



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0066933
(43) 공개일자 2014년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/18 (2006.01) C01B 7/14 (2006.01)
C01B 7/09 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0134078
(22) 출원일자 2012년11월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
윤경병
서울 종로구 평창3길 26-6, (평창동)
팜 카오 탄 톰
서울 마포구 서강대길 3, 6층 (신수동, 서강빌딩)
박용수
경기도 수원시 팔달구 화서동 36-2 A동 201호
(74) 대리인
손민

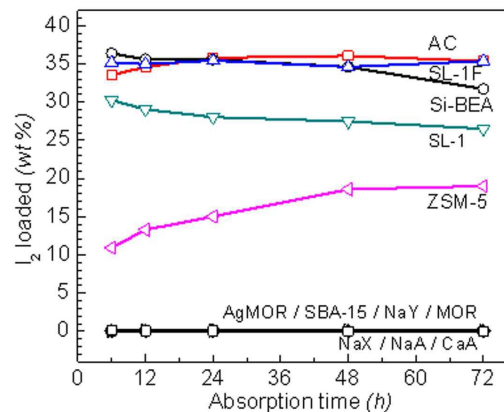
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 기공 내 요오드 또는 브롬이 포집된 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 Si/Al 값이 15이상인 제올라이트를 함유하는 요오드(I_2) 또는 브롬(Br_2) 흡착제; 상기 I_2 또는 브롬(Br_2) 흡착제를 포함하는 I_2 또는 Br_2 운반체; 상기 I_2 또는 브롬(Br_2) 흡착제가 충전된 컬럼; 상기 I_2 또는 Br_2 흡착제로 성형되거나 상기 I_2 또는 Br_2 흡착제가 부착된 성형물; 및 상기 I_2 또는 Br_2 흡착제를 이용한 I_2 또는 Br_2 흡착 또는 제거 방법; 다공성 제올라이트 및 제올라이트 기공 내 포집된 요오드(I_2) 또는 브롬(Br_2)를 구비한 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체; 상기 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체를 포함하는 반도체 소재; 상기 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체를 이용한 요오드 또는 브롬 함유 생성물의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012M1A2A2671781
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	양성자, 전자, 활성수소 수송체 개발
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2019.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012009806
부처명	교육과학기술부
연구사업명	도약연구지원사업
연구과제명	마이크로 결정의 조직화 및 응용
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2015.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

Si/Al 값이 15이상인 제올라이트를 함유하는 요오드(I₂) 또는 브롬(Br₂)흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 제올라이트는 Sanderson의 산소 부분 음전하($-\delta^0$)가 0.2이하인 것이 특징인 I₂ 또는 Br₂ 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서, 제올라이트는 SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5, MTW, silica MTW, silica-DDR, high silica DDR (ZSM-58, Si/Al = 190), silica SSZ-73, allsilicacathrasil DD3R, silica ferrierite, silica TON, silica LTA, silica ITQ-1, silica ITQ-2, silica ITQ-3, silica ITQ-4, silica ITQ-7, silica ITQ-29, silica ITQ-32, CHA, STT, ITW 또는 SVR 토폴로지(topologies)를 갖는 silica zeolite, silica FAU, silica AST, MSE 토폴로지를 갖는 silica zeolite YNU-2, silica RUB-41, silica ZSM-22, silica MEL, 또는 Si/Al 비율이 15 이상되는 제올라이트 유사체, 이들의 혼합물인 I₂ 또는 Br₂ 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서, 흡착되는 요오드(I₂)는 방사능 요오드를 포함하는 것인 I₂ 또는 Br₂ 흡착제.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트는 분말, 알포체, 또는 필름 형태인 것인 I₂ 또는 Br₂ 흡착제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 I₂ 또는 Br₂ 흡착제를 포함하는 I₂ 또는 Br₂ 운반체.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 I₂ 또는 Br₂ 흡착제가 충전된 고정층 컬럼.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 I₂ 또는 Br₂ 흡착제로 성형되거나 상기 I₂ 또는 Br₂ 흡착제가 부착된 성형물.

청구항 9

제8항에 있어서, 기재 표면에 I_2 또는 Br_2 흡착제가 부착된 것이 특징인 성형물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 기재는 섬유, 유리, 금속판, 세라믹판, 목재, 또는 이들의 혼합체(hybrid)인 것이 특징인 성형물.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 I_2 또는 Br_2 흡착제 또는 제6항에 기재된 고정층 컬럼 또는 제7항의 성형물을 사용하여 I_2 또는 Br_2 를 흡착시키는 단계를 포함하는, I_2 또는 Br_2 흡착 방법.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 I_2 또는 Br_2 흡착제 또는 제7항에 기재된 고정층 컬럼 또는 제8항의 성형물을 사용하여 I_2 또는 Br_2 를 흡착시키는 단계;

I_2 또는 Br_2 를 용해시키는 유기용매와 접촉시켜 제올라이트로부터 I_2 또는 Br_2 를 탈착시키거나, 또는 가열하거나 가열된 공기 또는 질소를 불어넣어주어 흡착된 I_2 또는 Br_2 탈착시키는 단계; 및

탈착된 I_2 또는 Br_2 를 $AgNO_3$ 와 반응시켜 침전물을 형성시키는 단계를 포함하여, I_2 또는 Br_2 를 제거하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 유기용매는 에탄올, 디에틸에테르, AcOH, 벤젠, $CHCl_3$, 카본 디설피드, 또는 이의 혼합물인 것이 특징인 I_2 또는 Br_2 제거 방법.

청구항 14

다공성 제올라이트 및 제올라이트 기공 내 포집된 요오드(I_2) 또는 Br_2 를 구비한 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 제올라이트는 Si/Al 값이 15이상인 것이 특징인 제올라이트 복합체.

청구항 16

제14항에 있어서, 기지(既知)의 요오드 함량 또는 기지(既知)의 브롬 함량이 포집되어 있는 것이 특징인 제올라이트 복합체.

청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체를 포함하는 반도체 소재.

청구항 18

제17항에 있어서, 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체에서 적어도 하나의 제올라이트 결정 축 방향으로 밴드갭 < 3.0 eV 이거나 전기전도도가 0.1 지멘스(siemens)/m 이상인 것이 특징인 반도체 소재.

청구항 19

I₂ 또는 Br₂를 용해시키는 유기용매 내에서 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체를 사용하여, 유기용매에 의해 제올라이트로부터 탈착된 요오드 또는 브롬과 다른 화합물과의 화학반응을 통해 요오드 또는 브롬 함유 생성물을 형성시키거나 또는 상기 탈착된 요오드 또는 브롬의 촉매작용에 의해 생성물을 형성시키는 단계를 포함하는 것이 특징인, 요오드 또는 브롬 함유 생성물 또는 요오드 또는 브롬 촉매에 의해 생성된 화합물의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, I₂ 또는 Br₂를 용해시키는 유기용매는 에탄올, 디에틸에테르, AcOH, 벤젠, CHCl₃, 카본 디설피드, 또는 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것이 특징인 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Si/Al 값이 15이상인 제올라이트를 함유하는 요오드(I₂) 또는 브롬(Br₂) 흡착제; 상기 I₂ 또는 브롬(Br₂) 흡착제를 포함하는 I₂ 또는 Br₂ 운반체; 상기 I₂ 또는 브롬(Br₂) 흡착제가 충전된 컬럼; 상기 I₂ 또는 Br₂ 흡착제로 성형되거나 상기 I₂ 또는 Br₂ 흡착제가 부착된 성형물; 및 상기 I₂ 또는 Br₂ 흡착제를 이용한 I₂ 또는 Br₂ 흡착 또는 제거 방법; 다공성 제올라이트 및 제올라이트 기공 내 포집된 요오드(I₂)를 구비한 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체; 상기 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체를 포함하는 반도체 소재; 상기 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체를 이용한 요오드 또는 브롬 함유 생성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 요오드는 상온에서 고체이지만 휘발성(승화)을 갖는 부식성 물질로서 운반시 주의가 필요하며, 휘발성때문에 저울로 무게를 잴때 정확한 정량이 어려울 뿐만아니라 요오드 증기가 저울을 부식시킨다. 마찬가지로 브롬은 상온에서 액체이지만 휘발성과 부식성이 강하므로 저울로 무게를 잴 때 정확한 정량이 어려울 뿐만 아니라 브롬증기가 저울을 부식시킨다.

