



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0147981
(43) 공개일자 2021년12월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01D 53/047 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01D 53/0462 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0069468
(22) 출원일자 2021년05월28일
심사청구일자 2021년05월28일
- (30) 우선권주장
1020200065468 2020년05월29일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- 한국화학연구원**
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
- (72) 발명자
배운상
서울특별시 마포구 월드컵북로 235 성산시영아파트 15동 1005호
- 김태훈**
서울특별시 동작구 사당로17길 52 대림아파트 12-205
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 플러스

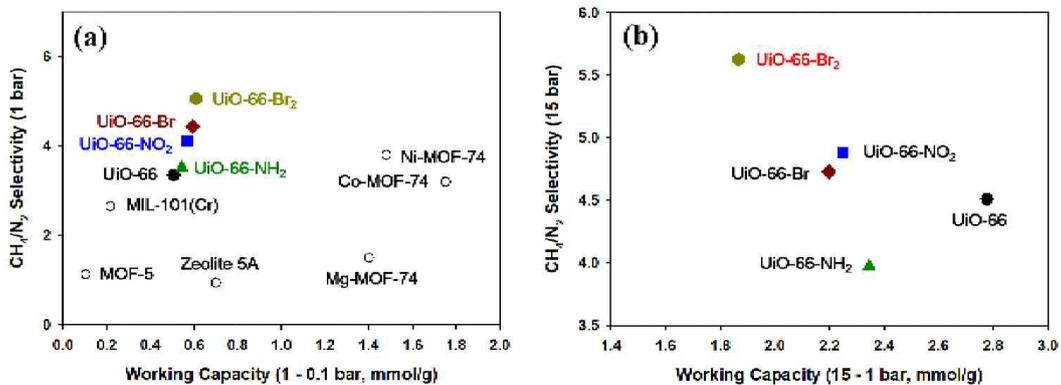
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **메탄 선택성 흡착제 및 이를 이용한 메탄의 선택적 분리방법**

(57) 요약

본 발명은 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 포함하는 메탄 선택성 흡착제 및 이를 이용하는 메탄의 선택적 분리방법에 관한 것으로, 본 발명의 메탄 선택성 흡착제는 놀랍도록 향상된 선택도 및 흡착량으로 메탄을 흡착 및 분리할 수 있다.

대표도 - 도5



- (52) CPC특허분류
B01D 53/047 (2013.01)
B01J 20/32 (2013.01)
B01D 2253/204 (2013.01)

강호철

대전광역시 유성구 가정로 141

박채영

대전광역시 유성구 노은로 416 송림마을5단지아파트 503-402

- (72) 발명자
김정훈
 대전광역시 유성구 가정로 141
박보령
 대전광역시 유성구 가정로 141

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130020
과제번호	2017M1A2A2043449
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	유무기 복합 다공체 기반 고효율 CH4/N2 분리용 흡착제 및 흡착분리 공정 개발
기여율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.12.15 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129761
과제번호	2017M1A2A2043446
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	(EZ)CO 및 CH4 회수용 분리막 원천소재 및 분리공정 개발
기여율	1/3
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2020.12.15 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121337
과제번호	2020K1A4A7A02095371
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌R&D기반구축사업
연구과제명	[통합이지바로] 신규 흡착제/분리막 개발을 통한 개질가스로부터 고순도 수소 생산 및 CO2 포집을 위한 막분리-PSA 통합공정 개발 (1/3)
기여율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.07.20 ~ 2021.07.19

명세서

청구범위

청구항 1

기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 포함하는 메탄 선택성 흡착제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 흡착제는 총 기공 부피가 $0.459 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하이며, BET 표면적이 500 내지 $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 메탄 선택성 흡착제.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체는 아미노, 히드록시, 니트로 및 할로겐에서 선택되는 하나이상의 작용기가 도입된 유기 리간드를 포함하는 UiO-66계 금속-유기 구조체인 메탄 선택성 흡착제.

청구항 4

메탄을 포함하는 혼합물에 메탄 선택성 흡착제를 접촉시켜 메탄을 흡착시키는 단계를 포함하며,

상기 메탄 선택성 흡착제는 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체인 메탄의 선택적 분리방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

메탄 선택성 흡착제를 활성화시키는 단계; 및

메탄을 포함하는 혼합물에 상기 활성화된 메탄 선택성 흡착제를 접촉시켜 메탄을 흡착시키는 단계;를 포함하는 메탄의 선택적 분리방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체는 아미노, 히드록시, 니트로 및 할로겐에서 선택되는 하나이상의 작용기가 도입된 유기 리간드를 포함하는 UiO-66계 금속-유기 구조체인 메탄의 선택적 분리방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체는 2개 이상의 할로겐이 도입된 유기 리간드를 포함하는 UiO-66계 금속-유기 구조체인 메탄의 선택적 분리방법.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 메탄을 흡착시키는 단계는 압력 순환 흡착법 또는 진공 순환 흡착법인 메탄의 선택적 분리방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 압력 순환 흡착법은 흡착 및 탈착이 각각 1 내지 15bar 및 1bar이하에서 수행되며, 진공 순환 흡착법은 흡착 및 탈착이 각각 1 bar이하 및 0.1 내지 0.3 bar수행되는 메탄의 선택적 분리방법.

청구항 10

제 4항에 있어서,

상기 분리방법은 흡착된 메탄을 탈착하여 메탄 선택성 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함하는 메탄의 선택적 분리방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 재생은 불활성 가스로 퍼징하여 수행되는 메탄의 선택적 분리방법.

청구항 12

제 4항에 있어서,

상기 혼합물은 메탄 및 질소를 포함하는 것인 메탄의 선택적 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄 선택성 흡착제 및 이를 이용한 메탄의 선택적 분리방법을 제공하는 것으로, 보다 상세하게 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 포함하는 메탄 선택성 흡착제 및 이를 이용한 메탄의 선택적 분리방법을 제공한다.

배경 기술

[0002] 메탄은 지구 온난화에 기여하는 6대 온실 가스 중 하나로 교토 의정서에 정의되어 있으며, 이산화탄소보다 21배나 높은 지구 온난화 잠재력을 가지고 있다.

