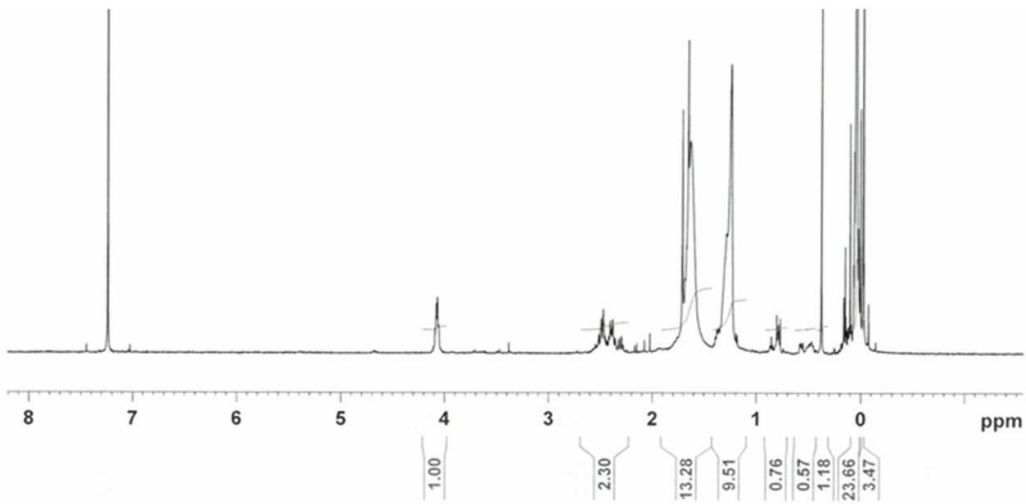
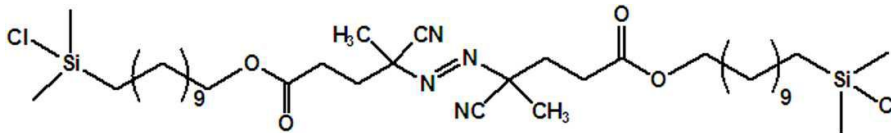
도면1



도면2



도면3



도면4

Bare-Si(지지체인 Y, 처리하지 않은 Silica gel)

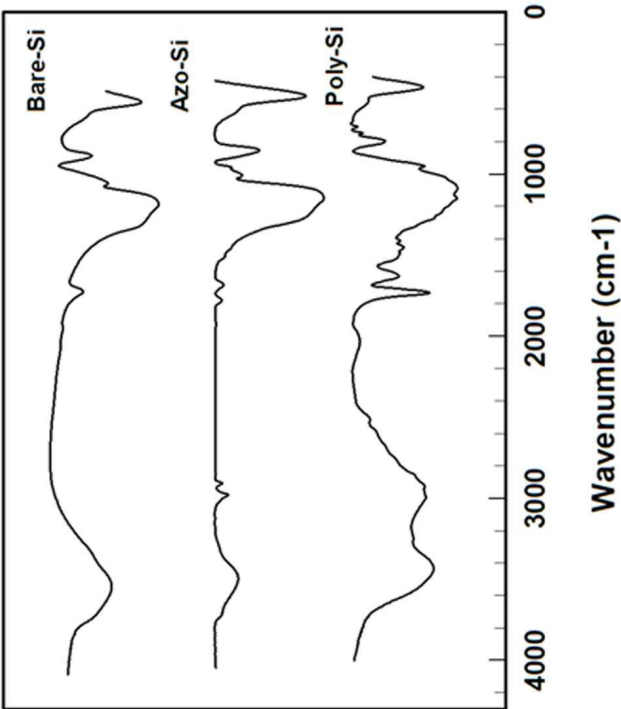
1100cm<sup>-1</sup> asymmetric Si-O-Si stretch  
802cm<sup>-1</sup> symmetric Si-O-Si stretch

Azo-Si(개시제 기능을 가진 Silica gel)

