



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월20일

(11) 등록번호 10-2242047

(24) 등록일자 2021년04월13일

(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 20/28064 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0059372

(22) 출원일자 2019년05월21일

심사청구일자 2019년05월21일

(65) 공개번호 10-2020-0133988

(43) 공개일자 2020년12월01일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180054030 A*

CHEM. SOC. REV., 2014, 43, 5766-5788*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

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

김아름

인천광역시 남동구 포구로 35 유호엔시티1단지 102동 1904호

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 11 항

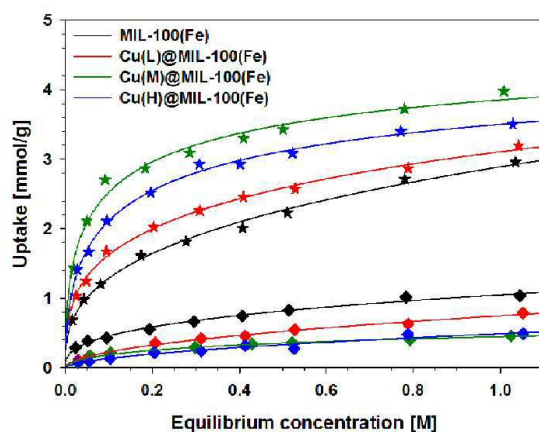
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 나노세공 금속-유기 구조체를 포함하는 스티렌 선택성 흡착제 및 이를 이용한 스티렌의 선택적 분리방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 금속-유기 구조체의 골격, 표면 또는 세공 내에 1가 구리염이 분산된 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 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 20/28066 (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 구조체의 골격, 표면 또는 세공 내에 1가 구리염이 분산된 스티렌 선택성 흡착제로, 상기 스티렌 선택성 흡착제는 흡착제 총중량에 대해 10 내지 35중량%의 구리가 포함된 것인 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 구조체는 2가의 철, 3가의 철 또는 이들의 혼합물을 중심금속으로 포함하고, 기공크기가 20 내지 35Å인 3차원 다공성 MIL계열의 다공성 금속-유기 구조체인 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 다공성 금속-유기 구조체는 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 의 혼합물의 불포화 배위결합 금속 자리를 갖는 MIL-100(Fe)인 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 흡착제는 흡착제 총중량에 대해 15 내지 30중량%의 구리가 포함된 것인 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 흡착제는 BET 표면적이 500 내지 2000 m^2/g 이며, 총 기공 부피가 0.4 내지 0.8 cm^3/g 인 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 6

제 1항에 있어서,

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

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체와 구리염을 1: 0.1 내지 1.4의 중량비로 사용하여 제조된 것인 스티렌 선택성 흡착제.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항의 스티렌 선택성 흡착제를 스티렌을 포함하는 혼합물에 접촉시켜 스티렌을 흡착하는 단계를 포함하는 스티렌의 선택적 분리방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

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

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 재생은 100 내지 300℃에서 2 내지 6시간동안 수행되는 스티렌의 선택적 분리방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 혼합물은 스티렌 및 에틸벤젠을 포함하는 것인 스티렌의 선택적 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노세공 금속-유기 구조체를 포함하는 스티렌 선택성 흡착제 및 이를 이용하는 스티렌의 선택적 분리방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 스티렌 선택성 흡착제인 특정한 다공성 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 금속자리는 기체 분자 또는 손님 분자(guest molecules)의 흡착자리로 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 흡착율로 스티렌만을 선택적으로 흡착할 수 있는 스티렌 선택성 흡착제를 제공한다.

[0015] 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체의 골격, 표면 또는 세공 내에 1가 구리염이 분산된 다공성 금속-유기 구조체인 것을 특징으로 한다.

[0016] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속-유기 구조체는 2가의 철, 3가의 철 또는 이들의 혼합물을 중심금속으로 포함하고, 기공크기가 20 내지 35Å인 3차원 다공성 MIL계열의 다공성 금속-유기 구조체일 수 있으며, 보다 바람직하게는 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 의 혼합물의 불포화 배위결합 금속자리를 갖는 MIL-100(Fe)일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 흡착제 총중량에 대해 10 내지 35중량%의 구리가 포함된 것일 수 있으며, BET 표면적이 800내지 2000 m^2/g 이며, 총 기공 부피가 0.4 내지 0.8 cm^3/g 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 6이상의 스티렌/에틸벤젠의 선택도를 가질 수 있으며, 다공성 금속-유기 구조체와 구리염을 1: 0.1 내지 1.4의 중량비로 사용하여 제조된 것일 수 있다.

