



등록특허 10-2123793



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월17일

(11) 등록번호 10-2123793

(24) 등록일자 2020년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/226 (2013.01)

B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0048495

(22) 출원일자 2018년04월26일

심사청구일자 2018년04월26일

(65) 공개번호 10-2019-0124478

(43) 공개일자 2019년11월05일

(56) 선행기술조사문헌

JP09323037 A*

JP2012193122 A*

Dalton Trans., 2012, Vol. 41, No. 28 pp.

8690-6*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

배윤상

서울특별시 마포구 월드컵로 207, 15동 1005호(성산동, 성산아파트)

김서울

서울특별시 서대문구 연희로10길 30 (연희동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이소영

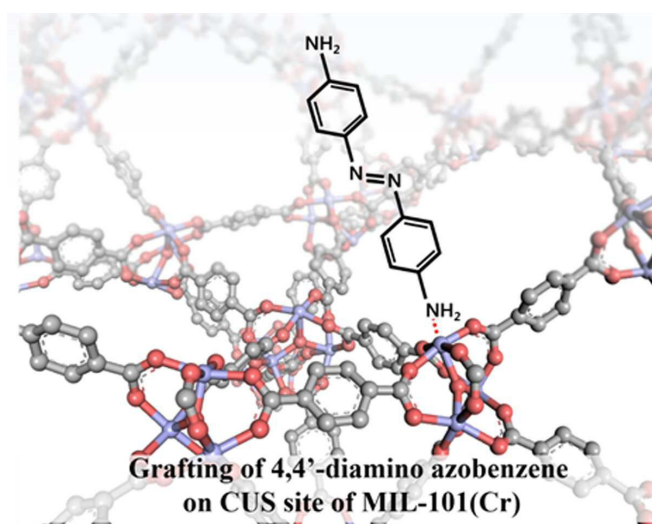
(54) 발명의 명칭 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 일산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

특히, 상기 아조 화합물의 아조기(azo group)는 일산화탄소와 우수한 π - π 인력(π - π interaction)를 형성할 수 있다. 이를 이용한 파이 결합은 단순한 물리적 결합보다 결합력이 강하므로 일산화탄소에 대한 선택도를 높일 수 있어서, 혼합가스에서 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 20/28066 (2013.01)
B01J 20/28073 (2013.01)
B01J 20/3064 (2013.01)
B01J 20/3217 (2013.01)
B01D 2253/204 (2013.01)
B01D 2253/306 (2013.01)
B01D 2256/22 (2013.01)
B01D 2257/502 (2013.01)

(72) 발명자

윤태웅

서울특별시 강동구 성내로 80, 104동 1103호(성내동, 올림픽파크한양수자인)

강조홍

충청남도 예산군 예산읍 예산로150번길 6-13

김아름

인천광역시 남동구 포구로 35, 102동 19층 아파트 1904호(논현동, 유호엔시티1단지)

김태훈

서울특별시 강남구 봉은사로71길 13, 301호(삼성동, 상아빌라트)

김승익

서울특별시 강서구 초록마을로8길 61, 102호(화곡동)

박완제

서울특별시 서대문구 연희로8길 39(연희동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A2A2043449

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 [Ezbaro](4세부)유무기 복합 다공체 기반 고효율 CH₄/N₂ 분리용 흡착제 및 흡착분리 공정 개발(1/2단계)(1/3연차)(차세대탄소자원화사업단)

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.09.15 ~ 2018.06.14

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 입자 형태이고, 아조 화합물(azo compound)이 표면 또는 기공에 결합된 금속 유기 골격체를 포함하며, 상기 금속 유기 골격체는 비표면적이 평균 1500 내지 3000 m^2/g 범위이고, 금속 유기 골격체의 단위중량(g)당 0.1 내지 5mmol의 아조화합물을 포함하는 일산화탄소 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

금속 유기 골격체는

일산화탄소와 이산화탄소를 함유하는 혼합가스에서 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

금속 유기 골격체는

일산화탄소와 이산화탄소를 함유하는 혼합가스에서 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖고, 이산화탄소 대비 일산화탄소에 대한 헨리의 법칙 선택도가 5.0 이상인 것을 특징으로 하는 일산화탄소 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서,

금속 유기 골격체는

총 기공 부피가 평균 0.7cc/g 이상인 것을 특징으로 하는 일산화탄소 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

금속 유기 골격체는

상기 금속 성분으로 크롬(Cr), 철(Fe), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 니켈(Ni), 루비듐(Ru), 로듐(Rh), 몰리브데넘(Mo), 오스뮴(Os), 카드뮴(Cd), 백금(Pt), 인듐(In), 아연(Zn) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

아조 화합물(azo compound)은

아조기 함유 물질은 4-페닐아조 벤젠아민 (4-(Phenylazo)benzenamine), 4,4'-디아미노 아조벤젠(4,4'-diamino azobenzene), 4-페닐아조 피리딘 (4-Phenylazopyridine), 4,4'-디피리딘 아조벤젠(4,4'-dipyridine azobenzene), 4-페닐아조 벤젠산 (4-(Phenylazo)benzoic acid), 4,4'-아조벤젠 디카르복실산 및 3,3', 5,5'-아조벤젠 테트라카르복실산(3,3', 5,5'-azobenzene tetracarboxylic acid) 중 1종 이상을 포함하는 일산화탄소 흡착제.

