



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0024476  
(43) 공개일자 2020년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 20/22 (2006.01) B01D 53/047 (2006.01)  
B01J 20/28 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01J 20/226 (2013.01)  
B01D 53/047 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0101204  
(22) 출원일자 2018년08월28일  
심사청구일자 2018년08월28일

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
배윤상  
서울특별시 마포구 월드컵로 207, 15동 1005호(성산동, 성산아파트)  
김민범  
서울특별시 성북구 동소문로26나길 7(동선동3가)  
(74) 대리인  
특허법인다나

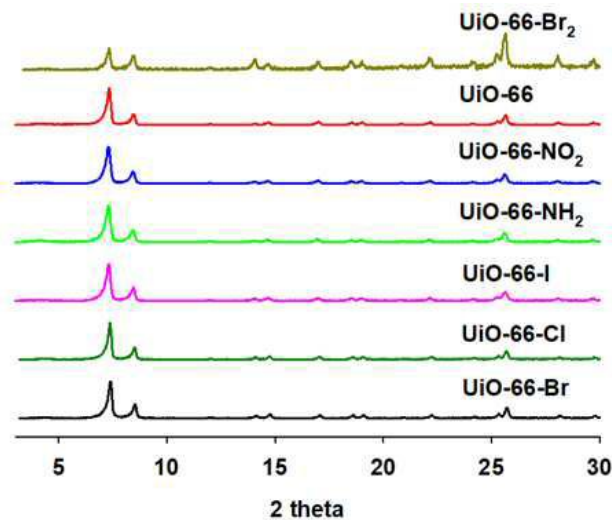
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 기체 분리 방법

(57) 요약

본 발명은 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 기체 분리 방법에 관한 것으로, 상기 육불화황 선택성 흡착제는 불포화 금속 배위자리를 갖는 금속 유기 골격체로서, 질소 및 육불화황을 포함하는 혼합가스에서 질소에 비하여 육불화황에 우수한 흡착능을 나타낸다. 따라서, 육불화황 선택성 흡착제를 이용하여 육불화황이 혼합가스로부터 상기 육불화황을 분리 제거하여 고농축의 질소가스를 수득할 수 있으며, 또는 가스의 정제에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01D 53/0476* (2013.01)

*B01J 20/28064* (2013.01)

*B01J 20/28073* (2013.01)

*B01D 2253/204* (2013.01)

*B01D 2257/30* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A2A2043449

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 [Ezbaro] (4세부)유무기 복합 다공체 기반 고효율 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 분리용 흡착제 및 흡착분리 공정  
개발 (1단계)(2/3)

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.15 ~ 2019.04.14

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속 및 상기 금속간을 연결하는 유기 리간드를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체이며,  
상기 유기 리간드는  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  및  $\text{Br}_2$  중 1종 이상의 관능기가 치환된 구조인 것을 특징으로 하는 육불화황 선택성 흡착제.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
금속 유기 골격체는 입자 형태이며,  
직경 2 내지 50 nm 의 제1기공과 직경 2 nm 미만의 제2기공을 포함하는 것을 특징으로 하는 육불화황 선택성 흡착제.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,  
제1기공의 총부피는 0.1 내지  $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$  범위이며,  
제2기공의 총부피는  $0.80$  내지  $0.85 \text{ m}^2/\text{g}$  범위인 것을 특징으로 하는 육불화황 선택성 흡착제.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
금속 유기 골격체의 전체기공부피는  $0.9$  내지  $0.97 \text{ cm}^3/\text{g}$  범위인 것을 특징으로 하는 육불화황 선택성 흡착제.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
비표면적이 평균 500 내지  $1050 \text{ m}^2/\text{g}$  범위인 육불화황 선택성 흡착제.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
금속 유기 골격체는  
금속 성분으로 지르코늄 (Zr) 또는 하프늄(Hf)을 포함하며,  
유기 리간드로  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{18}$  의 아릴에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 육불화황 선택성 흡착제.

## 청구항 7

압력순환흡착(Pressure Swing Adsorption) 혹은 진공순환흡착(Vacuum Swing Adsorption)을 수행하여 육불화황 및 질소 혼합물로부터 육불화황을 분리하는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 육불화황 선택성 흡착제를 이용하는 기체분리 방법.

## 청구항 8

제7항에 있어서,

압력순환흡착 또는 진공순환흡착은 20 내지 30℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 기체분리 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 기체 분리 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 육불화황(SF<sub>6</sub>, Sulfur hexafluoride)은 전력기기의 대표적인 전기절연물질이며, 반도체 웨이퍼나 LCD 패널 등의 제조시 세척과정에서 사용되고 있는 물질이다. 이와 같은 SF<sub>6</sub>는 지구온난화에 미치는 영향력이 이산화탄소에 비해 약 23900 배 이상 높은 것으로 알려져 있으며, 1997년 교토에서 개최된 기후변화협약 당사자회의에서 지구온난화 지수가 가장 큰 6가지 물질 중 하나로 지목된 바 있다. 따라서, 폐가스에 포함되어 있는 SF<sub>6</sub>에 대한 처리가 시급히 요구되고 있다.