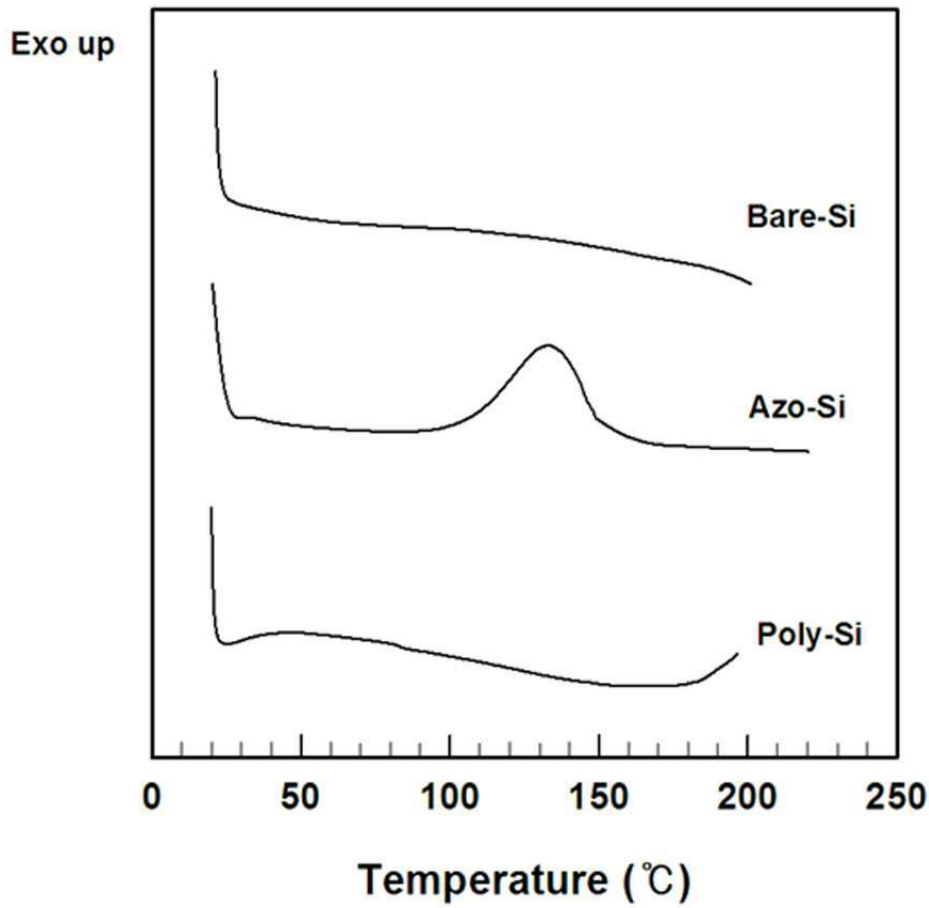
2993cm<sup>-1</sup>, 2928cm<sup>-1</sup>에서 sp<sup>3</sup> C-H peak  
1738cm<sup>-1</sup>에서 C=O peak  
3440cm<sup>-1</sup> N-H stretching vibration

Poly-Si(표면중합이 된 Silica gel)

2960cm<sup>-1</sup> C-H vibration  
3440cm<sup>-1</sup> N-H stretching vibration  
1730cm<sup>-1</sup> C=O stretching vibration  
N-H deformation vibration  
두가지 peak가 서로 겹쳐짐.

