



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0133987
(43) 공개일자 2020년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/22 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) C07C 15/46 (2006.01)
C07C 7/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/226 (2013.01)
B01J 20/28066 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0059369

(22) 출원일자 2019년05월21일

심사청구일자 2019년05월21일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

배윤상

서울특별시 마포구 월드컵북로 235 성산시영아파트 15동 1005호

김승익

서울특별시 강서구 초록마을로8길 61 광명그린맨션15차 102호

(74) 대리인

특허법인 플러스

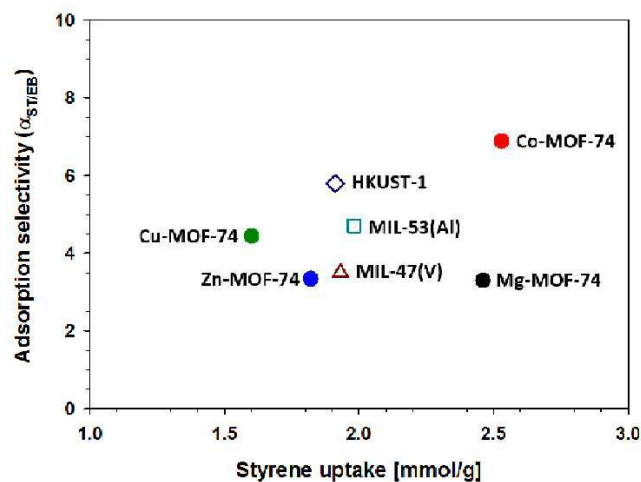
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 불포화 배위결합 자리를 지닌 나노세공 금속-유기 구조체를 포함하는 스티렌 선택성 흡착제

(57) 요약

본 발명은 다공성 금속-유기 구조체로, 중심금속으로 2가의 Co 및 불포화 배위 금속자리를 포함하는 스티렌 선택성 흡착제 및 이를 이용하는 스티렌의 선택적 분리방법에 관한 것으로, 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 놀랍도록 향상된 선택도 및 흡착량으로 스티렌을 흡착 및 분리할 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B01J 20/2808 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

C07C 15/46 (2013.01)

C07C 7/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019-11-0620

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 [Ezbaro] (4세부)유무기 복합 다공체 기반 고효율 CH₄/N₂ 분리용 흡착제 및 흡착분

리 공정 개발 (1단계)(3/3)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2019.04.15 ~ 2020.02.14

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 금속-유기 구조체로 불포화 배위결합 금속자리를 갖는 2가의 Co를 중심금속으로 포함하는 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 흡착제는 기공크기가 9 내지 15Å이며 1차원 세공구조를 가지는 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 구조체는 2가의 Co를 중심금속으로 포함하는 MOF-74인 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 흡착제는 BET 표면적이 1300 내지 1500²/g이며, 총 기공 부피가 0.20 내지 0.80cm³/g인 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 흡착제는 6이상의 스티렌/에틸벤젠의 선택도를 가지는 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 스티렌 선택성 흡착제를 스티렌을 포함하는 혼합물에 접촉시켜 스티렌을 흡착하는 단계를 포함하는 스티렌의 선택적 분리방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

스티렌 선택성 흡착제를 가열하여 활성화시키는 단계; 및

스티렌을 포함하는 혼합물에 상기 활성화된 흡착제를 첨가하여 스티렌을 흡착하는 단계;를 포함하는 스티렌의 선택적 분리방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 분리방법은 흡착된 스티렌을 탈착하고 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함하는 스티렌의 선택적 분리방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 재생은 200 내지 300℃에서 6 내지 12시간동안 수행되는 스티렌의 선택적 분리방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 혼합물은 스티렌 및 에틸벤젠을 포함하는 것인 스티렌의 선택적 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불포화 배위결합 자리를 지닌 나노세공 금속-유기 구조체를 포함하는 스티렌 선택성 흡착제 및 이를 이용하는 스티렌의 선택적 분리방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 스티렌 선택성 흡착제인 특정한 금속-유기 구조체 및 이를 이용하여 스티렌을 포함하는 혼합물로부터 스티렌을 선택적으로 흡착 및 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스티렌은 석유 화학 산업에서 가장 중요한 방향족 공급원료 중 하나이다. 스티렌은 반응성이 큰 비닐기로 인해 폴리스티렌, 합성고무 및 열경화성 수지를 생산하기 위한 단량체로서 중합 또는 공중합 반응에 사용된다.

[0003] 2010 년 스티렌의 전세계 생산량은 2,500 만 메트릭 톤이었으며 세계 시장 규모는 약 325 억 달러로 연간 평균 3.6 % 성장할 것으로 예상된다.

[0004] 스티렌은 일반적으로 에틸벤젠의 촉매적 탈수소화에 의해 제조되며, 반응의 전환율은 60 내지 80 %로 생성물 내에 미반응된 에틸벤젠이 필수적으로 존재하게 된다.

[0005] 따라서, 스티렌을 얻기 위해서는 미반응된 에틸벤젠을 제거해야하나, 스티렌(b.p. 418.3K)과 에틸벤젠(b.p. 409.3 K)의 끓는 점의 차이가 단지 9℃로 증류에 의한 분리가 용이하지 않다. 현재 스티렌과 에틸벤젠의 혼합물로부터 스티렌을 분리하기위한 방법은 진공 또는 추출 증류 분리법이 사용되고 있다.