[0004] SF<sub>6</sub>에 대한 처리 방법으로, SF<sub>6</sub>를 분해하는 방법을 사용해왔다. 그러나, SF<sub>6</sub>는 매우 안정적이기 때문에 이를 분해하기 위해서는 플라즈마와 같은 높은 에너지가 필요하고, 분해 과정에서 S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, HF 와 같은 높은 독성과 부식성을 갖는 부산물이 생성되는 단점이 있다.

[0005] 이를 대체하기 위해서, 낮은 압력에서도 SF<sub>6</sub>에 대한 선택성이 우수한 기체 분리 기술에 대한 필요성이 높이 실정이다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0000826호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, SF<sub>6</sub> 및 N<sub>2</sub>를 포함하는 혼합가스에서 SF<sub>6</sub>를 용이하게 분리할 수 있도록 SF<sub>6</sub>에 대한 선택적 흡착능을 갖는 육불화황 선택성 흡착제를 제공하고자 한다.

[0009] 아울러, 상기 육불화황 선택성 흡착제를 이용한 기체 분리 방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0012] 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0013] 금속 및 상기 금속간을 연결하는 유기 리간드를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체이며, 상기 유기 리간드는  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  및  $\text{Br}_2$  중 1종 이상의 관능기가 치환된 구조인 것을 특징으로 하는 육불화황 선택성 흡착제를 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 다른 하나의 실시예에서,
- [0016] 압력순환흡착 또는 진공순환흡착을 수행하여 육불화황 및 질소 혼합물로부터 육불화황을 분리하는 것을 특징으로 하는 상기 육불화황 선택성 흡착제를 이용하는 기체분리 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 육불화황 선택성 흡착제는 불포화 금속 배위자리를 갖는 금속 유기 골격체로서, 질소 및 육불화황을 포함하는 혼합가스에서 질소에 비하여 육불화황에 우수한 흡착능을 나타낸다.
- [0019] 따라서, 육불화황 선택성 흡착제를 이용하여 육불화황이 혼합가스로부터 상기 육불화황을 분리 제거하여 고농축의 질소가스를 수득할 수 있으며, 또는 가스의 정제에 유용하게 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 6 개의 실시예 1 내지 6 및 비교예에 따른 시료의 PXRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 2는 탈기된 시료에 대한 77K에서의 질소 흡착 및 탈착 등온선을 나타낸다.
- 도 3은 100 kPa 이하의 압력 및 298K의 온도에서  $\text{SF}_6$  흡착용량을 측정한 결과이다.
- 도 4는 5 kPa 이하의 압력 및 298K의 온도에서  $\text{SF}_6$  흡착용량을 측정한 결과이다.
- 도 5는 실시예 6 및 비교예의 시료에 대해 압력에 따른  $\text{SF}_6$  선택성을 나타낸 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0023] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0024] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0025] 본 발명에서, “포함한다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 본 발명은 본 발명은 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 기체 분리 방법에 관한 것이다.

