



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0138838
(43) 공개일자 2022년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/16 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
C07C 7/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/1691 (2013.01)
C07C 11/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0043070
(22) 출원일자 2022년04월06일
심사청구일자 2022년04월06일
(30) 우선권주장
1020210044644 2021년04월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
홍창섭
서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호
강민정
서울특별시 성북구 고려대로7길 56-10, 501호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

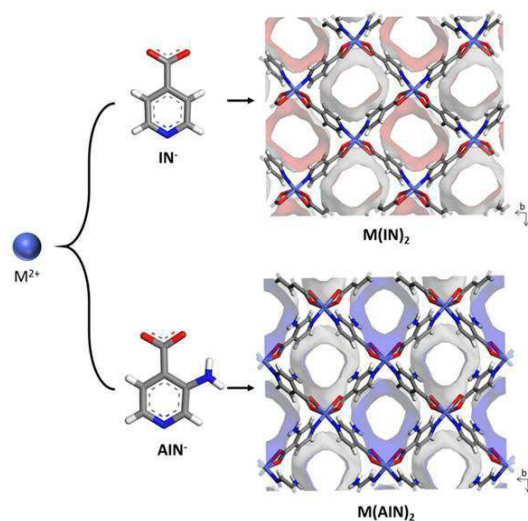
(54) 발명의 명칭 금속-유기 골격체 기반 에탄/에틸렌 분리용 흡착제

(57) 요약

본 발명은 금속-유기 골격체 기반 에탄/에틸렌 분리용 흡착제 및 이를 이용한 에탄/에틸렌 혼합 가스의 흡착분리 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 아미노 작용기를 포함하는 리간드를 이용함으로써 MOF 기공 내부의 환경 조절을 통해 에탄 선택성이 향상되고, 아미노 작용기에 기인한 수소결합에 의해 구조적 안정성이 향상될 뿐만 아니라 수분 안정성 및 반복 사용시 성능 유지력이 현저하게 개선된 MOF 기반 에탄/에틸렌 분리용 흡착제를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 7/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109033
과제번호	2018R1A2A1A05079297
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	혁신적인 유해물질 탐지/제거를 위한 다공성 플랫폼 개발
기 여 율	9/10
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315641
과제번호	2019R1A6A1A11044070
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	기초과학연구소
기 여 율	1/10
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

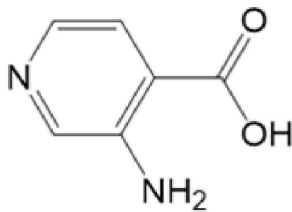
청구범위

청구항 1

다수의 금속 이온 및 상기 금속 이온과 배위결합하는 다수의 유기 리간드를 포함하는 금속-유기 골격체;를 포함하고,

상기 유기 리간드는 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 특징으로 하는 에탄/에틸렌 분리용 흡착제:

[화학식 1]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 이온은 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에탄/에틸렌 분리용 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

다수의 상기 유기 리간드는, 각각의 상기 아미노기($-NH_2$)와 상기 카르복실기($-COOH$) 사이에 수소 결합이 형성되는 것을 특징으로 하는 에탄/에틸렌 분리용 흡착제.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 아미노기의 수소 중 어느 하나인 제1 수소가, 상기 카르복실기의 산소 중 어느 하나인 제1 산소와 수소 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 에탄/에틸렌 분리용 흡착제.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 아미노기의 수소 중 다른 하나인 제2 수소가, 인접하는 상기 유기 리간드의 상기 카르복실기의 산소 중 다른 하나인 제2 산소와 수소 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 에탄/에틸렌 분리용 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 에탄을 선택적으로 흡착하는 것을 특징으로 하는 에탄/에틸렌 분리용 흡착제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 $M(AIN)_2$ (HAIN=3-aminoisonicotinic acid)인 것을 특징으로 하는 에탄/에틸렌 분리용

흡착제:

여기서 금속 M은 Mg, Mn, Co, Ni, Cu 또는 Zn이다.

청구항 8

제1항에 따른 에탄/에틸렌 분리용 흡착제를 에탄 및 에틸렌을 함유하는 혼합 가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 에탄/에틸렌 혼합 가스의 흡착분리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속-유기 골격체 기반 에탄/에틸렌 분리용 흡착제 및 이를 이용한 에탄/에틸렌 혼합 가스의 흡착분리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재, 정유 및 석유화학 산업에서 탄화수소의 탄소수별 분리는 대부분 증류에 의해서 이루어지고 있으며, 올레핀/파라핀 혼합물에서 올레핀과 파라핀의 분리도 대부분 증류에 의해서 이루어지고 있다. 상기 올레핀과 파라핀은 끓는점이 매우 유사해서 증류로 분리하기 위해서는 많은 에너지가 소모되고 높은 단수의 증류탑을 필요로 하므로 장치비가 높은 단점이 있어, 이러한 문제점을 극복하기 위한 대안으로 흡착분리공정이 연구되고 있다. 올레핀, 파라핀 분리에서 프로필렌/프로판 분리, 에틸렌/에탄 분리가 대표적이다. 특히, 프로판/프로필렌의 증류 온도보다 에틸렌/에탄의 증류 온도가 더 낮기 때문에 C2에 대한 분리 공정이 에너지 소모가 더 크므로, 관련 C2 분리 기술 개발에 대한 중요성이 커지고 있다.

[0003] 관련하여 최근 상온 상압 조건에서 높은 순도로 에틸렌을 정제하기 위한 다공성 소재 기반의 흡착제 개발이 이루어지고 있다. 특히, 에탄만을 선택적으로 흡착할 경우 별도의 탈착 공정 없이 높은 순도의 에틸렌이 흡착제에서 배출되기 때문에 에탄 선택적 다공성 소재의 개발이 활발히 이루어지고 있다.