[0003] 그럼에도 불구하고 메탄은 기존 화석 연료보다 깨끗하고 저렴하기 때문에 중요한 에너지원으로 간주되어 주거, 상업 및 산업 지역에서 널리 사용된다. 일반적으로 메탄은 셰일가스, 매립가스, 저등급 천연가스 및 산업 부산물 가스에 주성분으로 CO₂, SO_x, H₂O 및 N₂와 같은 기타 불순물과 함께 포함되어 있다. CO₂, SO_x 및 H₂O 분자는 기존 방법으로 메탄과 분리할 수 있으나, 질소 및 메탄은 매우 유사한 물리 화학적 특성을 가짐으로, 이들의 분리는 매우 어렵다.

[0004] 이러한 이유로, 현재 메탄을 주로 함유하고 있으나, 질소함량이 높은 많은 가스들은 분리하여 이용하는 대신 대기 중으로 방출하거나 부분적으로 저품질 열원으로만 사용되고 있다.

[0005] 따라서 메탄이 대기 중으로 방출되는 것을 방지하고 고품질의 연료 가스를 생산하기위한 메탄/질소 분리는 경제적 및 환경적 관점에서 매우 중요하다.

[0006] 기존의 메탄/질소 분리방법은 극저온 증류를 사용하는 것으로, 이는 매우 에너지 집약적인 공정에 해당된다. 이를 대체할 에너지 절약형 분리기술로 흡착을 이용한 분리기술에 많은 관심을 가지게 되었으며, 메탄의 분리에 압력 순환 흡착법(Pressure swing adsorption(PSA))이 사용되기 위해서는 높은 메탄/질소 선택도와 PSA의 압력 범위 내에서 큰 메탄 흡착량을 가지는 효율적인 흡착제가 요구된다.

[0007] 그러나 메탄 및 N₂ 분자의 흡착 분리는 유사한 동역학적 직경(메탄 : 3.80Å 및 질소 : 3.64 Å) 및 분극성(메탄 : 26.0×10⁻²⁵ cm³ 및 질소 : 17.6×10⁻²⁵ cm³)으로 인해 매우 어렵다. 현재까지 공지된 흡착제인 제올라이트, 활성탄 및 실리카 알루미늄과 같은 상업적 흡착제 물질을 사용하여 메탄/질소 혼합물의 흡착 분리에 대한 연구는 거의 수행되지 않았으나, 연구된 바에 따르면 상기의 흡착제 중 어느 것도 메탄/질소 선택도 및 메탄 흡착량을 동시에 만족시킬 수 없었다.

[0008] 따라서 메탄/질소 선택도 및 메탄 흡착량을 동시에 만족시킬 수 새로운 흡착제가 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Chem. Mat. 26 (2014) 4068-4071

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서 본 발명의 목적은 높은 선택도 및 흡착량으로 메탄을 효과적으로 흡착할 수 있는 메탄 선택성 흡착제 및 이를 이용하는 메탄의 선택적 분리방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 메탄을 포함하는 혼합물, 특히 메탄 및 질소를 포함하는 혼합물로부터 높은 선택도와 흡착량으로 메탄만을 선택적으로 흡착할 수 있는 메탄 선택성 흡착제를 제공한다.

[0012] 본 발명의 메탄 선택성 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체로 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 총 기공 부피가 0.459 cm³/g 이하이며, BET 표면적이 500 내지 1100 m²/g일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체는 아미노, 히드록시, 니트로 및 할로젠에서 선택되는 하나이상의 작용기가 도입된 유기 리간드를 포함하는 UiO-66계 금속-유기 구조체일 수 있다.

[0015] 또한 본 발명은 본 발명의 메탄 선택성 흡착제를 이용한 메탄의 선택적 분리방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 메탄의 선택적 분리방법은 메탄을 포함하는 혼합물에 메탄 선택성 흡착제를 접촉시켜 메탄을 흡착시키는 단계를 포함한다.

[0016] 바람직하게 본 발명의 메탄 선택적 분리방법은

[0017] 메탄 선택성 흡착제를 활성화시키는 단계; 및

[0018] 메탄을 포함하는 혼합물에 상기 활성화된 메탄 선택성 흡착제를 접촉시켜 메탄을 흡착시키는 단계;를 포함한다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체는 아미노, 히드록시, 니트로 및 할로젠에서 선택되는 하나이상의 작용기가 도입된 유기 리간드를 포함하는 UiO-66계 금속-유기 구조체일 수 있으며, 보다 바람직하게 2개 이상의 할로젠이 도입된 유기 리간드를 포함하는 UiO-66계 금속-유기 구조체일 수 있다.

[0020] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄을 흡착시키는 단계는 압력 순환 흡착법 또는 진공 순환 흡착법 (vacuum-swing adsorption(VSA))일 수 있으며, 압력 순환 흡착법은 흡착 및 탈착이 각각 1 내지 15 bar 및 1bar이하에서 수행되며, 진공 순환 흡착법은 흡착 및 탈착이 각각 1 bar이하 및 0.1 내지 0.3 bar수행될 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법은 메탄을 탈착하고 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 재생은 불활성 가스로 퍼징하여 수행될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합물은 메탄 및 질소를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 메탄 선택성 흡착제는 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 포함함으로써 우수한 선택도와 높은 흡착량으로 메탄을 선택적으로 흡착할 수 있다.

[0024] 또한 본 발명의 메탄 선택성 흡착제는 간단한 방법으로 메탄을 흡착 및 탈착이 가능하며, 여러 번 재생사용에도 메탄의 선택도 및 흡착성능이 유지되어 반복사용이 가능하므로 매우 경제적이다.

[0025] 나아가 본 발명의 메탄의 선택적 분리방법은 압력 순환 흡착법 및 진공 순환 흡착법 등의 다양한 공정으로 메탄의 분리가 가능하며, 특히 진공 순환 흡착법 뿐만 아니라 압력 순환 흡착법에서도 극히 우수한 선택도 및 높은

흡착량으로 메탄을 흡착하여 분리할 수 있다.

[0026] 또한 본 발명의 메탄의 선택적 분리방법은 높은 메탄/질소 선택도 및 큰 운전용량을 가지는 동시에 반복적으로 흡착/탈착이 가능해 대량생산 및 연속공정이 가능하며 상용화에 매우 용이하다.

[0027] 따라서 본 발명의 메탄의 선택적 분리방법은 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 흡착제로 사용함으로써 저비용으로 순도 높은 메탄을 제조할 수 있는 매우 효과적인 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂의 분말 X선 회절(PXRD)패턴을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 제조예 1에서 제조된 UiO-66 및 제조예 2에서 제조된 각각의 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂를 이용한 메탄 및 질소 각 단일가스의 기상 흡착등온선(1bar(저압) 이내)을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 제조예 1에서 제조된 UiO-66 및 제조예 2에서 제조된 각각의 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂를 이용한 메탄 및 질소 각 단일가스의 기상 흡착등온선(15bar(고압)이내)을 나타낸 것이다.