- [0028] 본 발명에서 "육불화황 선택성 흡착제"는 육불화황( $\text{SF}_6$ )에 대한 선택적 흡착능을 가짐으로써, 육불화황과 질소를 분리할 수 있는 흡착제를 의미하는 것으로, 금속 유기 골격체로 이루어질 수 있다. 여기서, "금속 유기 골격체"는 중심 금속 이온이 유기 리간드와 배위결합하여 형성된 1차원, 2차원 또는 3차원 구조를 갖는 다공성 유무기 고분자 화합물로, 골격 구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함하며, 분자크기 또는 나노미터 수준의 세공구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다.
- [0029] 구체적으로, "금속 유기 골격체"는 중심 금속 이온 및 이에 배위결합한 유기 리간드를 포함하여 형성된 다공성의 결정성 유무기 고분자 화합물로서, 하이브리드 나노세공체, 유무기 혼성체 또는 MOF(Metal-Organic Framework)와 같은 의미이다. 상기 금속 유기 골격체는 결정성 골격 구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함할 수 있다. 예컨대, 결정성 골격에 극성의 금속이온 및 카르복실산 산소 음이온을 함유하는 동시에 비극성의 방향족 화합물 그룹이 공존하므로 친수성과 소수성을 동시에 지닐 수 있다.
- [0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0033] 금속 및 상기 금속간을 연결하는 유기 리간드를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체이며, 상기 유기 리간드는  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  및  $\text{Br}_2$  중 1종 이상의 관능기가 치환된 구조인 것을 특징으로 하는 육불화황 선택성 흡착제를 제공한다.
- [0034] 본 발명에 따른 흡착제는 금속간을 연결하는 유기 리간드에 기능기가 치환된 구조이다. 상기 기능기가 치환됨으로써, 흡착제의 비표면적은 다소 감소되나 육불화황에 대한 선택성 및 흡착용량은 향상됨을 실험적으로 확인하였다. 특히, 본 발명에 따른 흡착제는 낮은 압력에서의 육불화황에 대한 흡착성능이 우수하다. 구체적으로 3 kPa 이하의 압력 조건에서는, 상기 기능기가 치환되지 않은 경우와 비교하여 1.5배 내지 3배 수준에서 육불화황에 대한 흡착성능이 향상되었다. 상기 기능기의 범위는  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  및  $\text{Br}_2$  중 1종 이상이며, 구체적으로는 상기 기능기는  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  또는  $\text{Br}_2$ 이며, 예를 들어, 상기 기능기는  $\text{Br}_2$  이다. 상기 기능기로  $\text{Br}_2$ 가 치환된 흡착제가 육불화황에 대한 흡착성능이 가장 우수함을 확인하였다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 육불화황 선택성 흡착제는 육불화황( $\text{SF}_6$ )를 포함하는 혼합가스에서 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 육불화황( $\text{SF}_6$ ) 및 질소( $\text{N}_2$ )를 함유하는 혼합가스에서 질소 대비 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 즉, 본 발명에서 "육불화황 선택성 흡착제"는 육불화황( $\text{SF}_6$ )에 대한 선택적 흡착능을 가짐으로써, 육불화황과 질소를 분리할 수 있는 흡착제를 의미한다.
- [0037] 특히, 본 발명에 따른 흡착제는 직경 2 내지 50 nm 의 제1기공과 2 nm 미만의 제2기공을 포함하여 구성된다. 구체적으로 본 발명에 따른 흡착제는 고압(약 200 kPa 부근) 에서 흡착량을 높일 수 있는 제1기공을 포함하고, 저압(약 100 kPa 부근)에서 흡착량을 높일 수 있는 제2기공을 포함하여 구성되는 것으로, 서로 다른 직경의 기공을 적절하게 가지고 있어, 혼합가스에서 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0039] 아울러, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 유기 골격체는 입자 형태이며, 직경의 크기가 서로 다른 제1기공과 제2기공을 포함하는 것을 특징으로 한다. 금속 유기 골격체의 제1기공 및 제2기공은 3차원으로 서로 연결되어 큰 표면적 및 다양한 포어 크기를 갖는 구조이다.
- [0040] 특히, 제1기공은 고압에서  $\text{SF}_6$ 를 용이하게 선택적으로 흡착할 수 있으며, 제2기공은 저압에서  $\text{SF}_6$ 를 용이하게 선택적으로 흡착할 수 있다.
- [0041] 보다 구체적으로, 제1기공은 평균 2 내지 50nm, 2 내지 40 nm, 2 내지 30, 2 내지 20, 2 내지 10, 2 내지 5 nm, 2 내지 3.5nm, 2 내지 3.0 또는 2.3 nm 의 직경 크기를 가질 수 있다. 만일 평균 직경이 2 미만인 경우, 제2기공과의 기공 크기차가 줄어들어 보다 향상된 기체 흡착력을 수득할 수 없는 문제점이 있을 수 있으며, 평균 직경이 50nm 를 초과할 경우, 기체 흡착력은 수득할 수 있으나, 분리능이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