[0006] 그러나 이러한 분리방법은 매우 에너지 집약적인 방법으로, 보다 간단한 공정 및 효율을 가진 효과적인 분리방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

[0007] 한편 금속-유기 구조체(metal-organic frameworks, 이하MOFs)는 금속이온 또는 금속이온 클러스터가 유기 리간드와 배위결합을 통해 형성된 결정성 유무기 하이브리드 구조체이다. 다공성 배위결합 고분자(porous coordination polymers)라고도 불리는 MOFs는 규칙적인 세공구조와 높은 비표면적을 가지며 리간드와 금속이온의 선택을 통해 다양한 구조로 합성될 수 있다.

[0008] 일반적으로 유기 리간드의 크기를 조절함으로써 수 Å에서 나노미터까지 세공의 크기를 조절할 수 있고 적절한 금속 이온을 선택하거나 유기 리간드에 작용기를 도입하여 세공의 표면 성질을 제어할 수 있다. 특히 탈수나 탈용매시 구조 내부에 형성되는 불포화 배위결합 금속자리는 기체 분자 또는 손님 분자(guest molecules)의 흡착 자리로 작용한다. 이러한 특징들을 바탕으로 연료 가스 흡착 및 저장 재료, 촉매, 센서, 합성 매질, 약물전달매체, 양성자 전도체 등의 개발을 위해 활발히 연구되고 있다.

[0009] 또한, 상기 MOFs는 나노크기의 세공을 가짐에 따라 높은 표면적을 가지며, 이로 인해 다양한 물질의 흡착용도로 주로 사용되고 있다.

[0010] 일례로 대한민국등록특허 제1958997에 메조기공 내 금속-유기 클러스터가 삽입 또는 분산되어 있는 다공성 복합체를 이용한 프로판-프로필렌 기체 혼합물의 분리방법이 개시되어 있다.

[0011] 상기의 일례와 같이 올레핀/파라핀의 분리에 금속-유기 구조체를 이용한 선행연구는 다수가 존재하나, 방향족 화합물의 효과적인 흡착 및 분리에 금속-유기 구조체를 이용한 선행문헌은 거의 없어 이에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제1958997호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서 본 발명의 목적은 높은 효율 및 선택도로 스티렌을 흡착할 수 있는 스티렌 선택성 흡착제 및 이를 이용하는 스티렌의 선택적 분리방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 스티렌을 포함하는 혼합물, 특히 스티렌 및 에틸벤젠을 포함하는 혼합물로부터 높은 선택도와 흡착량으로 스티렌만을 선택적으로 흡착할 수 있는 스티렌 선택성 흡착제를 제공한다.

[0015] 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체로 불포화 배위결합 금속자리를 갖는 2가의 Co를 중심금속으로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 기공크기가 9 내지 15Å이며 1차원 세공구조를 가질 수 있다.

[0017] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속-유기 구조체는 2가의 Co를 중심금속으로 포함하는 MOF-74일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 BET 표면적이 1300 내지 1500m²/g이며, 총 기공 부피가 0.20 내지 0.80cm³/g일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 다른 흡착제는 6이상의 스티렌/에틸벤젠의 선택도를 가질 수 있다.

[0020] 또한 본 발명은 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제를 이용한 스티렌의 선택적 분리방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 스티렌을 포함하는 혼합물에 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제를 접촉시켜 스티렌을 흡착하는 단계를 포함한다.

[0022] 바람직하게 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 스티렌 선택성 흡착제를 가열하여 활성화시키는 단계; 및

[0023] 스티렌을 포함하는 혼합물에 상기 활성화된 흡착제를 첨가하여 스티렌을 흡착하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법은 흡착된 스티렌을 탈착하고 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 재생은 200 내지 300℃에서 6 내지 12시간동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 특정한 금속-유기 구조체로 스티렌의 흡착에 대한 우수한 선택도와 높은 흡착량을 가진다.

[0027] 또한 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 간단한 방법으로 스티렌을 탈착할 수 있고, 재생하여도 선택도 및 흡착 성능이 유지되어 흡착제의 재사용이 가능한 점에서 매우 경제적이다.

[0028] 나아가 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 온화한 조건에서 극히 우수한 선택도 및 높은 흡착량으로 스티렌을 흡착하여 분리할 수 있다.

[0029] 또한 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 높은 스티렌/에틸벤젠 선택도 및 큰 운전용량을 가지는 동시에 반복적으로 흡착/탈착이 가능해 대량생산 및 연속공정이 가능하며 상용화에 매우 용이하다.