도 4는 이상 흡착 솔루션 이론에 의한 본 발명의 제조예 1에서 제조된 UiO-66 및 제조예 2에서 제조된 각각의 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂의 메탄/질소 분리 거동 예측결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 각각 저압(a) 또는 고압(b)에서 본 발명의 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂ 및 공지된 금속-유기 구조체의 메탄 운전용량 및 메탄/질소 분리 성능을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 흡착제인 UiO-66-Br₂를 이용하여 질소 및 메탄의 혼합가스 조건에서 질소 및 메탄의 반복적 파과곡선(a) 및 열중량분석기를 이용한 UiO-66-Br₂의 메탄 흡착/탈착 프로파일을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 본 발명의 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 포함하는 메탄 선택성 흡착제를 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 용어, "금속-유기 구조체 또는 유기물 복합 다공체"는 중심 금속 이온이 유기 리간드와 배위결합하여 형성된 1차원, 2차원 또는 3차원 구조를 갖는 다공성 금속-유기 구조체(Metal-Organic framework)로, 골격 구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함하며, 분자크기 또는 나노미터 수준의 세공구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다.

[0031] 또한 본 명세서에서 사용되는 용어, "UiO계 금속-유기 구조체"는 노르웨이 오슬로 대학(University of Oslo)에서 유래한 금속-유기 구조체(Metal-Organic framework)를 의미하며, UiO-66계 구조는 노르웨이 오슬로 대학의 Lillerud 그룹에서 2010년 논문(Chem. Mater., 22, 6632 (2010))에서 명명한 물질로 지르코늄 테레프탈레이트, Zr₆O₄(OH)₄[(CO₂)₂C₆H₄]₆의 구조를 의미한다.

[0032] 또한, 상기 UiO-66계 금속-유기 구조체내 유기물 리간드의 방향족 고리에 작용기를 치환하는 경우를 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체로 정의하고, "UiO-66-X(여기서 X는 작용기임)"로 명명하며, 동일 작용기가 여러 개인 경우 "작용기"뒤에 치환된 개수를 아래첨자로 표기한다. 예를 들어, UiO-66계 금속-유기 구조체 내 방향족 고리에 각각 -Br, -NH₂, -I 및 -NO₂ 기가 치환되는 경우 각각 UiO-66-Br, UiO-66-NH₂, UiO-66-I, UiO-66-NO₂로 표기하며, 2개의 -Br이 치환되는 경우 UiO-66-Br₂로, 2개의 -NH₂가 치환되는 경우 UiO-66-(NH₂)₂로 표기한다.

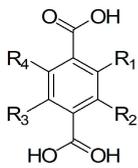
[0034] 본 발명은 높은 선택도 및 효율로 메탄을 흡착할 수 있는 메탄 선택성 흡착제를 제공하는 것으로, 본 발명의 메탄 선택성 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체로 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 또한 본 발명의 메탄 선택성 흡착제는 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체 자체 또는 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 메탄 선택성 흡착제는 UiO-66계 금속-유기 구조체의 유기 리간드에 하나 이상의 특정한 작용기, 특히 할로겐 작용기를 도입하여 기능화시킴으로써 놀랍도록 향상된 선택도 및 흡착량으로 메탄을 흡착하여 분리할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체는 아미노, 히드록시, 니트로 및 할로겐에서 선택되는 하나이상의 작용기가 도입된 유기 리간드를 포함하는 UiO-66계 금속-유기 구조체일 수 있으며, 구체적으로 유기 리간드는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0038] [화학식 1]



[0039] (화학식 1에서

[0040] R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, 아미노, 니트로 또는 할로겐이며, R₁ 내지 R₄가 모두 수소인 경우는 제외된다.)

[0041] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서 R₁은 아미노, 니트로 또는 할로겐이며, R₂ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, 아미노, 니트로 또는 할로겐일 수 있다.

[0042] 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서 R₁은 아미노 또는 할로겐이며, R₂ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, 아미노 또는 할로겐일 수 있으며, 종기로는 R₁은 할로겐이며, R₂ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 할로겐일 수 있다.

[0043] 보다 향상된 선택도 및 흡착용량을 가지기위해 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄 선택성 흡착제는 총 기공 부피가 0.459 cm³/g 이하이며, BET 표면적이 500 내지 1100 m²/g인 1차원 세공구조를 가질 수 있으며, 바람직하게 총 기공 부피가 0.435 cm³/g 이하, 종기로는 0.250 내지 0.435 cm³/g, 더욱 종기로는 0.250 내지 0.400 cm³/g이며, BET 표면적이 500 내지 900 m²/g, 바람직하게 550 내지 878미만일 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 특정한 총 기공 부피 및 BET 표면적을 가지는 다공성 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 채용함으로써 제어된 BET 표면적 및 총 기공 부피를 가져 극히 우수한 메탄/질소 선택도 및 흡착성능으로 메탄을 흡착 분리할 수 있다.

[0045] 또한 본 발명은 메탄을 포함하는 혼합물에 본 발명의 메탄 선택성 흡착제를 접촉시켜 메탄을 흡착시키는 단계를 포함하는 메탄의 선택적 분리방법을 제공한다.

[0046] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄의 선택적 분리방법은 메탄 선택성 흡착제를 활성화시키는 단계; 및

[0047] 메탄을 포함하는 혼합물에 상기 활성화된 메탄 선택성 흡착제를 접촉시켜 메탄을 흡착시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0048] 한정이 있는 것은 아니나, 본 발명의 메탄의 선택적 분리방법에서 메탄을 흡착시키는 단계는 압력 순환 흡착법 또는 진공 순환 흡착법일 수 있으며, 바람직하게 압력 순환 흡착법일 수 있으며, 바람직하게 진공 순환 흡착법일 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 압력 순환 흡착법은 흡착 및 탈착이 각각 1 내지 15 bar 및 1 bar 이하, 바람직하게

5 내지 15bar 및 1 bar이하, 종기로는 10 내지 15bar 및 1 bar이하 수행되며, 진공 순환 흡착법은 흡착 및 탈착이 각각 1 bar이하 및 0.1 내지 0.3 bar수행될 수 있다.

- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성화시키는 단계는 80 내지 200 °C에서 1시간 내지 12시간동안, 바람직하게 100 내지 200 °C에서 1시간 내지 10시간동안, 종기로는 120 내지 180 °C에서 1시간 내지 6시간동안 가열하여 수행될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄의 선택적 분리방법은 본 발명의 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체를 흡착제로 사용함으로써 상용화된 다양한 흡/탈착공정에서도 높은 선택도 및 흡착량으로 메탄의 선택적 분리가 가능하다.
- [0053] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄의 선택적 분리방법에 사용되는 메탄 선택성 흡착제는 아미노, 히드록시, 니트로 및 할로겐에서 선택되는 하나이상의 작용기가 도입된 유기 리간드를 포함하는 UiO-66계 금속-유기 구조체인, 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체일 수 있으며, 바람직하게는 하나 이상의 아미노 또는 할로겐으로 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체일 수 있다.
- [0054] 바람직하게 본 발명의 기능화된 UiO-66계 금속-유기 구조체는 2 개 이상의 할로겐이 도입된 유기 리간드를 포함하는 UiO-66계 금속-유기 구조체일 수 있으며, 종기로는 상기 2개 이상의 할로겐은 동일할 수 있으며, 보다 종기로는 동일한 할로겐이 2개 도입한 것일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄의 선택적 분리방법은 흡착된 메탄을 탈착하고 메탄 선택성 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 재생은 불활성 가스로 퍼징하여 수행되는 것일 수 있으며, 불활성 가스는 헬륨 또는 아르곤일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합물은 메탄 및 질소를 포함할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄의 선택적 분리방법은 수차례 흡착/탈착하여도 흡착제의 흡착성능이 저하되지 않는다.
- [0059] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄의 선택적 분리방법은 메탄/질소의 선택도가 극히 우수한 동시에 메탄의 흡착량도 매우 높다.
- [0060] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 3이상의 메탄/질소의 선택도를 가지며, 바람직하게는 메탄/질소의 선택도가 4이상일 수 있으며, 종기로는 4 내지 15일 수 있으며, 더욱 종기로는 4 내지 10일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 메탄의 선택적 분리방법은 배치(batch)뿐만 아니라 고정층 반응기, 유동층 또는 이동층 반응기에서 사용될 수 있으며, 압력 순환 흡착법 또는 진공 순환 흡착법이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니나, 바람직하게 압력 순환 흡착법 또는 진공 순환 흡착법일 수 있다.
- [0063] 이하 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 하기의 실시예에서 제조된 메탄 선택성 흡착제의 특성 및 메탄 선택성 흡착제를 이용한 메탄의 선택적 흡착방법의 실험 결과는 하기의 장치 및 방법으로 측정하였다.
- [0065] 벤젠1,4- 디카르복실산(H₂BDC, 99 %) 및 모든 기능화된 BDC 리간드 (BDC-X; X = NH₂, NO₂, Br 및 2,5-Br₂, 98 %)는 Tokyo Chemical Industry Co.에서 구입하여 사용하였으며, 지르코늄염화물(ZrCl₄, 99.5 %) 및 N,N'- 디메틸포름아미드(DMF, 99.5 %)는 Alfa Aesar에서, 염산(HCl, 36.5-38 %)과 에탄올 (EtOH, 99.8 %)은 대정화금에서 구입하여 사용하였다.
- [0066] 분말 X선회절(PXRD)패턴(Ultima IV (Rigaku Co., Japan))은 3 ° 내지 40 ° 범위의 2θ 각에서 0.02 ° /s의 주사율로 니켈-여과된 CuK α 선(λ = 1.5419Å)을 사용하여 측정하였다.
- [0067] 77K에서의 질소 흡착/탈착 등온선은 Micromeritics 3Flex 표면 특성 분석기 (Micromeritics Instruments, US A)를 사용하여 얻었으며, 시료는 측정 전에 6 시간 동안 423K에서 동적 진공 하에서 탈기하여 사용하였다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면적, 기공 크기 분포 및 총 기공 부피는 77K에서 얻은 질소 등온선에서 얻었

다. BET 표면적은 두 가지 일관성 기준을 충족하는 선형 범위 내에서 계산되었으며. 기공 크기 분포는 Horvath-Kawazoe (H-K) 방법을 사용하여 구했고, 총 기공 부피는 $P / P_0 = 0.99$ 에서 추정되었다.

[0069]

[제조예 1] UiO-66의 제조

[0070]

UiO-66는 Chem. Mat. 26 (2014) 4068-4071에 따라 제조하였다.

[0072]

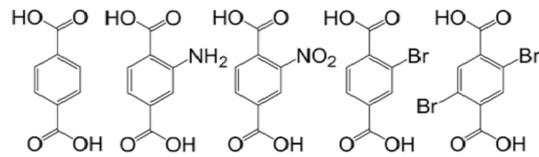
[제조예 2] 기능화된 UiO-66-X의 제조

[0073]

테프론이 있는 오토 클레이브에 $ZrCl_4 : BDC-X : HCl : DMF = 1 : 2 : 2 : 77.5$ 의 몰비로 혼합된 24 mL의 반응 혼합물을 첨가하여 493K로 16 시간 동안 가열하였다. 반응기를 냉각한 후 합성된 기능화된 UiO-66-X를 200mL DMF로 세차레 정제하고, 다시 에탄올 200 mL로 세차레 정제하여 333 K에서 12시간동안 건조시켰다.

[0075]

제조예 1 및 제조예 2에 사용된 유기리간드는 하기 구조로, 각 유기 리간드로 합성된 기능화된 금속-유기 구조체, 각각을 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br, UiO-66-Br₂로 명명하였다.



[0076]

제조예 1에서 각각 합성된 UiO-66 및 기능화된 UiO-66의 PXRD 패턴을 도 1에 나타내었다.

[0077]

[0078]

도 1에서 보이는 바와 같이 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂의 분말 X선 회절(PXRD)패턴은 단일 결정구조로부터 계산된 패턴(Simulated UiO-66)과 잘 일치되는 것으로 나타났고, 제조예 1 및 제조예 2에서 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂가 성공적으로 제조되었음을 알 수 있다.

[0079]

또한 하기 표 1에 77 K에서 질소 등온선으로부터 계산된 제조예 1 및 2에서 제조된 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂의 BET 표면적, 총세공부피 및 중위 세공 폭을 나타내었다.

