



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월02일

(11) 등록번호 10-2150932

(24) 등록일자 2020년08월27일

(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 10-2018-0081098

(22) 출원일자 2018년07월12일

심사청구일자 2018년07월12일

(65) 공개번호 10-2020-0007237

(43) 공개일자 2020년01월22일

(56) 선행기술조사문헌

M.-B. Kim et al., Chemical Engineering Journal, 2015, 276, 315-321.*

KR1020160040248 A*

Chemical Engineering Journal, 2015, Vol. 262, pp.683-690*

*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)

김민범

서울특별시 성북구 동소문로26나길 7(동선동3가)

김태훈

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

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이소영

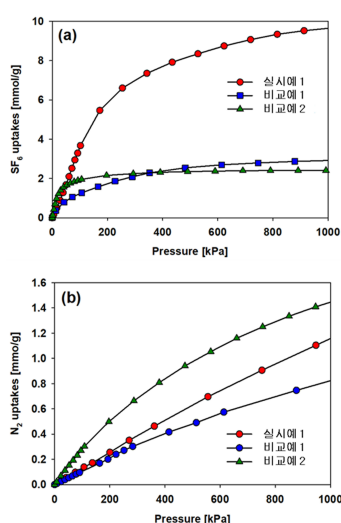
(54) 발명의 명칭 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 기체 분리 방법

(57) 요약

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

본 발명에 따른 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 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 20/28071 (2013.01)

B01J 20/28073 (2013.01)

B01J 20/2808 (2013.01)

B01J 20/28083 (2013.01)

B01D 2253/204 (2013.01)

B01D 2257/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A2A2043449

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)(2/3)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.15 ~ 2019.04.14

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

압력순환흡착법을 수행하여 육불화황(SF_6) 및 질소(N_2) 혼합물로부터 육불화황을 분리하는 방법이고, 상기 압력 순환 흡착법은 금속 및 상기 금속간을 연결하는 유기 리간드를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체를 육불화황 선택성 흡착제로 이용하며,

상기 금속 유기 골격체는 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution, IAST) 기준으로, 298K 온도, 500 내지 1,000 kPa의 압력범위에서 질소에 대한 육불화황의 선택도가 평균 30 이상이고,

상기 금속 유기 골격체는 입자 형태이며, 직경 2 내지 50 nm의 제1기공과 직경 2 nm 미만의 제2기공을 포함하고,

상기 제1기공의 총부피는 0.1 내지 0.15 cm^3/g 범위이며, 상기 제2기공의 총부피는 0.80 내지 0.85 cm^3/g 범위이고,

압력순환흡착법 수행시, 상기 육불화황의 흡착은 500 내지 1,000 kPa의 압력에서 행하는 것을 특징으로 하는 기체분리 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체의 전체기공부피는 0.9 내지 0.97 cm^3/g 범위인 것을 특징으로 하는 기체분리 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는,

비표면적이 평균 2,000 내지 2,500 m^2/g 범위인 기체분리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는,

금속 성분으로 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)을 포함하며,

유기 리간드로 C_6 내지 C_{18} 의 아릴에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 기체분리 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

압력순환흡착법 수행시, 상기 육불화황의 탈착(재생)은 50 내지 100 kPa 의 압력에서 행하는 것을 특징으로 하는 기체분리 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

압력순환흡착법은 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(SF₆, Sulfur hexafluoride)은 전력기기의 대표적인 전기절연물질이며, 반도체 웨이퍼나 LCD 패널 등의 제조시 세척과정에서 사용되고 있는 물질이다. 이와 같은 SF₆는 지구온난화에 미치는 영향력이 이산화탄소에 비해 약 23900 배 이상 높은 것으로 알려져 있으며, 1997년 교토에서 개최된 기후변화협약 당사자회의에서 지구 온난화 지수가 가장 큰 6가지 물질 중 하나로 지목된 바 있다. 따라서, 폐가스에 포함되어 있는 SF₆에 대한 처리가 시급히 요구되고 있다.

[0004] SF₆에 대한 처리 방법으로, SF₆를 분해하는 방법을 사용해왔다. 그러나, SF₆는 매우 안정적이기 때문에 이를 분해하기 위해서는 플라즈마와 같은 높은 에너지가 필요하고, 분해 과정에서 S₂F₁₀, HF 와 같은 높은 독성과 부식성을 갖는 부산물이 생성되는 단점이 있다.

[0005] 이를 대체하기 위한 분리 기술로 압력순환흡착(pressure swing adsorption, PSA) 공정이 고려되고 있다. PSA 공정은 흡착제에서 기체의 흡착량 차이를 이용하여 분리하는 공정으로, 에너지의 소모가 작고 운전이 간편한 이점이 있기 때문에 가스 분리공정에서 많이 응용되고 있는 공정이다.

[0006] 한편, 상술한 PSA 공정을 이용하여 SF₆를 분리하기 위한 흡착제는 높은 SF₆ 흡착용량, 높은 SF₆/N₂ 선택도 그리고 수분에 안정적이어야 하나, 이러한 조건에 만족하는 흡착제의 개발이 이루어지지 않은 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0000826호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, SF₆ 및 N₂ 를 포함하는 혼합가스에서 SF₆ 를 용이하게 분리할 수 있도록 SF₆ 에 대한 선택적 흡착능을 갖는 육불화황 선택성 흡착제를 제공하고자 한다.

