



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0083486
(43) 공개일자 2024년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/22 (2006.01) B01J 20/20 (2018.01)
B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
C01B 21/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/226 (2013.01)
B01J 20/20 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2022-0167678

(22) 출원일자 2022년12월05일

심사청구일자 2022년12월05일

(71) 출원인

국립창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)

강림중공업 주식회사

경상남도 창원시 성산구 연덕로 76 (웅남동)

(72) 발명자

한상일

부산광역시 해운대구 해운대로 428, 118동 2003호
(우동, 동부올림픽타운)

쿠체칼사친람찬드라

경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20 (퇴촌동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김종선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 16 항

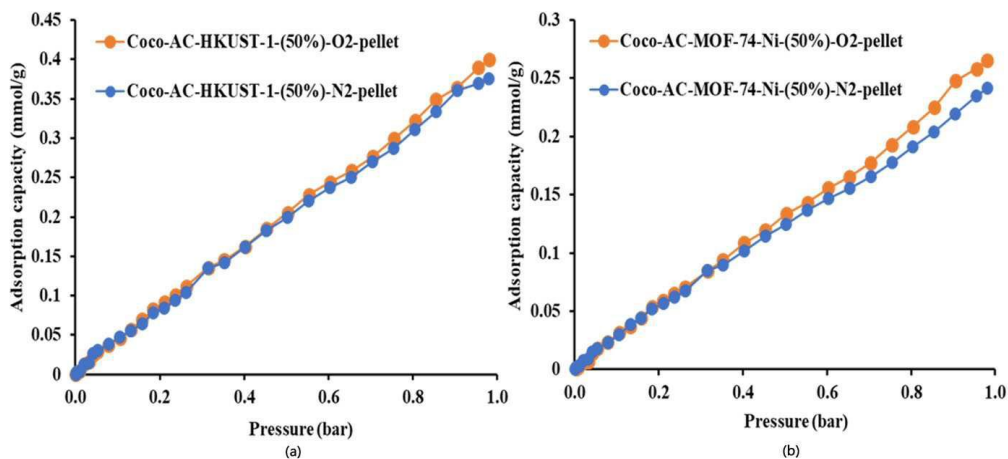
(54) 발명의 명칭 산소 흡수용 흡착제 및 이의 제조 방법

(57) 요약

일 실시예에 따른 산소 흡수용 흡착제는 금속 유기 골격체 및 KOH로 활성화된 코코넛 껍질 유래 활성탄을 포함하고, 상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 KOH의 혼합 중량비는 1:1 내지 1:3이다.

한편, 본 발명은 1. 'LNG 벙커링선용 표준 모듈형 흡착타워 PSA 질소발생장치 개발' 및 2. 'CO₂, NO_x 규제 대응을 위한 산학협력연구용역' 과제에 대한 결과물에 해당한다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

B01J 20/28019 (2013.01)
B01J 20/3007 (2013.01)
B01J 20/3021 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)
C01B 21/0455 (2013.01)

시종민

경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 119동 2404호
 (상남동, 대동아파트)

(72) 발명자

가이크워드 산지트

경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20 (퇴촌동)

가이크워드 란지트

경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20 (퇴촌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415177383
과제번호	P0018769
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	지역대표중견기업육성(R&D)
연구과제명	LNG 벙커링선용 표준 모듈형 흡착타워 PSA 질소발생장치 개발
기 여 율	3/4
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2021.09.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425163476
과제번호	S3059861
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	중소기업기술혁신개발
연구과제명	하이브리드 섬유 흡착제를 이용한 VOCs 처리 시스템 개발
기 여 율	1/4
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2021.06.01 ~ 2023.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 유기 골격체; 및

KOH로 활성화된 코코넛 껍질 유래 활성탄;을 포함하고,

상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 KOH의 혼합 중량비는 1:1 내지 1:3인 산소 흡수용 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 Ni, Co, Fe, Zn, Mg 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 산소 흡수용 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 MOF-74(Ni)인 산소 흡수용 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 HKUST-1인 산소 흡수용 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산소 흡수용 흡착제는 원통형 구조로 성형된 산소 흡수용 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 그래핀 나노 시트로 도핑된 산소 흡수용 흡착제.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체에 도핑된 그래핀 나노 시트의 함량은 15 중량% 내지 30 중량%인 산소 흡수용 흡착제.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 금속 유기 골격체의 혼합 중량비는 1:9 내지 1:1인 산소 흡수용 흡착제.