[0030] 따라서 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 특정한 다공성 금속-유기 구조체를 흡착제로 사용함으로써 저비용으로 순도 높은 스티렌을 제조할 수 있는 매우 효과적인 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 제조예 1 내지 4에서 제조된Co-MOF-74, Mg-MOF-74, Cu-MOF-74 및 Zn-MOF-74의 분말 X선 회절

(PXRD)패턴을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 제조예 1 내지 4에서 제조된 (a)Mg-MOF-74, (b)Co-MOF-74, (c)Cu-MOF-74 및 (d)Zn-MOF-74를 이용한 스티렌, 에틸벤젠 각각의 액상 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 제조예 1 내지 4에서 제조된 Co-MOF-74, Mg-MOF-74, Cu-MOF-74 및 Zn-MOF-74의 단일 표면적에 대한 흡착량을 나타낸 그래프이다(a) 스티렌, b) 에틸벤젠).

도 4는 본 발명의 제조예 1 내지 4에서 제조된Co-MOF-74, Mg-MOF-74, Cu-MOF-74 및 Zn-MOF-74의 스티렌 및 에틸벤젠 이원 혼합물에서의 흡착량 및 선택도를 나타낸 것이다(a) 스티렌, b) 에틸벤젠)다.

도 5는 본 발명의 제조예 1 내지 4의 흡착제와 HKUST-1, MIL-53(A1) 및 MIL-47(V)를 이용한 스티렌 및 에틸벤젠의 등가 혼합용액에서의 흡착량 및 선택도 비교를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1의 흡착제인 Co-MOF-74를 이용하여 스티렌 단일화합물 또는 스티렌(ST)과 에틸벤젠(EB) 등가 혼합용액에서 스티렌의 흡착/탈착 반복횟수에 따라 나타낸 흡착량 추이를 나타낸 그래프이다((a) 스티렌 단일화합물, b) 스티렌과 에틸벤젠 등가 혼합물).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 높은 선택도 및 효율로 스티렌을 흡착할 수 있는 스티렌 선택성 흡착제를 제공하는 것으로, 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체로 불포화 배위결합 금속자리 특성을 갖는 2가의 Co를 중심 금속으로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 즉, 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 반드시 불포화 배위결합 금속자리 특성을 가지는 2가의 Co를 중심금속으로 포함하는 다공성 금속-유기 구조체다.
- [0034] 바람직하게 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 기공크기가 9 내지 15Å인 1차원 세공구조를 가질 수 있다.
- [0035] 바람직하게 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 중심금속으로 2가의 Co를 포함하는 다공성 금속-유기 구조체로, 불포화 배위결합 금속자리 및 9 내지 15Å의 특정한 기공 크기를 가짐으로써 우수한 스티렌/에틸벤젠 선택도 및 흡착성능을 가진다.
- [0036] 즉, 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 중심금속으로 특정한 금속인 2가의 Co를 가지는 동시에 9 내지 15Å의 특정한 기공 크기, 바람직하게는 10 내지 13Å의 특정한 기공크기를 가지는 다공성 금속-유기 구조체로, 가열 등의 방법으로 다공성 금속-유기 구조체에 불포화 배위결합 금속자리를 유도하여 특정한 흡착물인 스티렌을 우수한 선택도 및 흡착성능으로 흡착시킬 수 있다.
- [0037] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속-유기 구조체는 2가의 Co를 중심금속으로 포함하는 염과 2,5-디하이드록시테레프탈산의 유기리간드를 포함하여 제조된 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 2가의 Co를 중심금속으로 포함하는 MOF-74일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 BET 표면적이 1300 내지 1600m²/g, 바람직하게 1350 내지 1500m²/g이며, 총 기공 부피가 0.20 내지 0.80cm³/g, 바람직하게 0.30 내지 0.80cm³/g일 수 있으며, 스티렌/에틸벤젠의 선택도 및 흡착량에 있어서 보다 향상된 효과를 가지기위한 측면에서 바람직하게 BET 표면적이 1400 내지 1500 m²/g이며, 총 기공 부피가 0.5 내지 0.6 cm³/g 일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 특정한 기공크기를 가지는 다공성 금속-유기 구조체로, 특정한 중심금속을 채용함으로써 제어된 BET 표면적 및 총 기공 부피를 가져 극히 우수한 스티렌/에틸벤젠 선택도 및 흡착성능으로 스티렌을 흡착 분리할 수 있다.
- [0040] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 Co-MOF-74로 제어된 BET 표면적 및 총 기공 부피를 가져 특정한 화합물인 스티렌만을 선택적으로 흡착하여 스티렌을 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0041] 바람직하게, 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 특정한 금속인 Co를 가지는 MOF-74로, 다공성 금속-유기 구조체의 BET 표면적 및 총 기공 부피가 제어되어 스티렌/에틸벤젠의 선택도 및 스티렌의 흡착성능이 놀랍도록 향상된다.
- [0042] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 6이상의 스티렌/에틸벤젠의 선택도를 가지며, 바람직하게는 스티

렌/에틸벤젠의 선택도가 6 내지 15일 수 있다.