[0004] 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)는 금속 이온과 유기 리간드의 배위결합으로 이루어진 다공성 구조체로 유기 리간드의 조절을 통해 내부 기공 크기와 환경을 변화시킬 수 있다. 에탄과 에틸렌은 물리적 특성이 매우 유사하여 둘 중 하나만을 선택적으로 흡착하기에는 어려움이 따르는데, MOF가 갖는 이러한 기공 크기 조절 용이성 및 환경은 매우 유리하게 작용할 수 있다.

[0005] 또한, 에탄/에틸렌 혼합물에서 에탄을 선택적으로 흡착하기 위해서는 에틸렌에 비해 에탄이 더 낮은 극성과 더 많은 수소, 큰 분자 크기를 가진다는 것을 고려해야 한다. 최근 이를 이용해 에탄 분자가 기공 내부에서 효과적으로 상호작용하기 위한 C-H... π 결합 자리 및 기공 크기를 가지는 MOF들이 연구되고 있으나, 기공 내부의 극성 조절을 통한 선택성 향상에 관한 연구는 미비한 실정이다.

[0006] 또한, 에틸렌 생산공정에는 약 6~7%의 에탄이 포함되어있으며 이는 약 1:15의 부피비에 해당한다. 고분자 중합에 이용되기 위해 요구되는 에틸렌 순도는 99.95%로 낮은 농도의 에탄까지 선택적으로 흡착해 분리해야 한다. 하지만 에탄/에틸렌 분리의 어려움으로 인해 아직 상압에서의 분리능만 평가되는 수준이며, 저압에서의 흡착 성능에 대한 평가는 이루어지지 않고 있다. 또한, 존재할 수 있는 미량의 수분에 대해서도 MOF가 그 구조체를 유지하며 효과적인 에틸렌 정제를 할 수 있어야 하므로 수분에 대한 안정성 또한 평가되어야 한다.

[0007] 한편, M(IN)₂(HIN=isonicotinic acid)는 4 ~ 5 Å 크기의 마름모 꼴 1D 채널 형태의 기공을 가지는 MOF로 Ni(IN)₂의 경우 이산화탄소 흡착제로서의 그 응용이 알려진 바 있다. 에탄과 에틸렌의 분자 직경(각각 4.44Å과 4.16Å)을 고려하였을 때, M(IN)₂는 에탄 흡착에 용이하며 특히 기공 내부에 분포하고 있는 피리딘 고리에 의한 π 전자로 인해 다중 C-H... π 결합을 형성하며 에탄 선택적인 특성을 가질 수 있고, 실제 2.45의 높은 에탄/에틸렌 선택성을 갖는 것으로 확인되었다.

[0008] 전술한 기술적 배경하에서 본 발명자들은 M(IN)₂에 사용된 유기 리간드에 아미노 작용기를 도입할 경우 기공 내부 환경의 극성을 보다 낮출 수 있고, 이를 통해 에탄 선택성을 현저하게 향상시킴으로써 에탄/에틸렌을 보다 효율적으로 흡착분리할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 MOF 기공 내부의 환경 조절을 통해 에탄/에틸렌 분리능이 현저하게 향상된 에탄/에틸렌 분리용 흡착제 및 이를 이용한 에탄/에틸렌 혼합 가스의 흡착분리방법을 제공하는 것이다.

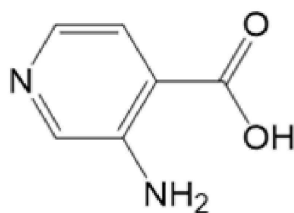
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0011] 다수의 금속 이온 및 상기 금속 이온과 배위결합하는 다수의 유기 리간드를 포함하는 금속-유기 골격체;를 포함하고,

[0012] 상기 유기 리간드는 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 특징으로 하는 에탄/에틸렌 분리용 흡착제를 제공한다:

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 금속 이온은 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0016] 본 발명에 따르면, 다수의 상기 유기 리간드는, 각각의 상기 아미노기($-NH_2$)와 상기 카르복실기($-COOH$) 사이에 수소 결합이 형성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 이때, 상기 아미노기의 수소 중 어느 하나인 제1 수소가, 상기 카르복실기의 산소 중 어느 하나인 제1 산소와 수소 결합을 형성할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 아미노기의 수소 중 다른 하나인 제2 수소가, 인접하는 상기 유기 리간드의 상기 카르복실기의 산소 중 다른 하나인 제2 산소와 수소 결합을 형성할 수 있다.

[0019] 본 발명에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 에탄을 선택적으로 흡착할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 $M(AIN)_2$ (HAIN=3-aminoisonicotinic acid)일 수 있다: 여기서 금속 M은 Mg, Mn, Co, Ni, Cu 또는 Zn이다.

[0021] 본 발명은 또한, 상기 에탄/에틸렌 분리용 흡착제를 에탄 및 에틸렌을 함유하는 혼합 가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 에탄/에틸렌 혼합 가스의 흡착분리방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 아미노 작용기를 포함하는 리간드를 이용함으로써 MOF 기공 내부의 환경 조절을 통해 에탄 선택성이 향상되고, 아미노 작용기에 기인한 수소결합에 의해 구조적 안정성이 향상될 뿐만 아니라 수분 안정성 및 반복 사용시 성능 유지력이 현저하게 개선된 MOF 기반 에탄/에틸렌 분리용 흡착제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 IN^- (HIN=isonicotinic acid)과 AIN^- (HAIN=3-aminoisonicotinic acid)의 구조 및 $M(IN)_2$, $M(AIN)_2$ 기공 구조를 나타낸 것이다.

도 2는 단결정 X-ray 회절 분석 결과로부터 얻은 (a) $Zn(AIN)_2$, (b) $Ni(AIN)_2$, (c) $Co(AIN)_2$ 의 골격 구조를 나타낸 것이다.

도 3의 (a)는 $Co(AIN)_2$ 의 중심금속 Co의 배위 환경을 나타내고, (b)는 $Co(AIN)_2$ 의 이중 상호침투(2-fold

interpenetrated) 구조를 나타낸 것이다.

도 4는 MOF 구조 내의 (a) IN 및 (b) AIN 리간드의 구조를 비교한 것이다.