- [0042] 한편, 금속 유기 골격체에 형성된 전체 기공부피는 0.9 내지 0.97  $\text{cm}^3/\text{g}$  범위이며, 상기 제1기공은 전체 기공 부피에 대하여 0.1 내지 0.15  $\text{cm}^3/\text{g}$  로 함유된다. 제1기공이 전체 기공 부피에 대하여, 0.1  $\text{cm}^3/\text{g}$  미만인 경우, 기체 분리능은 향상될 수 있으나, 기체 흡착력이 현저히 감소하는 문제점이 있을 수 있으며, 0.15  $\text{cm}^3/\text{g}$  를 초과하는 경우, 기체 흡착력이 향상될 수는 있으나, 기체 분리능이 감소될 수 있다. 특히, 제1기공이 상기 범위를 벗어나는 경우, 고압에서  $\text{SF}_6$  의 선택적 흡착량이 감소될 수 있다.
- [0044] 한편, 제2기공은 평균직경이 2 nm 미만일 수 있으며, 0.1 내지 2 nm, 0.3 내지 1.9 nm, 0.5 내지 1.8 nm, 0.7 내지 1.7 nm, 0.9 내지 1.6 nm, 1.0 내지 1.5 nm, 1.1 내지 1.4 nm 또는 1.2 nm 일 수 있다. 만일, 제2기공의 평균직경이 2 nm 를 초과하는 경우, 제2기공과의 기공 크기차가 줄어들어 보다 향상된 기체 흡착력을 수득할 수 없는 문제점이 있을 수 있으며, 0.5 nm 미만인 경우,  $\text{SF}_6$  보다 기공크기가 더 작기 때문에  $\text{SF}_6$  를 효율적으로 흡착할 수 없게 된다.
- [0045] 한편, 금속 유기 골격체에 형성된 전체 기공부피는 0.9 내지 0.97  $\text{cm}^3/\text{g}$  범위이며, 상기 제2기공은 전체 기공 부피에 대하여 0.80 내지 0.85  $\text{cm}^3/\text{g}$  로 함유된다. 제2기공이 전체 기공 부피에 대하여, 0.8  $\text{cm}^3/\text{g}$  미만인 경우, 기체 분리능은 향상될 수 있으나, 기체 흡착력이 현저히 감소하는 문제점이 있을 수 있으며, 0.85  $\text{cm}^3/\text{g}$  를 초과하는 경우, 기체 흡착력이 향상될 수는 있으나, 기체 분리능이 감소될 수 있다.
- [0046] 즉, 전기 기공 부피에서 제1기공과 제2기공 부피비는 일 예로, 1: 6을 형성할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 금속 유기 골격체는 비표면적이 평균 500 내지 950  $\text{m}^2/\text{g}$  범위일 수 있다. 구체적으로, 흡착제의 비표면적은 600 내지 950  $\text{m}^2/\text{g}$ , 또는 550 내지 650  $\text{m}^2/\text{g}$ , 일 수 있으며, 일 예로 616  $\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 이때, 금속 유기 골격체는 육불화황 선택성 흡착제를 의미할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 육불화황 선택성 흡착제는 상기의 비표면적 범위를 가짐으로써, 향상된 가스 흡착 성능을 가질 수 있으며, 특히, 향상된 육불화황의 선택성 흡착 용량을 가질 수 있다.
- [0050] 하나의 예로서, 본 발명의 흡착제는 기체의 흡착등온선을 측정한 후 흡착량 데이터를 흡착 모델식에 적용하여 얻어지는데 본 발명과 같은 초고표면적의 물질들은 흡착 모델과 흡착식에 따라 표면적 수치가 크게 영향을 받는다. 대표적인 표면적 측정방법은 BET(Brunauer, Emmett 및 Teller) 모델의 흡착식을 이용한 방법이며,  $-196^\circ\text{C}$  의 질소의 비등점 온도와 1bar(1기압) 이내에서 질소의 물리 흡착량을 측정하여 물질의 표면적을 계산하는 방법이다. 본 발명에서는 BET(Brunauer, Emmett 및 Teller) 모델의 흡착식을 이용하여 표면적을 측정하였으며, 결과는 통상 중량 당 표면적, 예컨대  $\text{m}^2/\text{g}$  의 단위로 나타낼 수 있다.
- [0051] 하나의 예로서, 상기 육불화황 선택성 흡착제에 대하여 BET-비표면적 분석기를 이용하여, 저온(77K) 조건에서 흡착 등온곡선(adsorption isotherm)을 1bar까지 측정하였을 때, 측정된  $\text{N}_2$  흡착 등온선으로부터 Brunauer-Ennett-Teller 모델(BET)을 사용하여 내부 표면적을 계산하였을 때, BET 표면적이 500 내지 950  $\text{m}^2/\text{g}$  을 만족할 수 있다.
- [0052] 하나의 예로서, 상기 육불화황 선택성 흡착제에 대하여 BET-비표면적 분석기를 이용하여 77K 조건에서  $\text{N}_2$  흡착 등온곡선으로부터 Brunauer-Ennett-Teller 모델(BET)을 사용하여 내부 표면적을 계산한 후,  $P/P_0 = 0.995$ 의 데이터에서 총 기공 부피(총 기공 체적)를 예측할 수 있으며, 총 기공 부피는 0.90  $\text{cm}^3/\text{g}$  이상일 수 있다. 구체적으로, 0.9 내지 0.97  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 0.9 내지 0.95  $\text{cm}^3/\text{g}$  일 수 있다.
- [0054] 한편, 육불화황 선택성 흡착제의 금속 유기 골격체는 금속 성분으로 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf) 을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 지르코늄(Zr) 일 수 있다. 일 예로 상기 유기 리간드는 탄소수 6 내지 18의 아릴에 의해 형성될 수 있으며, 보다 구체적으로, 탄소수 6 내지 18의 방향족 구조일 수 있다. 일 예로, 탄소수 12 개



의 유기 리간드일 수 있다.

[0055] 일 예로, 상기 금속 유기 골격체는 지르코늄 기반의 UiO-66, UiO-67 또는 하프늄기반의 금속 유기 골격체일 수 있다.

[0056] 아울러, 본 발명에서 금속-유기 골격체의 또 하나의 구성원소인 유기 리간드는 유기물을 의미하는 것일 수 있다. 이러한 유기물은 링커(linker)라고도 하며, 배위할 수 있는 작용기를 가진 어떠한 유기물도 가능하나, 바람직하게는 Terephthalic acid (benzene-1,4-dicarboxylic acid, H<sub>2</sub>BDC), Trimesic acid (benzene-1,3,5-tricarboxylic acid, H<sub>3</sub>BTC) 또는 Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (H--<sub>2</sub>BPDC) 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (H--<sub>2</sub>BPDC)일 수 있다.