[0010] 아울러, 상기 육불화황 선택성 흡착제를 이용한 기체 분리 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0013] 본 발명은 하나의 실시예에서,

[0014] 금속 및 상기 금속간을 연결하는 유기 리간드를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체로서,

[0015] 상기 금속 유기 골격체는

[0016] 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution, IAST) 기준으로, 298K 온도, 0 내지 1000 kPa 의 압력범위에서 질소(N₂) 에 대한 육불화황(SF₆) 의 선택도가 평균 5.0 이상인 것을 특징으로 하는 육불화황 선택성 흡착제를 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 다른 하나의 실시예에서,

[0019] 압력순환흡착법을 수행하여 육불화황 및 질소 혼합물로부터 육불화황을 분리하는 것을 특징으로 하는 상기 육불화황 선택성 흡착제를 이용하는 기체분리 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 육불화황 선택성 흡착제는 불포화 금속 배위자리를 갖는 금속 유기 골격체로서, 질소 및 육불화황을 포함하는 혼합가스에서 질소에 비하여 육불화황에 우수한 흡착능을 나타낸다.

[0022] 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

[0024] 도 1은 실시예 1, 비교예 1, 2의 흡착제를 흡착온도 77K 저온에서 측정한 질소의 물리 흡착 등온선을 나타내는 도면이다.

도 2는 실시예 1, 비교예 1, 2의 흡착제에 대한 흡착온도 298K 에서의 SF₆와 N₂의 물리흡착 등온선을 나타낸 도면이다 ((a) SF₆, (b) N₂).

도 3은 실시예 1, 비교예 1, 2의 흡착제를 흡착온도 298K, 흡착압력 1000kPa 이내에 SF₆:N₂ = 50%:50% 비율에서의 N₂ 에 대한 SF₆의 IAST 선택도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 비교예 1, 2의 흡착제를 각각 SF₆:N₂=50%:50% 비율로 SF₆ 및 N₂ 을 포함하는 반응기에 흘려주었을 때, 시간에 따른 파과곡선(breakthrough curve)을 계산한 그래프이다.

도 5는 실시예 1, 비교예 1, 2의 흡착제를 각각 SF₆:N₂=10%:90% 비율로 SF₆ 및 N₂ 을 포함하는 반응기에 흘려주었을 때, 시간에 따른 파과곡선(breakthrough curve)을 계산한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0026] 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.

- [0027] 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.
- [0028] 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.
- [0030] 본 발명은 본 발명은 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 기체 분리 방법에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명에서 “육불화황 선택성 흡착제”는 육불화황(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.
- [0032] 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.
- [0034] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0036] 금속 및 상기 금속간을 연결하는 유기 리간드를 포함하는 다공성의 금속 유기 골격체로서,
- [0037] 상기 금속 유기 골격체는
- [0038] 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution, IAST) 기준으로, 298K 온도, 0 내지 1000 kPa 의 압력범위에서 질소(N_2)에 대한 육불화황(SF_6)의 선택도가 평균 5.0 이상인 것을 특징으로 하는 육불화황 선택성 흡착제를 제공한다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 육불화황 선택성 흡착제는 육불화황(SF_6)를 포함하는 혼합가스에서 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 육불화황(SF_6) 및 질소(N_2)를 함유하는 혼합가스에서 질소 대비 육불화황에 대한 선택적 흡착능을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 즉, 본 발명에서 “육불화황 선택성 흡착제”는 육불화황(SF_6)에 대한 선택적 흡착능을 가짐으로써, 육불화황과 질소를 분리할 수 있는 흡착제를 의미한다.
- [0042] 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.
- [0044] 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.
- [0045] 특히, 제1기공은 고압에서 SF_6 를 용이하게 선택적으로 흡착할 수 있으며, 제2기공은 저압에서 SF_6 를 용이하게 선택적으로 흡착할 수 있다..
- [0046] 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 획득할 수 없는 문제점이 있을 수 있으며, 평균 직경이 50nm 를 초과할 경우, 기체 흡착력은 획득할 수 있으나, 분리능이 저하되는 문제점이 발생할 수

있다.