청구항 7

빈금속자리(Open metal site, OMS) 를 함유한 금속 유기 골격체의 기공 내 물 또는 유기용매 분자를 탈기하여 기공을 비우고 빈금속자리를 활성화시키는 단계; 및

빈금속자리가 활성화된 금속 유기 골격체를 아조 화합물을 포함하는 용매 내에 침지하여 반응시켜 그래프팅 (grafting) 시키는 단계;를 포함하고,

상기 빈금속자리를 활성화시키는 단계는 100 내지 200℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 일산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

그래프팅 시키는 단계는

평균 온도 100 내지 150℃ 범위에서 진행되는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

아조기 함유 물질은

4-페닐아조 벤젠아민 (4-(Phenylazo)benzenamine), 4,4'-디아미노 아조벤젠(4,4'-diamino azobenzene), 4-페닐아조 피리딘 (4-Phenylazopyridine), 4,4'-디피리딘 아조벤젠(4,4'-dipyridine azobenzene), 4-페닐아조 벤젠산 (4-(Phenylazo)benzoic acid), 4,4'-아조벤젠 디카르복실산 및 3,3', 5,5'-아조벤젠 테트라카르복실산 (3,3', 5,5'-azobenzene tetracarboxylic acid) 중 1종 이상을 포함하는 일산화탄소 흡착제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 일산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 다공성 유무기 혼성체는 광범위한 의미의 용어로서 일반적으로 다공성 배위고분자(porous coordination polymer)라고도 하며, 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOF)라고도 한다. 상기 다공성 유무기 혼성체는 분자배위결합과 재료과학의 접목에 의해 최근에 새롭게 발전하기 시작하였으며, 상기 혼성체는 고표면적과 분자크기 또는 나노크기의 세공을 갖고 있어 흡착제, 기체 저장, 센서, 멤브레인 기능성 박막, 촉매 및 촉매 담체 등에 사용될 뿐만 아니라, 세공크기보다 작은 게스트 분자를 포집하거나 세공을 이용하여 분자들의 크기에 따라 분자들을 분리하는데 사용될 수 있기 때문에 최근에 활발히 연구되어 왔다.

[0004] 상기 금속-유기 골격체(metal organic framework)는 금속염과 유기리간드로 구성된 일종의 배위 중합체 화합물로서, 선형인 1차, 판상구조인 2차 그리고 복잡한 3차원 구조에 이르기까지 다양한 배위구조를 형성한다. 이러한 금속-유기 골격체가 영구적 다공성을 가지는 경우, 분자 흡착 및 분리 공정, 광전자학 등과 같은 다양한 분야에서 잠재적인 응용 가능성을 갖기 때문에 광범위하게 연구되고 있다.

- [0005] 금속-유기 골격체는 다양한 화학적 성질 및 골격체 구조를 나타낼 뿐만 아니라 가스저장, 유기 분자와 가스의 분리, 이온교환, 촉매작용, 및 금속나노입자의 구조물이라는 특징들로 인해 주목을 받고 있다.
- [0006] 이와 관련하여, 산소, 수분 또는 유해물질에 대한 선택적인 흡착능을 갖는 금속-유기 골격체의 종류 및 제조방법(J. Am. Chem. Soc., 133(37): 14814-14822 (2011); 한국등록특허 제10-0806586호; 한국등록특허 제10-0803945호; 한국공개특허 제10-0982641호) 등이 보고된 바 있으며, 흡착제로서 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 공기 처리장치(한국등록특허 제10-1106840호)가 보고된 바 있다. 최근에 프랑스 연구그룹에서는 크롬 이온이 골격을 이루는 MIL-100 구조의 금속-유기 골격체가 메탄에 대비하여 이산화탄소에 대해 흡착 선택성을 나타내므로 이를 이용한 압력순환흡착(Pressure swing adsorption; PSA) 분리가 가능하다는 연구결과가 보고된 바 있다(Dalton Trans., 41: 4052 (2012)).
- [0007] 아울러, 초기의 금속-유기 골격체의 합성은 새로운 금속과 유기 리간드를 이용하여 효율을 증가시키려는 연구가 진행되었으며, 더 높은 효율을 가지기 위하여 저장 메커니즘에 관한 연구가 진행된 바 있다(Jung H. Park et al., Sci. Rep. 5, 12045(2015)). 이러한 연구에서는 기체가 저장되는 메커니즘에 대한 이해가 높아지게 되고, 이를 이용하여 마이크로 포어와 메조 포어가 혼재되어 있는 구조를 합성하는 점이 보고되었다.
- [0008] 다만, 이러한 금속-유기 골격체는 상술한 바와 같이 저온에서 이산화탄소, 수소, 메탄 등 다양한 가스상 성분들에 대한 흡착기술에 대해서 연구되어 왔으나, 일산화탄소 가스에 대한 분리 흡착기술 연구는 미흡하다.
- [0009] 한편, 제철소 부생가스인 LDG는 일산화탄소(65~80%), 이산화탄소(5~7%), 미량의 질소를 포함하고 있으며, BFG는 일산화탄소(20~36%), 이산화탄소(4~13%), 질소(55~61%), 수소(1.5~8%)를 포함하고, 상기 부생가스에 의해 발생하는 일산화탄소는 연간 300만톤이지만, 현재 배출되는 대부분의 일산화탄소는 회수되지 않고, 열원으로 연소되고 있다.
- [0010] 일산화탄소 생산원 및 발생원의 다변화가 이루어지고, 자원회수 및 고부가치화 상품으로의 적용(아세트산, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 포름산, 아크릴산, 포스겐 등)에 대한 관심이 증가되므로, 일산화탄소의 흡착 및 분리를 위한 기술 개발의 요구가 높아지고 있다.
- [0011] 이에 따라, 혼합 기체 내에서 일산화탄소를 선택적으로 분리하기 위한 흡착제의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0806586호
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-0803945호
(특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-0982641호
(특허문헌 0004) 한국등록특허 제10-1106840호