[0019] 또한 본 발명은 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제를 이용한 스티렌의 선택적 분리방법을 제공한다.

[0020] 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 스티렌을 포함하는 혼합물에 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제를 접촉시켜 스티렌을 흡착하는 단계를 포함한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법은 흡착된 스티렌을 탈착하고 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 재생은 100 내지 300℃에서 2 내지 6시간 동안 수행될 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합물은 스티렌 및 에틸벤젠을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 특정한 화합물로 분산된 금속-유기 구조체로 스티렌의 흡착에 대한 우수한 선택도와 높은 흡착량을 가진다.

[0025] 또한 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 간단한 방법으로 스티렌을 탈착할 수 있고 재생하여도 선택성 및 흡착 성능이 유지되어 재사용이 가능한 점에서 매우 경제적이다.

[0026] 나아가 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 온화한 조건에서 극히 우수한 선택도 및 높은 흡착율로 스티렌을 흡착하여 분리할 수 있다.

[0027] 또한 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 높은 스티렌/에틸벤젠 선택도 및 큰 운전용량을 가지는 동시에 반복적인 흡착/탈착도 가능해 대량생산 및 연속공정이 가능한 점에서 상용화가 매우 용이하다.

[0028] 따라서 본 발명의 스티렌의 선택적 분리방법은 특정한 금속-유기 구조체를 흡착제로 사용함으로써 저비용으로 순도 높은 스티렌을 제조할 수 있는 매우 효과적인 방법이다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1에서 제조된 Cu(M)@MIL-100(Fe)의 표면을 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM)과 EDX(Energy Dispersive X-ray)로 관찰한 이미지다(a)SEM 이미지, b) 철 원소 맵핑 이미지, c) 구리 원소 맵핑 이미지).
- 도 2는 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 MIL-100(Fe) 및 Cu(M)@MIL-100(Fe)의 스티렌, 에틸벤젠 각각의 액상 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 MIL-100(Fe) 및 Cu(M)@MIL-100(Fe)의 접촉시간에 따른 스티렌, 에틸벤젠 각각의 흡착량을 나타낸 그래프이다.
- 도 4 및 도 5는 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 MIL-100(Fe), Cu(L)@MIL-100(Fe), Cu(M)@MIL-100(Fe) 및 Cu(H)@MIL-100(Fe)의 스티렌 및 에틸벤젠의 등가 혼합용액에서의 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다 (별모양: 스티렌, 다이아몬드모양: 에틸벤젠).
- 도 6은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1에서 제조된 흡착제와 HKUST-1, MIL-53(Al) 및 MIL-47(V)를 이용한 스티렌 및 에틸벤젠의 등가 혼합용액에서의 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 Cu(M)@MIL-100(Fe)를 이용하여 스티렌(ST)과 에틸벤젠(EB) 등가 혼합용액에서 스티렌의 흡착/탈착을 반복횟수에 따라 나타낸 흡착 추이를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 높은 선택도 및 효율로 스티렌을 흡착할 수 있는 스티렌 선택성 흡착제를 제공하는 것으로, 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체의 골격, 표면 또는 세공 내에 1가 구리염이 분산된 것을 특징으로 한다.
- [0031] 즉, 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체로 상기 다공성 금속-유기 구조체의 골격, 표면 또는 세공 내에 불포화 배위결합 금속 자리를 가지며, 상기 불포화 배위결합 금속자리에 반드시 1가 구리염이 분산된 다공성 금속-유기 구조체이다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 1가 구리염은 2가 구리염이 환원된 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 중심금속을 가지는 다공성 금속-유기 구조체로 가열 등의 방법으로 다공성 금속-유기 구조체에 불포화 배위결합 금속 자리를 유도하고, 유도된 불포화 배위결합 금속 자리에 2가 구리염이 1가 구리염으로 환원되어 분산됨으로써 특징한 흡착물인 스티렌을 우수한 선택도로 흡착시킬 수 있다.
- [0034] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속-유기 구조체는 2가의 철, 3가의 철 또는 이들의 혼합물을 중심금속으로 포함하고, 기공크기가 20 내지 35Å, 보다 바람직하게는 25 내지 30Å인 3차원 다공성 MIL계열의 다공성 금속-유기 구조체일 수 있다.
- [0035] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속-유기 구조체는 2가의 철, 3가의 철 또는 이들의 혼합물을 중심금속으로 포함하고, 벤젠트리카르복실산, 보다 바람직하게 1,3,5-벤젠트리카르복실산을 유기리간드로 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 종기로는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속-유기 구조체는 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 의 혼합물의 불포화 배위결합 금속 자리를 갖는 MIL-100(Fe)일 수 있으며, 보다 종기로는 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 의 혼합물의 불포화 배위결합 금속 자리를 갖는 MIL-100(Fe)로 상기 불포화 배위결합 금속 자리에 2가 구리염이 1가 구리염으로 환원되어 분산된 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 MIL-100(Fe)은 Fe로 이루어진 옥타헤드론트리머(Octahedral trimers)와 1,3,5-benzenetricarboxylic acid(1,3,5-BTC) 리간드로 구성된 철 벤젠트리카르복실레이트이다. 이들은 기본적으로 Fe^{3+} 의 불포화 금속배위자리를 가지지만, 150℃이상의 헬륨분위기나 진공조건에서 Fe^{2+} 의 CUS(Coordinatively Unsaturated Sites)를 가질 수 있다(Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 5949-5952).
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제인 1가 구리염이 분산된 MIL-100(Fe)는 2가 구리염이 포함된 수용액에 MIL-100(Fe)를 첨가하여 초음파 처리한 후 용매를 제거하고 건조하여 제조될 수 있다.
- [0039] 구체적으로 본 발명의 흡착제는 a) 2가 구리염이 포함된 수용액에 다공성 금속-유기 구조체, 구체적으로 MIL-