[0058] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리 흡착제는 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution theory, IAST) 기준으로, 298K 온도, 0 내지 1000 kPa의 압력범위에서 질소에 대한 육불화황의 선택도가 5.0 이상일 수 있다. 또는 5 내지 30일 수 있다.

[0060] 한편, 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution theory, IAST)은 Myers 와 Prausnitz 에 의해 개발된 방법으로, 단일성분 흡착곡선 데이터를 사용하여 다성분 흡착등온선을 예측할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 IAST 계산에 적용하기 위해 먼저 측정된 단일성분 흡착등온선을 듀얼-사이트 랭뮤어 모델로 피팅하여 파라미터화 하였다.

[0061] 듀얼-사이트 랭뮤어 모델은 하기와 같이 정의될 수 있다:

$$q = q_A + q_B = \frac{q_{sat,A} b_A p}{1 + b_A p} + \frac{q_{sat,B} b_B p}{1 + b_B p},$$

[0063] 여기에서, q는 흡착질(adsorbate)의 몰로딩(molar loading)이고; q<sub>sat</sub>는 포화로딩(saturation loading)이며; b는 순수 성분 랭뮤어 흡착 등온식에서의 계수이고; A 및 B는 분자 상의 다른 사이트를 가리킨다. 올레핀/파라핀 가스 혼합물의 선택도(S)는 흡착상을 이상용액으로 가정하는 IAST 에 기반한 계산을 통해 최종적으로 하기 방정식으로부터 유도될 수 있다.

$$S = (q_1/q_2)/(p_1/p_2)$$

[0064]

[0065] 여기에서 S는 선택도 인자이고, q<sub>1</sub> 및 q<sub>2</sub>는 성분 1 및 2의 흡착된 양이고, p<sub>1</sub> 및 p<sub>2</sub>는 성분 1 및 2의 부분압을 나타낸다.

[0067] 한편, 상기 육불화황 선택성 흡착제의 직경은 평균 0.5 내지 2.5 nm 범위일 수 있다. 구체적으로, 0.5 내지 1.0 nm, 1.0 내지 2.0 nm 또는 2.0 내지 2.5 nm 범위 일 수 있다.

[0068] 한편, 상기 흡착제의 직경이 0.5 nm 미만인 경우 결정도가 낮아 흡착이 용이하지 않을 수 있으며, 2.5 nm 를 초과하는 경우 입자 내 물질전달 저항이 크게 되어, 흡착 속도가 느려지는 문제가 발생할 수 있기 때문에, 1.0 nm 내지 2.0 nm 의 크기가 바람직하다.

[0070] 또한, 본 발명은 다른 하나의 실시예에서,

[0071] 압력순환흡착 또는 진공순환흡착을 수행하여 육불화황 및 질소 혼합물로부터 육불화황을 분리하는 것을 특징으로 하는 상기 육불화황 선택성 흡착제를 이용하는 기체분리 방법을 제공한다.

[0073] 본 발명에 따른 기체분리 방법은 압력순환흡착(Pressure Swing adsorption, PSA) 또는 진공순환흡착(Vacuum



Swing Adsorption, VSA)을 선택적으로 혹은 병행하여 적용 가능하다. 나아가 본 발명은 매우 낮은 압력에서 육불화황에 대한 우수한 선택성을 구현한다는 점에서 진공순환흡착(VSA)을 적용할 수 있다.

- [0074] 하나의 예에서, 압력순환흡착에 따른 기체의 분리방법 적용시, 상기 육불화황의 흡착은 80 내지 150 kPa의 압력에서 수행하며, 탈착은 8 내지 15 kPa 범위에서 수행 가능하다.
- [0075] 또 다른 하나의 예에서, 진공순환흡착에 따른 기체의 분리방법 적용시, 상기 육불화황의 흡착은 500 내지 1,000 kPa의 압력에서 수행하며, 탈착은 50 내지 100 kPa 범위에서 수행 가능하다.
- [0076] 또한, 상기 기체분리 방법에서, 압력순환흡착 또는 진공순환흡착은 20 내지 30 °C의 온도에서 수행 가능하다.
- [0078] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0079] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 비교예 1. UiO-66의 제조