도 5는 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 (a) 광학 현미경 및 (b) SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 HAIN 리간드 및 $\text{M}(\text{AIN})_2$ 의 (a) IR 스펙트럼 및 (b) PXRD 그래프를 나타낸 것이다.

도 7은 (a) $\text{Ni}(\text{AIN})_2$ 와 (b) $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 77K 질소 흡착 그래프를 나타낸 것이다.

도 8은 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 (a) 기공 크기 분포 그래프 및 (b) 단결정 구조를 나타낸 것이다.

도 9는 (a) $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 와 (b) $\text{Ni}(\text{AIN})_2$ 의 상온에서의 에탄 및 에틸렌 흡착 그래프를 나타낸 것이다.

도 10은 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 온도별 에탄(a, b) 및 에틸렌(c, d) 흡착 그래프를 나타낸 것이다(a, c는 linear scale, b, d는 log scale).

도 11은 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 에탄/에틸렌(1:1, v/v) 혼합기체에 대한 (a) IAST 흡착 그래프 및 (b) 선택도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 에탄, 에틸렌 흡착열을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 에탄/에틸렌((a)는 1:1 v/v, (b)는 1:15 v/v) 혼합기체 breakthrough 곡선을 나타낸 것이다.

도 14는 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 에탄/에틸렌(1:1 v/v) 혼합기체 breakthrough 반복 실험 곡선을 나타낸 것이다((a)는 건조 조건, (b)는 수분 조건).

도 15는 mg-단위로 합성된 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 와 g-단위로 합성된 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 (a) PXRD 및 (b) 흡착 등온선 측정 결과를 나타낸 것이다.

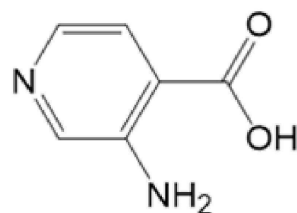
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0026] 본 발명의 목적은 MOF 기공 내부의 환경 조절을 통해 에탄/에틸렌 분리능이 현저하게 향상된 에탄/에틸렌 분리용 흡착제 및 이를 이용한 에탄/에틸렌 혼합 가스의 흡착분리방법을 제공하는 것이다.

[0027] 이를 위해 본 발명은 다수의 금속 이온 및 상기 금속 이온과 배위결합하는 다수의 유기 리간드를 포함하는 금속-유기 골격체;를 포함하고, 상기 유기 리간드는 하기 [화학식 1]로 표시($\text{HAIN}=3\text{-aminoisonicotinic acid}$)되는 것을 특징으로 하는 에탄/에틸렌 분리용 흡착제를 제공한다:

[0028] [화학식 1]



[0029]

[0030] 또한, 상기 금속 이온은 유기 리간드와 배위 결합하여 금속-유기 골격체를 형성할 수 있는 2가 양이온이라면 모두 가능하며, 바람직하게는 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0031] 또한, 다수의 상기 유기 리간드는, 각각의 상기 아미노기($-\text{NH}_2$)와 상기 카르복실기($-\text{COOH}$) 사이에 수소 결합이

형성되는 것을 특징으로 할 수 있다. 이러한 수소 결합에 의해 하기 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 중심 금속으로부터 뻗어나간 다수의 유기 리간드가 다이아몬드 구조를 이루며 이중으로 상호침투된(2-fold interpenetrated) 구조에서 서로 연결되어 있지 않은 두 개의 구조를 연결시켜 금속-유기 골격체의 구조적 안정성을 부여할 수 있다.

[0032] 구체적으로, 상기 수소 결합은 상기 유기 리간드의 아미노기의 수소 중 어느 하나인 제1 수소와, 상기 카르복실기의 산소 중 어느 하나인 제1 산소 간에 형성될 수 있다(동일 분자 내 수소 결합, 인트라넷 수소 결합).

[0033] 또한, 상기 수소 결합은 상기 아미노기의 수소 중 다른 하나인 제2 수소와, 인접하는 상기 유기 리간드의 상기 카르복실기의 산소 중 다른 하나인 제2 산소와 수소 결합을 형성할 수 있다(인터넷 수소결합).

[0034] 본 발명에 따른 금속-유기 골격체는 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 아미노 작용기가 도입된 상기 유기 리간드로 인해 기공 내부 환경의 극성이 낮아져 현저하게 향상된 성능으로 에탄을 선택적으로 흡착할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 상기 금속-유기 골격체는 $M(AIN)_2(HAIN=3\text{-aminoisonicotinic acid})$ 로 표현될 수 있다: 여기서 금속 M은 Mg, Mn, Co, Ni, Cu 또는 Zn이다.

[0036] 본 발명은 또한, 상기 에탄/에틸렌 분리용 흡착제를 에탄 및 에틸렌을 함유하는 혼합 gas와 접촉시키는 단계를 포함하는 에탄/에틸렌 혼합 gas의 흡착분리방법을 제공한다.

[0038] [실시예]

[0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0041] **실시예**

[0042] **$M(AIN)_2$ 합성**

[0043] 본 발명에서는 기존에 알려진 리간드인 HIN(isonicotinic acid) 대신 3번 탄소 자리에 아미노기가 치환된 HAIN(3-aminoisonicotinic acid)([화학식 1]로 표시)을 리간드로 사용하여, 금속-유기 골격체 $M(AIN)_2$ 를 합성하였다(도 1).

[0044] 구체적으로, HAIN 276 mg (2.0 mmol)과 $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (M은 Zn, Ni, Co) 1.0 mmol을 정량하여 23 mL solvothermal 바이알에 DMF 10 mL와 함께 녹인 후 140°C에서 72시간 동안 반응시켜 $M(AIN)_2$ 를 합성하였다. 합성된 $M(AIN)_2$ 를 여과한 뒤 새로운 DMF 20 mL에 담지하고 12시간 동안 80°C로 교반하며 반응에 참여하지 않은 금속 및 리간드를 세척하였다. 생성물을 여과한 뒤 소량의 Methanol로 최종적으로 여과하고 진공 건조시켜 가루 형태의 $M(AIN)_2$ 를 수득하였다.