100(Fe)를 첨가하여 초음파 처리하여 2가 구리염이 분산된 다공성 금속-유기 구조체를 제조하는 단계; 및 b) 2가 구리염이 분산된 상기 다공성 금속-유기 구조체를 가열하여 1가 구리염이 분산된 다공성 금속-유기 구조체를 제조하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 a) 단계 후에 제조된 2가 구리염이 분산된 다공성 금속-유기 구조체를 건조하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 건조하는 단계는 50 내지 90℃에 수행될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 초음파 처리는 상온에서 10분 내지 60분동안 수행될 수 있으며, 가열은 40 내지 80℃에서 12 내지 36시간동안 수행될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 구리염이 분산된 다공성 금속-유기 구조체의 구리염은 1가 구리염일 수 있으며, 1가 구리염은 2가 구리염이 환원되어 분산된 것이다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속-유기 구조체는 바람직하게, MIL-100(Fe)일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 흡착제 총중량에 대해 10 내지 35중량%의 구리가 포함된 것일 수 있으며, 구리의 함량은 유도결합 플라즈마-발광분광법(ICP-OES)으로 분석된 결과에 따른 것이다.
- [0045] 바람직하게, 보다 향상된 선택도를 유지하면서도 우수한 흡착량을 가지기 위해서 구리의 함량은 흡착제 총중량에 대해 10 내지 35중량%일 수 있으며, 구리의 함량이 흡착제 총중량에 대해 바람직하게 15 내지 30중량%의 범위를 가질 경우 특히 놀랍도록 향상된 스티렌 선택도 및 흡착량을 가진다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 BET 표면적이 800 내지 2000m²/g이며, 총 기공 부피가 0.4 내지 0.8cm³/g 일 수 있으며, 스티렌 선택도 및 흡착량에 있어서 보다 향상된 효과를 가지기 위한 측면에서 바람직하게 BET 표면적이 1000 내지 1800m²/g이며, 총 기공 부피가 0.5 내지 0.8 cm³/g 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1100 내지 1500 m²/g이며, 총 기공 부피가 0.5 내지 0.6 cm³/g 일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체의 골격, 표면 또는 세공 내의 불포화 배위결합 금속 자리에 1가 구리염이 분산됨으로써 특정한 BET 표면적 및 총 기공 부피를 가져 특정한 화합물인 스티렌만을 선택적으로 흡착하여 스티렌을 선택적으로 흡착 분리할 수 있다.
- [0048] 바람직하게, 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제는 1가 구리염이 분산된 MIL-100(Fe)에 포함되는 구리의 함량을 제어함으로써 다공성 금속-유기 구조체의 BET 표면적 및 총 기공 부피가 제어되어 스티렌의 선택도 및 흡착용량이 놀랍도록 향상된다.
- [0050] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 6이상의 스티렌/에틸벤젠의 선택도를 가지며, 바람직하게는 스티렌/에틸벤젠의 선택도가 6 내지 15일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제는 다공성 금속-유기 구조체와 구리염을 1: 0.1 내지 1.4의 중량비, 바람직하게 1: 0.3 내지 1.1의 중량비로 사용하여 제조된 것일 수 있으며, 보다 우수한 선택도 및 흡착량을 가지기 위한 측면에서 바람직하게 0.5 내지 1의 중량비로 사용하여 제조된 것일 수 있다.
- [0052] 또한 본 발명은 본 발명의 스티렌 선택성 흡착제를 스티렌을 포함하는 혼합물에 접촉시켜 스티렌을 흡착하는 단계를 포함하는 스티렌의 선택적 분리방법을 제공한다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착하는 단계는 한정이 있는 것은 아니나, 바람직하게 실온(10 내지 30℃)에서 5분 이상에서 수행될 수 있으며, 구체적으로 10분 내지 5시간 동안 수행될 수 있으며, 더욱 구체적으로 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법은 흡착된 스티렌을 탈착하고 스티렌 선택성 흡착제를 재생시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌의 탈착은 한정이 있는 것은 아니나, 일례로 적절한 용매로 수차례 세척함으로써 진행될 수 있으며, 구체적으로 이소옥탄을 사용하여 실온에서 수차례 세척하여 진행될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제의 재생은 100 내지 300℃에서 2 내지 6시간동안 수행될 수 있으며, 바람직하게 100 내지 200℃에서 1 내지 3시간동안 활성화시키고 200 내지 300℃에서 2 내지 3시간동안 가열하는 두 단계로 진행될 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌의 선택적 분리방법은 수차례 흡착/탈착하여도 흡착제의 흡착능력이 저하되