- [0047] 한편, 금속 유기 골격체에 형성된 전체 기공부피는 0.9 내지 0.97 cm^3/g 범위이며, 상기 제1기공은 전체 기공 부피에 대하여 0.1 내지 0.15 cm^3/g 로 함유된다. 제1기공이 전체 기공 부피에 대하여, 0.1 cm^3/g 미만인 경우, 기체 분리능은 향상될 수 있으나, 기체 흡착력이 현저히 감소하는 문제점이 있을 수 있으며, 0.15 cm^3/g 를 초과하는 경우, 기체 흡착력이 향상될 수는 있으나, 기체 분리능이 감소될 수 있다. 특히, 제1기공이 상기 범위를 벗어나는 경우, 고압에서 SF_6 의 선택적 흡착량이 감소될 수 있다.
- [0049] 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, SF_6 보다 기공크기가 더 작기 때문에 SF_6 를 효율적으로 흡착할 수 없게 된다.
- [0050] 한편, 금속 유기 골격체에 형성된 전체 기공부피는 0.9 내지 0.97 cm^3/g 범위이며, 상기 제2기공은 전체 기공 부피에 대하여 0.80 내지 0.85 cm^3/g 로 함유된다. 제2기공이 전체 기공 부피에 대하여, 0.8 cm^3/g 미만인 경우, 기체 분리능은 향상될 수 있으나, 기체 흡착력이 현저히 감소하는 문제점이 있을 수 있으며, 0.85 cm^3/g 를 초과하는 경우, 기체 흡착력이 향상될 수는 있으나, 기체 분리능이 감소될 수 있다.
- [0051] 즉, 전기 기공 부피에서 제1기공과 제2기공 부피비는 일 예로, 1: 6을 형성할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 금속 유기 골격체는 비표면적이 평균 2,000 내지 2,500 m^2/g 범위일 수 있다. 구체적으로, 흡착제의 비표면적은 2,100 내지 2,450 m^2/g , 2,300 내지 2,430 m^2/g , 2,350 내지 2,420 m^2/g , 일 수 있으며, 일 예로 2,411 m^2/g 일 수 있다. 이때, 금속 유기 골격체는 육불화황 선택성 흡착제를 의미할 수 있다.
- [0054] 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.
- [0055] 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°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 m^2/g 의 단위로 나타낼 수 있다.
- [0056] 하나의 예로서, 상기 육불화황 선택성 흡착제에 대하여 BET-비표면적 분석기를 이용하여, 저온(77K) 조건에서 흡착 등온곡선(adsorption isotherm)을 1bar 까지 측정하였을 때, 측정된 N_2 흡착 등온선으로부터 Brunauer-Emmett-Teller 모델(BET) 을 사용하여 내부 표면적을 계산하였을 때, BET 비표면적이 2,000 내지 2,500 m^2/g 을 만족할 수 있다.
- [0057] 하나의 예로서, 상기 육불화황 선택성 흡착제에 대하여 BET-비표면적 분석기를 이용하여 77K 조건에서 N_2 흡착 등온곡선으로부터 Brunauer-Emmett-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 cm^3/g 이상일 수 있다. 구체적으로, 0.9 내지 0.97 cm^3/g , 0.9 내지 0.95 cm^3/g 일 수 있다.
- [0059] 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 의해서 형성될 수 있으며, 보다 구체적으로, 탄소수 6 내지 18의 방향족 구조일 수 있다. 일 예로, 탄소수 12 개의 유기 리간드일 수 있다.
- [0060] 일 예로, 상기 금속 유기 골격체는 지르코늄 기반의 $\text{UiO}-67$ 또는 하프늄기반의 금속 유기 골격체일 수 있다.

[0061] 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, H₂BDC), Trimesic acid (benzene-1,3,5-tricarboxylic acid, H₃BTC) 또는 Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (H₂-BPDC) 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (H₂-BPDC)일 수 있다.

[0063] 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.

[0065] 일 예로, 지르코늄을 기반으로 하는 육불화황 선택성 흡착제는 298K의 온도, 1000kPa의 압력에서, 육불화황과 질소를 포함하는 혼합가스에서 질소에 대한 육불화황의 선택도(separation selectivity)는 9.66 mmol/g 일 수 있다.

[0066] 아울러, 알루미늄을 기반으로 하는 육불화황 선택성 흡착제는 298 K 의 온도 100kPa 의 압력에서 32.0 일 수 있다.

[0068] 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 파라메터화 하였다.

[0069] 듀얼-사이트 랭뮤어 모델은 하기와 같이 정의될 수 있다:

$$q = q_A + q_B = \frac{q_{sat,A} b_{AP}}{1 + b_{AP}} + \frac{q_{sat,B} b_{BP}}{1 + b_{BP}}$$

[0070] 여기서, q는 흡착질(adsorbate)의 몰로딩(molar loading)이고; q_{sat}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.

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

[0073] 여기서 S는 선택도 인자이고, q₁ 및 q₂는 성분 1 및 2의 흡착된 양이고, p₁ 및 p₂는 성분 1 및 2의 부분압을 나타낸다.

[0076] 또한, 본 발명은 다른 하나의 실시예에서,

[0077] 압력순환흡착법을 수행하여 육불화황 및 질소 혼합물로부터 육불화황을 분리하는 것을 특징으로 하는 상기 육불화황 선택성 흡착제를 이용하는 기체분리 방법을 제공한다.

[0079] 여기서, 압력순환흡착법(Pressure Swing adsorption, PSA)은 혼합가스로부터 특정 가스를 고순도로 정제하기 위해 압력이 높은 상태에서 흡착질을 흡착시켜 제거하는 공정 기술로, 흡착질을 탈착시켜 재생할 때에는 압력을 낮추게 된다. 압력이 고압에서 저압으로 주기적으로 변환하여 Pressure Swing이라고 한다.

[0080] 아울러, PSA에서는, 혼합가스 중 흡착질의 분압을 낮춤으로서 탈착을 유도하거나, 혼합가스 자체의 압력을 낮춤으로서 분압을 낮출 수 있다.