[0045] 또한, g-단위의 $M(AIN)_2$ 합성을 위해, HAIN 2.76 g (20 mmol) 과 $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (M은 Zn, Ni, Co) 10 mmol을 정량하여 300 mL 스테인리스 반응기에 DMF 100 mL와 함께 녹인 후 140°C에서 72시간 동안 반응시켰다. 이후, 생성물을 여과한 뒤 새로운 DMF 200 mL에 담지하고 12시간 동안 80°C로 교반하며 세척하였다. 생성물을 여과한 뒤 소량의 Methanol로 최종적으로 여과하고 진공 건조시켜 g-단위의 $M(AIN)_2$ 를 수득하였다.

[0047] **$M(AIN)_2$ 의 특성 분석**

[0048] 합성된 $Zn(AIN)_2$, $Ni(AIN)_2$, $Co(AIN)_2$ 에 대하여 단결정 X-ray 회절 분석법으로 구조 분석을 진행하였다. 먼저, 단결정 X-ray 회절 분석 결과를 통해 합성된 $M(AIN)_2$ 는 모두 기존에 알려진 $M(IN)_2$ 와 유사한 형태의 골격 구조를

가짐을 확인할 수 있었다(도 2). 이들은 모두 b축을 따라 1차원으로 연결된 마름모꼴 기공을 가지며 그 크기는 금속별로 다르지만 모두 4.6 ~ 4.8 Å 사이의 직경을 갖는 것으로 확인되었다. 또한, 중심 금속은 6배위를 가지며 두 개의 AIN 리간드가 카르복실산 작용기로 이중 배위하고 있고 다른 두 개의 AIN 리간드가 피리딘 고리의 질소 원자로 배위하고 있는 형태를 가진다(도 3a). 또한, 중심 금속으로부터 뺄어나간 네 개의 AIN 리간드는 다이아몬드 구조를 이루며 이중으로 상호침투 되어있는 것을 확인하였다(도 3b). 단결정 분석 결과를 통해 기존에 알려진 $M(IN)_2$ 와 $M(AIN)_2$ 구조를 비교해보면, $M(AIN)_2$ 의 경우 리간드에 위치한 아미노 작용기가 특징적인 수소결합을 형성함을 확인할 수 있다(도 4). 구조 속 AIN 리간드는 두 개의 수소결합을 형성하는데, 하나는 같은 분자 내 카르복실산 산소 원자와 형성한다(인트라넷 수소결합). 다른 하나는 떨어져 있는 다른 AIN 리간드의 카르복실산 산소원자와 형성하며, 이는 상호침투되어있는 다른 골격체에 존재한다(인터넷 수소결합). 즉, 아미노 작용기에 기인한 수소결합을 통해 이중으로 상호침투되어 연결되어 있지 않은 두 개의 구조가 연결되어 구조적 안정성을 부여할 수 있음을 확인하였다.

[0049] 다음으로, 합성 직후의 $Co(AIN)_2$ 를 광학 현미경과 SEM으로 관찰하고 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타난 바와 같이, 합성 직후의 MOF는 비교적 큰 단결정 형태로, 높은 결정성을 가지고 있는데, 특히, $Co(AIN)_2$ 의 경우 짙은 자주색의 block 형태 결정모양을 보였다. 추후에 새로운 DMF로 가열과 교반을 통해 세척하게 되면 입자 크기가 매우 작아져 위와 같은 큰 결정형은 사라지지만 IR 스펙트럼과 PXRD 측정 결과를 통해 같은 물질임을 확인할 수 있다.

[0050] 다음으로, 합성된 MOF의 물성 분석을 위해 IR 스펙트럼과 PXRD 측정을 수행하고 그 결과를 하기 도 6에 나타내었다. 도 6의 IR 스펙트럼을 통해 리간드 내에 포함된 Amino 작용기에 의한 N-H 관련 신호가 MOF에서도 나타남을 확인할 수 있었다. 또한, 단결정 분석 결과로부터 추출한 Simulated PXRD 패턴과 실제 합성된 시료로 측정된 PXRD가 잘 일치함을 확인하였으며 이를 통해 순도 높은 $M(AIN)_2$ 가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[0051] 다음으로, 기공 특성 분석을 위해 각 샘플을 160°C에서 12시간 이상 진공으로 솔벤트를 제거한 뒤, 77K에서 질소 흡착 실험을 진행하였다(도 7). $Ni(AIN)_2$ 와 $Co(AIN)_2$ 는 각각 $440 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 BET Surface area를 가지는 것으로 계산되었으며, 모두 microporous한 특성을 보임을 확인하였다. 이는 단결정 회절 분석 결과와 잘 일치한다. 상기 도 7의 77K에서의 질소 흡착 실험을 통해 계산한 $Co(AIN)_2$ 의 기공 크기 분포 그래프를 보면 6.29 Å의 크기에 기공을 우세하게 가지는 것으로 확인되고(도 8a), 단결정 구조에서 b축을 따라 존재하는 1차원 채널 형태의 기공은 넓어졌다가 좁아지는 구조를 반복하며 가장 넓은 기공의 직경이 5.8 Å에 해당하는 것으로 확인되는데(도 8b), 이는 앞서 확인한 질소 흡착 실험 기반 기공 크기 분포와 잘 일치하는 것으로 나타났다.

[0053] $M(AIN)_2$ 의 에탄 및 에틸렌 흡착 실험

[0054] $M(AIN)_2$ 의 에탄/에틸렌 분리 능력을 확인하기 위해 상온에서의 에탄 및 에틸렌 흡착 실험을 진행하였다. 각각의 기체에 대하여 단일 성분 등은 흡착을 진행하였으며, 그 결과를 바탕으로 IAST 선택도를 계산하였다.