[0003] 요오드는 37 개의 동위원소를 가지며 안정한 I-127를 제외하면 모두 방사능 원소이다. 대부분의 방사능 동위원소들의 반감기는 1일 이하로서 매우 짧지만 이중 I-124, I-125, I-126, I-131의 반감기는 4 ~ 60일로서 비교적 긴 편이며, 이중 I-131은 원자로 폭발시 가장 큰 방사능 피해를 준다. I-129의 반감기는 15,700,000 년으로서 매우 오랜 기간에 걸쳐 붕괴된다. 따라서, 방사능 방출속도가 빠르지 않기 때문에 다른 방사능 동위원소보다 위험성이 적지만 양이 많을 경우 방사선량도 많아지기 때문에 잠재적 방사능 오염물질로 분류된다. 그렇지만 우라늄이 붕괴하면 사용한 우라늄의 0.55% 정도가 I-129로 변하기 때문에 이 동위원소의 포집도 핵폐기물 처리공정에서 중요한 부분을 차지한다. I-129는 또한 자연계에서도 일정농도 존재하여 년대 측정하는 표지 인자로 사용된다. 이때 자연계에 존재하는 미량의 I-129 포집이 년대 측정의 정확성을 알려준다.

- [0004] 요오드는 용액 중에서 보통 요오드 이온(I^-)과 요오드분자(I_2) 상태로 존재한다. 요오드 음이온은 이론적으로 음이온교환제로 회수할 수 있지만 이 이온이 바다로 유입될 경우 바닷물 속에 워낙 높은 농도의 염소 이온이 존재하기 때문에 음이온 교환제를 이용하여 바닷물로부터 요오드 이온을 회수하는 것은 불가능하다. 중성 요오드 분자는 산화성이 있으므로 바닷물 속에 존재하는 각종 환원성 물질에 의해 쉽게 환원되어 요오드 이온으로 전환된다. 그러므로 중성 요오드 분자는 공기중이나 바다를 포함한 수계로 들어가지 못하도록 막아야 하며 일단 들어가면 요오드 이온으로 변하기 전에 물속이나 공기중으로부터 회수하여야 한다. 그러므로 물 속과 공기중에 있는 요오드를 효과적으로 포집할 수 있는 방법은 방사능 요오드의 전파를 차단하는데 요긴하게 사용할 수 있다.
- [0005] 그동안 활성탄이나 제올라이트가 물속이나 공기 중에 있는 중성요오드 분자를 회수하는데 사용하여 왔다. 그러나 이 흡착제들은 중성 요오드 흡착시 상당량의 중성요오드를 요오드 이온으로 환원시키는 성질을 가지고 있다. 이러한 성질은 특히 물속에 들어 있는 요오드를 제거하려 할 때 제거하기 어려운 요오드 이온을 만든다는 점에서 문제가 있어왔다. 그러므로 중성의 요오드를 잘 포집할 수 있는 능력을 가지고 있되 중성 요오드 분자를 요오드 이온으로 전환시키는 성질이 없는 요오드 흡착제 또는 포집제의 개발이 절실히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] I_2 를 잘 흡착한다고 알려진 활성탄(activated carbon; AC)의 경우 흡착된 I_2 의 상당량은 활성탄 내에 존재하는 환원성 물질에 의해 환원되어 I^- 로 변한다. 생성된 I^- 는 제거가 어려우며 I^- 를 포함하고 있는 활성탄의 I_2 흡착능력은 현저히 저하된다. 따라서, 고정상에 충전된 AC를 이용하여 폐 연료로부터 발생한 I_2 를 제거할 경우 몇 번의 충방전 사이클을 여러번 돌리고 나면 고정상의 AC를 새로운 AC로 교체해 주어야 한다. 따라서 충방전 사이클을 여러번 돌리고 난 후에도 교체할 필요가 없는 순수하게 물리적인 흡착을 하는 강한 물리흡착제가 필요하다.
- [0007] 본 발명자들은 다양한 제올라이트들에 대해 I_2 흡착 여부 및 I_2 흡착 후 I^- 형성 여부를 확인한 결과, Si/Al 값이 높은 제올라이트는 공기 중 요오드 기체(I_2) 뿐만아니라 물에 용해된 I_2 도 잘 흡착하되, 흡착된 I_2 가 I^- 로 환원되지 않아 I_2 그 상태로 분리가 가능하고 이로 인해 제올라이트 흡착제가 재생될 수 있어서 여러번 반복하여 사용하여도 흡착능력 저하가 전혀 일어나지 않는다는 사실을 발견하였다. 또한, 상기 제올라이트는 I_2 뿐만아니라, Br_2 도 흡착할 수 있다는 것을 발견하였다. 나아가, 상기 제올라이트 기공 내 포집된 요오드(I_2)를 유기용매를 이용하여 용이하게 탈착시킬 수 있을 뿐만 아니라 가열하여 완벽하게 탈착할 수 있다는 특성을 발견하였다.
- [0008] 또한, 상기 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체는 반도체 특성을 발휘한다는 것을 발견하여 다양한 요오드 분자 또는 브롬 분자를 내포시킨 제올라이트를 다양한 소재로 활용할 수 있음을 알게 되었다.
- [0009] 본 발명은 이러한 발견들에 기초한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 제1양태는 Si/Al 값이 15이상인 제올라이트를 함유하는 I_2 또는 Br_2 흡착제를 제공한다.
- [0011] 상기 제올라이트는 Sanderson의 산소 부분 음전하($-\delta_o$)가 0.2 이하인 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 제올라이트의 비제한적인 예로는 SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5, MTW, silica MTW, silica-DDR, high silica DDR (ZSM-58, Si/Al = 190), silica SSZ-73, allsilicaclathrasil DD3R, silica ferrierite, silica TON, silica LTA, silica ITQ-1, silica ITQ-2, silica ITQ-3, silica ITQ-4, silica ITQ-7, silica ITQ-29, silica ITQ-32, CHA, STT, ITW 또는 SVR 토폴로지(topologies)를 갖는 silica zeolite, silica FAU, silica AST, MSE 토폴로지를 갖는 silica zeolite YNU-2, silica RUB-41, silica ZSM-22, silica MEL, 또는 Si/Al 비율이 15 이상되는 제올라이트 유사체가 있다. 또한, 상기 제올라이트의 바람직한 예로는 실리카라이트-1 (SL-

1이라 칭함), 합성시 불소이온(F^-)을 방출하는 시약을 첨가하여 실리카라이트에 불소(F^-)가 첨가된 실리카라이트-1(SL-1F라 칭함), 실리카 골격을 갖는 베타제올라이트(all silica beta, Si-BEA로 칭함), 실리카 골격을 가지는 TON(ZSM-22), 실리카 골격을 가지는 Ferrierite(ZSM-35), 실리카 골격을 가지는 DDR, ZSM-5 등 또는 이들의 혼합물이 있다. 본 발명에 따른 요오드(I_2) 또는 Br_2 흡착제에서 제올라이트는 분말형태 또는 발포체 또는 필름 형태, 또는 천연고분자, 합성고분자, 또는 요오드 또는 브롬 흡착능력이 우수하지 않은 다른 제올라이트와 블렌딩한 혼합물 일 수 있다.

[0013] 본 발명의 제2양태는 본 발명에 따른 I_2 또는 브롬(Br_2) 흡착제를 포함하는 I_2 또는 Br_2 운반체; 본 발명에 따른 I_2 또는 Br_2 흡착제가 충전된 고정층 컬럼; 및 본 발명에 따른 I_2 또는 Br_2 흡착제로 성형되거나 상기 I_2 또는 Br_2 흡착제가 부착된 성형물을 제공한다. 상기 성형물은 의류일 수 있다.

[0014] 제올라이트 발포체 제조 방법 및 제올라이트를 기재에 부착시키는 방법의비제한적인 예는 본 발명자의 한국 특허 0392408호 및 0607013호에 기재되어 있으며, 상기 문헌의 기재 내용은 본 명세서에 통합된다.