[0082] 본 발명에서 압력순환흡착법 수행시 압력 조건은 흡착시 500 내지 1,000 kPa, 탈착시 50 내지 100 kPa 기압일 수 있다. 특히, 압력순환흡착 공정으로, 육불화황 흡착시, 500 kPa 미만인 경우, 만족할만한 흡착량을 얻을 수 없으며, 1,000 kPa 를 초과하는 경우, 육불화황의 흡착량의 변화가 없으며 아울러 압력으로 인해 흡착제의 강도가 변할 수 있다.

[0083] 아울러, 탈착시 50 kPa 미만인 경우, 진공이 필요할 수 있으며, 100 kPa 를 초과하는 경우, 만족할만한 working capacity 를 얻을 수 없기 때문이다.

- [0084] 본 발명에서 압력순환흡착법의 구동온도는 20 내지 30 ℃인 것이 바람직하다. 20 ℃ 미만인 경우, 온도를 낮추기 위한 추가적인 에너지가 필요할 수 있으며, 30 ℃를 초과하는 온도에서는 만족할만한 선택도와 흡착량을 얻기 힘들기 때문이다.
- [0086] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0087] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0089] <실시예>
- [0090] 실시예 1. 육불화황 선택성 흡착제(UiO-67)의 제조
- [0091] 실시예 1의 UiO-67은 4,4'-비페닐디카복실산(4,4'-biphenyldicarboxylate, BPDC)를 이용하여 수열방식으로 제조하였다.
- [0092] 보다 구체적으로, $ZrCl_4$ 536 mg와 Hydrogen chloride 4.0 ml을 N,N-디메틸폼아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF) 80ml 용액에 녹이고, 유기 리간드 4,4'-비페닐디카복실산(4,4'-biphenyldicarboxylate, BPDC) 720 mg를 남은 40 ml DMF 용액에 녹였다.
- [0093] 다음 200ml의 바이얼에 두 용액을 섞어 주고 초음파 분산기를 이용하여 20분 동안 분산시켰다.
- [0094] 그리고, 바이얼을 85℃에서 12시간 동안 반응시켜 흰색의 침전물을 발생시키고, 반응 후 원심분리기를 이용하여 DMF와 아세톤을 이용하여 세척하였다.
- [0095] 제조된 생성물을 최종적으로 사용하기 위하여 진공오븐에서 100℃에서 2시간 동안 건조하였다.
- [0097] <비교예>
- [0098] 비교예 1. UiO-66의 제조
- [0099] UiO-66은 불포화 금속 자리가 없는 금속 유기 골격체의 일종이다. 먼저, 200 ml 부피의 바이얼에 $ZrCl_4$ 1000 mg과 테레프탈산(terephthalic acid, H_2BDC) 984 mg을 첨가한 후, 여기에 다시 N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 용매 120 ml를 첨가하였다. 상기 혼합물에 37% HCl 수용액 8 ml를 추가로 넣고, 상기의 혼합물을 초음파 분산기를 이용하여 20분 가량 분산시켰다.
- [0100] 상기 혼합물을 유리겔을 형성시키기 위해 상온에서 90℃까지 분당 5℃의 승온 속도로 올린 후, 12시간 유지하여 결정화 반응을 수행한 후 분당 1℃ 이하의 냉각속도로 실온까지 냉각하였다.
- [0101] 합성 후 다공성 유무기 혼성체가 함유된 슬러리 용액은 일단 상온에서 가압 필터로 여과하고, N,N'-디메틸포름아미드(DMF) 용매로 세척한다. 여과된 다공성 유무기 혼성체 분말은 다시 N,N'-디메틸포름아미드 용매가 포함된 SUS316 재질의 반응기에 첨가한 후 70℃에서 3시간 교반하면서 분말에 포함된 미반응 유기산 리간드와 이온들을 용해시키고, 가압 필터에서 여과한다. 이때, 사용된 N,N'-디메틸포름아미드 용매는 분말 대비 10 몰비로 사용되었다. 여과된 분말에 다시 에탄올을 넣고 60℃에서 3시간 교반하면서 미반응된 금속전구체 및 이온들을 세척한 후 건조 오븐에서 70 ~ 100℃에서 2시간 동안 건조하여 금속 유기 골격체 UiO-66을 얻었다.
- [0103] 비교예 2. 제올라이트 13X
- [0104] 알칼리계 금속이온을 함유한 X-형 제올라이트는 질소에 대해 선택적인 흡착능을 갖는 흡착체로서 현재 공기로부터 질소를 분리해내는데 사용되고 있는 물질이다.
- [0105] 본 비교예에서는 $664 \text{ m}^2/\text{g}$ BET 비표면적을 갖는 미국 UOP 사 제올라이트 13X를 구입하여 실험에 사용하였다.
- [0107] <실험예>
- [0108] 실험예 1. 지르코늄 기반의 육불화황 선택성 흡착제의 평가
- [0109] 1-1. BET 비표면적 및 기공 부피 평가
- [0110] 실시예 1에서 얻어진 UiO-67 입자의 BET 비표면적 및 기공 부피를 평가하기 위하여, 77K(-196.15℃) N_2 흡착 등온곡선(sorption isotherms)을 BET-비표면적 분석기(Autosorb-iQ, Quantachrome Instruments)를 사용하여

1bar 까지 측정하였다.