[0055] $M(AIN)_2$ 는 에탄과 에틸렌 모두 저압에서 빠르게 포화되는 Type I의 등온선 그래프를 보였다. 특히 각 그래프 내부의 log scale 그래프에서 확인할 수 있듯이, 에탄의 흡착 포화가 에틸렌에 비해 저압에서 일어나며, 저압 구간에서의 에탄 선택성을 확인할 수 있었다(도 9). 실제 에틸렌 생산 공정에서의 에탄과 에틸렌 비율은 1:15로 에탄이 6.25%의 비율을 차지한다. 따라서 해당 조성에서의 에탄 부분압력인 62.5 mbar의 흡착량이 중요하며 해당 압력에서 $Co(AIN)_2$ 는 $63.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 높은 흡착량을 보였다. 이는 현재까지 보고된 에탄 선택적 다공성 물질 중 가장 높은 값이다.

[0056] 온도별 에탄과 에틸렌 흡착 실험 결과, 에탄 및 에틸렌 모두 흡착온도가 높아짐에 따라 흡착이 일어나는 압력이 더 고압으로 이동하는 것을 확인할 수 있다(도 10). 1 bar에서의 흡착량에는 큰 차이가 없지만, 특정 압력에서의 온도별 차이가 크다는 점을 이용해 온도와 압력을 조절함으로써 기체 흡/탈착 및 분리 성능을 변화시킬 수 있음을 예상할 수 있다.

[0057] IAST 계산을 통해 에탄과 에틸렌 분자가 동시에 존재할 때의 흡착 그래프를 유추해 볼 수 있다(도 11a). 먼저 1:1의 부피비로 존재하는 에탄/에틸렌 혼합기체에 대해 계산한 결과 $Co(AIN)_2$ 는 에틸렌에 비해 높은 에탄 흡착

능력을 보였으며, 선택도 계산 결과 2.96으로 에틸렌 대비 높은 에탄 선택성을 보임을 확인하였다(도 11b). 또한, 1:1의 부피비로 존재하는 에탄/에틸렌 혼합기체에 대해서도 2.98의 높은 선택성을 보이는 것을 확인하였다. 아미노 작용기가 없는 리간드로부터 합성된 $M(\text{IN})_2$ 중 하나인 $\text{Ni}(\text{IN})_2$ 의 1:15 부피비 에탄 선택도가 2.45임을 고려하면, 아미노 작용기의 도입을 통해 에탄 선택성이 현저히 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0058] 앞서 측정된 온도별 흡착 등온선을 이용해 에탄과 에틸렌 흡착열을 계산한 결과(도 12), 모든 구간에서 에탄이 에틸렌에 비해 약간 높은 흡착열을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 두 기체 모두 최저흡착량 구간에서 $\sim -35 \text{ kJ mol}^{-1}$ 의 비교적 낮은 흡착열을 가지는데, 이는 사용한 흡착제를 보다 수월하게 재생시킬 수 있음을 의미한다.

[0059] 다음으로, 실제 혼합기체에서의 분리 성능을 평가하기 위해 약 0.5 g의 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 를 이용해 breakthrough 실험을 진행하였다(도 13). 실험은 425 ~ 600 μm 의 크기로 펠렛화 한 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 를 4mm 내경의 컬럼관에 10cm 가량 채운 뒤 진행하였다. 분당 2 mL의 에탄/에틸렌 혼합기체를 컬럼관을 통해 통과시킨 후 배출되는 기체의 에탄 및 에틸렌 조성을 그래프로 나타내었다. 그 결과, 초기에는 에탄과 에틸렌 모두를 흡착하지만 에틸렌이 에탄에 비해 먼저 포화되어 배출되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 에탄/에틸렌 1:1 부피비에서의 각 기체의 retention time은 각각 31.2 min g^{-1} 과 52.2 min g^{-1} 으로 나타나 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 에탄/에틸렌 분리능을 확인할 수 있었고, 1:15 부피비의 혼합기체의 경우 낮은 에탄 농도로 인해 처음 에탄이 배출된 이후 포화되기까지 시간이 조금 더 걸리지만, 역시 에틸렌을 먼저 배출하였으며 이를 통해 효과적인 에탄/에틸렌 분리가 가능함을 확인하였다.

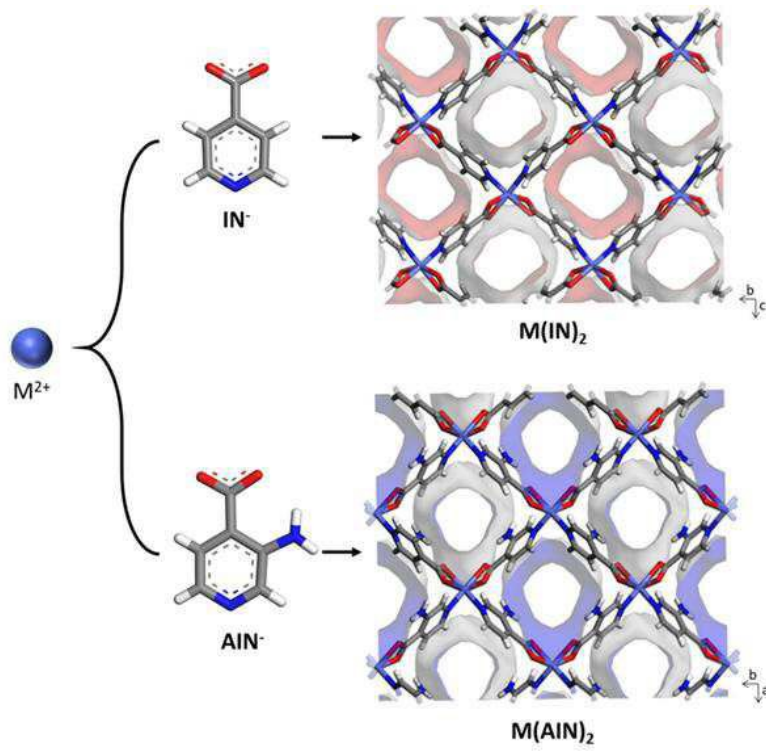
[0060] 다음으로, 5번의 반복 breakthrough 실험을 진행하였으며, 이를 통해 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 는 그 성능을 유지하며 동일한 곡선을 보임을 알 수 있었다(도 14a). 또한, 1000 ppm의 수분이 존재하는 조건에서도 같은 실험을 진행하였는데, 수분을 포함하는 환경에서도 에탄/에틸렌 분리가 가능하며 그 효과가 5번의 반복실험에서도 유지되는 것을 확인할 수 있었다(도 14b). 이러한 효과는 $M(\text{AIN})_2$ 가 구조 내 포함하고 있는 수소결합을 통해 골격체의 안정성이 보장되어 수분에서도 그 구조를 잘 유지할 수 있음에 기인하는 것으로 판단된다.