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem. Soc., 133(37): 14814-14822 (2011)
(비특허문헌 0002) Dalton Trans., 41: 4052 (2012)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 혼합 가스에서 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 일산화탄소 흡착제를 제공하고자 한다.
- [0016] 아울러, 상기의 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 일산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0019] 본 발명의 일 실시예에서,
- [0020] 다공성 입자 형태이며, 아조 화합물(azo compound)이 표면 또는 기공에 결합된 금속 유기 골격체를 포함하고,
- [0021] 상기 금속 유기 골격체는 비표면적이 평균 1500 내지 3000 m^2/g 범위인 것을 특징으로 하는 일산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0023] 또한, 본 발명의 일 실시예에서,
- [0024] 빈금속자리(Open metal site, OMS)를 함유한 금속 유기 골격체의 기공 내 물 또는 유기용매 분자를 탈기하여 기공을 비우고 빈금속자리를 활성화시키는 단계; 및
- [0025] 빈금속자리가 활성화된 금속 유기 골격체를 아조 화합물을 포함하는 용매 내에 침지하여 반응시켜 그래프팅(grafting)시키는 단계;를 포함하는 일산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 아조 화합물(azo compound)이 결합된 금속 유기 골격체에 의해서, 일산화탄소에 대한 선택성이 높고, 수분에 대한 안정성이 뛰어난 일산화탄소 흡착제를 제공할 수 있다.
- [0028] 특히, 상기 아조 화합물의 아조기(azo group)는 일산화탄소와 우수한 $\pi-\pi$ 인력($\pi-\pi$ interaction)을 형성할 수 있다. 이를 이용한 파이 결합은 단순한 물리적 결합보다 결합력이 강하므로 일산화탄소에 대한 선택도를 높일 수 있어서, 혼합가스에서 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 금속 유기 골격체에 빈금속자리가 확보되는 것을 나타내는 개요도 이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 골격체의 기공 내부에 아조기 함유 물질이 결합되는 것을 나타내는 개요도 이다.
- 도 3은 실시예 1과 비교예 1에 따른 흡착제의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 실시예 1 흡착제에서 흡착온도 77K 저온에서 측정된 질소의 물리흡착 등온선을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 실시예 1과 비교예 1의 흡착제의 CO와 CO₂의 흡착등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0032] 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.
- [0033] 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.
- [0034] 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.
- [0036] 본 발명은 일산화탄소(CO)에 대한 선택적 흡착능을 갖는 일산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명에 따른 일산화탄소 흡착제는 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO₂)를 함유하는 혼합가스에서 일산화

탄소(CO)에 대한 선택적 흡착능을 갖는다.

- [0037] 본 발명에서 "일산화탄소 흡착제"는 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 가짐으로써, 일산화탄소와 이산화탄소를 분리할 수 있는 흡착제를 의미하는 것으로, 유무기 하이브리드 입자로 이루어질 수 있다. 여기서, "유무기 하이브리드 입자"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.
- [0038] 본 발명에서 "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.
- [0039] 본 발명에서 "빈금속자리"란 금속 유기 골격체에서 물 또는 유기용매가 제거된 금속의 배위가능 자리로서 유기 금속화합물이 공유 결합 또는 배위결합을 형성할 수 있는 위치를 의미한다.
- [0040] 본 발명에서, "그래프팅" 또는 "그래프트"라 함은 결합 또는 접목을 의미하는 것으로, 공유결합 또는 배위결합을 의미할 수 있다. 본 발명에서는 그래프팅 또는 그래프트가 상기의 빈금속자리에 아조기(Azo group)를 포함하는 물질이 배위결합하는 것을 의미할 수 있으며, 여기서 아조기 자체가 상기 빈금속자리에 배위결합하는 것이 아닌 아조기를 포함하는 화합물의 유기 리간드가 상기 빈금속자리에 배위결합하는 것을 의미할 수 있다. 보다 구체적으로, 금속 유기 골격체에 아조기를 포함하는 물질이 결합됨으로써 표면개질되는 것을 의미할 수 있다.
- [0042] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0043] 본 발명은 일 실시예에서,
- [0044] 다공성 입자 형태이며, 아조 화합물(azo compound)이 표면 또는 기공에 결합된 금속 유기 골격체를 포함하고,
- [0045] 상기 금속 유기 골격체는 비표면적이 평균 1500 내지 3000 m^2/g 범위인 것을 특징으로 하는 일산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0047] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 유기 골격체는 일산화탄소(CO)를 포함하는 혼합가스에서 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO₂)를 함유하는 혼합가스에서 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0048] 금속 유기 골격체의 아조 화합물의 아조기(azo group)는 일산화탄소와 우수한 $\pi-\pi$ 인력($\pi-\pi$ interaction)를 형성할 수 있다. 이를 이용한 파이 결합은 단순한 물리적 결합보다 강하므로 일산화탄소에 대한 선택도를 높일 수 있어서, 혼합가스에서 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 빈금속자리(Open metal site, OMS)를 가짐을 특징으로 한다. 빈금속자리란 불포화 금속 자리(Coordinatively unsaturated site, CUS)라고도 하며, 구체적으로, 금속 유기 골격체에서 물 또는 유기용매가 제거된 금속의 배위가능 자리로서 유기 금속 화합물이 공유 결합 또는 배위결합을 형성할 수 있는 위치를 의미한다. 한편, 상기 금속 유기 골격체의 빈금속 자리를 확보하기 위하여, 빈금속 자리에 결합된 물 또는 용매성분을 제거하는 전처리 단계를 진행하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 전처리는 금속 유기 골격체의 변형을 유발하지 않고 물 또는 용매성분을 제거할 수 있으면 어떠한 방법도 사용 가능하다. 도 1은 금속 유기 골격체에 빈금속자리가 확보되는 것을 나타내는 개요도를 나타낸다.
- [0051] 도 1을 참조하면, 금속 유기 골격체를 150℃의 온도로 열처리를 해줌으로써 물이 탈수되어 그 자리에 빈금속자리(OMS)가 확보됨을 살펴볼 수 있다.
- [0052] 한편, 상기 열처리를 통해 빈금속자리가 확보될 수 있는 금속 유기 골격체의 상기 금속 성분으로 크롬(Cr), 철(Fe), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 니켈(Ni), 루비듐(Ru), 로듐(Rh), 몰리브데넘(Mo), 오스뮴(Os), 카드뮴(Cd), 백금(Pt), 인듐(In), 아연(Zn) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이에 제한하지 않는다. 일 예로 상기 금속 유기 골격체는 탄소수 6 내지 18의 방향족 구조에 금속 또는 금속을 함유하는 작용기가 치환된 구조일 수 있다. 한편, 상기 금속 이온은 배위화합물을 잘 만드는 전이금속이 적당할 수 있다.