지 않는다.

- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합물은 스티렌 및 에틸벤젠을 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌의 선택적 분리방법은 스티렌/에틸벤젠의 선택도와 스티렌의 흡착율이 동시에 우수하다. 통상적으로 스티렌은 에틸벤젠을 고온의 희석 증기 존재 하에 고정상 촉매층을 통과시켜 탈수소화하여 제조된다. 스티렌과 에틸벤젠은 동일한 탄소수를 포함하는 방향족 화합물로서 하나의 비닐기를 포함하는 점에서 차이가 있고, 각각 끓는점이 상압에서 418.3K 및 409.3 K의 온도를 가진다.
- [0060] 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.
- [0061] 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.
- [0062] 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.
- [0064] 이하 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 하기의 실시예에서 제조된 흡착제의 특성 및 흡착제를 이용한 스티렌의 흡착방법의 실험 결과는 하기의 장치 및 방법으로 측정하였다.
- [0066] 유도결합 플라즈마-발광분광법(ICP-OES)분석은 OPTIMA 8300(Perkin-Elmer, USA)로 측정하였으며, 분말 X선회절(PXRD)패턴(Rigaku Miniflex (Rigaku Co., Japan))은 3° 내지 60° 범위의 2θ 각에서 0.02°/s의 주사율로 니켈-여과된 CuKα 선($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)을 사용하여 측정하였다. X-선광전자 분광법(XPS) 분석은 단색화된 AlX-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 다이내믹 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 진공 하에 탈기시켰다. BET 표면적은 일관성 기준에 의해 결정된 선형 범위 내에서 계산하였다. 총 세공부피는 P/P0=0.99로 추정된다.
- [0067] [비교예 1] 다공성 금속-유기 구조체 MIL-100(Fe)의 제조
- [0068] 테프론 반응기에 철(iron powder; Fe^0): 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid; 1,3,5-BTC): HNO_3 : HF : H_2O 의 최종 물비가 1.0 : 0.67 : 0.6 : 2.0 : 277 가 되도록 혼합한 반응물을 상온에서 30분 간 교반하여 균일한 반응물이 되도록 하였다. 상기 반응물을 함유한 반응기의 온도를 천천히 160 °C까지 승온시키고 160 °C에서 15시간동안 유지하여 결정화반응을 수행하였다. 반응기의 온도를 실온으로 냉각시켜 얻어진 오렌지색 슬러리를 여과하고 80°C의 증류수로 세척하였다. 다시 이를 80°C의 에탄올로 수차례 세척하고 70°C의 38mM 암모늄플루오라이드 용액으로 3시간동안 세척한 후 여과하여 60°C에서 24시간동안 건조시켜 다공성 금속-유기 구조체 MIL-100(Fe)을 수득하였다.
- [0070] [실시예 1] 구리염이 분산된 다공성 금속-유기 구조체(Cu@MIL-100(Fe))의 제조
- [0071] 상기 비교예 1에서 제조된 MIL-100(Fe)를 100°C에서 24시간동안 건조시켰다. 제이염화구리와 MIL-100(Fe)의 중량비가 1: 0.3, 0.7 및 1.1이 되도록 상기 건조시킨 각각의 MIL-100(Fe) 1g당 제이염화구리 수용액 1mL를 첨가하여 실온에서 30분동안 초음파 처리하였다. 얻어진 슬러리로부터 70°C에서 감압하에서 용매를 제거하고 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 60°C의 오븐에서 24시간동안 건조시킨 후 다이클로로메탄으로 외부표면에 잔류하고 있는 제이염화구리를 제거하여 Cu@MIL-100(Fe)를 제조하였다. 이하 제이염화구리와 MIL-100(Fe)의 중량비가 1: 0.3,

0.7 및 1.1로 제조된 Cu@MIL-100(Fe)를 각각 Cu(L)@MIL-100(Fe), Cu(M)@MIL-100(Fe), Cu(H)@MIL-100(Fe)라 명명한다.