[0061] 다음으로, mg-단위로 합성된 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 와 g-단위로 합성된 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 의 (a) PXRD 및 (b) 흡착 등온선 측정 결과를 도 15에 나타내었다. $M(\text{AIN})_2$ 는 단순히 합성 단위를 늘리는 것만으로 쉽게 g-단위의 합성이 가능한데, PXRD와 에탄, 에틸렌 흡착 등온선을 통해 g-단위로 합성된 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 가 mg-단위로 합성된 $\text{Co}(\text{AIN})_2$ 와 같은 물질임을 확인할 수 있었고, 이를 통해 $M(\text{AIN})_2$ 가 쉽게 대량으로 합성될 수 있어 산업적으로 더 유용하게 사용될 수 있음을 확인하였다.

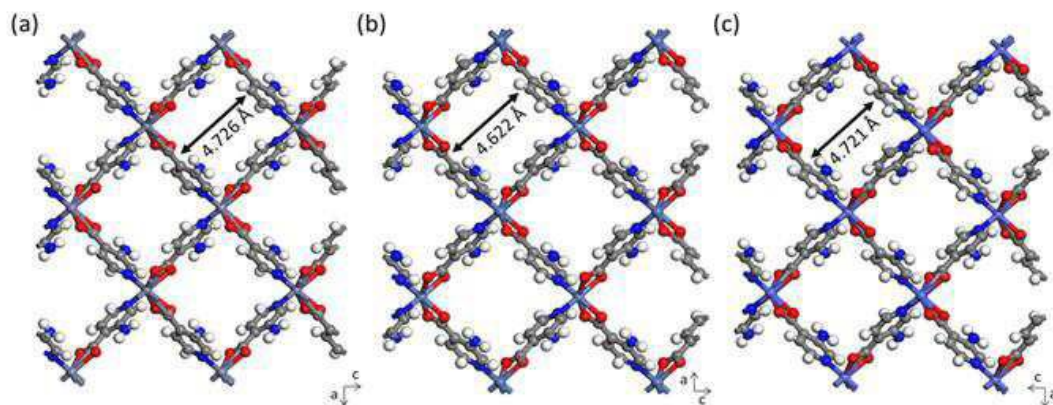
[0063] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