청구항 9

증기 활성화(Steam activated)된 코코넛 껍질 유래 활성탄을 준비하는 단계;

상기 증기 활성화된 코코넛 껍질 유래 활성탄을 화학적 활성화제로 분쇄하는 단계;

상기 분쇄된 코코넛 껍질 유래 활성탄을 가열 및 중화하는 단계; 및

상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 금속 유기 골격체를 혼합하는 단계;를 포함하는 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 금속 유기 골격체를 혼합하는 단계; 이후

상기 혼합물을 압력을 가하여 원통형 구조로 성형하는 단계;를 더 포함하는 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 금속 유기 골격체의 혼합 중량비는 1:9 내지 1:1인 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 화학적 활성화제는 KOH인 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 KOH의 혼합 중량비는 1:1 내지 1:3인 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 Ni, Co, Fe, Zn, Mg 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 MOF-74(Ni)인 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체는 HKUST-1인 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산소 흡수를 위한 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

배경 기술

[0002] 산소는 의료, 어장, 연소 촉진, 제지 산업, 폐수 처리 및 화학 분야와 같이 다양한 분야에서 사용되며 매년 1억 톤 이상의 산소가 분리된다. 이를 위하여, 극저온 증류, 압력 스윙 흡착 및 이온 수송막 등의 기술이 산소 분리에 사용된다.

[0003] 필요한 산소의 양과 순도에 따라 다른 기술이 사용될 수 있다. 가장 일반적으로 사용되는 기술은 극저온 증류 및 압력 스윙 흡착이다. 다만, 극저온 분리는 저온이 요구되는 바, 산소 농축 공정의 작동 효율성이 떨어진다. 이러한 극저온 분리는 전력 소모가 적은 기술로 대체될 수 있다.

[0004] 최근 산소 운반에 멤브레인이 사용되고 있다. 세라믹 멤브레인은 질소에 비하여 산소의 선택성이 현저하게 높지만, 고온에서만 작동하는 단점이 있다. 반면 폴리머 멤브레인은 고온을 요구하지 않으나, 질소에 대한 산소의 선택성이 중간 정도로 우수하지 않은 문제가 있다.

[0005] 금속 유기 골격체는 높은 다공성, 높은 기공 부피 및 높은 표면적을 갖는바 가스 분리 및 저장 과정에 일반적으로 사용된다. 이러한 가스 분리는 공기로부터의 산소 정화를 포함한다.

[0006] Cr-BTT, $\text{Fe}_2(\text{dobdc})$ 및 $\text{Cr}_3(\text{btc})_2$ 와 같은 금속 유기 골격체는 산소와 가역적으로 결합할 수 있는 산화환원 활성 금속 중심을 갖는바, 이온 교환 제올라이트보다 O_2 흡착 용량이 크며 높은 O_2/N_2 선택성을 나타낸다. 이온 교환 제올라이트의 경우 N_2 에 대한 선택성이 더 높으나, O_2 선택적 유기 금속 골격체는 O_2/N_2 선택성이 이온 교환 제올라이트보다 높다.

[0007] 그러나, 일부 금속 유기 골격체는 습한 공기 및 산성 가스 환경에 노출될 때 불안정해질 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 산소 선택도가 높은 산소 흡수를 위한 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 실시예에 따른 산소 흡수용 흡착제는 금속 유기 골격체 및 KOH로 활성화된 코코넛 껍질 유래 활성탄을 포함하고, 상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 KOH의 혼합 중량비는 1:1 내지 1:3이다.

[0010] 상기 금속 유기 골격체는 Ni, Co, Fe, Zn, Mg 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 금속 유기 골격체는 MOF-74(Ni)일 수 있다.

[0012] 상기 금속 유기 골격체는 HKUST-1일 수 있다.

[0013] 상기 산소 흡수용 흡착제는 원통형 구조로 성형될 수 있다.

- [0014] 상기 금속 유기 골격체는 그래핀 나노 시트로 도핑될 수 있다.
- [0015] 상기 금속 유기 골격체에 도핑된 그래핀 나노 시트의 함량은 15 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0016] 상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 금속 유기 골격체의 혼합 중량비는 1:9 내지 1:1일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따른 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법은 증기 활성화(Steam activated)된 코코넛 껍질 유래 활성탄을 준비하는 단계, 상기 증기 활성화된 코코넛 껍질 유래 활성탄을 화학적 활성화제로 분쇄하는 단계, 상기 분쇄된 코코넛 껍질 유래 활성탄을 가열 및 중화하는 단계, 및 상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 금속 유기 골격체를 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0018] 상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 금속 유기 골격체를 혼합하는 단계 이후 상기 혼합물을 압력을 가하여 원통형 구조로 성형하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 금속 유기 골격체의 혼합 중량비는 1:9 내지 1:1일 수 있다.
- [0020] 상기 화학적 활성화제는 KOH일 수 있다.
- [0021] 상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 KOH의 혼합 중량비는 1:1 내지 1:3일 수 있다.
- [0022] 상기 금속 유기 골격체는 Ni, Co, Fe, Zn, Mg 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 금속 유기 골격체는 MOF-74(Ni)일 수 있다.
- [0024] 상기 금속 유기 골격체는 HKUST-1일 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명은 산소 선택도가 높은 산소 흡수를 위한 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공한다. 이렇게 산소 선택도가 높은 흡착제를 사용하여 산소 함량이 낮은 고순도의 질소를 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 실험예 1 내지 5에서 제조된 다양한 금속 유기 골격체의 사진이다.
- 도 2는 상기 실험예 6에서 제조된 펠릿의 사진이다.
- 도 3은 증기 활성화된 코코넛 껍질로부터 활성탄을 형성하는 공정을 간략히 도시한 것이다.
- 도 4는 그래핀 나노 시트(GNS)의 합성 과정을 간략히 도시한 것이다.
- 도 5는 다양한 유기 금속 골격체에 대하여 298K에서 O₂ 및 N₂ 흡착 용량을 도시한 것이다.
- 도 6은 유기 금속 골격체를 단독으로 포함하는 펠릿에 대하여, 298K에서 O₂ 및 N₂ 흡착 용량을 도시한 것이다.
- 도 7은 Sigma Aldrich 사로부터 구입한 활성탄과 유기 금속 골격체로 만든 펠릿에 대하여 298K에서 O₂ 및 N₂ 흡착 용량을 도시한 것이다.
- 도 8은 본 실험예에 따라 제조된 코코넛 유래 활성탄과 KOH의 비율을 다르게 하면서, 298K에서 O₂ 및 N₂ 흡착 용량을 도시한 것이다.
- 도 9는 본 실험예에 따라 제조된 코코넛 유래 활성탄과 다양한 유기 금속 골격체로 만든 펠릿에 대하여 298K에서 O₂ 및 N₂ 흡착 용량을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용한다. 제1, 제2등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다.