표 1

[0080]

	UiO-66	UiO-66-NH ₂	UiO-66-NO ₂	UiO-66-Br	UiO-66-Br ₂
BET 표면적(m ² /g)	1,203	1,075	878	855	622
총 기공부피(cm ³ /g)	0.464	0.431	0.420	0.386	0.275
중위 세공 폭(Å)	11.456	10.164	9.964	9.741	7.080

[0081]

표 1에서 보이는 바와 같이 리간드의 종류에 따라 기능화된 UiO-66의 BET 표면적에 차이가 있는 것을 알 수 있다. 구체적으로 표 1에서와 같이 계산된 BET 표면적 및 총 기공 부피는 UiO-66 > UiO-66-NH₂ > UiO-66-NO₂ > UiO-66-Br > UiO-66-Br₂의 순서를 따른다. 이는 부피가 큰 유기 리간드로 인해 표면적과 총 기공 부피가 감소한 것으로 판단된다.

[0082]

또한 생성된 중위 세공 폭(median micropore widths)도 BET 표면적 및 총 기공 부피와 동일한 경향을 따랐다.

[0084]

[실시에 1 및 비교예 1] VSA 작동 영역에서 UiO-66(비교예 1), UiO-66-NH₂(실시에 1-1), UiO-66-NO₂(실시에 1-2), UiO-66-Br(실시에 1-3) 및 UiO-66-Br₂(실시에 1-4)의 메탄 및 질소 단일가스의 흡착력 평가 실험

- [0085] 흡착력 평가 실험 전에 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂를 동적 진공 하에서 423 K에서 6시간동안 전처리하여 활성화시켰다.
- [0086] 제조예 1에서 제조된 메탄 선택성 흡착제인 UiO-66 및 기능화된 UiO-66의 메탄 및 질소 흡착량을 알아보기위해 메탄 및 질소의 각각 기상 흡착 실험을 배치에서 298 K 온도로 최대 1 bar까지 수행하였다.
- [0087] 흡착등온선은 특수 공기 순환 시스템이 구비된 3Flex analyzer (Micromeritics Instruments, USA)으로 298 K에서 1 bar까지 측정하여 이를 도 2에 나타내었다.
- [0088] 도 2에서 보이는 바와 같이, 메탄 및 질소 모두에 대해 흡착 등온선은 최대 1 bar의 압력에서 포화되지 않았으며, 모든 질소 흡착 등온선은 거의 선형이었지만 메탄 흡착 등온선은 양호한 유형 I 흡착을 나타내었다.
- [0089] 또한 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂에서 메탄 흡착이 질소 흡착 보다 우수하였다. 이는 메탄이 질소보다 분극성이 높기 때문인 것으로 판단되며, 최대 1 bar의 압력에서 모든 기능화된 UiO-66-X가 UiO-66에 비해 메탄 및 질소 흡착이 더 우수함을 알 수 있다.
- [0091] [실시에 2 및 비교예 2] PSA 작동 영역에서 UiO-66(비교예 2), UiO-66-NH₂(실시에 2-1), UiO-66-NO₂(실시에 2-2), UiO-66-Br(실시에 2-3) 및 UiO-66-Br₂(실시에 2-4)의 메탄 및 질소 각 단일가스의 흡착력 평가 실험
- [0092] 흡착력 평가 실험 전에 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂를 동적 진공 하에서 423 K에서 6시간동안 전처리하여 활성화시켰다.
- [0093] 제조예 1에서 제조된 메탄 선택성 흡착제인 UiO-66 및 기능화된 UiO-66의 메탄/질소 흡착량을 알아보기위해 메탄 및 질소의 각각의 기상 흡착 실험을 배치에서 298 K 온도로 최대 15 bar까지 수행하였다.
- [0094] 흡착등온선은 고압에서의 측정이 가능한 고압 시스템이 갖춰져 있는 Belsorp-HP (MicrotracBEL Corp., Osaka, Japan)으로 298 K에서 15 bar까지 측정하여 이를 도 3에 나타내었다.
- [0095] 가스의 흡착 분리는 흡착 및 탈착 압력에 따라 PSA(pressure swing adsorption)법과 VSA(vacuum swing adsorption)법으로 나눌 수 있다. PSA법의 흡착 및 탈착 압력은 일반적으로 각각 10-15 bar 및 1 bar 인 반면 VSA 공정의 흡착 및 탈착 압력은 각각 1 bar 및 0.1-0.3 bar이다. PSA법 작동 영역에서 UiO-66(비교예 2), UiO-66-NH₂, UiO-66-NO₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-Br₂의 흡착력을 평가하기 위해 메탄 및 질소의 흡착 등온선도 298 K에서 15 bar까지 측정하였다.
- [0096] 도 3에서 보이는 바와 같이 고압 장치에서 측정한, 최대 1 bar의 압력에서 메탄 및 질소 흡착 등온선은 저압 흡착 등온선과 거의 유사한 경향을 따른다. 그러나 15 bar에서의 메탄 및 질소 흡수 경향은 1 bar에서와 달랐다. 15 bar에서 메탄 흡수는 UiO-66 > UiO-NH₂ > UiO-66-NO₂ > UiO-66-Br > UiO-66-Br₂의 순서를 따르며, 이는 1 bar에서 메탄 흡수 순서와 정확히 반대로, BET 표면적 및 총 기공 부피의 순서와 일치한다.
- [0097] 15 bar에서 질소 흡수 순서는 UiO-66 > UiO-66-NH₂ > UiO-66-Br > UiO-66-NO₂ > UiO-66-Br₂로, 15 bar에서 메탄 흡착경향과 거의 동일하지만 UiO-66-Br 및 UiO-66-NO₂의 순서가 다르다. 이것으로 고압 질소 등온선이 포화에 상당히 가깝지만 고압 메탄 등온선만큼은 가깝지 않은 것으로 판단된다.
- [0098] 그러나 본 발명의 제조예 1 및 2에서 제조된 UiO-66 및 기능화된 UiO-66-X의 선택도는 UiO-66-Br₂ > UiO-66-Br > UiO-66-NO₂ > UiO-66-NH₂ > UiO-66로, 본 발명의 기능화된 UiO-66-X는 다소 낮은 흡착량을 가지나 메탄/질소의 선택도가 놀랍도록 우수하다. 높은 흡착량을 가짐에도 불구하고 선택도가 낮은 종래의 메탄선택성 흡착제는 메탄과 질소 혼합물 분리 과정 시 제조되는 메탄의 순도가 낮아 여러번의 추가정제과정이 반드시 필요하나, 본 발명의 기능화된 UiO-66-X는 다소 낮은 흡착량의 단점을 상쇄할 만큼 메탄/질소의 선택도가 극히 우수함에 따라 별도의 추가정제공정없이 순도 높은 메탄을 생성할 수 있어 매우 효율적인 메탄의 선택적 분리방법이다.
- [0099] 메탄/질소에 대한 흡착 선택도 (S)는 다음 식 1에 의해 계산된다.
- [0100] $S = (N_{\text{메탄}}/N_{\text{질소}})/(y_{\text{메탄}}/y_{\text{질소}})$ 식 1