- [0043] 또한 본 발명은 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제를 스티렌을 포함하는 혼합물에 접촉시켜 스티렌을 흡착하는 단계를 포함하는 스티렌의 선택적 분리방법을 제공한다.
- [0044] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌의 선택적 분리방법은 스티렌 선택성 흡착제를 가열하여 활성화시키는 단계; 및
- [0045] 스티렌을 포함하는 혼합물에 상기 활성화된 흡착제를 첨가하여 스티렌을 흡착하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법은 흡착된 스티렌을 탈착하고 스티렌 선택성 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착하는 단계는 5분 이상에서 수행될 수 있으며, 구체적으로 10분 내지 5시간 동안 수행될 수 있으며, 더욱 구체적으로 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌의 탈착은 한정이 있는 것은 아니나, 일례로 적절한 용매로 수차례 세척함으로써 진행될 수 있으며, 구체적으로 이소옥탄을 사용하여 50 내지 90℃에서 수차례 세척하여 진행될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제의 재생은 200 내지 300℃에서 6 내지 12시간동안 수행될 수 있으며, 바람직하게 200 내지 250℃에서 6 내지 10시간동안 활성화시킬 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌의 선택적 분리방법은 수차례 흡착/탈착하여도 흡착제의 흡착능이 저하되지 않는다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합물은 스티렌 및 에틸벤젠을 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌의 선택적 분리방법은 스티렌/에틸벤젠의 선택도가 우수한 동시에 스티렌의 흡착량도 매우 높다.
- [0053] 통상적으로 스티렌은 에틸벤젠을 고온의 회석 증기 존재 하에 고정상 촉매층을 통과시켜 탈수소화하여 제조된다. 스티렌과 에틸벤젠은 동일한 탄소수를 포함하는 방향족 화합물로서 하나의 비닐기를 포함하는 점에서만 차이가 있고, 각각 끓는점이 상압에서 418.3K 및 409.3 K의 온도를 가진다.
- [0054] 에틸벤젠과 스티렌은 통상적으로 증류에 의해 분리가 되고 있지만, 2개 물질의 끓는점 및 휘발도가 거의 유사함에 따라 증류에 의한 분리는 높은 에너지를 요하고 상당한 부피의 증류탑을 필요로 한다. 즉 에틸벤젠과 스티렌을 높은 선택도로 분리하기 위해서는 다수의 이론적 플레이트를 필요로 하는 점에서 공정의 부피 및 비용이 매우 높고, 상당한 부피의 복잡한 증류탑에서 진공 조건하에 증류되어 높은 에너지가 소모되어야 하는 문제가 있다. 그러나 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌의 선택적 분리방법은 공정의 부피를 최소화할 수 있으며, 증류 분리 공정을 포함하지 않아 에너지 소모량을 현저히 줄일 수 있는 장점을 가진다.
- [0055] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌의 선택적 분리방법은 6이상의 스티렌/에틸벤젠의 선택도 및 2.4mmol/g이상의 흡착량을 가진다. 바람직하게는 6 내지 15의 스티렌/에틸벤젠의 선택도 및 2.4 내지 3.0mmol/g의 흡착량을 가진다.
- [0056] 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 배치(batch)뿐만 아니라 고정층 반응기, 유동층 또는 이동층 반응기에서 사용될 수 있으며, 압력순환 흡착법 또는 진공순환 흡착법이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 이하 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 하기의 실시예에서 제조된 흡착제의 특성 및 흡착제를 이용한 스티렌의 흡착방법의 실험 결과는 하기의 장치 및 방법으로 측정하였다.
- [0060] 분말 X선회절(PXRD)패턴(Rigaku Miniflex (Rigaku Co., Japan))은 5° 내지 30° 범위의 2θ 각에서 0.02°/s의 주사율로 니켈-여과된 CuKα 선 ($\lambda = 1.5419\text{\AA}$)을 사용하여 측정하였다. X-선광전자 분광법(XPS) 분석은 단색화된 Al X-선 소스(Al Kα 선: 1486.6eV)를 사용하여 K-Alpha XPS 분광계 (Thermo, U.K.)로 측정하였으며, 결합 에너지는 284.6 eV의 C1s 피크를 참조하여 보정하였다. JEM-ARM 200F (JEOL Ltd, Japan)를 사용하여 투과 전자 현미경 / 에너지 분산형 X 선 분광기 (TEM / EDX) 이미지를 얻었다. 각 시료는 다이아믹 진공 하에서

분석하기 전에 탈기시켰다. 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 평가하였으며, 측정 전에, 시료를 523K에서 12 시간 동안 진공하에 탈기시켰다. BET 표면적은 일관성 기준에 의해 결정된 선형 범위 내에서 계산하였다($0.002 < P/P_0 < 0.04$).

[제조예 1] 다공성 금속-유기 구조체 Co-MOF-74의 제조

다공성 금속-유기 구조체는 JACS, 130(2008) 10870-10871과 유사한 방법으로 제조하였다. 교반기가 달린 캡이 구비된 500mL 반응기에 DMF : 에탄올 : 증류수(1: 1: 1 부피비)를 혼합한 혼합용매 200mL를 첨가한 후 여기에 2,5-디하이드록시테레프탈산 0.482g 및 질산코발트 6수화물 2.377g을 첨가하였다. 반응혼합물을 10분동안 초음파를 처리하여 완전히 녹인 후 398K의 오븐에 24시간동안 방치하여 Co-MOF-74를 제조하였다.