상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

- [0028] 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. "및/또는"이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.
- [0029] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다.
- [0030] 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미가 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 한다.
- [0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0033] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0034] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 여러 실시예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예들에 한정되지 않는다.
- [0035] 본 발명은 우수한 산소 선택성을 갖는 산소 흡수용 흡착제 및 이의 제조 방법에 대한 것이다. 질소 생산 과정에서 산소 흡수용 흡착제를 이용하여 산소를 흡착하여 산소 함량이 낮은 고순도의 질소를 생산할 수 있다. 일례로, 공기 중에서 산소 흡수용 흡착제를 이용하여 산소를 흡착하고 고순도의 질소를 생산할 수 있다. 이를 위하여 산소 흡착제는 산소에 대한 흡착 능력이 우수하고 질소에 대한 흡착 능력이 낮으며, 질소에 비하여 산소에 대한 흡착 선택성이 높아야 한다. 즉, 질소에 대한 물질 전달 계수(Average Mass transfer coefficient N_2)가 낮으며, O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비(Average Mass transfer Coefficient selectivity O_2/N_2)가 높은 것이 바람직하다.
- [0036] 이를 위하여, 본 실시예에 따른 산소 흡수용 흡착제는 금속 유기 골격체 및 코코넛 껍질 유래 활성탄을 포함할 수 있다.
- [0037] 이때 금속 유기 골격체는 Ni, Co, Fe, Zn, Mg 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 일례로, 금속 유기 골격체는 MOF-74(Ni), Cr-BTC, ZIF-8, MIL-101(Cr) 또는 HKUST-1일 수 있다. 이후 구체적인 실험예로 설명하겠으나, MOF-74(Ni)는 질소에 대한 물질 전달 계수(Average Mass transfer coefficient N_2)가 0.0241로 낮고, O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비(Average Mass transfer Coefficient selectivity O_2/N_2)가 8.34로 높은 바 산소의 선택적 흡착 능력이 우수하다.
- [0038] 마찬가지로, ZIF-8은 질소에 대한 물질 전달 계수가 0.00346으로 낮고, O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비가 41.9로 높은바 산소의 선택적 흡착 능력이 우수하다.
- [0039] Cr-BTC 또한, 질소에 대한 물질 전달 계수가 0.0202으로 낮고, O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비가 6.39로 높은 바 산소의 선택적 흡착 능력이 우수하다.
- [0040] 이상에서는 일부 물질에 대하여만 설명하였으나, 유기 금속 골격체는 상기 물질에 한정되는 것은 아니다. 즉, 산소에 대한 흡착 능력이 우수하고, 질소를 상대적으로 덜 흡착하며 산소/질소 흡착 선택비가 높은 유기 금속 골격체는 본 발명에 모두 적용 가능하다. 일례로, Cr-BTC, UTSA-16(Zn), UTSA-16(CO), MIL-100(Fe), MOF-74-Ni, MOF-74-Co, MOF-74-(Ni, Mg), ZIF-8, MIL-101(Cr), 15% GNS/MIL-101(Cr), 25% GNS/MIL-101(Cr) 및 35% GNS/MIL-101(Cr) 중 선택되는 하나 이상의 유기 금속 골격체가 본 발명에 적용될 수 있다. 그러나 이는 일 예시

이며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 실시예에서 활성탄은 코코넛 껍질로부터 유래된 활성탄일 수 있다. 이러한 코코넛 껍질 유래 활성탄의 경우 KOH로 활성화될 수 있으며, 이때 활성화 과정에서 상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 상기 KOH의 혼합 비율(중량비)은 1:1 내지 1:3일 수 있다. 이는, 산소 선택성을 높이기 위한 혼합 범위이다.