- [0101] 식 1에서 $N_{\text{메탄}}$ 은 메탄의 흡착량이며, $N_{\text{질소}}$ 는 질소의 흡착량이고, $y_{\text{메탄}}$ 은 메탄의 벌크상 몰분율이며, $y_{\text{질소}}$ 는 질소의 벌크상 몰분율을 나타낸다.
- [0102] 운전용량(W)은 하기 식 2로 정의된다.
- [0103] $W = N_{\text{ads}} - N_{\text{des}}$
- [0104] 식 2에서 N_{ads} 와 N_{des} 는 각각 흡착 및 탈착 압력에서 흡착량을 나타낸다.
- [0106] [실시예 3] 이상 흡착 솔루션 이론(ideal adsorbed solution theory, IAST)측정
- [0107] 본 발명의 제조예 1에서 제조된 UiO-66 및 제조예 2에서 제조된 UiO-66-X의 메탄/질소 단일가스의 분리에 대한 선택성을 예측하기 위해 이상 흡착 솔루션 이론을 측정하였다.
- [0108] 이상 흡착 솔루션 이론은 단일 성분 등온선을 기반으로 혼합물에서 금속-유기 구조체의 흡착 거동을 예측하기 위해 확립된 방법으로, 본 발명의 UiO-66 및 UiO-66-X의 예측결과를 도 4에서 나타내었다.
- [0109] 도 4에서 나타난 바와 같이 순서는 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-Br, UiO-66-NO₂ 및 UiO-66-Br₂의 메탄/질소선택성은 저압에서 압력이 증가함에 따라 감소했다가 특정 압력 후에 증가하였으며, 이는 강한 흡착 부위가 흡착 물 분자에 의해 점유됨에 따라 기체-고체 상호 작용이 점차 감소하여 저압 영역에서 선택성이 지속적으로 감소되는 것으로 판단되며, 특정 압력 후에 가스-가스 상호 작용이 더 우세해짐에 따라 다시 선택성이 증가하는 것으로 판단된다. 저압 등온선에서 얻은 1 bar에서의 메탄/질소선택성은 UiO-66-Br₂ > UiO-66-Br > UiO-66-NO₂ > UiO-66-NH₂ > UiO-66의 순서를 따랐다. 이것은 메탄 결합 에너지의 순서 뿐만 아니라 저압에서의 메탄 흡착 순서와 일치하며, 이로써 1 bar에서 메탄/질소선택성이 주로 기체-고체 상호 작용의 영향을 받음을 알 수 있다. 반면에 15 bar에서의 메탄/질소 선택성은 1 bar에서의 것과 유사한 경향을 따르지만 UiO-66-Br₂ > UiO-66-NO₂ > UiO-66-Br > UiO-66 > UiO-66-NH₂로 약간 다른 순서를 가진다. 이는 15 bar에서 메탄/질소 선택도가 기체-고체 및 기체-가스 상호작용의 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다. 특히 놀랍게도 UiO-66-Br₂의 메탄/질소선택도는 압력 범위 전체에서 다른 UiO-66-X 보다 높으며, 이는 UiO-66-Br₂가 가지는 두 개의 높은 극성인 브롬원자의 존재로 인해 메탄 분자와 매우 강한 상호 작용을 하기 때문인 것으로 판단된다.
- [0111] [실시예 4] 저압 또는 고압에서의 메탄 흡착용량
- [0112] 본 발명의 제조예 1에서 제조된 UiO-66 및 제조예 2에서 제조된 각각의UiO-66-X 및 종래의 보고된 금속-유기 구조체의 메탄 흡착용량을 각각 저압 및 고압 메탄 등온선에서 계산하여 도 5(a:저압), 도 5(b:고압) 및 하기 표 2에 나타내었다.
- [0113] 구체적으로 도 5(a)에 VSA법 조건에 해당되는 1bar에서 메탄/질소 선택도와 1 내지 0.1bar 사이의 메탄 운전용량을 나타내었다. VSA 조건에서 메탄 흡착용량 순서는 UiO-66-Br₂ > UiO-66-Br > UiO-66-NO₂ > UiO-66-NH₂ > UiO-66으로, 이는 1 bar에서 메탄/질소 선택도의 순서와 일치한다. 이러한 결과는 VSA 조건에서 본 발명의UiO-66-Br₂가 메탄 흡착용량과 메탄/질소 선택도 측면에서 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.
- [0114] 즉, 도 5(a)에 기재된 MIL-100(Cr), MOF-5, Zeolite 5A의 경우 선택도와 운전용량 모두 낮아 VSA 조건에서 사용하기 힘들며, 반면 도 5(a)의 Ni-MOF-74, Co-MOF-74 및 Mg-MOF-74의 금속-유기 구조체는 VSA법에서 큰 운전용량을 보이나, 다소 낮은 선택도 (1.5 내지 4.2)를 보여 PSA법에 적용하기 힘들다. 반면 본 발명의 UiO-66-Br₂는 PSA 법에서 높은 선택도(5.63)과 큰 흡착량(1.87 mmol/g)을 모두 가짐으로써 VSA 및 PSA법, 모두에서 높은 선택도 및 운전용량으로 메탄/질소 분리할 수 있다.