[제조예2] 다공성 금속-유기 구조체 Mg-MOF-74의 제조

다공성 금속-유기 구조체는 JACS, 130(2008) 10870-10871과 유사한 방법으로 제조하였다. 스쿠르 캡이 구비된 500mL 반응기에 DMF : 에탄올 : 증류수(15: 1: 1 부피비)를 혼합한 혼합용매 200mL를 첨가한 후 여기에 2,5-디하이드록시테레프탈산 0.444g 및 질산마그네슘 6수화물 1.90g을 첨가하였다. 반응혼합물을 10분동안 초음파를 처리하여 완전히 녹인 후 398K의 오븐에 24시간동안 방치하여 Mg-MOF-74를 제조하였다.

[제조예3] 다공성 금속-유기 구조체 Cu-MOF-74의 제조

다공성 금속-유기 구조체는 Catalysis Today 227(2014) 130-137과 유사한 방법으로 제조하였다. 스쿠르 캡이 구비된 200mL 반응기에 DMF : 2-프로판올(20: 1 부피비)를 혼합한 혼합용매 50mL를 첨가한 후 여기에 2,5-디하이드록시테레프탈산 0.44g 및 질산구리 6수화물 1.18g을 첨가하였다. 반응혼합물을 10분동안 초음파를 처리하여 완전히 녹인 후 353K의 오븐에 184시간동안 방치하여 Cu-MOF-74를 제조하였다.

[제조예4] 다공성 금속-유기 구조체 Zn-MOF-74의 제조

다공성 금속-유기 구조체는 Chemical Communication 53(2017) 9376-9379와 유사한 방법으로 제조하였다. 스쿠르 캡이 구비된 200mL반응기에 DMF 100mL와 탈이온수 3mL를 혼합한 혼합용매를 첨가한 후 여기에 2,5-디하이드록시테레프탈산 0.500g 및 질산아연 6수화물 2.042g을 첨가하였다. 반응혼합물을 10분동안 초음파를 처리하여 완전히 녹인 후 353K의 오븐에 184시간동안 방치하여 Zn-MOF-74를 제조하였다.

상기 제조예 1 내지 4의 수열반응 후 제조된 다공성 금속-유기 구조체를 두시간 동안 100mL DMF로 세척하고, 다시 두시간 동안 메탄올 200mL로 세차레 세척하여 473K에서 24시간동안 건조시켜 가스를 제거하였다.

도 1을 참조하면, 제조예 1 내지 4에서 제조된 Co-MOF-74, Mg-MOF-74, Cu-MOF-74 및 Zn-MOF-74의 분말 X선 회절(PXRD)패턴이 도시되어 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 단일 결정구조로부터 계산된 패턴과 잘 일치되는 것으로 나타났고, 제조예 1 내지 4의 Co-MOF-74, Mg-MOF-74, Cu-MOF-74 및 Zn-MOF-74가 성공적으로 제조되었음을 알 수 있다.

또한 제조예 1 내지 4의 질소 등온선으로부터 계산된 BET 표면적 및 총 세공부피는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	Co-MOF-74	Mg-MOF-74	Cu-MOF-74	Zn-MOF-74
BET 표면적(m^2/g)	1457	1550	1259	1223
총 세공부피 cm^3/g	0.54	0.64	0.46	0.50