[0042] 산소 흡수용 흡착제의 경우 다양한 사용 환경에서 사용될 수 있으며, 이에 본 실시예에 따른 산소 흡수용 흡착제는 펠릿 형상으로 성형될 수 있다. 즉, 금속 유기 골격체 및 코코넛 껍질 유래 활성탄을 혼합하고, PVB와 같은 바인더를 혼합하여 가압, 원통형 구조로 성형할 수 있다. 이때, 상기 코코넛 껍질 유래 활성탄과 금속 유기 골격체의 혼합 비율(중량비)은 1:9 내지 1:1일 수 있다. 일 실시예에서, 산소 흡수용 흡착제에 포함된 금속 유기 골격체는 그래핀 나노 시트로 도핑될 수 있으며, 도핑된 그래핀 나노 시트의 함량은 15 중량% 내지 30 중량% 일 수 있다.

[0043] 그래핀 나노 시트가 도핑된 MIL-101(Cr)의 경우 도핑 전에 비하여 개선된 산소 선택성을 가질 수 있다. 이후 실험예에서 구체적으로 설명하겠으나, 그래핀 나노 시트 도핑전의 MIL-101(Cr)의 경우 질소에 대한 물질 전달 계수가 0.00195, O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비가 1.2로 나타났다. 그러나 15 중량%의 그래핀 나노 시트가 도핑된 15% GNS/MIL-101(Cr)의 경우, O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비가 10.2로 현저하게 증가하였다.

[0045] 이하에서는 상세한 실험예를 통해 본 실시예에 따른 산소 흡수용 흡착제의 제조 방법 및 효과에 대하여 실험예를 통해 상세하게 설명한다. 이하의 실험예에서, 모든 화학 물질은 sigma Aldrich 사에서 구입하여 추가 정제 없이 구입한 그대로 사용했다. 또한 본 실험예에서는 O_2 , N_2 와 같은 초고순도 가스를 사용하였다.

[0047] 실험예 1: Cr-BTC MOF의 합성

[0048] Chromium nitrate hexahydrate(2mmol)과 1,3,5-benzene tricarboxylic acid(H_3BTC 2mmol)을 불산(0.2ml, 40%) 수용액(9.6ml)에 분산시켰다. 그 후 혼합물을 테플론 오토클레이브에서 423K로 가열하고 이 온도에서 15시간 동안 유지한 다음 실온으로 냉각했다. 생성된 녹색 분말을 탈이온수 및 메탄올로 세척한 다음 공기 중에서 건조시켰다. 생성된 Cr-BTC MOF는 443K에서 활성화되었다.

[0050] 실험예 2: MOF-74(Ni)의 합성

[0051] 마이크로파 방법을 사용하여 MOF-74(Ni)를 합성하였다. 즉 1.5g의 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 0.5g의 2,5-dihydroxyterephthalic acid를 DMF 10mL, CH_3CH_2OH 10mL, H_2O 10mL의 혼합용액에 초음파 혼합하여 균일한 용액을 형성하였다. 그 후, 상기 용액을 환류 응축이 있는 마이크로파 반응기(CEM-discover, 100W)로 옮기고 교반하면서 100℃에서 4시간 동안 가열하였다. 형성된 생성물을 메탄올로 수회 세척하고 용매 치환을 위해 3일 동안 메탄올에 담가두었다. 이 기간 동안 메탄올은 하루에 3번 교환하였다. 형성된 최종 생성물을 70℃에서 건조한 후 150℃에서 진공 건조하였다.

[0053] 실험예 3: MOF-74 (Co)/MOF-74 (Fe)의 합성

[0054] $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.5g)와 2,5-dihydroxyterephthalic acid(0.5g)를 DMF 10mL, CH_3CH_2OH 10mL, H_2O 10mL를 포함하는 혼합용액에 초음파 혼합하여 균일한 용액을 형성하였다. 그 후, 상기 용액을 환류 응축이 있는 마이크로파 반응기(CEM-discover, 100W)로 옮기고 교반하면서 100℃에서 4시간 동안 가열하였다. 형성된 생성물을 메탄올로 수회 세척하고 용매 치환을 위해 3일 동안 메탄올에 담가두었다. 이 기간 동안 메탄올은 하루에 3번 교환하였다. 형성된 최종 생성물은 70℃에서 건조한 후 150℃에서 진공 건조하였다. 금속 공급원으로 $FeCl_2$ 를 사용하여 동일한 공정으로 MOF-74(Fe)를 합성하였다.

[0056] 실험예 4: MOF-74 (Ni, Mg)의 합성

[0057] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.75g), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.64g) 및 2,5-dihydroxyterephthalic acid을 DMF 10mL, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 10mL, H_2O 10mL를 포함하는 혼합용액에 초음파 혼합하여 균일한 용액을 형성하였다, 그 후, 상기 용액을 환류 응축이 있는 마이크로와 반응기(CEM-discover, 100W)로 옮기고 교반하면서 100℃에서 4시간 동안 가열하였다. 형성된 생성물을 메탄올로 수회 세척하고 용매 치환을 위해 3일 동안 메탄올에 담가두었다. 이 기간 동안 메탄올은 하루에 3번 교환하였다. 형성된 최종 생성물은 70℃에서 건조한 후 150℃에서 진공 건조하였다.