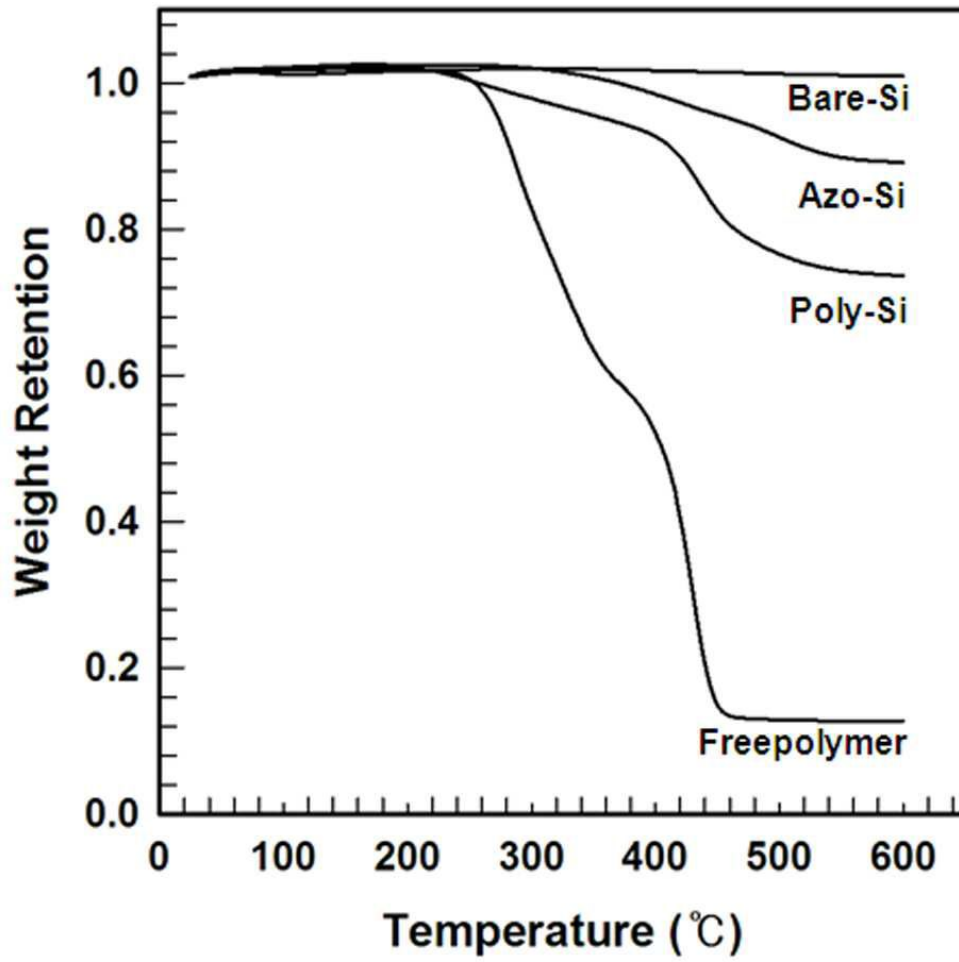


도면5



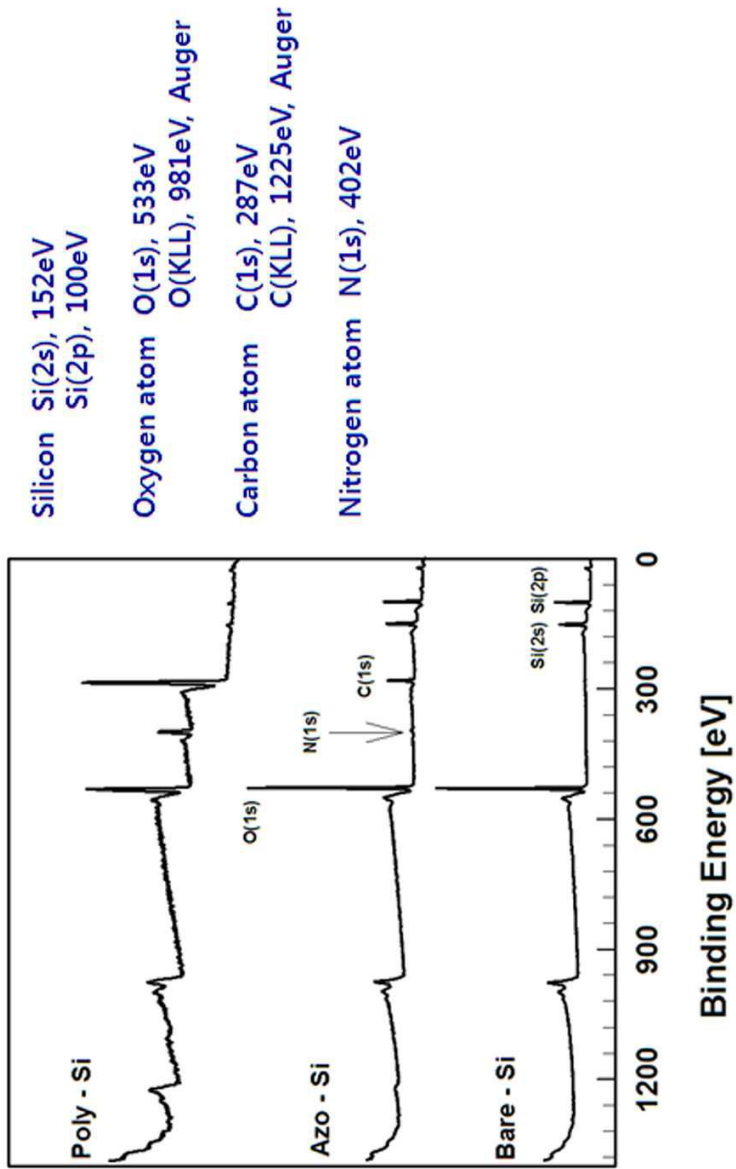
Azo-Si의 경우 아조 개시제가 분해될 때 생기는 전형적인 발열반응을 보여줌

도면6



Poly-Si은 240°C부터 중량감소가 일어남

도면7



Poly-Si은 N peak와 C peak가 Azo-Si의 peak보다 강하게 생성됨.  
표면이 고분자로 덮여서 Si의 peak가 약하게 나타난다.