- [0082] 50L 부피의 플라스틱 용기에 4 mol의  $ZrCl_4$ 와 8mol의 테레프탈산 (terephthalic acid,  $H_2BDC$ )을 첨가한 후, 여기에 다시 N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 용매 22.66 g 를 첨가하였다. 상기 혼합물에 37% HCl 수용액 0.804 g을 추가로 넣고, 상기의 반응물을 상온에서 초음파 분해를 이용하여 완전히 균일한 용액으로 만들었다.
- [0083] 상기 반응물을 환류 반응이 가능한 50 L 테프론이 포함된 SUS316 반응기에 옮겨 넣고 상온에서 220°C까지 분당 10°C의 승온 속도로 올린 후, 16시간 동안 결정화 반응을 수행하였고, 이후 분당 5 분당 10°C의 승온 속도로 이하의 냉각속도로 실온까지 냉각하였다.
- [0084] 합성 후 다공성 유무기 혼성체가 함유된 슬러리 용액은 일단 상온에서 가압 필터로 여과하고, N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 및 에탄올(Ethanol) 용매로 세척하였다. 여과된 다공성 유무기 혼성체 분말은 다시 N,N'-디메틸포름아미드 용매가 포함된 유리 재질의 반응기에 첨가한 후 상온에서 3시간 교반하면서 분말에 포함된 미반응 유기산 리간드와 이온들을 용해시키고, 가압 필터에서 여과하였다. 위와 같은 방법을 3번 반복하여 진행하였다. 남은 분말은 에탄올을 넣고 상온에서 3시간 교반하면서 미반응된 금속전구체 및 이온들을 세척하였고, 이 과정은 2번 반복하여 실시하였다. 최종 세척된 분말은 가압 필터를 이용하여 여과한 후, 건조 오븐에서 70 ~ 80°C에서 12시간 동안 건조하여 금속 유기 골격체 UiO-66을 얻었다.

[0086] 실시예 1~6. 육불화황 선택성 흡착제(UiO-66-X)의 제조

- [0087] BDC 리간드를 동등한 물량의 기능화된 BDC 리간드로 대체하는 것을 제외하고는, 비교예와 동일한 방법을 통해 기능화된 UiO-66-X ( $X = NO_2, NH_2, Cl, Br, I, Br_2$ ) 화합물을 합성하고 정제하였다.
- [0089] 각 BDC 리간드는 다음과 같이 입수 혹은 합성하였다.
- [0090] 기능화된 모든 BDC 리간드는 2-요오도-테레프탈산 (BDC-I) 및 2-클로로-테레프탈산 (BDC-Cl)을 제외하고 Alfa Aesar (미국 메사추세츠 주 워드 힐)에서 구입 하였다.
- [0092] BDC-I는 다음과 같이 합성하였다. 0 °C에서 45 분 동안  $H_2O$  / 진한 HCl (1 : 1, v / v)의 100ml 혼합물 중 2-아미노 테레프탈산 (3.00g)의 현탁액에  $NaNO_2$  수용액 (2.85g)을 천천히 첨가하였다. 생성된 용액을 물 (150 ml) 중 KI (16.5 g)의 용액에 첨가한 다음, 주위 온도에서 18 시간 동안 교반하였다. 용액의 색상이 희미해질 때까지  $NaHSO_3$ 를 용액에 첨가 하였다. 생성된 황색 고체를 여과하고 에틸렌 아세테이트 / 물로 추출 하였다.

[0093]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 아세톤 -d<sub>6</sub>):  $\delta$  8.59 (d, 1H), 8.11 (dd, J = 6.9, 1H), 7.93 (d, 1H).

[0095] BDC-Cl은 다음과 같이 합성하였다. 2-아미노-테레프탈산 (0.54 g) 및 HCl (30 ml)의 혼합물을 둥근 바닥 플라스크에서 0 °C에서 20 분 동안 교반하였다. NaNO<sub>2</sub> 수용액 (0.41 g)을 0 °C에서 서서히 가하였다. 혼합물이 투명해지면, HCl 10ml 중의 CuCl (1.18g)의 용액을 혼합물에 첨가하고 실온에서 4 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 100 °C까지 가열하고 2 시간 동안 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고 물로 여러 번 세척하였다.

[0096]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  13.59 (bs, 2H),  $\delta$  7.96 (d, 1H),  $\delta$  7.93 (dd, 1H),  $\delta$  7.85 (d, 1H).

## [0098] <실험예>

### [0099] 실험예 1. BET 표면적 평가

[0100] 도 1은 6 개의 UiO-66-X 재료(실시예 1 내지 6)와 UiO-66(비교예)의 PXRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 기능화된 UiO-66-X 화합물은 UiO-66과 동일한 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

[0101] 도 2는 탈기된 시료에 대한 77K에서의 질소 흡착 및 탈착 등온선을 나타낸다. 모든 물질은 미세 다공성 물질의 특징인 I-형 흡착 등온선을 나타낸다. 탈기된 샘플의 BET 표면적은 N<sub>2</sub> 등온선으로부터 계산되었다. 계산된 시료별 BET 표면적은 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예 No.		BET 표면적(m <sup>2</sup> /g)
실시예 1	UiO-66-NO <sub>2</sub>	774
실시예 2	UiO-66-NH <sub>2</sub>	938
실시예 3	UiO-66-Cl	752
실시예 4	UiO-66-Br	759
실시예 5	UiO-66-Br <sub>2</sub>	616
실시예 6	UiO-66-I	819
비교예	UiO-66	1,074