[0015] 본 발명의 제3양태는 본 발명에 따른 I_2 또는 Br_2 흡착제 또는 본 발명에 따른 고정층 컬럼 또는 본 발명에 따른 성형물을 사용하여 I_2 또는 Br_2 를 흡착시키는 단계를 포함하는, I_2 또는 Br_2 흡착 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 제4양태는 본 발명에 따른 I_2 또는 Br_2 흡착제 또는 본 발명에 따른 고정층 컬럼 또는 본 발명에 따른 성형물을 사용하여 I_2 또는 Br_2 를 흡착시키는 단계; I_2 또는 Br_2 를 용해시키는 유기용매와 접촉시켜 제올라이트로부터 I_2 또는 Br_2 을 탈착시키거나, 또는 가열하거나 가열된 공기 또는 질소를 불어넣어주어 흡착된 I_2 또는 Br_2 탈착시키는 단계; 및 탈착된 I_2 또는 Br_2 를 $AgNO_3$ 와 반응시켜 불용성 요오드화 은 또는 브롬화 은 침전물을 형성시키는 단계를 포함하여, I_2 또는 Br_2 을 제거하는 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 제5양태는 다공성 제올라이트 및 제올라이트 기공 내 포집된 요오드(I_2) 또는 Br_2 를 구비한 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체를 제공한다.

[0018] 본 발명에 따른 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체는 반도체 특성을 발휘하여, 반도체 소재로 사용할 수 있다.

[0019] 본 발명의 제5양태는 I_2 또는 Br_2 를 용해시키는 유기용매 내에서 본 발명에 따른 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체를 사용하여, 유기용매에 의해 제올라이트로부터 탈착된 요오드 또는 Br_2 와 다른 화합물과의 화학반응을 통해 요오드 또는 브롬 함유 생성물을 형성시키거나 또는 상기 탈착된 요오드 또는 브롬의 촉매작용에 의해 생성물을 형성시키는 단계를 포함하는 것이 특징인, 요오드 또는 브롬 함유 생성물 또는 요오드 또는 브롬 촉매에 의해 생성된 화합물의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 제5양태는 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체가 요오드(I_2) 또는 브롬(Br_2)를 포집하고 있으며, 유기용매나 고온에 의해, 또는 고온의 공기 또는 고온의 질소와 접촉시켜 I_2 또는 Br_2 이 분리될 수 있다는 면을 응용한 것이다.

발명의 효과

[0020] Si/Al 값이 15 이상인 제올라이트는 공기 중에 있는 요오드 기체(I_2) 또는 Br_2 뿐만 아니라 물에 용해된 I_2 또는 Br_2 도 흡착할 수 있다. 특히, 요오드의 경우 공기 중 방사능 요오드 기체 뿐만 아니라 해수나 지하수에 용해된 방사능 I_2 또는 Br_2 도 흡착하여 포집할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 제올라이트 중 Sanderson의 산소 부분전하($-\delta^0$)가 0.2 이하인 제올라이트는 접촉시 I_2 를 I^- 로 전환시키지 않고, 또 Br_2 를 Br^- 로 전환하지 않고, 유기용매를 접촉시키거나 가열에 의해 손실이 없이 완벽하게 I_2 또는 Br_2 를 방출할 수 있어서 영구적으로 재사용이 가

능하다.

[0021] 또한, 본 발명에 따라 다공성 제올라이트 및 제올라이트 기공 내 포집된 요오드(I_2)를 구비한 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체는 반도체 특성을 발휘하므로, 반도체 소재로 사용될 수 있으며, 요오드(I_2) 또는 브롬(Br_2)을 포집하고 있다는 면에서 요오드 또는 브롬 운반체, 정확한 양의 요오드 또는 브롬을 방출하는 요오드 방출 시약 등 다양한 용도로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 물 내에 포화되어 있는 I_2 를 고�형 흡착제 형태의 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트 SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5, AgMOR, SBA-15, NaY, MOR, NaX, NaA, CaA가 흡착하는 것을 나타낸 사진이다.

도 2는 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트에 대해, 시간에 따른 수용액 중 요오드(I_2)의 흡착량(wt%)(제올라이트 100g 당 흡착된 I_2 g)을 나타낸 그래프이다.

도 3은 고체 I_2 로부터 승화되는 I_2 를, 실리카 라이트 발포체(SL-1 form) 및 실리카 라이트 분말(SL-1 powder)이 흡착하는 것을 보여주는 사진이다.

도 4은 313K(40℃)에서 수분의 기체상 흡착 등온선을 통해 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트의 소수성의 정도를 비교한 그래프이다.

도 5은 질소가스를 주입하면서 온도 높이며 I_2 를 탈착시키는 장치를 도시한 것이다.

도 6은 온도에 따른 고�형 흡착제에서의 I_2 의 탈착의 정도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 MFI형 제올라이트분말(freshly calcined), 상기 MFI형 제올라이트에 각각 0.1 %, 1.0 %, 6.9 %, 22.3 %, 34.4 %의 I_2 를 흡착시킨 경우, I_2 가 흡착된 MFI형 제올라이트를 재소성시킨 경우(recalcination)에 있어서 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 8은 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트에 대해, 고�형 흡착제 내부에서(A), 그리고 용액내에서(B), 시간에 따른 요오드 이온(I^-)의 형성량(wt%)을 나타낸 그래프이다. 도 8(A)는 고�형 흡착제 내부에서의 요오드 이온(I^-) 형성량(wt%), 도 8(B)는 수용액내에서의 요오드 이온(I^-) 형성량(wt%), 도 8(C)는 요오드 이온(I^-) 형성량 총합을 나타낸 것이다.

도 9는 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트에서, 이들의 샌더슨(Sanderson)의 산소 부분전하와 고�형 흡착제 내부 및 용액내에서의 요오드 이온(I^-) 형성량(wt%) 총합의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 10A는 다양한 I^- 농도하 활성탄(AC), 다양한 제올라이트의 I_2 포화 흡착량(wt%)을 나타낸 그래프이다. 도 10B는 인공해수(ASW)에서 활성탄(AC), 다양한 제올라이트의 I_2 포화 흡착량(wt%)을 나타낸 그래프이다.

도 11은 Br_2 가 흡착된 Si-BEA, ZSM-5, SL-1 DML의 산란반사 자외선-가시광선 분광 스펙트럼들이다. 이는 이들 제올라이트가 효과적으로 Br_2 를 흡착한다는 사실을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 제올라이트는 결정성 알루미늄실리케이트(crystalline aluminosilicate)를 총칭한다.

[0024] 제올라이트 골격은 $[SiO_4]^{4-}$ 와 $[AlO_4]^{5-}$ 으로 구성된 정사면체 단위가 산소가교를 통해 연결되어 있다. 이 때 $[SiO_4]^{4-}$ 의 경우 Si은 +4의 형식전하를 갖는데 반하여 $[AlO_4]^{5-}$ 의 경우 Al은 +3의 형식전하 밖에 갖지 못하므로 Al이 있는 곳마다 음전하를 한 개씩 수용하고 있다. 따라서 전하 상쇄를 위해서 양이온들이 존재하게 되며 양이온들은 골격 내부가 아니라 세공 내부에 존재하며 나머지 공간들은 보통 물분자들로 채워져 있다.

[0025] 알루미늄실리케이트의 골격에 있어서 알루미늄이 있는 자리는 음전하를 띄고 있기 때문에 전하 상쇄를 위한 양이온들이 세공(pore)속에 존재하므로 세공 내부는 강한극성을 띄고 있다.

[0026] 한편, 제올라이트의 골격 구조를 이루는 원소들인 실리콘(Si)과 알루미늄(Al) 대신에 여러 가지 다른 원소로 실리콘이나 알루미늄의 일부 또는 전체를 대체시킨 다양한 유사체들(zeotype molecular sieves)들이 알려져 있다. 예를 들어, 알루미늄을 완전히 제거시킨 다공성 실리카라이트(silicalite)와 실리콘을 인(P)으로 대체시킨 알포($AlPO_4$)계 제올라이트 유사체, 그리고 이러한 제올라이트 및 제올라이트 유사체의 골격에 Ti, Mn, Co, Fe 및 Zn 등 다양한 금속 원소를 일부 치환시켜 얻은 제올라이트 유사체들이 알려져 있다. 이들 유사체 역시 본 발명의 제올라이트의 범주에 속한다.