[0072] 도 1에 실시예 1에서 제조된 Cu@MIL-100(Fe)의 표면을 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM)과 EDX(Energy Dispersive X-ray)로 관찰한 이미지를 나타내었으며, 이로부터 MIL-100(Fe)에 구리가 균일하게 분산되었음을 알 수 있다.

[0073] 또한 비교예 1에서 제조된 MIL-100(Fe) 및 실시예 1에서 제조된 Cu(L)@MIL-100(Fe), Cu(M)@MIL-100(Fe), Cu(H)@MIL-100(Fe)의 구조적 특성을 하기의 표 1에 나타내었다.

표 1

	BET 표면적(m^2/g)	총 세공부피(cm^3/g)	구리함량(중량%)
MIL-100(Fe)	2347	1.00	-
Cu(L)@MIL-100(Fe)	1775	0.71	11.76
Cu(M)@MIL-100(Fe)	1288	0.53	22.78
Cu(H)@MIL-100(Fe)	997	0.47	31.86

[0075] 상기 표 1에서 구리함량(중량%)는 ICP-OES를 통하여 측정하고 정량된 것이다.

[0076] 표 1에서 보이는 바와 같이 MIL-100(Fe)에 제이염화구리의 첨가량이 증가함에 따라 BET 표면적 및 총 세공부피가 줄어드는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 MIL-100(Fe)에 제이염화구리염의 투입량에 따라 MIL-100(Fe)의 골격, 표면 또는 세공 내에 구리염이 비례하여 성공적으로 도입되었음을 시사한다.

[0078] [실험 1] 실시예 1에서 제조된 Cu@MIL-100(Fe) 및 비교예 1에서 제조된 MIL-100(Fe)를 이용한 단일 화합물(스티렌 또는 에틸벤젠) 각각의 액상 흡착 실험

[0079] 본 발명의 흡착제 및 비교예 1의 흡착제의 흡착량을 알아보기위해 단일화합물 액상 흡착 실험을 수행하였다.

[0080] 먼저 2가 구리염을 1가 구리염으로 환원시키기위해 실시예 1에서 제조된 Cu(M)@MIL-100(Fe) 및 비교예 1에서 제조된 MIL-100(Fe) 각각을 523K에서 12시간동안 탈기시켰다. 스티렌 및 에틸벤젠 각 물질을 이소옥탄(2,2,4-트리메틸펜탄)으로 희석시켜서 0.05 ~ 1.00 M 의 용액을 제조하였다. 희석시킨 용액 2ml에 상기 탈기된 Cu(M)@MIL-100(Fe) 20mg와 비교예 1에서 제조된 MIL-100(Fe) 20mg 를 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 에틸벤젠의 농도는 각 성분의 피크 면적으로 구하였다. 흡착량(mmol/g)은 하기 식 (1)을 사용하여 흡착물의 최종 농도와 초기 농도의 차이로 결정하였다.

[0081]
$$q = ((C_i - C_f) V) / m \dots\dots\dots (1)$$

[0082] 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 중량을 의미한다.

[0083] 도 2는 비교예1 및 실시예 1에서 제조한 MIL-100(Fe) 및 Cu(M)@MIL-100(Fe)의 스티렌, 에틸벤젠 각 성분의 흡착 등온선을 도시한 것으로, 실시예 1의 Cu(M)@MIL-100(Fe)가 비교예 1의 MIL-100(Fe)와 대비하여 우수한 흡착 성능을 가짐을 알 수 있다.

[0085] [실험 2] 시간에 따른 실시예 1에서 제조된 Cu@MIL-100(Fe) 및 비교예 1에서 제조된 MIL-100(Fe)를 이용한 액상 흡착 실험

[0086] 스티렌의 선택적 분리에 있어서 효과적인 흡착제의 접촉시간을 알아보기위해 실험 1에서 비교예1 및 실시예 1에서 제조한 MIL-100(Fe) 및 Cu(M)@MIL-100(Fe)를 사용하여 접촉시간에 따른 스티렌, 에틸벤젠 각 성분의 흡착 성능을 알아보았으며, 그 결과를 도 3에 흡착량으로 나타내었다.