- [0053] 일 예로, 상기 금속 유기 골격체는 MIL-101(MIL-Materials of Institut Lavoisier)일 수 있으며, 바람직하게는 MIL-101(M=Fe, Al, Cr) 또는 MIL-101(M=Cr) 일 수 있다.
- [0054] 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, 본 발명에서는 아조기를 함유하되, 배위할 수 있는 작용기를 가진 유기물이 바람직하다. 구체적인 설명은 후술하도록 한다. 한편, 배위할 수 있는 작용기는 카르복실기(-COOH), 카르복실산 음이온기(-COO⁻), 아민기(-NH₂) 및 이민기(-NH), 니트로기(-NO₂), 히드록시기(-OH), 할로젠기(-X) 및 술폰산기(-SO₃H) 등이 예시될 수 있다. 보다 안정한 금속-유기 골격체를 유도하기 위해서는 배위할 수 있는 자리가 2개 이상인, 예를 들면 바이덴테이트 또는 트리덴테이트인 유기물일 수 있다.
- [0055] 또한, 아조기라 함은 -N=N- 을 가지는 원자단을 의미하는 것으로, 상기 아조기는 일산화탄소와의 우수한 $\pi-\pi$ 인력($\pi-\pi$ interaction)을 형성할 수 있다.
- [0056] 보다 구체적으로, 상기 $\pi-\pi$ 인력($\pi-\pi$ interaction)은 보통 4-15kcal/mol 정도로 물리흡착에서 주로 일어나는 반데르발스(van der waals) 힘보다는 강하여 일산화탄소에 대하여 흡착제의 높은 용량과 우수한 선택도를 주는 이점이 있다.
- [0057] 한편, 아조기 함유물질은 아조기를 함유하고 있는 물질이라면 어떠한 물질도 가능하나, 바람직하게는 4-페닐아조 벤젠아민 (4-(Phenylazo)benzenamine), 4,4'-디아미노 아조벤젠(4,4'-diamino azobenzene), 4-페닐아조 피리딘 (4-Phenylazopyridine), 4,4'-디피리딘 아조벤젠(4,4'-dipyridine azobenzene), 4-페닐아조 벤젠산 (4-(Phenylazo)benzoic acid), 4,4'-아조벤젠 디카르복실산 및 3,3', 5,5'-아조벤젠 테트라카르복실산(3,3', 5,5'-azobenzene tetracarboxylic acid) 중 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 4,4'-디아미노 아조벤젠(4,4'-diamino azobenzene), 4,4'-디피리딘 아조벤젠(4,4'-dipyridine azobenzene) 및 4,4'-아조벤젠 디카르복실산 중 선택되는 1종 이상일 수 있다. 일 예로, 4,4'-디아미노 아조벤젠(4,4'-diamino azobenzene)을 사용할 수 있다. 아울러, 상술한 아조기 함유물질에서 벤젠은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 포함할 수 있으며, 상기 치환기는 서로 독립적으로 에틸기 또는 메틸기를 포함할 수 있다.
- [0059] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 골격체의 기공 내부에 아조기 함유 물질이 결합된 것을 나타내는 개요도 이다.
- [0060] 도 2를 참조하면, 본 발명은 일 실시예에 따라 MIL-101(Cr)의 불포화 금속 자리(CUS)에 아조기 함유물질인 4,4'-디아미노 아조벤젠이 결합됨으로써, 금속 유기 골격체의 표면 및 기공 내부에 아조기 함유 물질이 결합된 일산화탄소 흡착제를 제공할 수 있다.
- [0062] 한편, 본 발명의 일산화탄소 흡착제 기공의 크기 및/또는 비표면적은 유기 리간드의 길이에 따라 조절할 수 있다. 또한, 유기 리간드 종류에 따라 금속 유기 골격체 내 세공 내 계면장력을 다양하게 조절할 수 있다.
- [0063] 따라서, 금속 유기 골격체의 세공 내 포집할 수 있는 방향제 활성 성분의 종류, 방향제 활성 성분의 함량 및/또는 이를 용해 또는 분산시킬 수 있는 용매의 함량을 조절할 수 있다. 예컨대, 금속 유기 골격체의 세공의 계면장력에 의해 다량의 방향제 활성 성분 및/또는 상기 용매를 담지할 수 있다. 한편, 세공은 가는 구멍을 의미하는 것으로, 본 명세서에서는 기공과 혼용하여 기재될 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 금속 유기 골격체는 비표면적이 평균 1500 내지 3000m²/g 범위일 수 있다. 구체적으로, 흡착제의 비표면적은 1700 내지 3000m²/g, 1900 내지 3000m²/g, 2100 내지 3000m²/g, 2300 내지 3000m²/g, 2500 내지 3000m²/g, 2700 내지 3000m²/g 일 수 있으며, 일 예로 2950m²/g일 수 있다. 이때, 금속 유기 골격체는 일산화탄소 흡착제를 의미할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일산화탄소 흡착제는 상기의 비표면적 범위를 가짐으로써, 향상된 가스 흡착 성능을 가질 수 있으며, 특히, 향상된 일산화탄소의 흡착 용량을 가질 수 있다.
- [0066] 하나의 예로서, 본 발명의 일산화탄소 흡착제와 같은 분말 및 복합체는 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℃의 질소의 비등점 온도와 1bar(1기압) 이내에서 질소의 물리 흡착량을 측정

하여 물질의 표면적을 계산하는 방법이다. 본 발명에서는 BET(Brunauer, Emmett 및 Teller) 모델의 흡착식을 이용하여 표면적을 측정하였으며, 결과는 통상 중량 당 표면적, 예컨대 m^2/g 의 단위로 나타낼 수 있다.