[0027] 한편, MFI구조의 제올라이트 또는 이의 유사체의 예로는 ZSM-5, 실리카라이트-1, TS-1, AZ-1, Bor-C, 보라라이트 C, 엔시라이트, FZ-1, LZ-105, 모노클리닉H-ZSM-5, 뮤티나이트, NU-4, NU-5, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B 등이 있다. 여기서, ZSM-5는 실리콘과 알루미늄이 일정 비율로 형성된 MFI 구조의 제올라이트이고, 실리카라이트-1은 실리카(SiO_2)로만 이루어진 구조의 제올라이트이고, TS-1는 알루미늄 자리 일부에 티타늄(Ti)이 있는 MFI 구조의 제올라이트이다.

[0028] SL-1 및 SL-1F는 모두 MFI형이며, SL-1은 실리카라이트 합성시 NH_4F 를 전혀 넣지 않고 합성하고, SL-1F는 합성시 NH_4F 를 넣은 것으로 소수성이 크게 증가한다.

[0029] 표 1은 다양한 제올라이트의 화학조성 및 Sanderson의 산소 부분 전하를 나타낸 것이다.

표 1

	화학조성(Formula)	$-\delta_o$
SL-1	$Si_{96}O_{192}$	0.1501
Ag-MOR	$H_{4.0}Ag_{1.2}Al_{5.2}Si_{42.8}O_{96}$	0.1596
MOR	$H_{4.0}Na_{1.2}Al_{5.2}Si_{42.8}O_{96}$	0.1613
ZSM-5	$H_{0.2}Na_{0.75}K_{2.75}Al_{3.7}Si_{94.3}O_{192}$	0.1684
CaA	$H_{15}Ca_{22.5}Na_{34.5}Al_{94.5}Si_{97.5}O_{384}$	0.2615
NaY	$Na_{52.3}Al_{52.3}Si_{139.7}O_{384}$	0.2640
NaA	$H_6Na_{88.5}Al_{94.5}Si_{97.5}O_{384}$	0.3251
NaX	$H_3Na_{92.7}Al_{95.75}Si_{96.25}O_{384}$	0.3367

[0031] I_2 포집체에서 I^- 가 형성되면, 더 이상 I_2 를 흡착하지 못할 뿐만 아니라 I^- 는 제거하기가 어렵다. 만약 I^- 가 용액 속에 있다면 음이온 교환수지나 은 용액을 사용하여야 I^- 를 제거할 수 있다. 그러나 포집체 속에 있으면 음이온 교환수지나 은용액으로도 제거할 수 없다. 본 발명자들은 다양한 제올라이트들에 대해 I_2 흡착 여부 및 I_2 흡착 후 I^- 형성 여부를 확인한 결과, 특히 물속에서 I_2 흡착 후 I^- 를 형성하지 않거나 미량만 형성하는 제올라이트가 존재하는 것을 발견하였다.

[0032] 이를 구체적으로 살펴보면 하기와 같다.

[0033] 포화된 I_2 수용액의 I_2 농도는 $\sim 1.5mM$ 이다. 따라서, 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트 ZSM-5, SL-1 분말, SL-1 발포체, Si-BEA, NaA, NaY, SBA-15, MOR, AgMOR가, 물 속에 포화되어 있는 I_2 를 흡착하는지 확인하였다(도 1). 도 1에 도시된 바와 같이, 활성탄 및 제올라이트 ZSM-5, SL-1 분말, SL-1 발포체, Si-BEA는 물 속의 I_2 를 흡착할 수 있다.

[0034] 한편, 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트 SL-1F, Si-BEA(all silica zeolite- β), SL-1, ZSM-5, AgMOR, SBA-15, NaY, MOR, NaX, NaA, CaA에 대해, 시간에 따른 수용액 중 요오드(I_2)의 흡착량(wt%)을 측정하였다. 도 1에 나

타넨 바와 같이, 활성탄 및 제올라이트 SL-1F, BEA, SL-1, ZSM-5의 요오드(I_2) 흡착량은 15wt% 이상으로 높은 반면, AgMOR, SBA-15, NaY, MOR, NaX, NaA, CaA 의 요오드(I_2) 흡착량은 거의 없었다.

[0035] 또한, MFI형 제올라이트인 실리카라이트-1 발포체(SL form) 및 실리카라이트-1 분말(SL powder)이 모두 고체 I_2 로부터 승화되는 I_2 를 흡착하는 것을 확인하였다(도 3). 도 3에서 실리카라이트-1 발포체 및 실리카라이트-1 분말이 보라색으로 변한 것은 I_2 를 흡착하였기 때문이다.

[0036] 한편, 313K(40℃)에서 수분의 기체상 흡착 등온선을 통해 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트 SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5, AgMOR, SBA-15, NaY, MOR, NaX, NaA, CaA 의 소수성 정도를 확인하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 요오드(I_2) 흡착량이 큰 제올라이트 SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5의 경우 다른 제올라이트에 비해 소수성이 크다. 즉, 소수성이 클수록 요오드(I_2) 흡착량이 커진다는 것을 알 수 있으며, 제올라이트 내 요오드(I_2) 흡착은 소수성 결합에 의해 일어나는 것임을 유추할 수 있다. 소수성 크기는 $ZSM-5 < SL-1 < Si-BEA < SL-1F$ 이다. 제올라이트에서 소수성은 Si/Al 값이 클수록 커지므로, 요오드(I_2) 흡착할 수 있는 본 발명에 따른 제올라이트는 Si/Al 값이 15이상, 바람직하게는 20이상, 더욱 바람직하게는 30이상이다. SL-1, SL-1F, Si-BEA는 Al이 없기 때문에 Si/Al 값이 무한대(∞)이다.

[0037] 한편, 질소가스를 주입하면서 온도를 높이면서 I_2 를 탈착시키기 위한 도 5에 도시된 장치를 사용하여, 활성탄(AC), 다양한 제올라이트 Si-BEA, SL-1F, SL-1에 대해, 온도에 따른 요오드의 탈착의 정도를 확인하였다(도 6). I_2 는 휘발성이 강하나, 제올라이트 안에 흡착되면 온도를 높여 주어도 쉽게 탈착되지 아니한다. 도 6에 나타난 바와 같이, 활성탄(AC)과 달리 제올라이트 Si-BEA, SL-1F, SL-1은 175℃에서 I_2 가 모두 탈착되었다. 따라서, 일정 온도 이상의 뜨거운 공기또는 뜨거운 질소를 넣어주면 이들 흡착체로부터 I_2 가 모두 탈착된다. 활성탄(AC)의 경우 흡착된 I_2 가 I^- 가 전환되어서 생긴 I^- 가 남아 있어서 요오드가 완전히 탈착되지 아니한다.

[0038] SL-1분말(freshly calcined), 상기 SL-1에 각각 0.1 %, 1.0 %, 6.9 %, 22.3 %, 34.4 %의 I_2 를 흡착시킨 경우, I_2 가 흡착된 SL-1을 재소성시킨(recalcination) 후 XRD 패턴을 조사하였다. 도 7에 도시된 바와 같이, SL-1내 나노 와이어형(nanowire) 채널에 모두 I_2 가 채워진 경우(34.4%) 다공성 관련 피크가 사라지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 7에 도시된 XRD 패턴을 통해, I_2 가 흡착된 SL-1를 재소성시킨 경우(recalcination) I_2 가 탈착되어 I_2 를 흡착시키지 아니한 미사용 SL-1와 같이 다공성 관련 피크를 회복하는 것을 확인할 수 있었으며, 이로부터 I_2 가 흡착 및 탈착되어도 골격 구조를 유지하는 것을 확인하였다.

[0039] 한편, 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트 SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5, AgMOR, SBA-15, NaY, MOR, NaX, NaA, CaA 에 대해, 고형 흡착체 내부에서(A), 그리고 용액 내에서(B), 시간에 따른 요오드 이온(I^-)의 형성량(wt%)을 측정하여 도 8에 도시하였다. 그리고 고형 흡착체 내부(A) 및 용액 내(B)에서의 요오드 이온(I^-) 형성량(wt%) 총합(C)도 도 8에 그래프로 도시하였다.

[0040] 도 8에 나타난 바와 같이, 활성탄(AC)의 경우 활성탄 내부에서 요오드 이온(I^-) 형성량이 많았으며, 용액내에서는 $NaX > NaA > CaA > NaY$ 순으로 요오드 이온(I^-) 형성량이 많았다. MOR, AgM, ZSM-5, SL-1F, SL-1, Si-BEA, SBA-15에서는 고형 흡착체 내부 및 용액 내에서도 요오드 이온(I^-) 형성이 거의 없었다.