표 2

	선택도 (메탄/질소 : 50:50, v/v)		운전용량 (mmol/g)	
	1 bar	15 bar	VSA 조건 (1-0.1 bar)	PSA 조건 (15-1 bar)
UiO-66	3.35	4.51	0.51	2.78
UiO-66-NH ₂	3.52	3.97	0.54	2.35
UiO-66-NO ₂	4.12	4.88	0.57	2.25
UiO-66-Br	4.44	4.73	0.59	2.20
UiO-66-Br ₂	5.06	5.63	0.61	1.87
MIL-101(Cr) ¹	2.65 ^a	2.71 ^{a,b}	~ 0.24 ^a	~1.71 ^{a,d}
Mg-MOF-74 ²	1.50	1.29 ^c	-	-
Co-MOF-74 ²	3.20	2.74 ^c	-	-
Ni-MOF-74 ²	3.80	3.32 ^c	-	-
Zeolite 5A ³	0.94	-	~ 0.70	-
MOF-5 ³	1.13	-	~ 0.10	-

[0115] ^a 293 K에서 측정됨, ^b 8 bar에서 측정됨, ^c 10 bar에서 측정됨, ^d 8-1 bar에서 계산됨. 1: J. Chem. Eng. Data 60 (2015) 2951-2957, 2: Microporous Mesoporous Mat. 198 (2014) 236-246., 3: Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 1820-1826.

[0117] 표 2에서 보이는 바와 같이 본 발명의 메탄 선택성 흡착제인 UiO-66-X가 종래의 흡착제와 대비하여 우수한 선택도 및 운전용량을 가짐을 알 수 있으며, VSA 법뿐만 아니라 PSA 법에서도 현저하게 향상된 선택도 및 운전용량을 가짐을 알 수 있다.

[0118] 본 발명의 메탄 선택성 흡착제인 UiO-66-Br₂, UiO-66-Br 및 UiO-66-NO₂가 우수한 선택도 및 흡착력을 가지며, 특히 UiO-66-Br₂ 및 UiO-66-Br는 놀랍도록 향상된 선택도 및 운전용량을 가진다.

[0119] 도 5(b)는 15 bar에서의 메탄/질소 선택도와 15 내지 1 bar 사이의 메탄 운전용량을 나타내며, 이는 PSA 공정 조건에 해당된다. PSA 조건에서 운전용량의 순서는 UiO-66 > UiO-66-NH₂ > UiO-66-NO₂ > UiO-66-Br > UiO-66-Br₂와 같다. 이것은 15 bar에서 메탄 흡수와 동일한 경향을 따르며, 이는 BET 표면적 및 총 기공 부피의 순서와 일치한다. 그러나 도 5(b)에서 보이는 바와 같이 대부분의 경우 15 내지 1 bar 사이의 큰 운전용량을 가진 금속-유기 구조체는 15 bar에서 적은 메탄/질소 선택도를 나타냈다. 높은 메탄/질소 선택도(5.63)와 큰 흡착량(1.87 mmol/g)을 고려하여 본 발명의 UiO-66-Br₂가 PSA공정을 통한 메탄/질소 분리에 있어 가장 우수한 흡착제임을 알 수 있다.

[0121] [실시예 5] 본 발명의 제조예 2에서 제조된 UiO-66-Br₂의 동적과과실험 및 반복 기상 흡착 실험

[0122] 메탄 및 질소의 혼합가스에서 메탄과 질소의 분리의 측정은 맞춤 제작한 고정층 시스템(custom-built fixed bed system)에서 수행하였다.

[0123] 3개의 질량 유량 제어기(Bronkhorst, Germany)를 사용하여 가스 유속(0-100 ml/min)을 조정하였다. 유출 가스 흐름의 조성은 질량 분석기 (Max300-LG Extrel, USA)를 사용하여 온라인으로 분석하였다. 바인더 없이 500-1000 μm에서 펠렛으로 제조된 샘플(흡착제)을 진공하에 6시간동안 423K에서 초기에 활성화시킨 다음 스테인레스스틸 컬럼(15 cm × 0.44 cm)에 충전시켰다. 나머지 컬럼은 직경 750μm의 유리 비드로 채웠다. 각 측정 전에 패키징된 행동안 흡착된 다양한 불순물을 제거하기 위해, 컬럼을 423K에서 1 시간동안 40mL/분의 헬륨유체를 사용하여 활성화시켰다. t = 0에서, 헬륨유체를 메탄/질소 혼합가스(메탄 : 질소 = 50 : 50(v/v), 총 유속 = 10 mL/min)로

전환시켰으며, 측정은 298 K와 15 bar에서 측정되었다. 측정된 결과를 도 6(a)에 나타내었다.

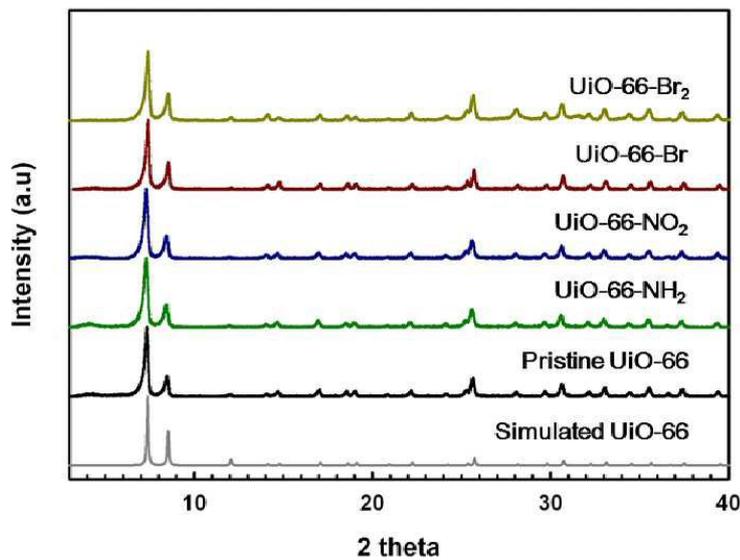
[0124] 즉, UiO-66-Br₂ 입자로 채워진 컬럼을 사용하여 동적 혼합물 흐름 조건에서 질소에 대한 메탄의 선택적 흡착 실험을 진행한 결과, 293K, 1 bar에서 메탄/질소 혼합물 (50/50, v/v)이 UiO-66-Br₂ 컬럼에 도입되었을 때, 질소는 컬럼에서 빠르게 용출되는 반면 메탄은 강하게 유지되었으며, 이를 도 6(a)에 나타내었다.