[0067] 하나의 예로서, 상기 일산화탄소 흡착제에 대하여 BET-비표면적 분석기를 이용하여, 저온(77K) 조건에서 흡착 등온곡선(adsorption isotherm)을 1bar 까지 측정하였을 때, 측정된 N_2 흡착 등온선으로부터 Brunauer-Ennett-Teller 모델(BET) 을 사용하여 내부 표면적을 계산하였을 때, BET 비표면적이 1500 내지 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 을 만족할 수 있다.

[0068] 아울러, 본 발명에 따른 일산화탄소 흡착제는 총 기공 부피가 평균 0.7cc/g 이상일 수 있다.

[0069] 하나의 예로서, 상기 일산화탄소 흡착제에 대하여 BET-비표면적 분석기를 이용하여 77K 조건에서 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)을 예측할 수 있으며, 총 기공 부피는 0.7cc/g 이상일 수 있다. 구체적으로, 1.0 내지 4.0cc/g , 1.10 내지 3.6cc/g , 1.15 내지 3.2cc/g , 1.20 내지 2.8cc/g , 1.25 내지 2.4cc/g , 1.30 내지 2.0cc/g , 1.35 내지 1.8cc/g , 1.4 내지 2.0cc/g 일 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에서, 혼합가스는 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO_2)를 함유하는 혼합가스일 수 있다.

[0072] 아울러, 금속 유기 골격체는 일산화탄소와 이산화탄소를 함유하는 혼합가스에서 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖고, 이산화탄소 대비 일산화탄소에 대한 헨리의 법칙 선택도가 5.0 이상일 수 있다.

[0073] 구체적으로, 일산화탄소 흡착제는 단일성분 흡착등온선으로 계산된 헨리상수의 비로 제시되는 선택도를 기준으로, 293K 온도, 20 kPa 이하의 압력범위에서 이산화탄소(CO_2)에 대한 일산화탄소(CO)의 선택도가 5.0 이상일 수 있다.

[0074] 구체적으로, 293K의 온도, 10 kPa의 압력에서, 일산화탄소와 이산화탄소를 포함하는 혼합가스에서 이산화탄소에 대한 일산화탄소의 선택도(separation selectivity)는 5 내지 7 일 수 있다. 아울러, 아조기를 포함하지 않는 일산화탄소 흡착제를 기준으로 선택도는 약 3.2배 증가할 수 있다.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{dq}{dP} \right)$$

[0076] 한편 일산화탄소와 이산화탄소 각각의 단일성분 흡착등온선의 초기 기울기로부터 각 성분에 대한 헨리상수(Henry law constant)가 계산된다. 여기서 q는 해당 성분의 해당 압력에서의 흡착량이고, P는 압력이다. 두 성분의 헨리상수 비로서 이산화탄소에 대한 일산화탄소의 선택도를 알 수 있다.

$$S = (K_{H,CO}) / (K_{H,CO2})$$

[0078]

$$K_{H,CO} \quad K_{H,CO2}$$

[0080] 여기에서 S는 선택도 인자이고, $K_{H,CO}$ 및 $K_{H,CO2}$ 는 일산화탄소 및 이산화탄소의 헨리상수이다.

[0082] 한편, 금속 유기 골격체의 직경은 평균 40 내지 300 nm 범위일 수 있다. 구체적으로, 45 내지 280 nm, 50 내지 260 nm, 55 내지 240 nm, 60 내지 220 nm, 65 내지 200 nm, 70 내지 180 nm 또는 75 내지 160 nm일 수 있다.

[0083] 금속 유기 골격체의 직경이 40 nm 미만인 경우 결정도가 낮아 흡착이 용이하지 않을 수 있으며, 300 nm 를 초과하는 경우 입자 내 물질전달 저항이 크게 되어, 흡착 속도가 느려지는 문제가 발생할 수 있기 때문에, 40 nm 내지 300 nm 의 크기가 바람직하다.

[0085] 아울러, 일산화탄소 흡착제는 상기 금속 유기 골격체의 단위중량(g)당 0.1 mmol 내지 5 mmol 의 아조기(azo group)를 포함할 수 있다. 바람직하게 일산화탄소 흡착제는 상기 금속 유기 골격체의 단위중량(g)당 0.5 내지 3 mmol, 또는 1 내지 5 mmol, 또는 0.1 내지 2 mmol 일 수 있다.

[0086] 구체적으로, 상기 금속 유기 골격체의 단위중량당 0.1mmol 미만인 경우, 아조기 도입에 의한 효과가 미비하여 일산화탄소에 대한 선택도가 낮아질 수 있으며, 5mmol 을 초과하는 경우, 상기 금속 유기 골격체의 기공이 막혀, 일산화탄소에 대한 선택도가 낮아지거나, 탈착에 필요한 에너지가 증가하여 상용 공정에 불리할 수 있다.

[0088] 이하, 상기 일산화탄소 흡착제의 제조방법을 상세하게 설명하기로 한다.