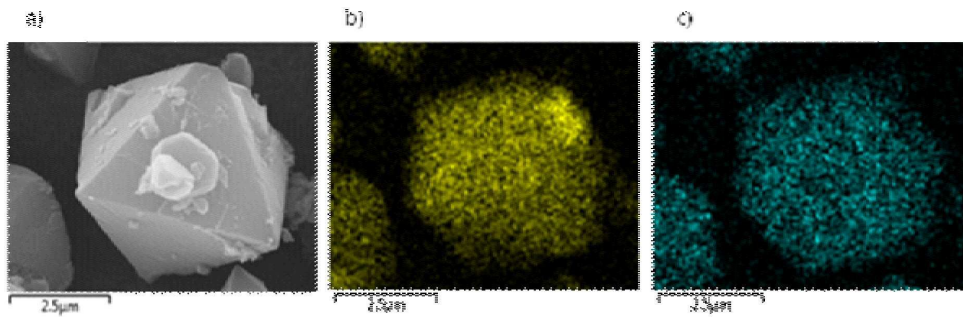
[0087] 도 3에서 보이는 바와 같이 효과적인 흡착제의 접촉시간은 2시간임을 알 수 있다.

[0089] [실험 3] 분산된 구리함량에 따른 실시예 1에서 제조된 Cu@MIL-100(Fe) 및 비교예 1에서 제조된 MIL-100(Fe)를 이용한 이원화합물의 액상 흡착 실험

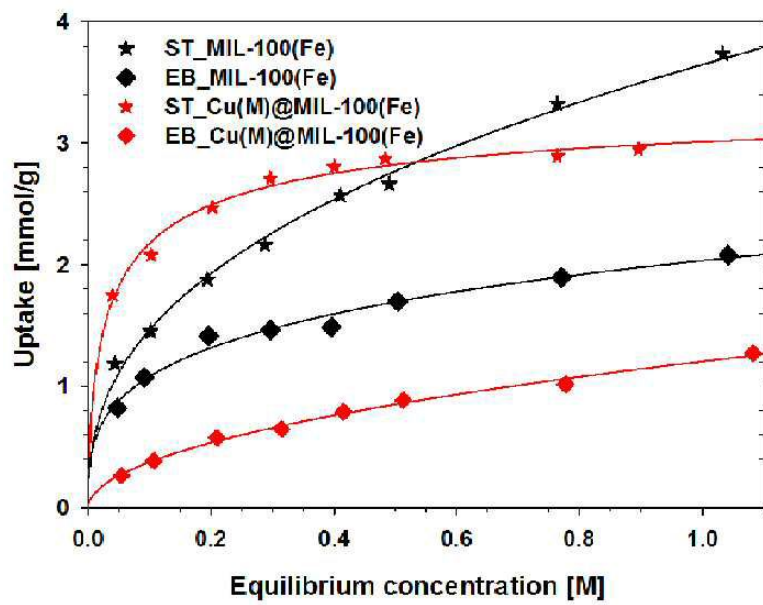
- [0090] 스티렌의 선택적 분리에 있어서 2가 구리염의 양에 따른 흡착량을 알아보기 위해 실험 1에서 단일 화합물이 아닌 스티렌 및 에틸벤젠의 등가 혼합 용액(이원 혼합물)을 사용한 것을 제외하고 실험 1과 동일하게 실시하였다.
- [0091] 이원 혼합물 실험에 대한 흡착 선택도 ($\alpha_{ST/EB}$)는 다음 식 (2)에 의해 계산된다.
- [0092]
$$\alpha_{ST/EB} = (q_{ST} / q_{EB}) / (C_{ST} / C_{EB}) \dots\dots\dots (2)$$
- [0093] q_{ST} 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 흡착된 양을 평형 농도 대 mmol/g 단위로 플로팅하여 얻었다. 흡착 선택도는 방정식 (2)를 사용하여 계산하였으며, 해당 농도는 스티렌과 에틸벤젠의 평형 농도의 평균값으로 구했다.
- [0094] 본 발명의 스티렌/에틸벤젠의 선택도는 Cu(L)@MIL-100(Fe)는 4.67, Cu(M)@MIL-100(Fe)는 9.98, Cu(H)@MIL-100(Fe)는 11.48 및 비교예 1의 MIL-100(Fe)는 2.69이었다.
- [0095] 실험 결과를 도 4 및 도 5에 298K에서 스티렌 및 에틸벤젠의 혼합물에 비교예 1 제조된 MIL-100(Fe) 및 실시예 1에서 제조된 Cu(L)@MIL-100(Fe), Cu(M)@MIL-100(Fe), Cu(H)@MIL-100(Fe)의 선택적 흡착량을 흡착 등온선으로 나타내었다.