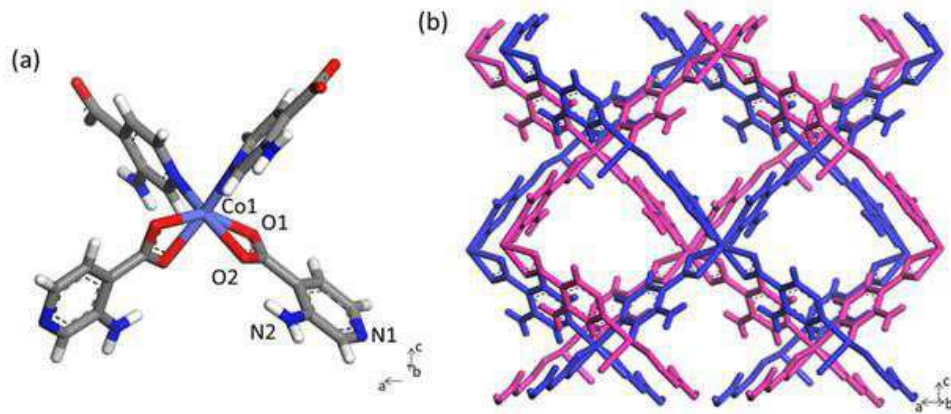
도면1



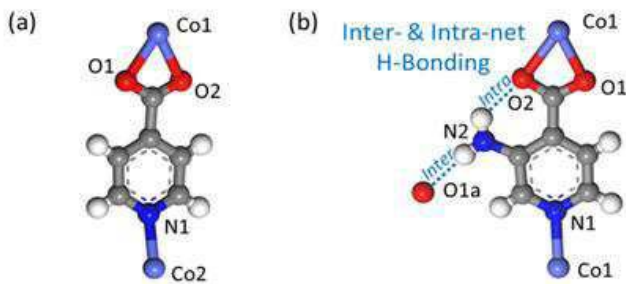
도면2



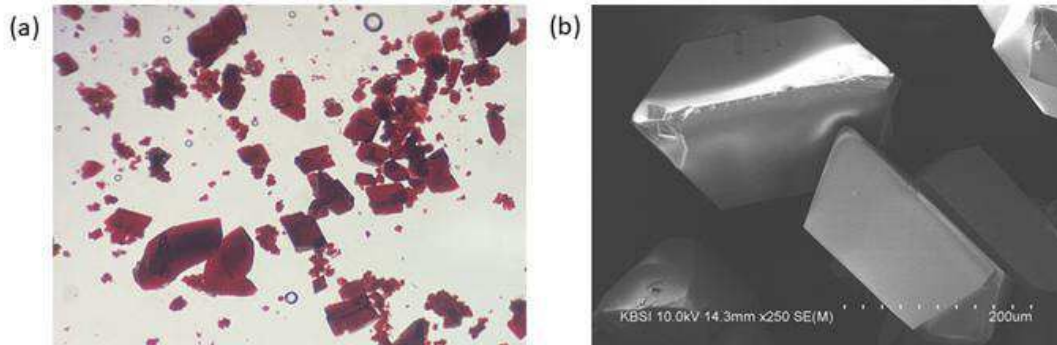
도면3



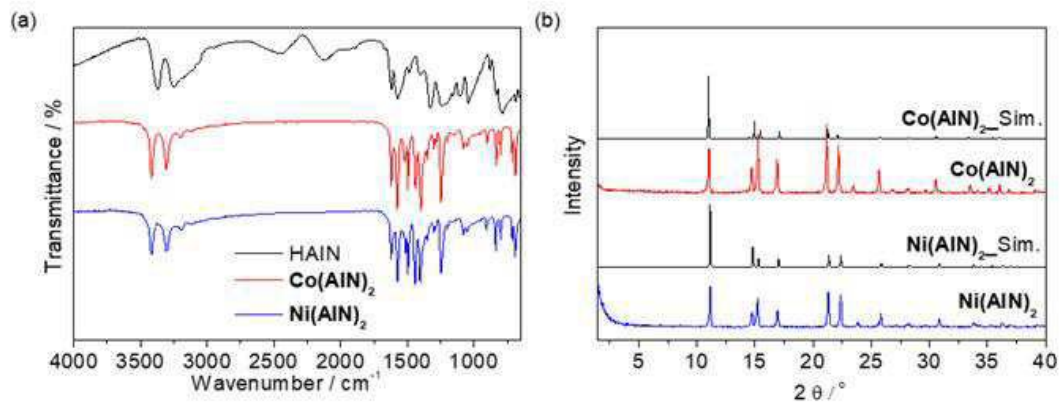
도면4



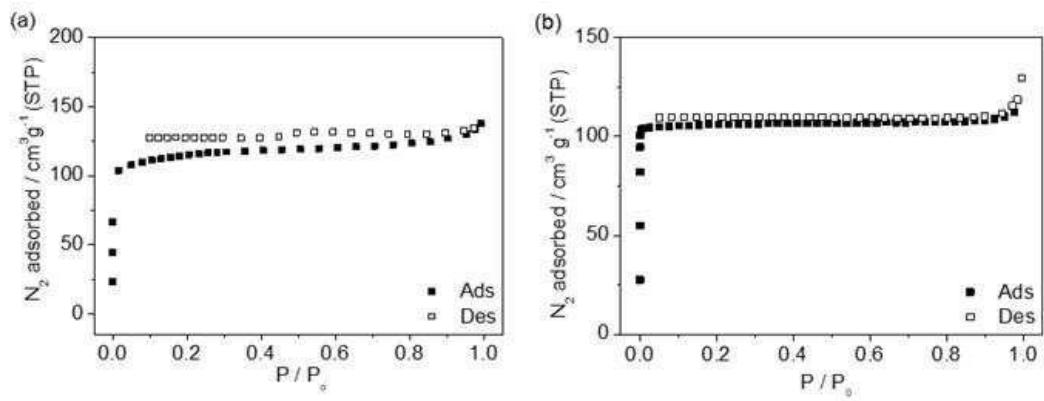
도면5



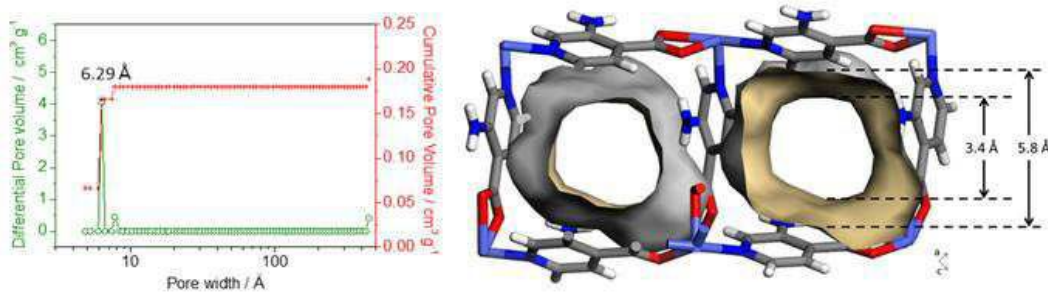
도면6