[0111] 그리고, 실시예 1, 비교예 1, 2 흡착제의 흡착온도 77K 저온에서 측정한 질소의 물리적 흡착 등온선을 도 1에 나타내었다.

[0112] 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 1의 N₂ 흡착 등온곡선으로부터 BET(Brunauer-Emmett-Teller)모델을 사용하여 실시예 1 흡착제의 내부 표면적을 계산하였고, P/P₀=0.995의 총 기공 체적(총 기공 부피)을 예측하였으며, 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[0113] 아울러, 비교예 1, 2도 실시예 1과 마찬가지로 BET 비표면적과 총 기공 부피를 측정하여 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

물질종류	BET 표면적 (m ² /g)	총 기공 부피 (cm ³ /g)
실시예 1(UiO-67)	2,411	제1기공: 0.10 제2기공: 0.85 총 기공: 0.95
비교예 1(UiO-66)	1,143	마이크로기공: 0.40
비교예 2(제올라이트 13X)	664	마이크로기공: 0.27

[0116] 표 1을 참조하면, 실시예 1 흡착제의 BET는 2,411 m²/g 이었고, 총 기공부피는 평균 0.95 cm³/g 이었으며, 제1기공은 평균 0.1 cm³/g 이었으며, 제2기공은 평균 0.85 cm³/g 였다.

[0118] 1-2. SF₆ 및 N₂ 의 흡착 용량 측정

[0119] 실시예 1, 비교예 1, 2에서 얻어진 흡착제의 흡착용량을 측정하기 위하여 298K 의 온도에서 압력변화에 따른 SF₆ 흡착용량과 N₂ 흡착용량을 측정하였다.

[0120] 그리고, 그 결과를 도 2에 나타내었다((a) SF₆ 흡착 등온선, (b) N₂ 흡착 등온선).

[0121] 도 2(a) 를 참조하면, SF₆ 흡착용량 측정에서 비교예 1과 비교예 2 는 약 100kPa 에서, 이미 기공 포화 상태가 일어난 것으로 판단된다.

[0122] 반면, 실시예 1의 UiO-67은 약 500kPa 에서도 기공 포화가 일어나지 않았다.

[0123] 구체적으로, 도 2(a) 를 참조하면, 1000kPa 기준으로 실시예 1의 UiO-67은 9.66 mmol/g 의 흡착용량을 가졌으며, 비교예 1의 UiO-66은 2.4 mmol/g, 비교예 2의 제올라이트 13X 는 2.1 mmol/g 의 흡착용량을 갖는다.

[0125] 반면, 도 2(b) 를 참조하여 N₂ 의 흡착용량을 비교하면, 압력이 증가할수록 실시예 1, 비교예 1, 2 모두 N₂ 에 대한 흡착용량이 증가하였다. 반면, 실시예 1 보다 비교예 2의 흡착용량이 더 높은 것으로 보였다.

[0126] 이에 따르면, 실시예 1의 흡착제는 SF₆에 대하여 우수한 흡착용량을 갖는 것을 알 수 있다.

[0128] 1-3. N₂에 대한 SF₆의 선택도 평가

[0129] 상기 실시예 1과 비교예 1, 2에서 각각 제조한 UiO-67과 UiO-66 및 제올라이트 13X를 흡착제로 이용하여 N₂ 에 대한 SF₆의 선택도를 평가하였다. 구체적으로, 본 발명자들은 이상 흡착 용액 이론(ideal adsorbed solution theory, IAST) 계산법을 이용하여 N₂에 대한 SF₆의 선택도를 평가하였다.

[0130] IAST(Ideal adsorption solution theory)는 단일-성분 등온선으로부터 2-성분 가스 혼합물의 흡착 거동을 계산하는데 사용한다.

[0131] 298K 에서 SF₆/N₂(50/50) 가스 혼합물에 대한 IAST 흡착 선택성을 계산하였다.