- [0089] 본 발명의 일산화탄소에 대한 선택적 흡착능을 갖는 일산화탄소 흡착제의 제조방법은 빈금속자리(Open metal site, OMS)를 함유한 금속 유기 골격체의 기공 내 물 또는 유기용매 분자를 탈기하여 기공을 비우고 빈금속자리를 활성화시키는 단계; 및
- [0090] 빈금속자리가 활성화된 금속 유기 골격체를 아조 화합물(azo compound)을 포함하는 용매 내에 침지하여 반응시켜 그래프팅(grafting)시키는 단계;을 제공한다.
- [0091] 상술한 바와 같이, 본 발명의 금속 유기 골격체는 빈금속자리(OMS)를 가짐을 특징으로 한다. 이때, 상기 빈금속자리(OMS)는 아조 화합물이 그래프되어 도입될 수 있다. 즉, 상기 빈금속자리를 갖는 금속 유기 골격체에 아조 화합물이 그래프되어 상기 금속 유기 골격체는 기능화될 수 있으며, 이에 따라 기능화된 일산화탄소 흡착제를 제조할 수 있다. 한편, 일산화탄소 흡착제는 상술한 유무기 하이브리드 입자를 의미할 수 있다.
- [0092] 보다 구체적으로, 상기 빈금속자리를 함유한 금속 유기 골격체에 열처리하여 상기 금속 유기 골격체의 기공 내 용매 분자를 탈기하여, 빈금속 자리를 활성화시킬 수 있다.
- [0093] 이때, 열처리는 평균 100 내지 200℃의 범위에서 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 120 내지 200℃, 보다 바람직하게는 150 내지 180℃ 에서 처리될 수 있으며, 상기 열처리는 6 내지 24시간, 또는 8 내지 20시간, 10 내지 16 시간 또는 12시간 동안 처리할 수 있다.
- [0094] 한편, 100 ℃ 미만에서 열처리되는 경우, 강하게 결합하는 용매분자, 특히 물 분자가 기공 및 빈금속자리에서 제거되지 않을 위험성이 있으며, 200 내지 250℃를 초과하는 경우 경우에 따라 빈금속자리가 성질이 바뀌거나 구조 누락이 일어나는 등 소재의 안정성에 문제가 발생할 수 있어, 다공성에 있어서 손실이 발생할 수 있다. 상술한 열처리는 진공상태에서 처리될 수 있다.
- [0095] 그리고, 아조기 함유 물질을 포함하는 용매와 빈금속자리를 갖는 금속 유기 골격체를 혼합하여 반응시킬 수 있으며, 이때, 용매 내에 아조기 함유 물질 내 아민기나 피리딘기 등의 리간드에 의해서, 상기 금속 유기 골격체에 그래프팅될 수 있다.
- [0096] 보다 구체적으로, 빈금속자리를 갖는 금속 유기 골격체는 대기 중의 수분이나 산소를 접촉하게 되어 빠르게 구조가 변형될 수 있어, 상기 금속 유기 골격체를 반응기 내의 유기 용매에 아조기 함유 물질을 용액에 넣고 고온(100 내지 150℃), 질소 조건하에서 반응시켜, 빈금속자리가 활성화된 금속 유기 골격체에 아조기 함유 물질이 그래프팅(grafting)될 수 있다.
- [0097] 아울러, 아조 화합물은 아조기 함유 물질은 4-페닐아조 벤젠아민 (4-(Phenylazo)benzenamine), 4,4'-디아미노 아조벤젠(4,4'-diamino azobenzene), 4-페닐아조 피리딘 (4-Phenylazopyridine), 4,4'-디피리딘 아조벤젠(4,4'-dipyridine azobenzene), 4-페닐아조 벤젠산 (4-(Phenylazo)benzoic acid), 4,4'-아조벤젠 디카르복실산 및 3,3', 5,5'-아조벤젠 테트라카르복실산(3,3', 5,5'-azobenzene tetracarboxylic acid) 중 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0099] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0100] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0102] <실시예>
- [0103] 실시예 1. 일산화탄소 흡착제의 제조
- [0104] 1-1. MIL-101(Cr)의 제조
- [0105] 세공크기가 1nm 이하의 다공성 유-무기 하이브리드 MIL-101(Cr)을 제조하였다. 제조방법은 테프론 반응기에 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma aldrich), HF 수용액 (Baker) 및 1,4-벤젠디카르복실산(BDCA) (Acros organics)를 더한 후 증류수를 가하되 반응물의 최종의 몰비는 $\text{Cr}:\text{HF}:\text{BDCA}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1:275$ 가 되도록 하였다. 상기 혼합 반응물을 220℃ 오븐에서 8시간 유지하여 반응을 시킨 후 실온으로 냉각 후 원심 분리, 증류수를 이용한 세척, 110℃에서 건조하여 유무기 하이브리드 입자 MIL-101(Cr)을 얻었다.
- [0107] 1-2. 빈금속자리를 갖는 MIL-101(Cr) 제조
- [0108] 상기 제조된 MIL-101(Cr) 1g을 150℃ 진공오븐에서 12시간 동안 처리하여 불포화 금속자리에 배위 결합된 수분

을 탈수시켰고, 이로써 빈금속자리를 갖는 MIL-101(Cr) 을 준비하였다.

1-3. 아조기가 그래프트된 MIL-101(Cr)_AzoB 제조

상기 제조된 빈금속자리를 갖는 MIL-101(Cr) 1g을 50 ml의 무수 톨루엔(anhydrous toluene) (Sigma aldrich) 에 넣고, 여기에 4,4'-디아미노아조벤젠(4,4'-diaminoazobenzene) 2.25 mmol 이 녹아있는 무수 톨루엔 용액 50 mL 을 넣고 혼합하였다. 그리고 질소 조건 하에 상기 용액을 110℃에서 12시간 환류반응을 시켜 빈금속자리에 4,4'-디아미노아조벤젠의 아조기 함유 물질을 그래프팅 시킨 유기 골격체를 제조하였다.

그리고, 교반 반응 후, 아조기 함유 물질을 그래프팅 시킨 금속 유기 골격체를 에탄올에 수차례 세척하고 온도가 70℃인 진공 오븐에 건조시킨다.

<비교예>

비교예 1. 빈금속자리를 갖는 MIL-101(Cr) 제조

아조기를 도입한 것을 제외하곤 실시예 1과 동일한 과정으로 빈금속자리를 갖는 MIL-101(Cr)를 제조하였다.

<실험예>

실험예 1. MIL-101(Cr)_AzoB의 구조

실험예 1-1. NMR 분석

실시예 1에서 제조한 MIL-101(Cr)_AzoB와 비교예 1에서 제조한 MIL-101(Cr)에 대한 NMR 분석을 실시하였다.

그리고 NMR 데이터를 도 3에 나타내었다. 도 3에서, 실시예 1에 따른 MIL-101(Cr)_AzoB는 아조기(-N=N-), 아민기(-NH₂) 등에 상응하는 피크를 확인함으로써, MIL-101(Cr)에 아조기가 도입되었음을 확인하였다.