- [0096] 도 4 및 도 5에서 보이는 바와 같이 비교예 1과 대비하여 본 발명의 실시예의 흡착제가 높은 흡착량을 보임을 알 수 있으며, 특히 본 발명의 실시예 1의 Cu(M)@MIL-100(Fe)가 높은 흡착량과 우수한 선택도를 동시에 나타내고 있는 점은 특히 주목할 만한 것으로 나타났다.
- [0098] [실험 4] HKUST-1, MIL-53(Al) 및 MIL-47(V)를 이용한 이원화합물 액상 흡착 실험
- [0099] 실험 1에서 흡착제를 HKUST-1, MIL-53(Al)(ACS Material., MIL-53(Al) BET: $\sim 233m^2/g$) 및 MIL-47(V)(sigma-aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 실험 1과 동일하게 실시하여 스티렌 및 에틸벤젠의 등가 혼합물의 흡착량 및 선택도를 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0100] 도 6에 보이는 바와 같이 본 발명의 실시예 1에서 제조된 Cu(L)@MIL-100(Fe), Cu(M)@MIL-100(Fe), Cu(H)@MIL-100(Fe)가 우수한 흡착량 및 스티렌 선택도를 가짐을 알 수 있으며, 특히 구리의 함량이 22.78을 가지는 Cu(M)@MIL-100(Fe)는 스티렌에 대해 높은 선택도를 가지면서도 현저하게 향상된 흡착량을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0102] [실험 5] 실시예 1에서 제조된 Cu(M)@MIL-100(Fe)의 재생 및 반복 액상 흡착 실험
- [0103] 실험 1에서 스티렌의 흡착에 사용된 Cu(M)@MIL-100(Fe)를 298K에서 이소옥탄으로 2시간 동안 세차레 세척하여 흡착된 스티렌을 탈착시키고, 세척된 흡착제를 423K에서 2시간동안 배기시키고, 이어서 523K에서 3시간동안 활성화시켰다. 활성화된 흡착제를 0.5 M의 스티렌과 에틸벤젠 등가 이원혼합물의 흡착/탈착을 반복하여 두차례 더 진행하였다.
- [0104] 그 결과를 도 7에 나타내었으며, 도 7에서 보이는 바와 같이 본 발명의 실시예의 흡착제인 Cu(M)@MIL-100(Fe)는 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