- [0132] 도 3 에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2는 298K 및 1000kPa 에서 선택도가 각각 40, 23, 22 였다. 실시예 1의 흡착제가 가장 높은 선택도를 갖는 것을 확인하였다.
- [0134] 이러한 결과는 실시예 1의 흡착제가 상이한 두가지 형태의 기공을 형성하고 있어, SF₆에 대한 선택도를 높일 수 있었던 것으로 판단된다. 각기 다른 형태의 기공인 제1기공과 제2기공은 각각 고압과 저압에서의 SF₆ 선택성을 높여준 것으로 판단된다. 특히, 제1기공의 직경은 평균 1.0 ~ 1.2 nm 정도로, 이는 다른 연구 그룹의 결과에 의거하여 가장 적절한 SF₆/N₂ 분리용 기공 크기로 볼 수 있다.
- [0136] 1-4. SF₆/N₂ 가스의 파과 곡선 측정 예측
- [0137] 압력순환식흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA) 분리공정은 흡착제를 충전탑에 충전한 뒤에 혼합물 조건에서 연속적으로 SF₆와 N₂ 를 분리하는 공정이다. 따라서, 흡착제의 PSA 공정 적용 가능성을 타진하기 위해서는 고정 탑에 흡착제를 충전한 뒤에 혼합물을 흘려주면서 출구에서의 SF₆ 및 N₂의 파과(breakthrough) 곡선을 측정함에 의해 혼합물 조건에서 SF₆와 N₂ 를 분리할 수 있는지 여부를 확인하여야 한다. 이를 확인하기 위하여, 실시예 1, 비교예 1, 2의 흡착제의 단일-성분 등온선을 이용하여 SF₆/N₂에 대한 파과곡선을 예측하였다.
- [0138] 한편, 단일성분 흡착곡선으로부터 얻어진 테이너테 동역학적인 여러 파라미터 및 흡착제가 bulk 상태가 아닌 fixed bed 에서 존재할 때의 속도를 모두 고려하여 계산하였다.
- [0140] 그 결과, 도 4와 도 5에 실시예 1, 비교예 1, 2의 흡착제를 이용한 SF₆/N₂ 에 대한 파과 예측곡선을 나타내었다.
- [0141] 구체적으로, 도 4는 실시예 1, 비교예 1, 2의 흡착제를 각각 SF₆:N₂=50%:50% 비율로 SF₆ 및 N₂ 혼합물이 존재할 때, 단일-성분 등온선에서 얻은 데이터와 동역학적인 식을 같이 고려하여 시간에 따른 파과예측곡선(simulated breakthrough curve)을 보여주는 그래프이며, 도 5는 실시예 1, 비교예 1, 2의 흡착제를 각각 SF₆:N₂=10%:90% 비율로 SF₆ 및 N₂ 혼합물이 존재할 때, 단일-성분 등온선에서 얻은 데이터와 동역학적인 식을 같이 고려하여 시간에 따른 파과 예측곡선(simulated breakthrough curve)을 보여주는 그래프이다.
- [0142] 먼저, 도 4를 참조하면, SF₆:N₂=50%:50% 비율일 때, 흡착압력 5 bar 에서 실시예 1의 흡착제가 가장 늦게 나오는 결과를 보였다.
- [0143] 아울러, 도 5를 참조하면, SF₆:N₂=10%:90% 비율일 때, 흡착압력 1.5 bar와 9 bar 에서 실시예 1의 흡착제가 가장 늦게 나오는 결과를 보였다.
- [0144] 이 결과에 따라서, 실시예 1의 UiO-67이 압력순환흡착 공정 적용 가능성을 확인할 수 있었다.
- [0146] 1-5. PSA 공정에 적합 여부 평가
- [0147] 실험예 4를 좀 더 직관적으로 검증하기 위하여 5가지 평가 기준을 이용하여 평가하였다. 구체적으로, SF₆:N₂=50%:50% 일 때와 SF₆:N₂=10%:90% 일 때 PSA 공정에 적합 여부를 평가하였으며, 그 결과를 각각 표 2와 표 3에 나타내었다.
- [0149] 표 2와 표 3을 참조하면, 실시예 1이 비교예 1, 2 보다 PSA 공정에 적합한 흡착제임을 보여준다. 보다 구체적으로, 실시예 1이 SF₆의 흡착용량, Working SF₆ capacity, 재생성 등 비교예 1, 2 보다 월등히 높은 것을 확인할 수 있다.

표 2

	N_1^{ads}	ΔN_1	R	α_{12}^{ads}	S
Case 1 $SF_6:N_2 = 50\%:50\%$					
실시예 1	7.99	6.33	79.2	38.0	2760
비교예 1	2.44	1.59	65.2	28.3	345
비교예 2	2.25	0.65	28.9	20.5	51.0
N_1^{ads} = 흡착조건에서 SF_6 의 흡착용량 ($mmol\ g^{-1}$); ΔN_1 = Working SF_6 capacity ($mmol\ g^{-1}$), $N_1^{ads} - N_1^{des}$ R = 재생성(Regenerability) (%), $(\Delta N_1 / N_1^{ads}) \times 100$; α_{12}^{ads} = 흡착조건에서의 선택도, $(N_1^{ads} / N_2^{ads})(y_2 / y_1)$, N_2^{ads} = 흡착조건에서 N_2 의 흡착용량 ($mmol\ g^{-1}$); S = 흡착제 선택 매개변수, $(\alpha_{12}^{ads})^2 / (\alpha_{12}^{des})(\Delta N_1 / \Delta N_2)$ 여기서, N 은 흡착된 양이고, y 는 기상 물분율이다. 아울러, 첨자 1과 2는 각각 SF_6 과 N_2 를 나타낸다.					