실험예 2. BET 비표면적 및 기공 부피 평가

실시예 1 에서 얻어진 MIL-101(Cr)_AzoB와 MIL-101(Cr) 입자의 BET 비표면적 및 기공 부피를 평가하기 위하여, 77K(-196.15℃) N₂ 흡착 등온곡선(sorption isotherms)을 BET-비표면적 분석기(Autosorb-iQ, Quantachrome Instruments)를 사용하여 1bar 까지 측정하였다.

그리고, 실시예 1 입자의 흡착온도 77K 저온에서 측정한 질소의 물리흡착 등온선을 도 4에 나타내었다.

이때, BET 표면적 및 기공 부피를 측정하기 전에, 상기 분석기 내의 탈기(degassing) 시스템을 이용하여 동적 진공하에서 150℃ 및 12시간 동안 다공성 입자의 탈기를 수행하였다. 도 4의 N₂ 흡착 등온곡선으로부터 BET(Brunauer-Emmett-Teller)모델을 사용하여 내부 표면적을 계산하였고, P/P₀=0.995의 총 기공 체적(총 기공 부피)을 예측하였으며, 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

물질종류	BET 표면적 (m ² /g)	총 기공 부피 (cc/g)
실시예 1(MIL-101(Cr)_AzoB)	2887	1.471

표 1을 참조하면, 실시예 1의 BET는 2887m²/g 이었고, 기공부피는 1.471cc/g이었다.

실험예 3. CO₂ 및 CO의 흡착성능 및 CO₂에 대한 CO의 선택도 평가

도 5는 실시예 1과 비교예 1의 흡착제의 CO와 CO₂의 흡착등온선이다.

상기 실시예 1과 비교예 1에서 각각 제조한 MIL-101(Cr)_AzoB와 MIL-101(Cr)을 흡착제를 이용하여 CO₂ 및 CO의 흡착성능을 평가하였으며, CO₂에 대한 CO의 선택도를 평가하였다.

구체적으로, 본 발명자들은 단일성분에 대한 헨리상수를 이용한 계산법으로 CO₂ 에 대한 CO 의 선택도를 평가하였다.

아울러, CO₂ 및 CO 를 흡착하기 위해 Micromeritics Instruments 사의 3Flex 기체 흡착장치를 사용하였다. 또

한, CO₂ 및 CO 의 흡착조건을 293K 에서 흡착성능을 평가하였으며, 압력은 0 에서 20 kPa까지 변화 시켰다.

[0136] 기체 흡착을 위하여, 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 분말 50mg 칭량하여 사용하였다. 그리고, 상기 분말을 흡착제로 사용하여 CO₂ 및 CO의 흡착에 대한 등온선을 얻어 도 5에 나타내었다. 흡착등온선은 CO₂에 대해 293K 의 온도에서 측정하였고, CO도 마찬가지로 293K 온도에서 측정하였다.

[0137] 또한, CO₂와 CO의 흡착등온선은 각각 랑뮤어 타입 흡착등온선과 헨리의 법칙에 의해 피팅 하였고, 그 결과 피팅 된 곡선은 실험 데이터와 함께 도 5에 나타내었다. 아래, 표 2는 실시예 1과 비교예 1의 흡착제 입자의 CO₂와 CO의 흡착등온선으로부터 계산된 헨리상수를 나타낸 것이다.

표 2

[0139]

	비교예 1(MIL-101Cr)	실시예 1(MIL-101Cr_AzoB)
$K_{H,CO}$	0.267	2.08
K_{H,CO_2}	0.151	0.3657
$K_{H,CO} / K_{H,CO_2}$	1.77	5.69

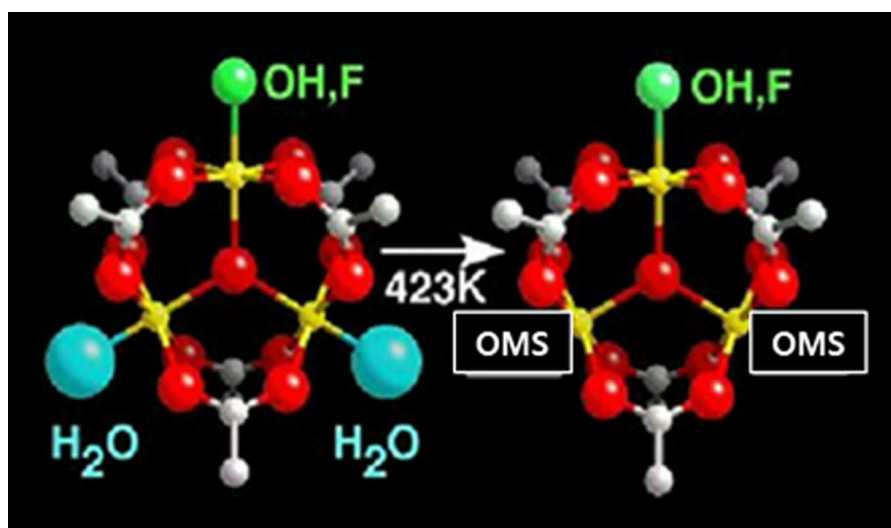
[0140] 도 5와 표 2를 참조하면, 실시예 1의 흡착제를 이용하였을 때, 비교예 1 보다 저압(~16kPa) 에서 CO/CO₂ 선택도를 향상시킨 것을 확인할 수 있었다.

[0141] 특히, CO 흡착에 대한 헨리상수(Henry's constant) 는 약 7.8배 증가하였으며, 이로 인해 293K에서 CO/CO₂ 선택도는 1.77 에서 5.7 로 크게 증가하였다.