[0125] 도 6(a)에서 나타난 바와 같이 UiO-66-Br₂가 동적 흐름 조건에서 메탄/질소 혼합물을 효과적으로 분리할 수 있음을 보여주며, 실험적 돌파 곡선에서 얻은 메탄/질소 선택도는 4.7로 동일한 조건(1 bar 및 298 K)에서 IAST 선택도인 5.06와 거의 유사한 값을 가진다. 사용된 흡착제는 메탄/질소 혼합물을 분리한 후 온도를 높이지 않고 10분 동안 헬륨가스를 퍼지함으로써 컬럼을 재생시켰다. 이렇게 재생된 컬럼으로 다시 메탄/질소 혼합물을 분리하는데 2회 더 사용되었다.

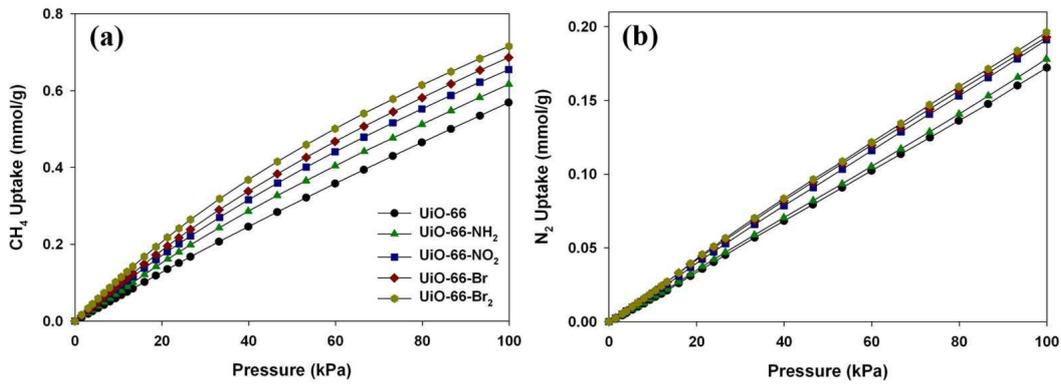
[0126] 또한 UiO-66 Br₂의 순환 메탄 흡착/탈착 프로파일을 열중량분석기를 사용하여 결정하였으며, 이를 도 6(b)에 나타내었다. 도 6(b)에 나타난 바와 같이 UiO-66-Br₂의 메탄 흡착 용량은 15 회 연속 사이클 동안 유지됨을 알 수 있다. 특히, UiO-66-Br₂는 온도를 높이지 않고 순수한 헬륨의 흐름 하에서 용이하게 재생될 수 있어, 쉽게 재사용될 수 있다.

도면

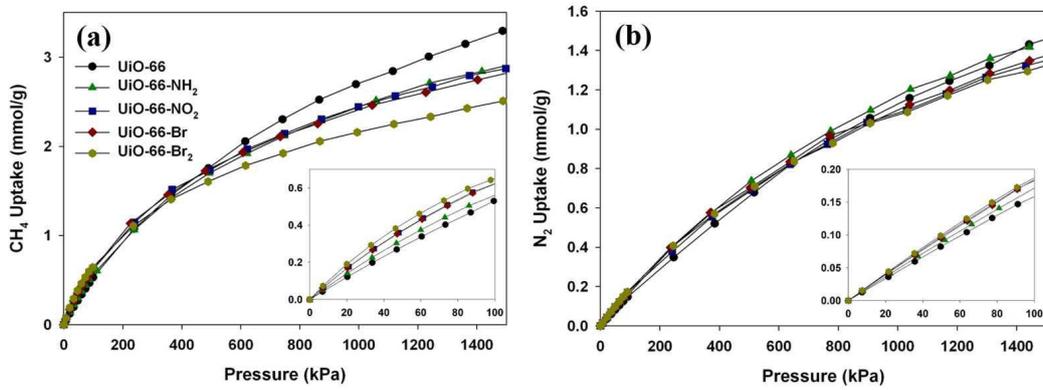
도면1



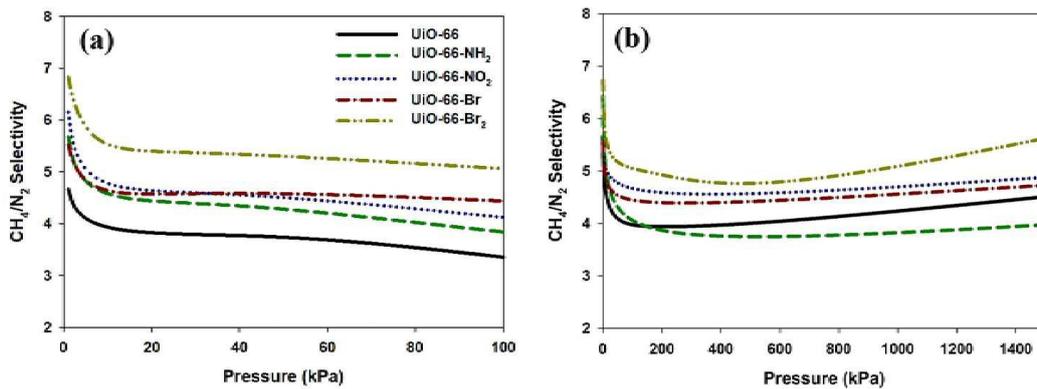
도면2



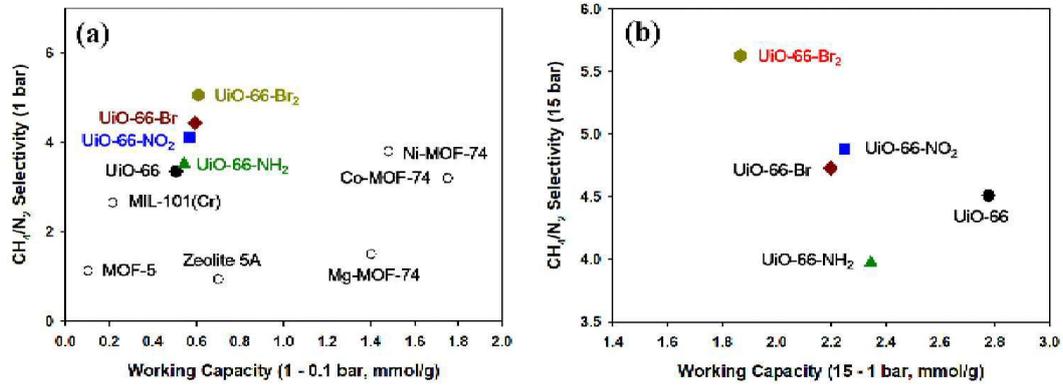
도면3



도면4



도면5



도면6