[0151]

표 3

	N_1^{ads}	ΔN_1	R	α_{12}^{ads}	S
Case 2 $SF_6:N_2 = 10\%:90\%$					
실시예 1	3.12	2.82	90.4	29.6	132
비교예 1	1.05	0.75	71.4	23.0	30.4
비교예 2	1.54	0.9	58.4	25.6	60.5

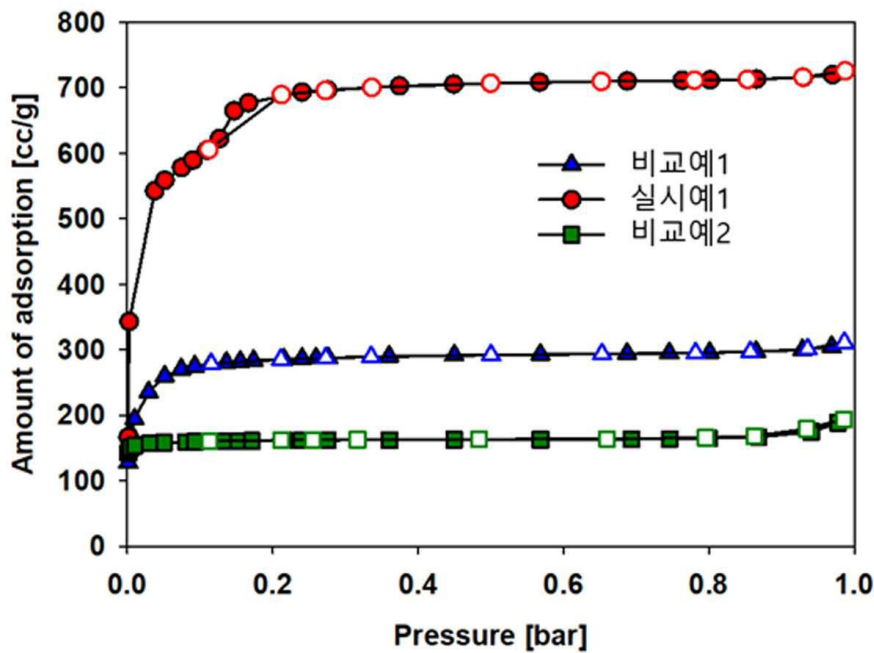
[0153]

[0155]

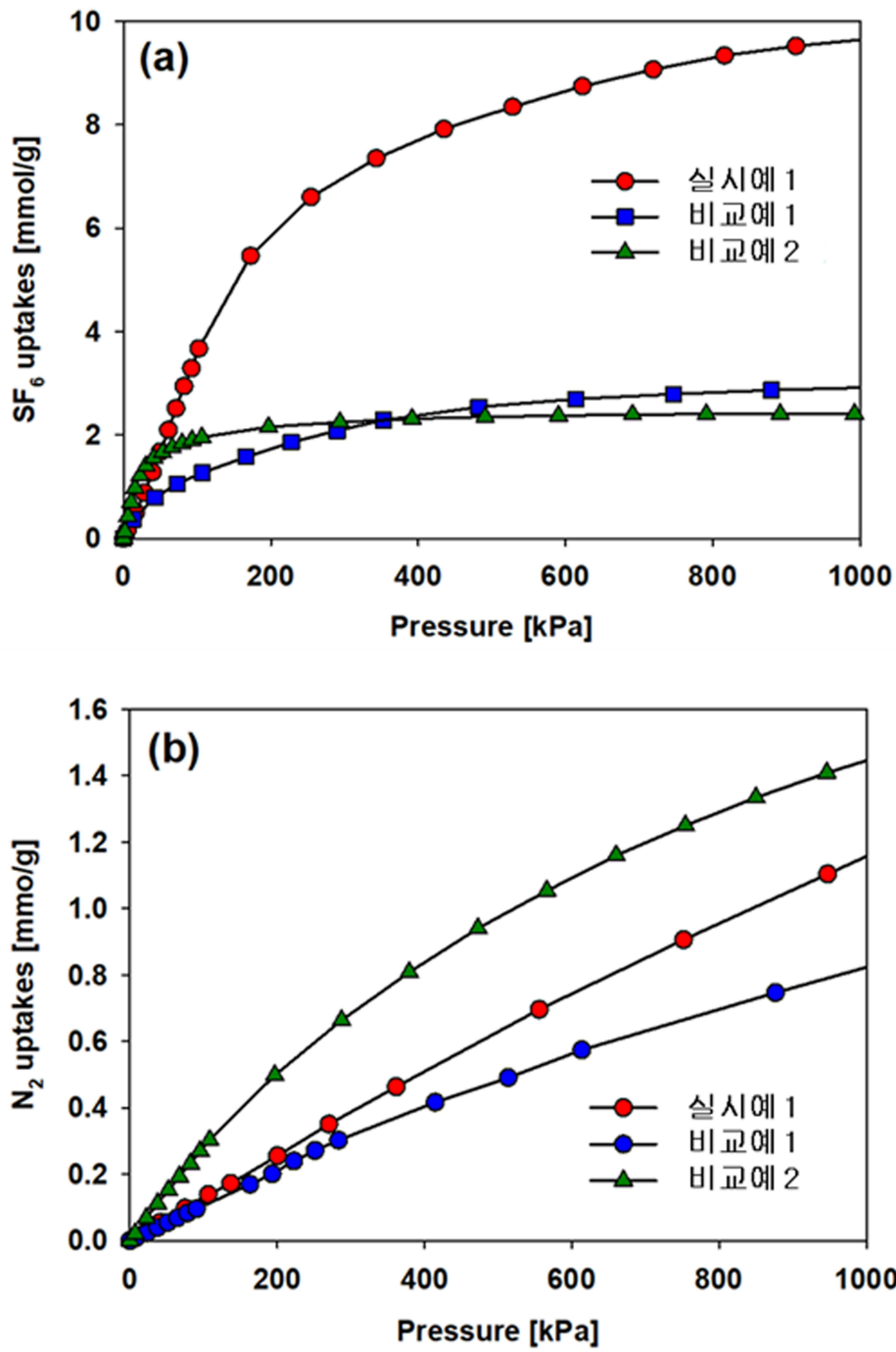
결론적으로, 실시예 1의 흡착제는 PSA 공정에 적합한 흡착제임을 보여준다.