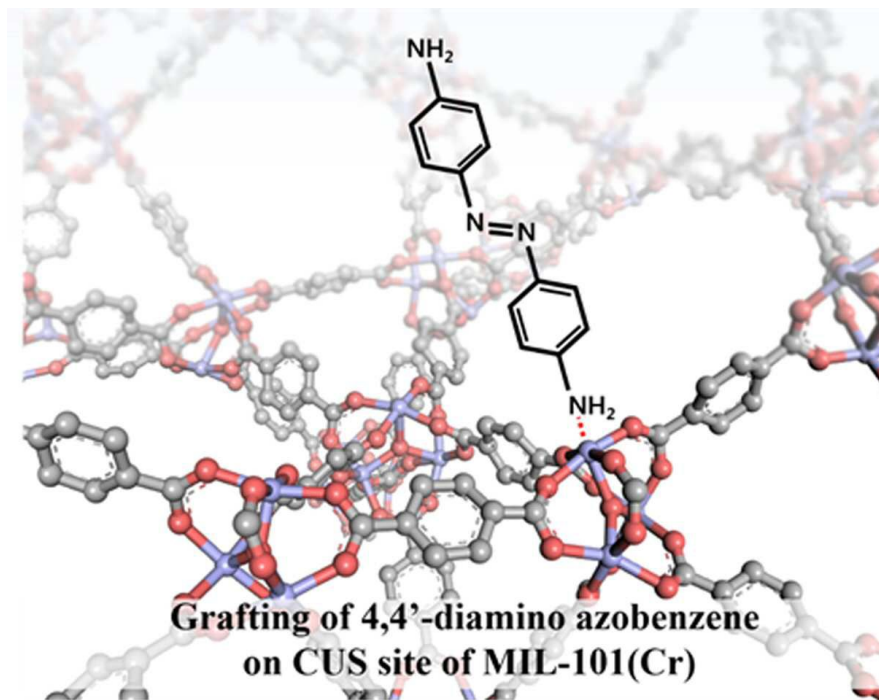
[0142] 아울러, CO₂ 흡착량 및 세기도 증가하였으나, 이는 4,4'-diamino azobenzene 내 아민의 영향으로 보이며, CO 흡착 세기가 훨씬 많이 증가하였기 때문에 선택도가 증가한 것으로 판단된다.

도면

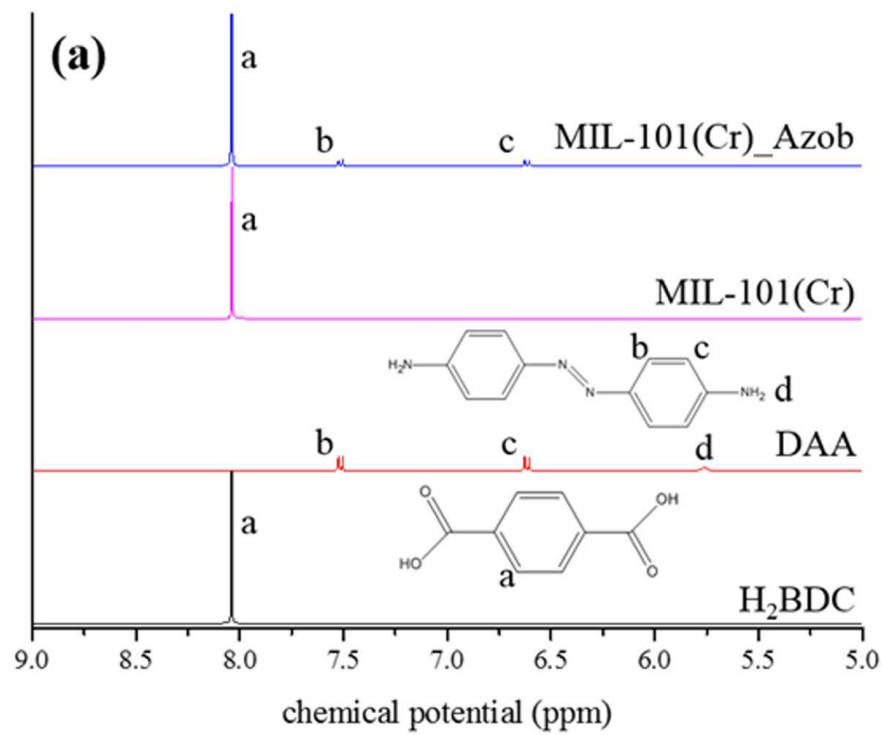
도면1



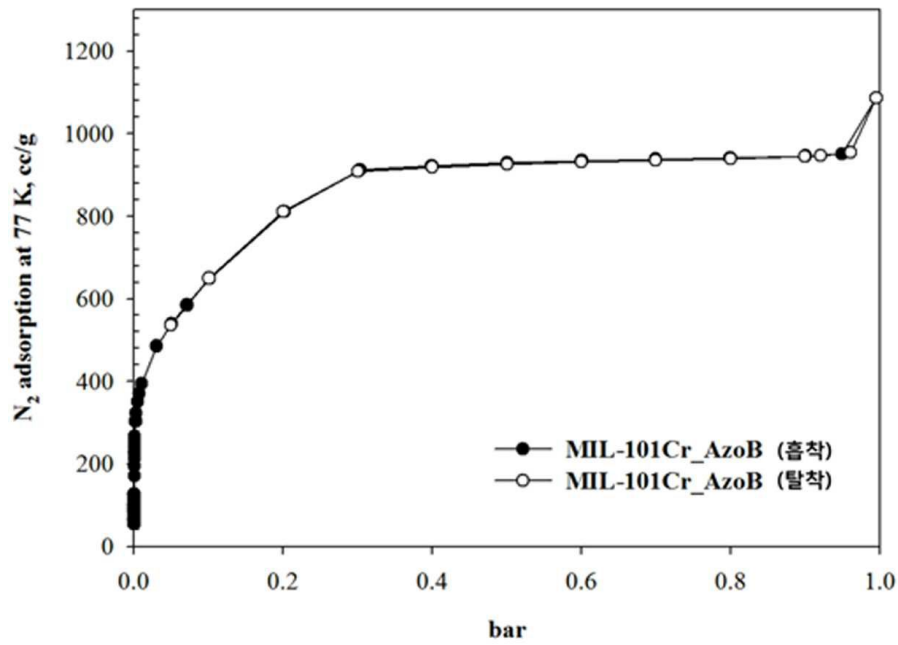
도면2



도면3



도면4



도면5