[0041] 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트 SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5, AgMOR, SBA-15, NaY, MOR, NaX, NaA, CaA 에서, 이들의 샌더슨의 산소 부분전하(Sanderson's oxygen partial charge)와 고형 흡착체 내부 및 용액 내에서의 요오드 이온(I^-) 형성량(wt%)의 총합의 관계를 도 9에 도시하였다.

[0042] 도 9에 도시된 바와 같이, 활성탄(AC) 및 다양한 제올라이트의 샌더슨 산소 부분전하(Sanderson's oxygen partial charge)와 요오드 이온(I^-) 형성량(wt%)에는 비례관계가 있음을 알 수 있다. 따라서, 요오드 이온(I^-) 형성을 억제하기 위해 요오드(I_2) 흡착제로 사용되는 제올라이트의 Sanderson의 산소 부분전하($-\delta^0$)가 바람직하

게는 0.2 이하, 더욱 바람직하게는 0.1~0.2인 것이 좋다.

- [0043] 도 1 내지 9 에 나타난 바와 같이, 제올라이트 SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5은 요오드(I_2) 흡착량이 높을 뿐만 아니라, 고품 흡착체 내부 및 용액 내에서도 요오드 이온(I^-) 형성이 거의 없는 장점을 가진다. 제올라이트 SL-1F, Si-BEA, SL-1, ZSM-5은 다른 제올라이트에 비해 소수성이 강하면서 샌더슨 산소 부분전하가 낮은 제올라이트이다.
- [0044] 따라서, 본 발명은 요오드(I_2) 흡착시키는 제올라이트로, Si/Al 값이 15이상인 제올라이트를 사용하는 것을 특징으로 하고, 상기 제올라이트 중에서도 흡착된 I_2 로부터 요오드 이온(I^-) 형성이 되지 않도록 하기 위해 Sanderson의 산소 부분전하($-\delta^0$)가 0.2이하인 제올라이트를 사용하는 것을 또 다른 특징으로 한다.
- [0045] 다양한 요오드 이온의 농도 하에서, 활성탄(AC), 다양한 제올라이트 Si-BEA, SL-1F, SL-1의 I_2 포화 흡착량(wt%)을 측정하여 도 10A에 그래프로 도시하였다. 즉, I^- 이 물에 녹아 있어도 본 발명에 따른 제올라이트는 I_2 을 흡착할 수 있다.
- [0046] 또한, 인공해수(artificial sea water, ASW)에서 활성탄(AC), 다양한 제올라이트 Si-BEA, SL-1F, SL-1의 I_2 포화 흡착량(wt%)을 측정하여 도 10B에 그래프로 도시하였다. 즉, I_2 가 해수에 녹아 있어도, 본 발명에 따른 제올라이트는 I_2 을 흡착할 수 있다.
- [0047] 해수에서 I_2 는 complex를 이뤄 더 잘 녹아 있으며, 본 발명에 따른 제올라이트들은 I_2 특히 방사능 I_2 가 해수, 지하수 등에 녹아있을 때, 이를 용이하게 제거할 수 있다.
- [0048] 한편, 본 발명의 제올라이트들은 수중 Br_2 도 흡착가능하다(도 11).
- [0049] 본 발명에 따른 제올라이트는 안정한 I-127 뿐만아니라 표 2에 기재된 모든 동위원소로 된 I_2 를 흡착할 수 있다.

표 2

Nuclear properties and production model of iodine isotopes with half-life more than 10 min.

Isotope	Half-life	Decay mode	E_{max} (keV)	Main γ -X-ray energy (keV) (abundance)
^{123}I	13.27 h	EC + β^+	1074.9 (97%, EC)	159 (83%)
^{124}I	4.18 d	EC + β^+	2557 (25%, EC), 3160 (24%, EC), 1535 (12%, β^+), 2138 (11%, β^+)	602.7 (63%), 723 (10%), 1691 (11%)
^{125}I	59.41 d	EC	150.6 (100%)	35.5 (6.68%), 27.2 (40%), 27.5 (76%)
^{126}I	13.11 d	EC + β^+ , β^-	869.4 (32%, β^-), 1489 (29%, EC), 2155 (23%, EC)	338.6 (34%), 666.3 (33%)
^{127}I	Stable			
^{128}I	24.99 m	β^- , EC + β^+	2119 (80%, β^-)	442.9 (17%)
^{129}I	1.57×10^7 y	β^-	154.4 (100%)	39.6 (7.5%), 29.5 (20%), 29.8(38%)
^{130}I	12.36 h	β^-	587(47%), 1005 (48%)	536 (99%), 668.5 (96%), 739.5 (82%)
^{131}I	8.02 d	β^-	606 (90%)	364.5 (82%)
^{132}I	2.30 h	β^-	738 (13%), 1182 (19%), 2136 (19%)	667.7 (99%), 772.6 (76%)
^{132m}I	1.39 h	IT, β^-	1483 (8.6%, β^-)	600 (14%), 173.7 (8.8%)
^{133}I	20.8 h	β^-	1240 (83%)	529.9 (87%)
^{134}I	52.5 m	β^-	1307 (30%)	847 (95%), 884 (65%)
^{135}I	6.57 h	β^-	970 (22%), 1388 (24%)	1260 (29%)

Half-lives of the isotopes are given as m: minutes; h: hours; d: days; and y: years. The decay model: EC for electron capture; β^+ for positron emission; β^- for beta emission; IT for internal transfer. An isotope may decay by more than one model.

- [0050]
- [0051] 한편, SL-1F, BEA의 요오드(I_2)의 용해도(wt%)을 다양한 유기 용매에서의 I_2 의 용해도의 비교하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타나 있다. 전자주개용매들(Electron Donor solvents)은 전자주개-받게 복합체(electron donor-acceptor complexes)를 형성하기 때문에 많은 양의 I_2 를 용해시킬 수 있다. 실리카라이트-1(SL-1F)은 미약한 전자주개이나, 매우 많은 양의 I_2 를 녹일 수 있다.

표 3

[0052]

Solvents	Solubility of I ₂ at 25℃ (g/100 mL)	Solvent density (g/mL)	Solvent weight(g)	Concentration(%)	wt%
Ethanol	21.43	0.79	79.0	21.34	27.12
Diethyl ether	25.20	0.71	71.0	26.19	35.49
AcOH	14.09	1.05	105.0	11.83	13.42
Benzen	14.09	0.88	88.0	13.80	16.01
CHCl ₃	14.09	1.48	148.3	8.68	9.50
CCl ₄	2.603 ^a	1.59	159.0	1.61	1.64
Carbon disulfide(CS ₂)	16.47	1.26	126.0	11.56	13.07
Water	0.029 ^b , 0.078 ^c	1.00	100.0	0.029, 0.078	0.029, 0.078
Hexane(exp.d ata)	0.94	0.66	65.9	1.41	1.43
Silicalite-1 (SL-1F)	63.72	1.80	180.0(100mL)	26.14	35.40
BEA	56.96	1.61	161.0(100mL)	26.25	35.60
AC	11.55	0.32	32.0(100mL)	26.52	36.10
^a at 35 °C, ^b at 20 °C, ^c at 50 °C, Density of I ₂ = 4.93 g/mL					

[0053]

표 3에 의해 뒷받침될 수 있듯이, 본 발명에 따른 제올라이트 내 흡착된 I₂는 물에 의해서는 제거할 수는 없으나, I₂ 용해도가 큰 유기용매를 사용하여 제거할 수 있다. 그러나, 활성탄(AC)내 흡착된 I₂는 I₂ 용해도가 큰 유기용매를 사용하여도 제거할 수 없다. 본 발명에 따른 제올라이트는 소수성이어서, 유기용매를 흡수하려는 성향이 강하고, 흡수된 유기용매가 I₂를 용해시켜 제올라이트로부터 I₂를 배출시킨다.

[0054]

본 발명에 따른 제올라이트는 내부에 흡착된 I₂를 에탄올 등 유기용매로 완전히 제거할 수 있으므로, 영구적인 재활용이 가능하다. 그러나, 활성탄(AC)내 흡착된 I₂는 물이나 유기용매에 의해 완전 제거가 불가능하므로, 3-4 번 정도 사용하면 폐기하여야 한다. 따라서, 본 발명에 따른 제올라이트는 고정층으로 컬럼상에 충전하여 I₂ 흡착이후 유기용매로 완전 I₂ 탈착이 가능하여 영구적으로 사용가능하나, 활성탄(AC)을 고정층으로 컬럼상에 충전하여 I₂ 흡착체로 사용하는 경우 정기적인 재충진이 필요하다.