도면

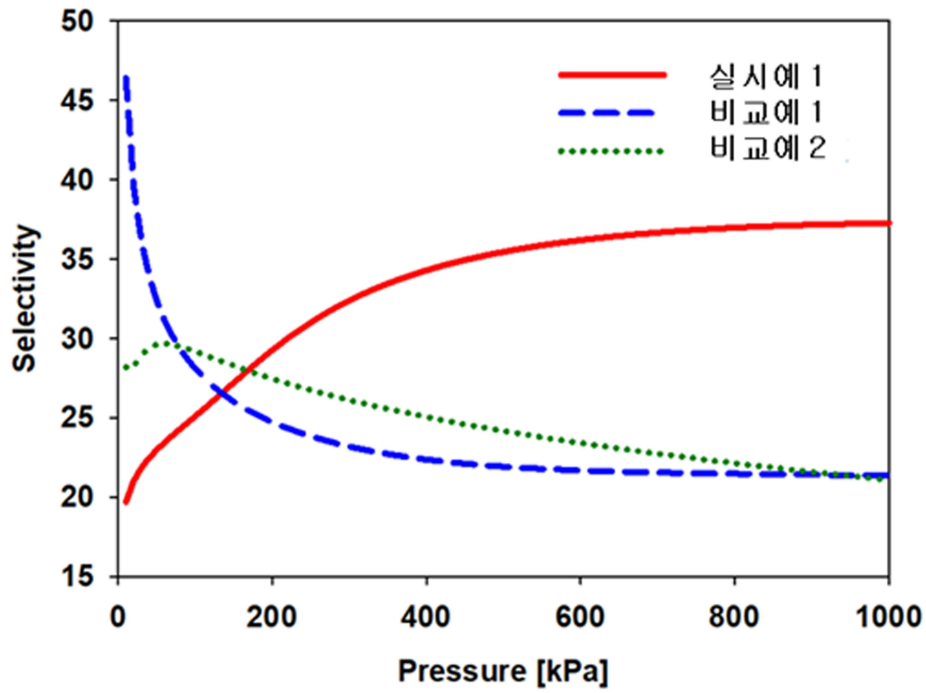
도면1



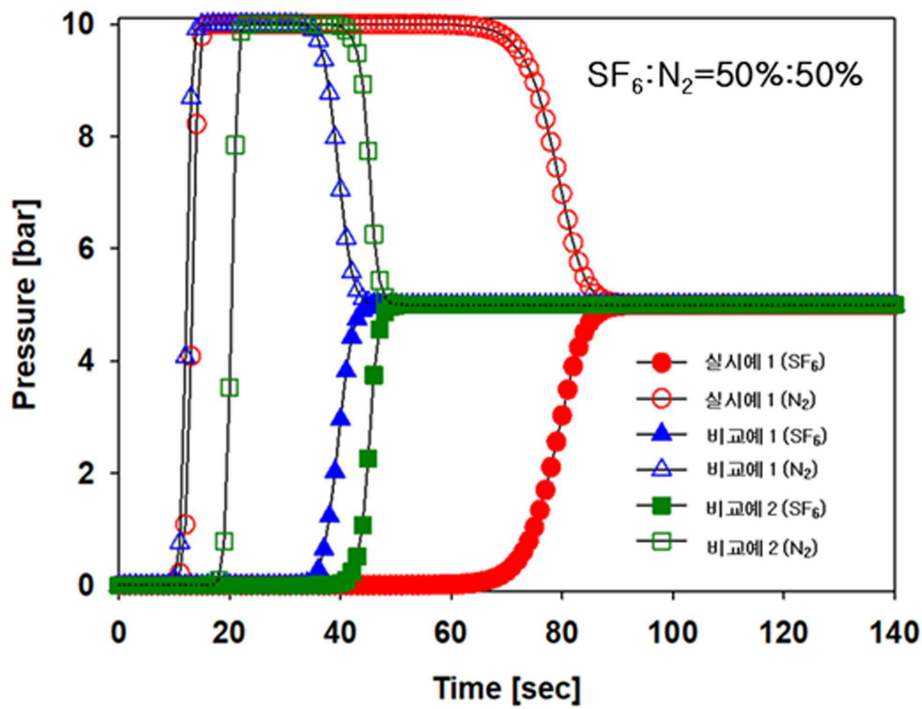
도면2



도면3



도면4



도면5