[0059] **실험예 5: UTSA-16 (Co, Zn)의 합성**

[0060] $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.245g, 5mmol)와 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.050g, 5mmol)를 혼합용매($\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1(\text{v/v})$) 30mL에 녹이고, KOH (0.840g, 15mmol)를 같은 용액에 첨가하였다. 용액을 5분 동안 교반하고 마이크로웨이브 반응기에서 밀봉된 유리 바이알로 옮겼다. 전자레인지(Discover SP, CEM, USA)에서 90℃로 4시간 동안 가열하여 보라색 침전물이 형성되었고, 이를 원심분리하여 수집하였다. 형성된 침전물을 에틸 에테르 및 메탄올로 세척하였다. 메탄올 용매 교환은 3일 동안 1일 3회 수행하였다. 최종 생성물을 2시간 동안 건조시킨 다음 진공 하에 90℃에서 6시간 동안 가열하였다.

[0061] $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 대신에 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5365g)를 사용하여 동일한 공정으로 UTSA-16(Zn)를 제조하였다. 도 1은 상기 실험예 1 내지 5에서 제조된 다양한 금속 유기 골격체의 사진이다.

[0063] **실험예 6; 펠렛의 제조**

[0064] 2% PVB/에탄올 용액을 준비하였다. 바인더로 PVB/에탄올 용액 0.4mL를 첨가하여, 활성탄과 금속 유기 골격체의 혼합 중량비를 각각 1:9 내지 1:1로 하여 혼합하였다. 형성된 혼합물을 상온(298K)에서 2-3MPa 범위의 압력을 가하고, 펠렛다이저를 사용하여 원통형 구조로 성형하였다.

[0065] 다음 과량의 에탄올을 제거하기 위해 100℃에서 12시간 동안 가열하였다. 이와 같은 방법으로 HKUST-1, ZIF-8, MOF-74(Ni) 유기 금속 골격체로부터 펠렛을 형성하였다. 동일한 방법으로 다양한 금속 유기 골격체 및 활성탄의 혼합물에 대한 펠렛을 제조하였다. 도 2는 상기 실험예 6에서 제조된 펠렛의 사진이다.

[0067] **실험예 7: 활성탄 준비**

[0068] 증기 활성화(Steam activated)된 코코넛 껍질 유래 활성탄을 구입하였다. 코코넛 껍질 활성탄은 구조가 촘촘하고 기계적 강도가 높으며 미세 기공이 많다. 다만, 증기 활성화(Steam activated)된 활성탄이 보다 높은 표면적을 갖고 다수의 미세 기공을 가지게 하기 위하여 KOH 로 활성화하였다. 즉, 증기 활성화(Steam activated)된 코코넛 껍질 활성탄과 화학적 활성화제(KOH)의 중량비 (1:1,1:2,1:3)를 다르게 하면서 분쇄하고, 순수한 N_2 흐름에서 800℃의 tubular furnace에서 90분 동안 가열하였다. 탄화 후 형성된 고체 혼합물은 탈이온수로 여러 번 세척하여 pH 7에 도달할 때까지 중화했다. 마지막으로 활성화된 샘플을 진공 하에서 120℃에서 건조하였다. 이렇게 활성화된 활성탄의 높은 표면적과 다수의 미세 기공은 O_2 흡착을 증가시킨다. 도 3은 증기 활성화된 코코넛 껍질로부터 활성탄을 형성하는 공정을 간략히 도시한 것이다.

[0070] **실험예 8: 흑연으로부터 그래핀 나노 시트(GNS)의 합성**

[0071] 흑연 분말로부터 그래핀 산화물(GO)을 합성하였다. 구체적으로, 팽창성 흑연 5g을 H_2SO_4 (200mL) 용액을 넣고 2시간 동안 혼합하였다. 그 후, 2분 동안 질산나트륨(5g)을 상기 용액에 첨가하고 1시간 동안 KMnO_4 (25g)를 상기 용액에 첨가하고 12시간 동안 블렌딩하였다. 이 용액에 H_2O_2 (35%) 약 20 mL를 첨가하면 노란색으로 변하고, 합성이 완료된 것을 확인할 수 있었다. 하루 후, 30분 동안 ice bath 내 DI water 600 mL를 천천히 첨가하였다. 원심분리된 침전물을 HCl (1M) 및 탈이온수 용액으로 3-5회 세척한 다음, 메탄올로 3회 세척하여 유기 불순물을 제거하였다. 원심 분리 후 수득된 고체를 진공 오븐에서 90℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 추가로 온도를 12시간 동안 150℃까지 점진적으로 증가시켜 카르복실기의 부분 분해를 통해 그래핀 나노 시트(GNS)를 합성하였다. 도

4는 그래핀 나노 시트(GNS)의 합성 과정을 간략히 도시한 것이다.