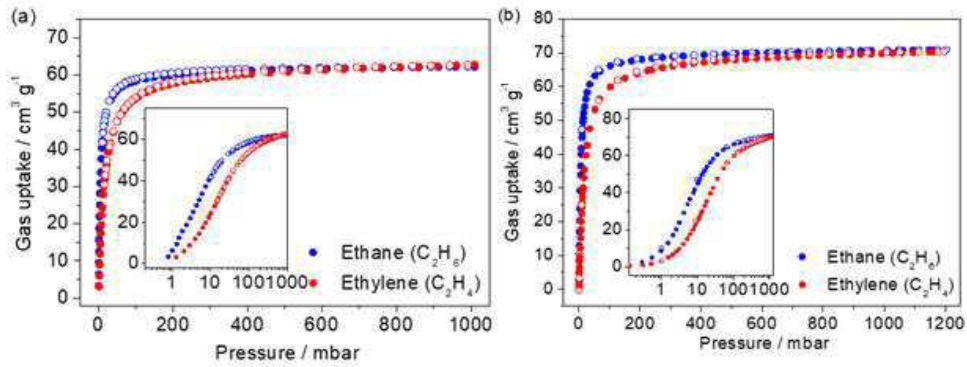
도면7



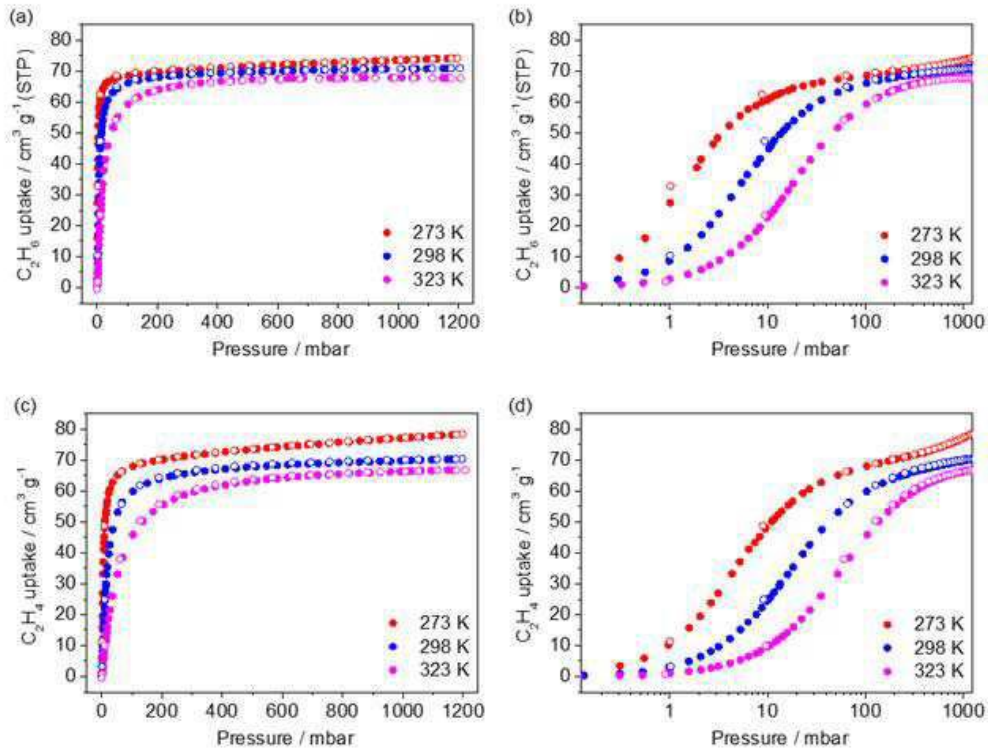
도면8



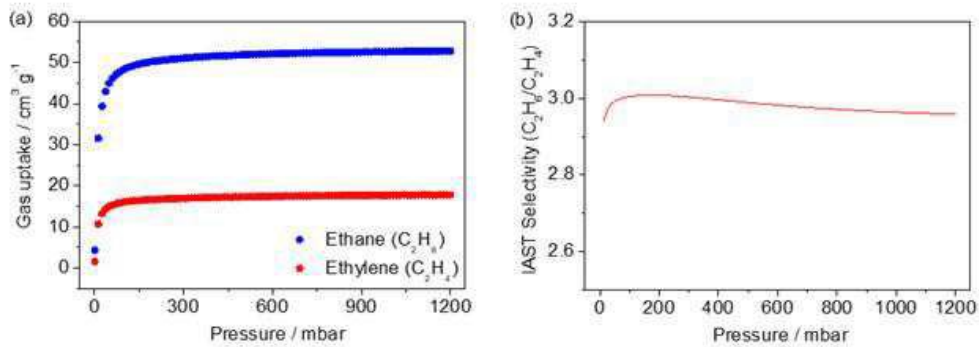
도면9



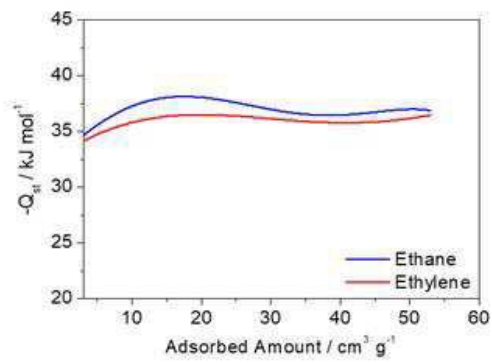
도면10



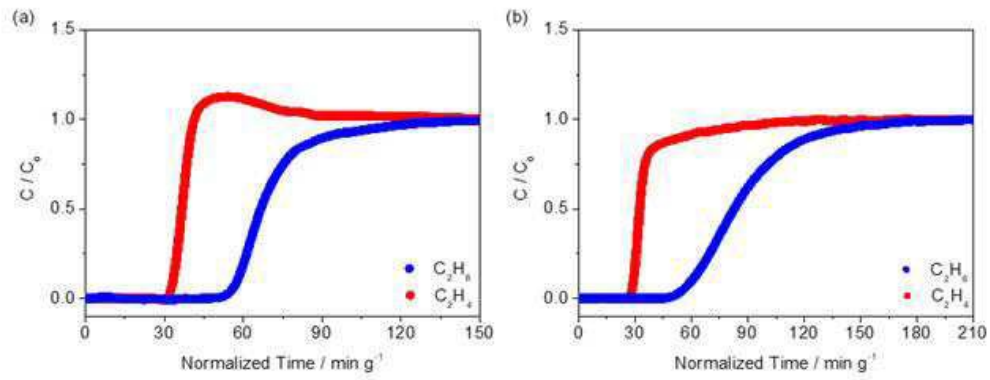
도면11



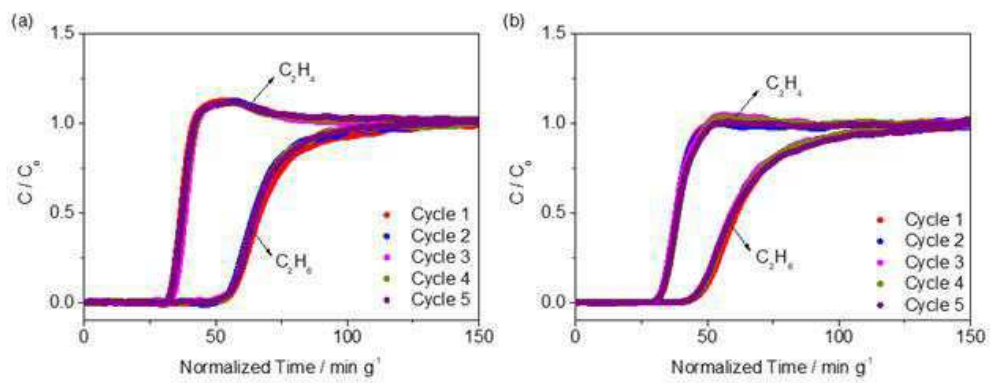
도면12



도면13



도면14



도면15