[0103] 표 1을 참조하면, BET 표면적의 순서는 다음과 같다: UiO-66 > UiO-66-NH<sub>2</sub> > UiO-66-I > UiO-66-NO<sub>2</sub> > UiO-66-Br > UiO-66-Cl > UiO-66-Br<sub>2</sub>. 기능화된 UiO-66-X 샘플은 부피가 큰 리간드가 있기 때문에 기능화되지 않은 UiO-66보다 낮은 표면적을 가지고 있다. 특히 UiO-66-Br<sub>2</sub>는 각 리간드에 두 개의 부피가 큰 브롬 원자가 있기 때문에 가장 낮은 표면적을 보여준다.

### [0105] 실험예 2. SF<sub>6</sub> 및 N<sub>2</sub>의 흡착 용량 측정

[0106] 실시예 1 내지 6 및 비교예에 따른 시료의 흡착용량을 측정하기 위하여 298K의 온도에서 압력변화에 따른 SF<sub>6</sub> 흡착용량을 측정하였다. 그 결과는 도 3 및 4에 나타내었다. 도 3은 100 kPa 이하의 압력에서 측정한 결과이고, 도 4는 5 kPa 이하의 압력에서 측정한 결과이다.

[0108] 도 3 및 도 4를 참조하면, 실시예에 따른 흡착제는 높은 압력에서도 우수한 흡착 성능을 나타내지만, 특히 상대적으로 낮은 압력 조건에서 우수한 흡착 성능을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 특히, 3 kPa 이하의 압력 조건에서, 실시예 1 내지 6의 흡착제 모두가 비교예의 흡착제보다 흡착용량이 높은 것을 알 수 있다.

### [0110] 실험예 3. N<sub>2</sub>에 대한 SF<sub>6</sub>의 선택도 평가

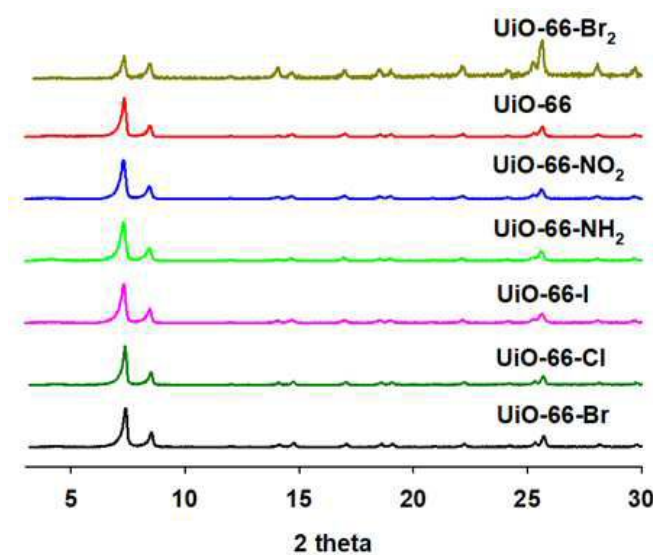
[0111] 실시예 6 및 비교예에 따른 시료에 대해서,  $N_2$ 에 대한  $SF_6$ 의 선택도를 평가하였다. 구체적으로, 본 발명자들은 이상 흡착 용액 이론(ideal adsorbed solution theory, IAST) 계산법을 이용하여  $N_2$ 에 대한  $SF_6$ 의 선택도를 평가하였다. IAST(Ideal adsorption solution theory)는 단일-성분 등온선으로부터 2-성분 가스 혼합물의 흡착 거동을 계산하는데 사용한다.

[0112] 298K 에서 두 가지 조건에서의  $SF_6/N_2$ (10/90 또는 0.03/99.97) 가스 혼합물에 대한 IAST 흡착 선택성을 산출하였다. 산출 결과는 도 5에 나타내었다. 도 5에서, 실선은 회석된  $SF_6$  농도를 나타내며 ( $y_{SF_6} = 0.0003$ ,  $y_{N_2} = 0.9997$ ), 점선은 10 %  $SF_6$  ( $y_{SF_6} = 0.1$ ) 및 90 %  $N_2$  ( $y_{N_2} = 0.9$ )의 혼합물을 나타낸다.