[0073] 실험예 9; MIL-101(Cr) 및 GNS/MIL-101(Cr) 합성물의 합성

[0074] 1.22g의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.5g의 테레프탈산, 25mL의 탈이온수 및 0.26mL의 빙초산의 혼합물을 10분 동안 초음파 처리하였다. 생성된 혼합물을 50mL 용량의 테플론 라이닝 스테인리스강 오토클레이브에 옮기고 예열된 오븐에서 220℃로 8시간 동안 가열하였다. 8시간 후 오토클레이브를 실온으로 냉각시켰다. 수득된 바늘 형상의 녹색 고체를 여과하고 증류수와 DMF로 세척(각 3회)하였다. 마지막으로 고체 생성물을 오븐에서 180℃로 밤새 건조하여 MIL-101(Cr) 녹색 분말을 형성하였다. 유사하게 계산된 양의 그래핀 나노 시트를 MOF 전구체에 첨가하고 그래핀 나노 시트 도핑된 MIL-101(Cr) 합성물의 합성을 위해 30분 동안 초음파 처리하였다.

[0076] 평가예 1: 흡착 측정

[0077] 유기 금속 골격체, 펠릿 및 활성탄과 같은 흡착제의 O_2 및 N_2 흡착 성능을 0-1bar에서 298K의 온도에서 측정하였다. 물 순환 재킷에 연결된 항온조를 사용하여 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 정확도로 온도를 유지하였다. 각 측정 전에 흡착제를 탈기하여 불순물을 제거하였다. 측정에는 고순도 등급 O_2 , N_2 및 $\text{He}(>99.995\%)$ 가스를 사용하였다. He 가스를 사용하여 샘플 홀더의 여유 공간을 채웠다.

[0079] 평가예 2: 물질 전달 계수 측정:

[0080] BELSORP-max, MicrotracBEL, (Japan)을 이용하여 298K, 압력 0-1 bar에서 부피법으로 298K에서 O_2 및 N_2 흡착 측정을 수행하고, 물질 전달 계수를 측정하였다. 각 측정 전에 흡착제를 탈기하여 불순물을 제거했다. 측정은 고순도 등급 O_2 , N_2 및 $\text{He}(>99.995\%)$ 가스를 사용하여 수행하였다. He 가스를 사용하여 샘플 홀더의 여유 공간을 채웠다. 물질 전달 계수를 추정하기 위해 흡착제의 등온선을 이용하였고 선형구동력(Linear driving force, LDF) 모델을 이용하여 물질 전달 계수를 계산하였다.

[0081] 사용된 계산식은 하기와 같다.

$$\frac{d\bar{q}_t}{dt} = k_s a_p (q_A - q_B^*)$$

[0082] $\bar{q}$ = 평균 흡착량(mmol/g),

[0084] $k_s a_p$ = 물질 전달 계수(흡착률)(m²/s),

[0085] q_A = 평형 흡착량(mmol/g)

[0087] 상기 평가예 1 및 평가예 2를 통해 측정한 다양한 흡착제의 O_2 , N_2 흡착 용량 및 O_2/N_2 선택도, 물질 전달 계수를 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

Sample Name	Average O_2 mmol/g	Average N_2 mmol/g	Average Adsorption selectivity O_2/N_2	Average Mass transfer coefficient O_2 (1/s)	Average Mass transfer coefficient N_2 (1/s)	Average Mass transfer Coefficient selectivity O_2/N_2
유기 금속 골격체						
Cr-BTC	0.12	0.10	1.12	0.129	0.0202	6.39

UTSA-16 (Zn)	0.096	0.078	1.37	0.0227	0.036	0.63
UTSA-16 (CO)	0.16	0.19	0.93	0.124	0.326	0.4
MIL-100 (Fe)	0.20	0.18	1.12	0.241	0.0806	3.0
MOF-74-Ni	0.37	0.057	1.55	0.201	0.0241	8.34
MOF-74-Co	0.27	0.44	0.65	0.379	0.221	1.71
MOF-74- (Ni, Mg)	0.08	0.05	1.81	0.289	0.562	0.51
ZIF-8	0.11	0.10	1.05	0.145	3.46×10^{-3}	41.9
MIL-101(Cr)	0.39	0.37	1.04	0.00231	0.00195	1.2
15% GNS/MIL-101(Cr)	0.57	0.34	1.74	0.0737	0.00723	10.2
25% GNS/MIL-101(Cr)	0.48	0.37	1.21	0.00726	0.0153	4.75
35% GNS/MIL-101(Cr)	0.34	0.40	0.82	0.0737	0.00723	1.5
펠릿						
MOF-74-(Ni)	0.12	0.024	4.4	0.160	0.0698	2.29
Pellet						
HKUST-1	0.26	0.30	0.843	0.133	0.045	2.96
ZIF-8 PVB-4%	0.092	0.075	1.12	0.0649	0.0032	5.95
ZIF-8-AC-10%-PVB-4%	0.070	0.055	1.17	0.021	5.90×10^{-3}	3.56
ZIF-8-AC-30%-PVB-4%	0.076	0.075	1.77	4.90×10^{-3}	0.132	0.037
ZIF-8-AC-50%-PVB-4%	0.079	0.072	1.40	0.0370	0.151	0.24
HKUST-1/AC (10%)	0.23	0.26	1.09	0.0328	0.0478	0.68
MOF-74 (Ni)CocoAc-50%	0.27	0.24	1.23	0.0866	0.487	0.17
HKUST-1 CocoAc-50%	0.39	0.37	1.17	0.0107	0.0429	0.36
코코넛 유래 활성탄의 제조						
CocoAc KOH 1:1	0.48	0.46	1.10	0.459	0.133	3.45
CocoAc KOH 1:1.5	0.44	0.47	0.99	0.0365	0.0107	3.41
CocoAc KOH 1:2	0.43	0.48	0.91	0.178	0.0511	3.48