- [0078] 표 1에서 보이는 바와 같이 금속의 종류에 따라 BET 표면적에 차이가 있는 것을 알 수 있다.
- [0080] [실시예 1 및 비교예 1 내지 3] 제조예 1(Co-MOF-74, 실시예 1) 및 제조예 2 내지 4(Mg-MOF-74: 비교예 1, Cu-MOF-74: 비교예 2, Zn-MOF-74: 비교예 3)에서 제조된 다공성 금속-유기 구조체를 이용한 스티렌 또는 에틸벤젠 각각의 액상 흡착 실험
- [0081] 제조예 1 내지 4에서 제조된 다공성 금속-유기 구조체인 흡착제의 흡착량을 알아보기 위해 단일화합물인 스티렌 또는 에틸벤젠 각각의 액상 흡착 실험을 배치에서 298K 온도로 수행하였다.
- [0082] 스티렌 또는 에틸벤젠에 이소옥탄(2,2,4-트리메틸펜탄)으로 희석시킨 용액 2ml에 상기 탈기된 제조예 1 내지 4에서 제조된 흡착제 20mg 각각을 첨가하여 298K에서 2시간동안 교반시켰다. 교반 후 시린지 필터를 이용하여 용액을 분리하여 컬럼(DB-5, 애질런트) 및 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래피(HP 6890)로 직접 분석하였다. GC 주입을 3 회 반복하였고 데이터 분석 결과 GC 피크 면적의 RSD(상대 표준 편차)는 0.5 % 미만이었다. 스티렌과 에틸 벤젠의 농도는 각 성분의 피크 면적으로 구하였다. 흡착량(mmol/g)은 하기 식 (1)을 사용하여 흡착물의 최종 농도와 초기 농도의 차이로 결정하였다.
- [0083]
$$q = ((C_i - C_f) V) / m \dots\dots\dots (1)$$
- [0084] q는 흡착량(mmol/g), C_i 는 흡착 량 (M)의 초기 농도, C_f 는 흡착 후 최종 농도 (M), V는 단일 흡착 실험에 사용된 용액의 부피(mL), m은 사용된 흡착제 (g)의 중량이다.
- [0085] 그 결과 얻어진 흡착 등온선을 도 2에 나타내었다.
- [0086] 도 2에서 보이는 바와 같이, 제조예 1 내지 4에서 제조된 흡착제 모두 에틸벤젠과 대비하여 스티렌을 더 선택적으로 흡착함을 알 수 있으며, 나아가 제조예 1 및 2에서 제조된 Co-MOF-74 및 Mg-MOF-74가 제조예 3 및 4에서 제조된 Cu-MOF-74와 Zn-MOF-74와 대비하여 보다 우수한 흡착량을 가짐을 알 수 있다. 이는 Co-MOF-74 및 Mg-MOF-74가 Cu-MOF-74와 Zn-MOF-74와 대비하여 높은 BET 표면적을 가짐에 따른 것으로 판단된다.
- [0087] 또한 각 흡착제의 흡착량을 BET 표면적으로 나누어 단일 표면적에 대한 흡착량을 계산하였으며, 이를 도 3에 나타내었다.
- [0088] 도 3에 보이는 바와 같이 단일 표면적에 대한 흡착량도 Co-MOF-74가 가장 우수함을 알 수 있으며, 금속의 종류는 에틸벤젠의 흡착량에는 영향을 주지 않으며, 에틸벤젠의 흡착량은 BET 표면적에 대략 비례함을 알 수 있다.
- [0090] [실시예 2 및 비교예 4 내지 6] 제조예 1 내지 4에서 제조된 다공성 금속-유기 구조체를 이용한 스티렌과 에틸벤젠의 등가 혼합물인 이원화합물 액상 흡착 실험
- [0091] 먼저 제조예 1(Co-MOF-74, 실시예 2) 및 제조예 2 내지 4(Mg-MOF-74: 비교예 4, Cu-MOF-74: 비교예 5, Zn-MOF-74: 비교예 6)에서 제조된 흡착제 각각을 473K에서 12시간동안 탈기시켰다. 동일한 물비의 스티렌과 에틸벤젠의 혼합물을 동일량의 이소옥탄(2,2,4-트리메틸펜탄)으로 희석시킨 용액 2ml를 사용하였으며, 단일성분 화합물 실험인 실시예 1 및 비교예 1 내지 3과 동일한 방법으로 흡착실험을 수행하였다.
- [0092] 이원 혼합물 실험에 대한 흡착 선택도 ($\alpha_{ST/EB}$)는 다음 식 (2)에 의해 계산된다.
- [0093]
$$\alpha_{ST/EB} = (q_{ST} / q_{EB}) / (C_{ST} / C_{EB}) \dots\dots\dots (2)$$
- [0094] q_{ST} 및 q_{EB} 는 성분 ST 및 EB의 흡착량(mmol/g)이고, C_{ST} 및 C_{EB} 는 성분 ST 및 EB의 평형 농도(mol/L)이다. 흡착 등온선은 298K에서 흡수된 양을 평형 농도 대mmol/g 단위로 플로팅하여 얻었다. 흡착 선택도는 식 (2)를 사용하여 계산하였으며, 해당 농도는 스티렌과 에틸 벤젠의 평형 농도의 평균값으로 구했다.
- [0095] 이러한 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0096] 도 4에서 보이는 바와 같이 선택도의 순서는 Co-MOF-74(6.9), Cu-MOF-74(4.7), Mg-MOF-74와 Zn-MOF-74 (3.3)이며, 특히 Co-MOF-74는 스티렌/에틸벤젠 선택도도 높을 뿐만 아니라 포화조건에서 2.5mmol/g의 흡착량으로 Mg-MOF-74와 대등한 흡착량을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0097] 이는 본 발명의 제조예에서 제조된 흡착제의 불포화 배위결합 금속자리가 전자가 풍부한 스티렌 및 에틸벤젠과 π -착물화를 형성하는 것으로 판단된다. 스티렌과 에틸벤젠에 존재하는 총 π -전자수는 각각 8과 6으로, 스티렌이 에틸벤젠보다 우선적으로 금속²⁺ 이온과 선택적으로 결합함으로써 스티렌/에틸벤젠의 선택도가 우수한 것으로 판단된다. 금속²⁺ 이온 중, Co²⁺ 이온의 경우 부분적으로 채워져있는 3d오비탈이 π 역-제공할 수 있어 스티렌과 Co²⁺ 사이의 생산적인 π -착물화를 이룰 수 있는 것으로 여겨진다.

[0099] [비교예7] HKUST-1, MIL-53(AI) 및 MIL-47(V)를 이용한 이원화합물 액상 흡착 실험

[0100] 실시예 2에서 흡착제를 HKUST-1(ACS Material.), MIL-53(AI)(ACS Material., MIL-53(AI) BET: $\sim 233\text{m}^2/\text{g}$) 및 MIL-47(V)(sigma-aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 스티렌 및 에틸벤젠의 등가 혼합물의 흡착량 및 선택도를 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0101] 도 5에 보이는 바와 같이 실시예 1의 Co-MOF-74가 금속의 종류만 상이한 Mg-MOF-74, Cu-MOF-74 및 Zn-MOF-74 대비 우수한 흡착량 및 스티렌/에틸벤젠 선택도를 가짐을 알 수 있으며, 특히 HKUST-1, MIL-53(AI) 및 MIL-47(V)와 대비하여서도 놀랍도록 향상된 선택도 및 흡착량을 가진 것을 알 수 있다.