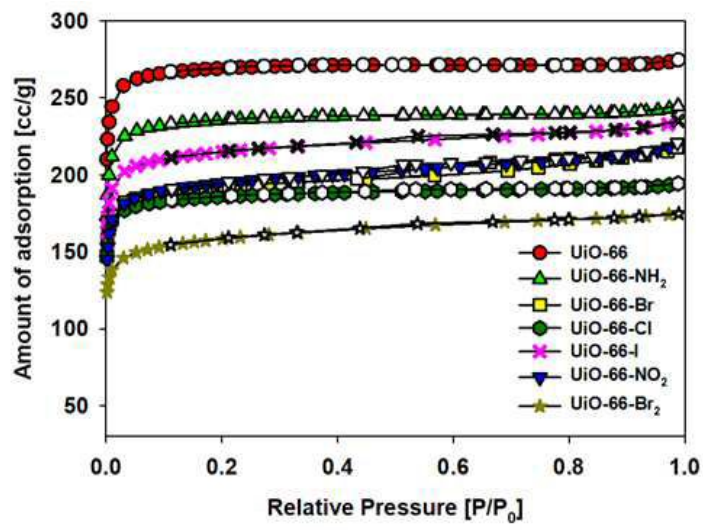
[0114] 도 5를 참조하면, 실시예 5(UiO-66- $Br_2$ )은 전체 압력 범위에서 비교예(UiO-66)보다 훨씬 높은  $SF_6 / N_2$  선택성을 나타낸다. 특히, 실시예 6(UiO-66- $Br_2$ )은 저압에서 매우 높은  $SF_6 / N_2$  선택성 (560 ~ 580)을 나타낸다는 점을 확인하였다. 이러한 높은 선택성은 반도체 산업의 플라즈마 에칭 공정에서 관찰되는 회석된  $SF_6$  농도 ( $y_{SF_6} = 0.0003$ )에 대해 최대 1 bar를 유지한다. 높은  $SF_6$  농도 ( $y_{SF_6} = 0.1$ )의 경우에도, 실시예 5(UiO-66- $Br_2$ )는 1 bar에서 높은  $SF_6 / N_2$  선택도를 나타낸다. 이러한 결과는, 예를 들어, 실시예 5(UiO-66- $Br_2$ )의 브롬(bromine)이 비교예(UiO-66)의 수소(hydrogen)보다 더 높은 분자량을 가지고 있고, 그로 인해 물리흡착의 기본인 반데르발스(van der Waals) 힘이 더 강해져서 실시예 5가 비극성인  $SF_6$ 를 더 강하게 흡착하기 때문인 것으로 보인다.

## 도면

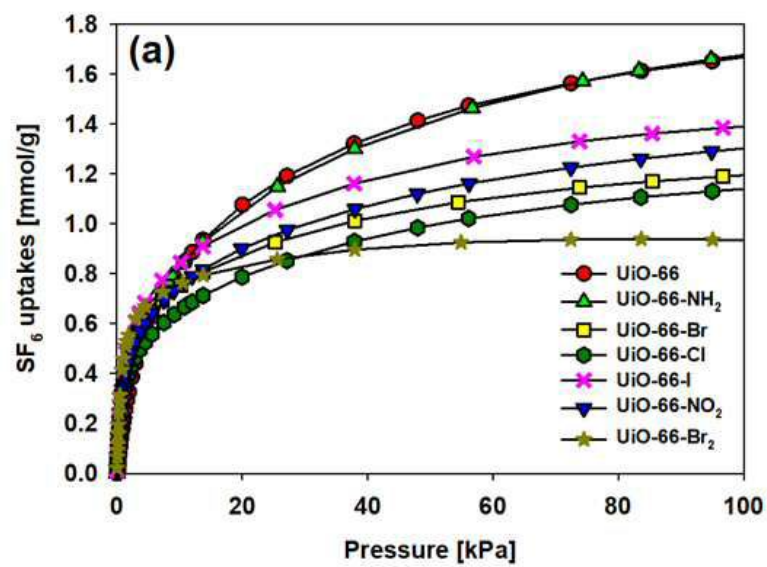
### 도면1



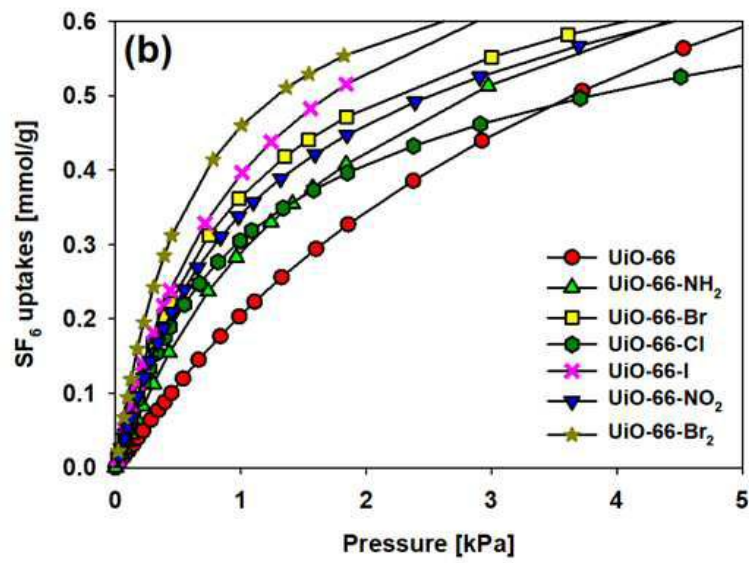
도면2



도면3



도면4



도면5