도 5는 다양한 유기 금속 골격체에 대하여 298K에서 O₂ 및 N₂ 흡착 용량을 도시킨 것이다.

상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 그래핀 나노 시트를 포함하는 유기 골격체, 그 중에서도 15% GNS/MIL-101(Cr)는 298K 및 1 bar 압력에서 O₂/N₂ 선택도가 1.74이며, O₂ 흡착 성능이 0.57 mmol/g로 우수한 O₂ 흡착 성능을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 15% GNS/MIL-101(Cr)의 물질 전달 계수는 다른 유기 금속 골격체보다 높은 10.2를 나타냈다. 즉, 그래핀 나노 시트가 도핑되지 않은 MIL-101(Cr)의 경우 O₂/N₂의 물질 전달 계수 선택비가 1.2로 나타났으나, 15%의 그래핀 나노 시트가 도핑된 GNS/MIL-101(Cr)의 경우, O₂/N₂의 물질 전달 계수 선택비가 10.2로 현저하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, MOF-74(Ni)는 298K 및 1 bar 압력에서 O₂/N₂ 선택도가 1.55이며, O₂ 흡착 성능은 0.37 mmol/g로 우수한 O₂ 흡착 성능을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, MOF-74(Ni)의 O₂/N₂의 물질 전달 계수 선택비는 8.34로 대부분의 유기 금속 골격체보다 높게 나타났다. MOF-74(Ni)는 질소에 대한 물질 전달 계수가 0.0241로 낮고, O₂/N₂의 물질 전달 계수 선택비가 8.34로 높은바 산소의 선택적 흡착 능력이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

이와 유사하게, ZIF-8은 질소에 대한 물질 전달 계수가 0.00346으로 낮고, O₂/N₂의 물질 전달 계수 선택비가 41.9로 높은바 산소의 선택적 흡착 능력이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

Cr-BTC 또한, 질소에 대한 물질 전달 계수가 0.0202으로 낮고, O₂/N₂의 물질 전달 계수 선택비가 6.39로 높은바 산소의 선택적 흡착 능력이 우수하였다.

가스 흡착에서 유기 금속 골격체가 광범위하게 적용되는 것을 고려할 때 유기 금속 골격체의 모양이 O₂ 및 N₂ 흡착 효율에 어떤 영향을 미치는지 평가하는 것이 중요하다. 이에 상기 표 1에서는 유기 금속 골격체로 펠릿을 만들고, 활성탄(Sigma Aldrich)과 유기 금속 골격체 혼합 중량비(1:9, 내지 1:1)를 다르게 하면서 펠릿을 형성하

였다. 그 결과 MOF-74(Ni)의 O_2 흡착 용량은 펠릿 형태가 아닐 때는 0.37 mmol/g이었으나, 펠릿으로 만들자 0.12 mmol/g로 감소하는 것을 확인할 수 있었다 다만, O_2/N_2 선택성이 펠릿 형성전에는 1.55 였으나, 펠릿 형성 후는 4.4로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0095] 바인더로 PVB를 4중량% 포함하는 ZIF-8 PVB-4% 펠릿의 경우, 질소에 대한 물질 전달 계수가 0.0032로, O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비가 5.95로 나타났다. 이는 펠릿 형성 전보다는 낮은 값이지만, 펠릿 형성 후 O_2/N_2 흡착 선택성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 펠릿 형성전에는 ZIF-8의 O_2/N_2 흡착 선택성이 1.05 였으나, 펠릿 형성 후는 1.12로 증가하였다.