[0055]

제올라이트로부터 I₂를 용해시키는 유기용매의 비제한적인 예로 에탄올, 디에틸에테르, AcOH, 벤젠, CHCl₃, 카본 디설피드, 또는 이의 혼합물 등이 있다.

[0056]

한편, 흡착된 제올라이트로부터 수거하여 유기용매중에 녹아 있는 I₂는 AgNO₃ 수용액과 반응시키면 AgI(침전)+AgIO(침전)를 형성하여 부피가 작은 침전물로 전환시킨 후 영구매장이 가능하다.

[0057]

본 발명은 다공성 제올라이트 및 제올라이트 기공 내 포집된 요오드(I₂)또는 브롬(Br₂)를 구비한 요오드 또는 브롬 함유 제올라이트 복합체가 작은 락스 간격 에너지(band gap energy, E_g로 나타냄)를 갖는 반도체 특성을 발휘한다는 것을 확인하였다. 예컨대 E_g< 3.0 eV 일 수 있고, 전기전도도가 > 0.1 지멘스/㎝일 수 있다.

[0058]

구체적으로, 요오드 함유 silicalite-1 (I₂@SL-1)의 전기전도도를 Electron force microscopy를 이용하여 측정한 결과 하기와 같았다:

[0059]

a-축을 따라 $\sigma_a = 1.67 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$

[0060] b -축을 따라 $\sigma_b = 1.99 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$

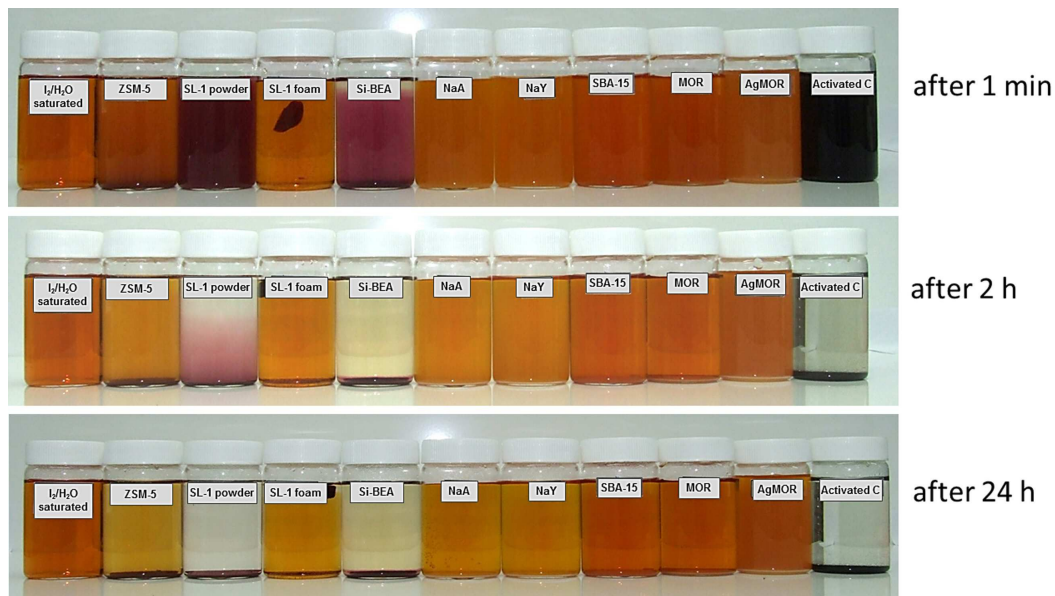
[0061] 또한, 본 발명에 따른 요오드-제올라이트 복합체는 50도 이하의 온도에서는 포집된 요오드(I_2)가 휘발되지 않으므로 요오드 양을 정확하게 측정 가능하고, 정량을 한 요오드-제올라이트 복합체를 반응기에 넣어주면 반응기 안에 있는 유기 용매에 의하여 제올라이트 내부에 내포된 무게를 정확히 아는 요오드가 방출되어 요오드를 필요로 하는 각종 화학반응에 참여한다.

[0062] 또한, 요오드를 방출하는 용매를 서서히 가해 주어 서방계로 사용할 수 있다.

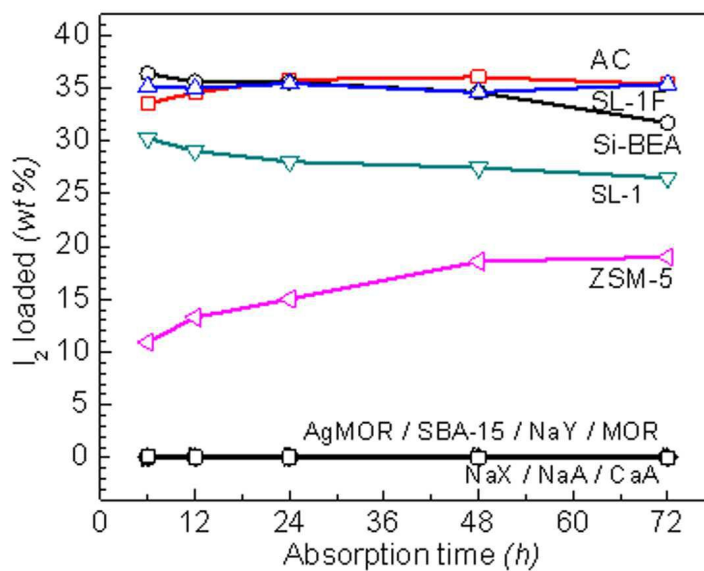
[0063] 상기와 같은 요오드-제올라이트 복합체의 활용은 브롬-제올라이트 복합체에서도 동일하게 응용될 수 있다.