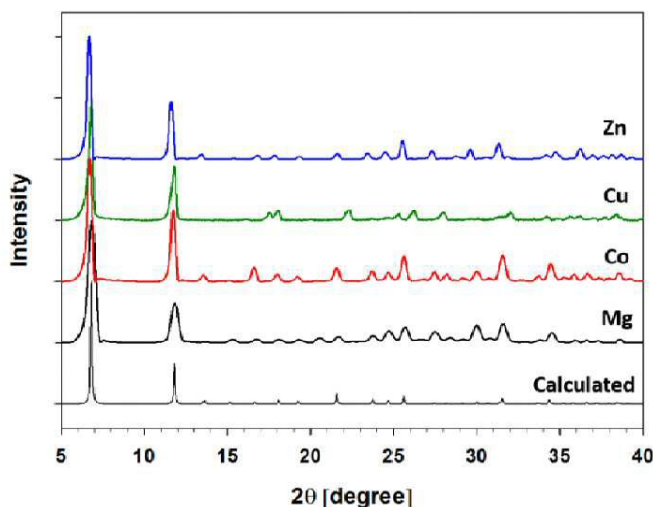
[0103] [실시예 3] 본 발명의 제조예 1에서 제조된 Co-MOF-74의 재생 및 반복 액상 흡착 실험

[0104] 실시예 1 및 실시예 2에서 스티렌의 흡착에 사용된 Co-MOF-74를 343K에서 이소옥탄으로 2시간동안 세차례 세척하여 흡착된 스티렌을 탈착시키고, 세척된 흡착제를 473K에서 8시간동안 활성화시켰다. 활성화된 흡착제를 스티렌 단일화합물 또는 0.5 M의 스티렌과 에틸벤젠 등가 혼합물의 흡착/탈착을 반복하여 두차례 더 진행하였다.

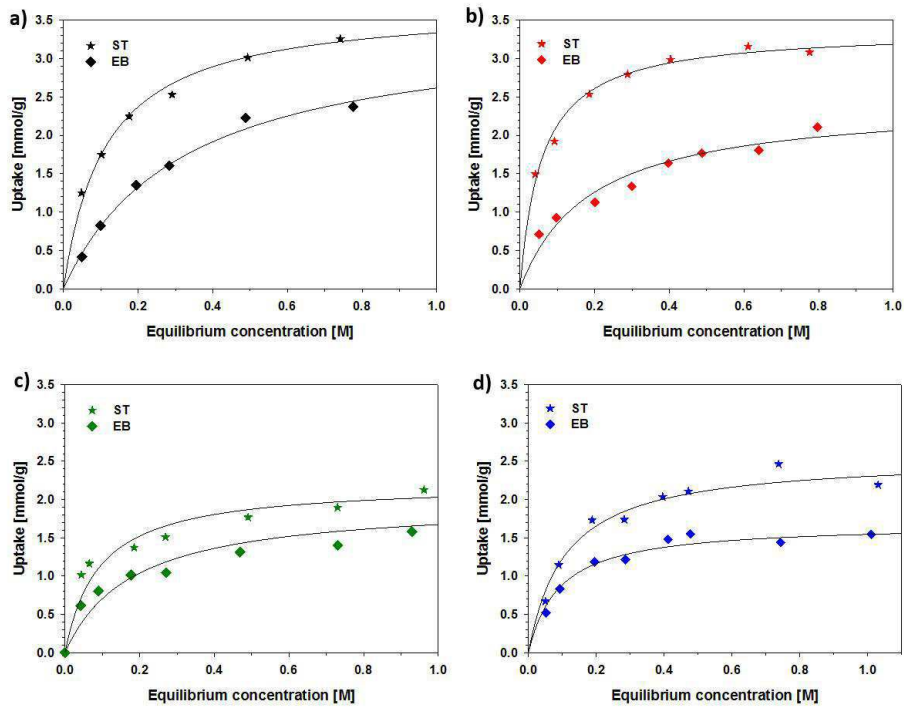
[0105] 그 결과를 도 6에 나타내었으며, 도 6에서 보이는 바와 같이 본 발명의 실시예의 흡착제인 Co-MOF-74는 흡착/탈착과정을 3 회 반복하여도 흡착성능이 유지될 뿐만 아니라 우수하게 선택적으로 스티렌을 흡착할 수 있음을 알 수 있다. 상기 결과는 본 발명에 따른 흡착제가 스티렌/에틸벤젠의 흡착/탈착 연속공정에도 매우 적합하여서 기존의 증류에 의한 다단 분리공정을 대체할 수 있는 경제적으로 유망한 공정임을 시사한다.