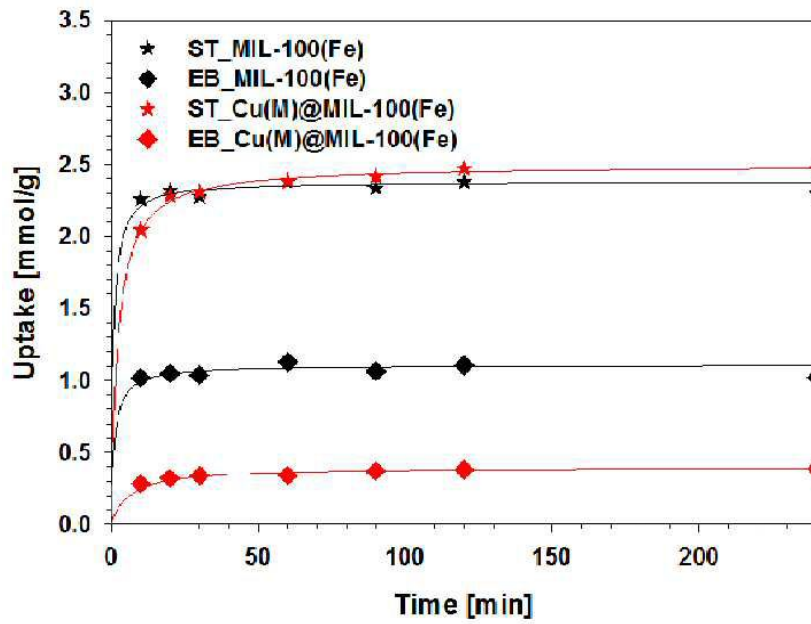
도면1



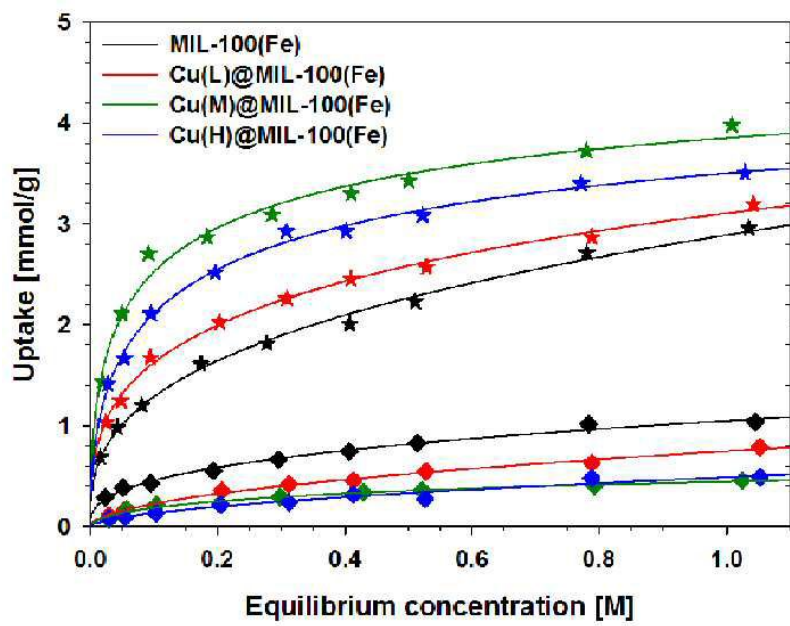
도면2



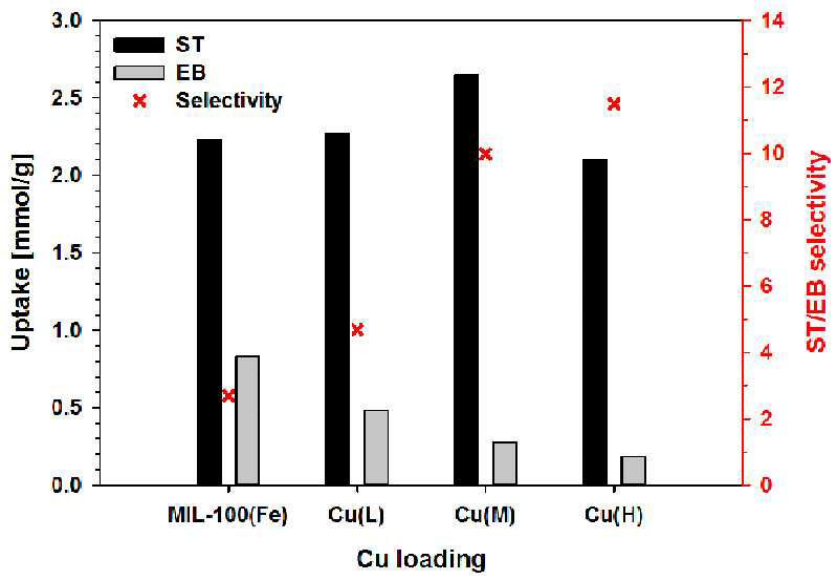
도면3



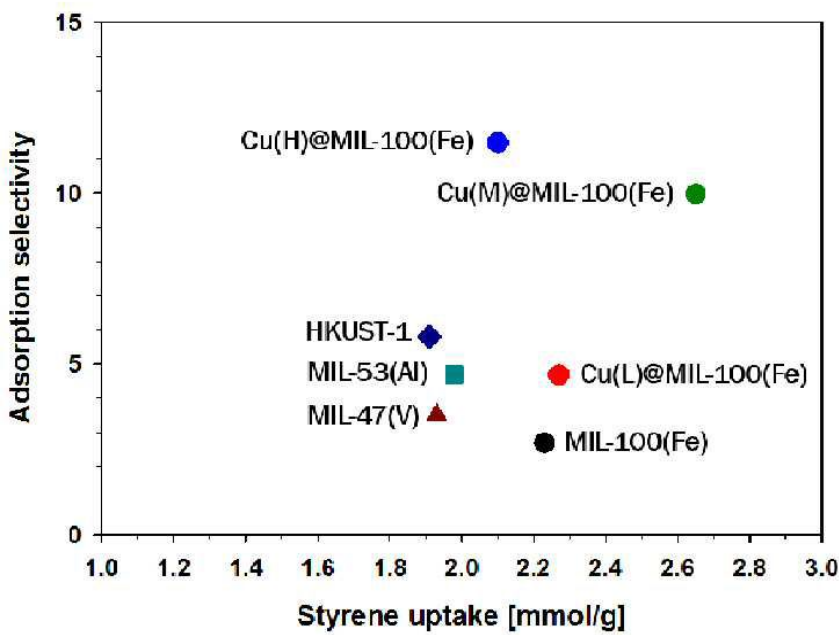
도면4



도면5



도면6



도면7