도면

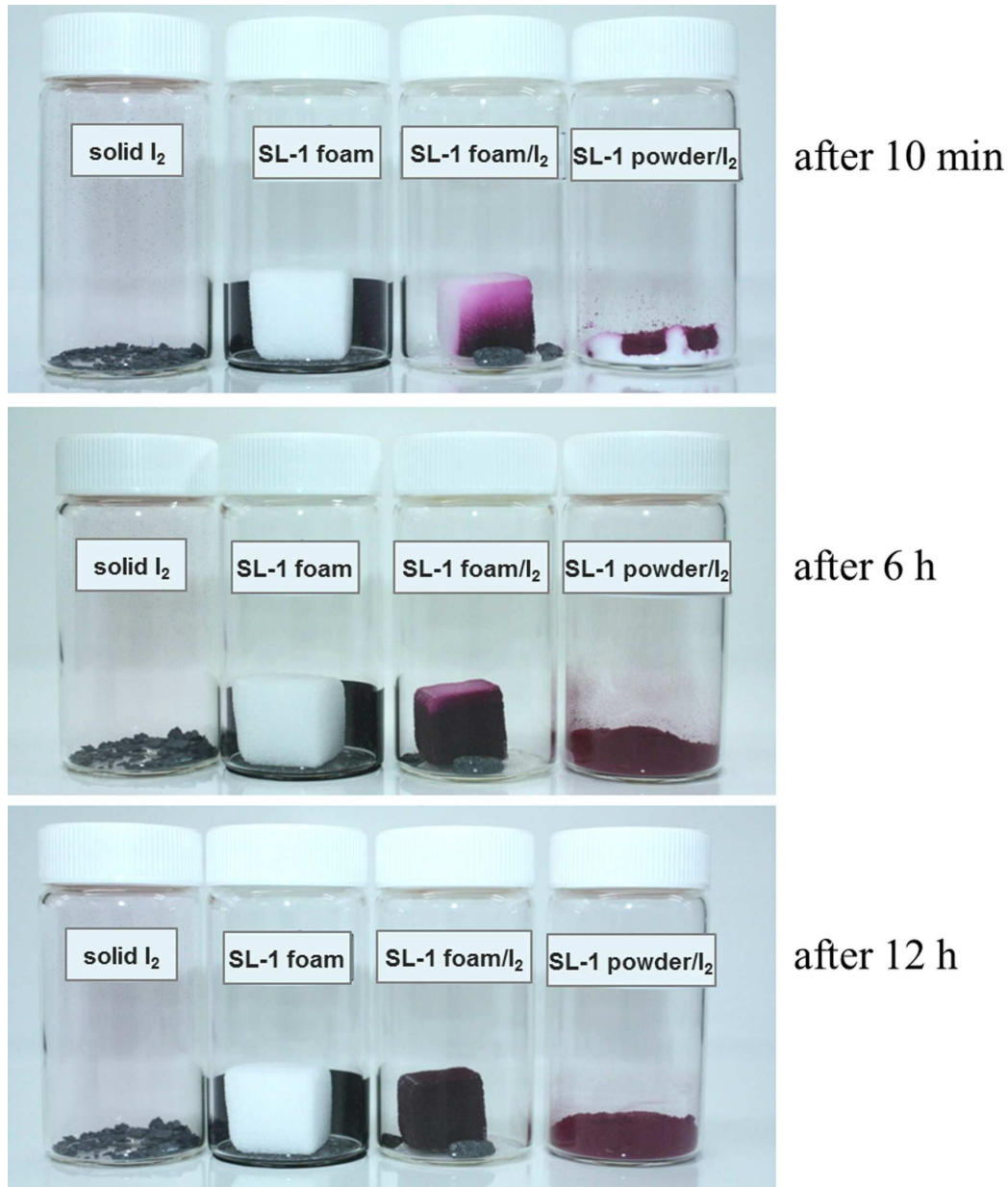
도면1



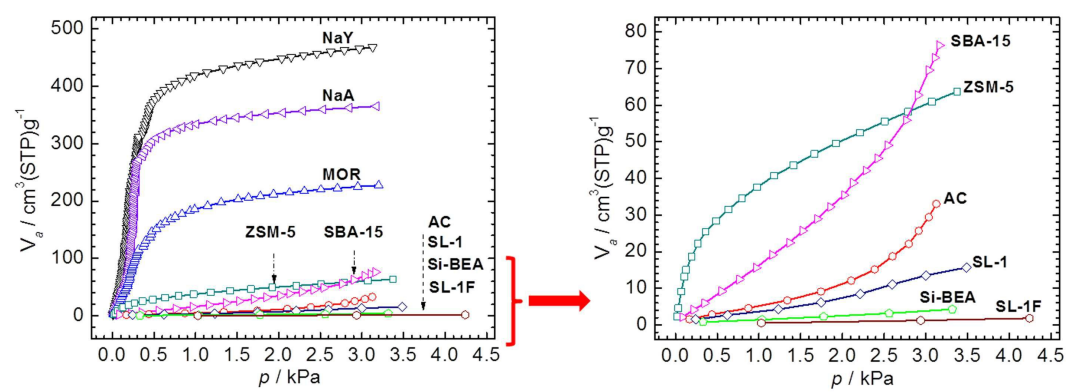
도면2



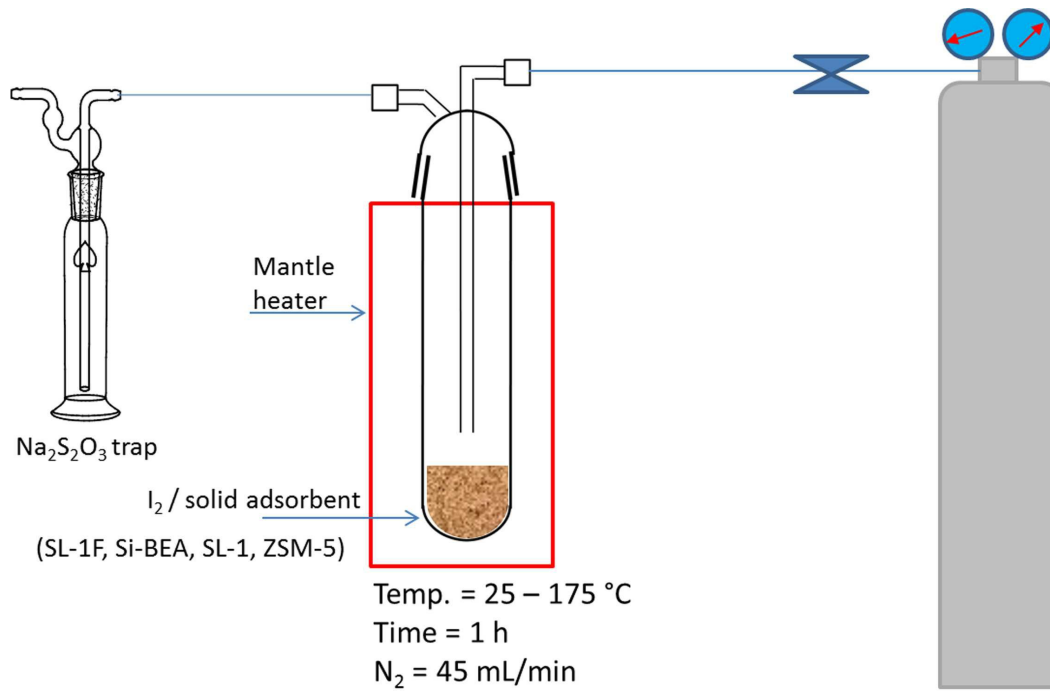
도면3



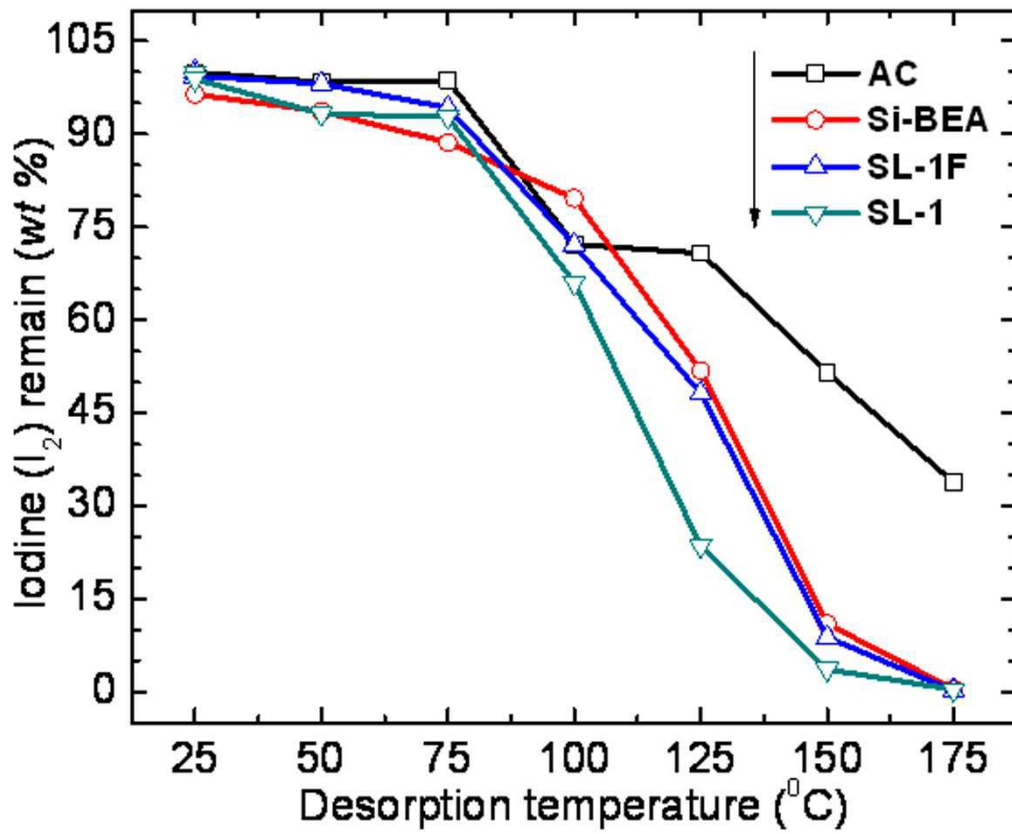
도면4



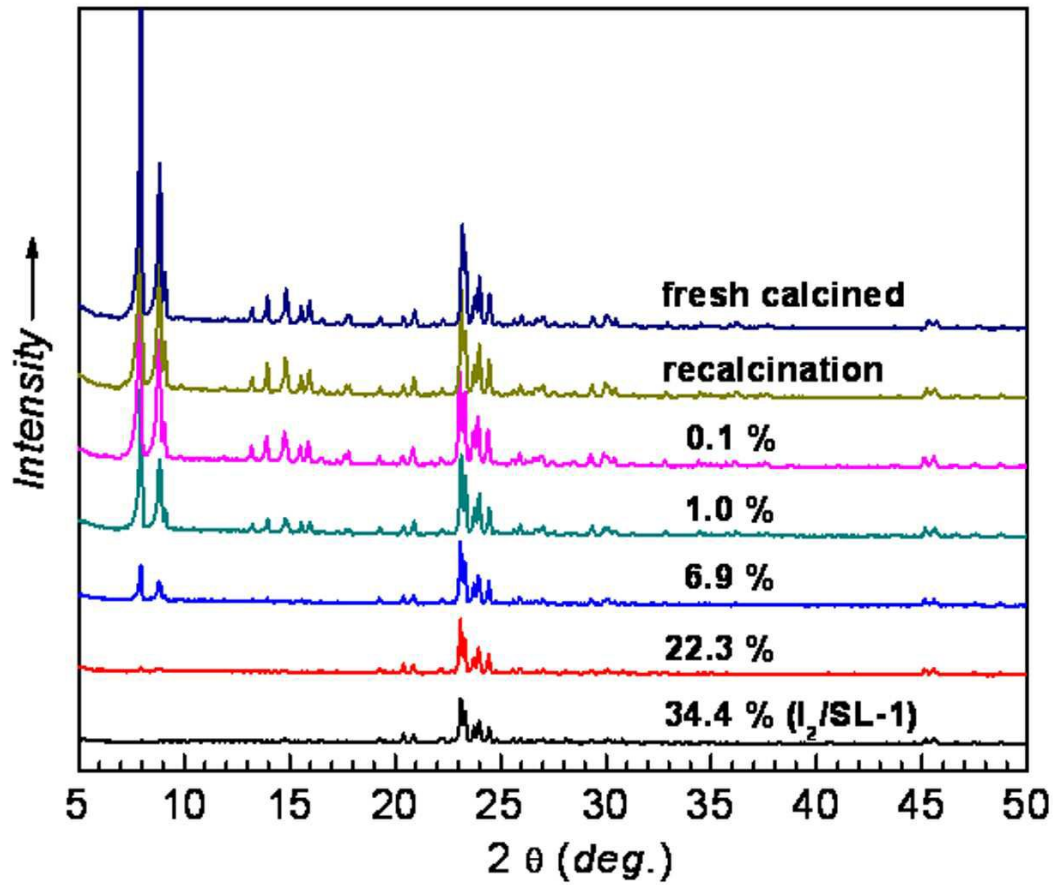
도면5



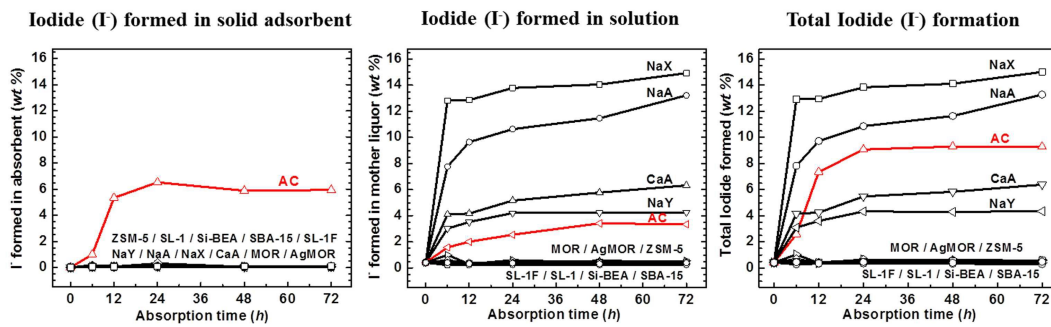