도면

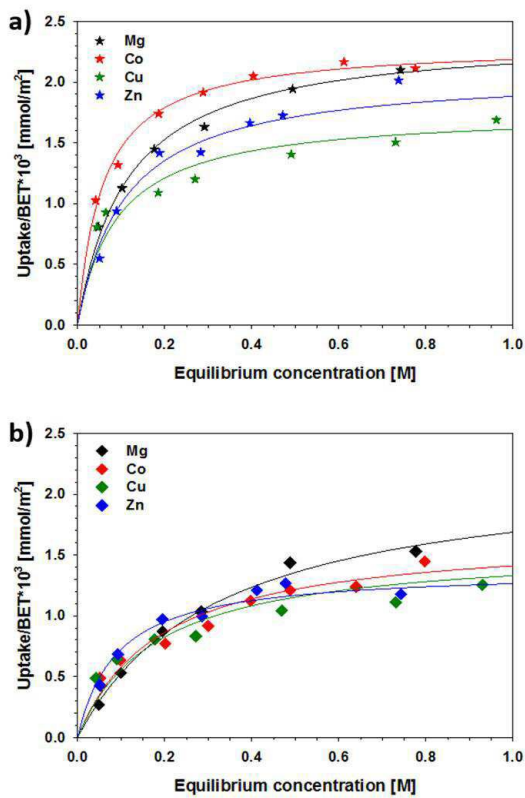
도면1



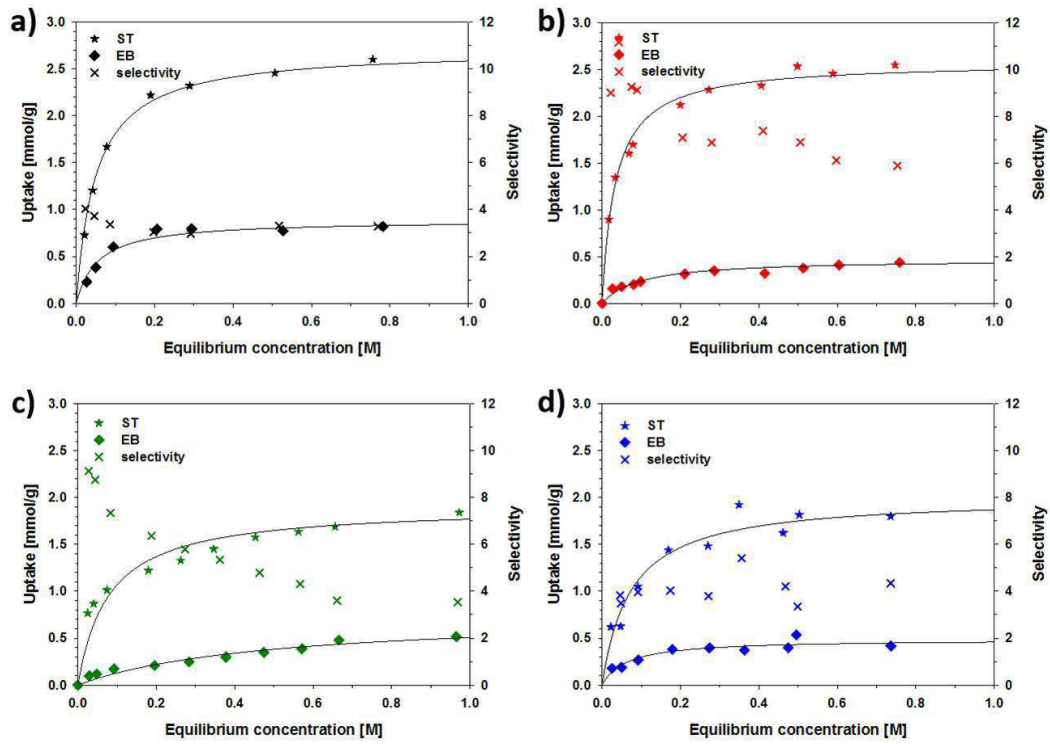
도면2



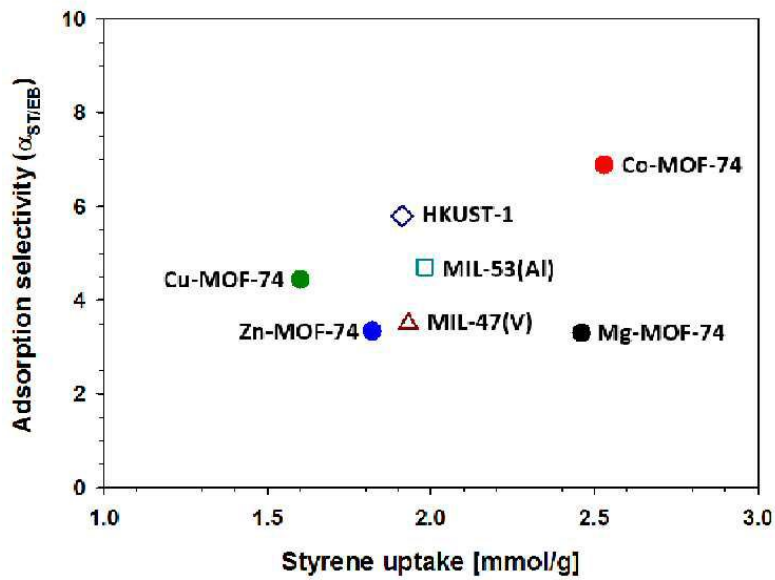
도면3



도면4



도면5



도면6