도면6



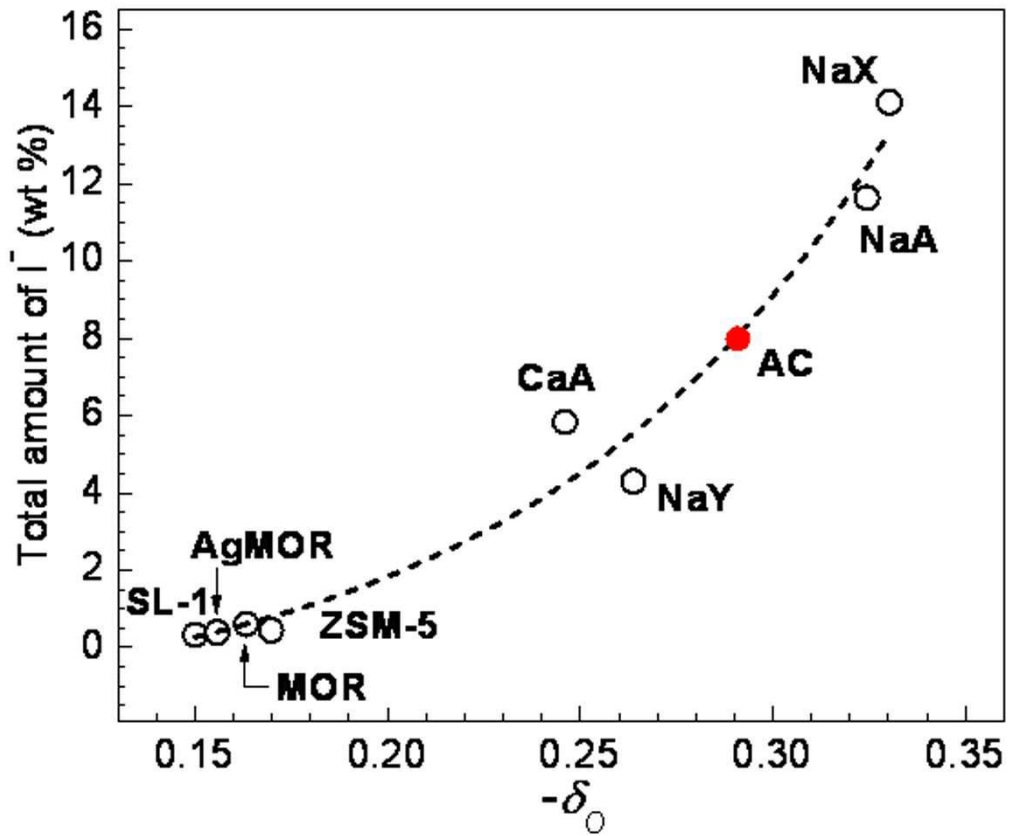
도면7



도면8

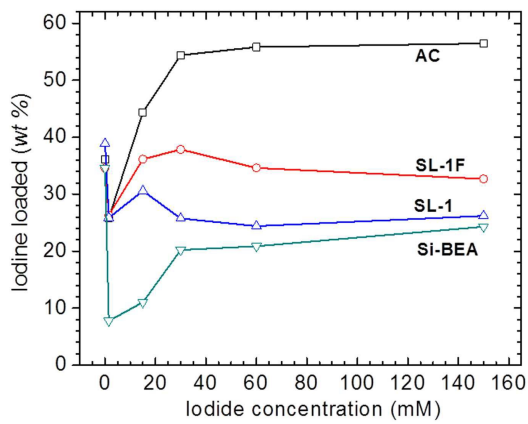


도면9

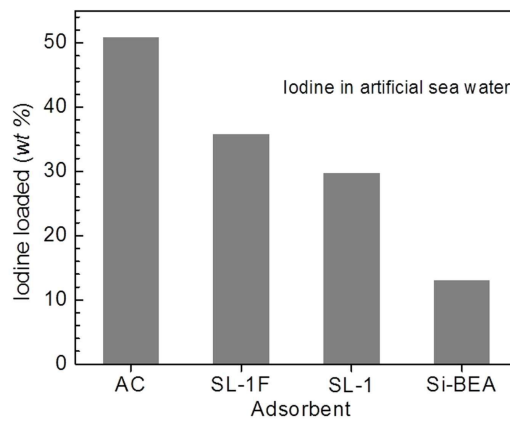


도면10

A) Iodine (I_2) saturated in various iodide (I^-) concentrations



B) Iodine (I_2) saturated in artificial sea water (ASW)



도면11