[0096] 또한, Sigma Aldrich 사에서 구입한 활성탄을 10% 포함하는 ZIF-8-AC-10%-PVB-4% 펠릿의 경우, O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비가 3.56으로 나타났다. 이는 펠릿 형성 전보다는 낮은 값이지만, O_2/N_2 흡착 선택성이 펠릿 형성 전에는 1.05 였으나, 펠릿 형성 후는 1.17로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0097] 또한, Sigma Aldrich 사에서 구입한 활성탄을 사용한 경우와 비교하여 O_2 흡착 용량의 차이를 정량화하기 위하여, 코코넛 껍질을 이용하여 활성탄을 제조하였다. 이때, 화학적 활성화제로 KOH를 사용하였으며, 표 1에서와 같이 이러한 코코넛 껍질 유래 활성탄(Coco AC)은 활성탄: KOH 비율(중량비)을 1:1, 1:1.5, 1:2로 다르게 하여 제조하였다.

[0098] 표 1에 따르면 Coco AC:KOH(1:1)는 최대 0.48 mmol/g의 O_2 흡착 용량을 나타냈다. 표 1을 참고로 하면, KOH로 활성화된 코코넛 껍질 유래 활성탄은 질소에 대한 물질 전달 계수가 0.0051 내지 0.133으로, O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비가 3.48 내지 3.56으로 나타났다. 구체적인 값은 KOH 함량에 따라 달랐으나, 전체적으로 낮은 질소 물질 전달 계수 및 높은 O_2/N_2 의 물질 전달 계수 선택비를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0099] 다양한 KOH 함량 중 Coco AC: KOH(1:1)이 O_2 흡착 용량이 높게 나타났다.. 이에 HKUST-1 및 MOF-74(Ni)의 펠릿 형성에 Coco AC: KOH(1:1)로 제조된 코코넛 유래 활성탄을 사용하였다. 순수한 유기 금속 골격체 펠릿과 비교하여 Coco AC: 유기 금속 골격체 복합체, 특히 Coco AC: HKUST-1-50%는 0.39 mmol/g의 탁월한 O_2 흡착 용량과 1.17의 O_2/N_2 흡착 선택성을 나타냈다. 이는 순수한 HKUST-1 펠릿이 0.26 mmol/g의 O_2 흡착 용량과, 0.843의 O_2/N_2 흡착 선택성을 나타낸 것과 비교하여 개선된 수치이다. 또한, Sigma Aldrich 사에서 구입한 활성탄을 10% 포함하는 HKUST-1/AC(10%)의 펠릿이 0.23 mmol/g의 O_2 흡착 용량과, 1.09의 O_2/N_2 흡착 선택성을 나타낸 것과 비교하여 개선된 수치이다.

[0100] 또한, Coco AC: MOF- 74(Ni)-50%는 O_2 흡착 용량이 0.27 mmol/g로, 순수한 MOF-74(Ni) 펠릿보다 높은 흡착능력을 나타냈다. 이는, 순수한 MOF-74-(Ni) 펠릿의 O_2 흡착 능력이 0.12 mmol/g인 것과 비교하여 개선된 수치이다.

[0102] 도 6은 유기 금속 골격체를 단독으로 포함하는 펠릿에 대하여, 298K에서 O_2 및 N_2 흡착 용량을 도시한 것이다. 이때 펠릿의 바인더로는 2% PVB를 사용하였다. 도 6을 참고로 하면, MOF-74(Ni)의 O_2 흡착 용량이 크고, O_2/N_2 흡착 선택성이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0103] 도 7은 Sigma Aldrich 사로부터 구입한 활성탄과 유기 금속 골격체로 만든 펠릿에 대하여 298K에서 O_2 및 N_2 흡착 용량을 도시한 것이다. 이때 펠릿의 바인더로는 2% PVB를 사용하였다. 도 8은 본 실험예에 따라 제조된 코코넛 유래 활성탄과 KOH의 비율을 다르게 하면서, 298K에서 O_2 및 N_2 흡착 용량을 도시한 것이다. 도 8을 참고로 하면, Coco AC:KOH(1:1)의 비율일 때 가장 높은 산소 흡착 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0104] 도 9는 본 실험예에 따라 제조된 코코넛 유래 활성탄과 다양한 유기 금속 골격체로 만든 펠릿에 대하여 298K에서 O_2 및 N_2 흡착 용량을 도시한 것이다. 이때 펠릿의 바인더로는 2% PVB를 사용하였다. 도 9를 참고로 하면, MOF-74 (Ni)CocoAc-50% 및 HKUST-1 CocoAc-50% 모두 O_2 흡착량이 N_2 흡착량보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0105] 이상과 같이 MOF-74(Ni)는 298K 및 0-1bar 압력에서 높은 O_2/N_2 선택도(1.55)를 가지고, 다른 MOF와 비교할 때

우수한 O_2 흡착 용량(0.37 mmol/g)을 가지며, 물질 전달 계수 선택도 O_2/N_2 또한 8.34로 다른 유기 금속 골격체보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0106] 또한, 화학적 활성화제로 KOH를 사용한 코코넛 껍질 유래 활성탄은 Coco AC:KOH(1:1)에 대해 O_2/N_2 선택도가 1.10로 나타났고, O_2 흡착용량 또한 0.48 mmol/g 로 높게 나타났다.

[0107] 또한, MOF-74(Ni)와 Coco AC(1:1)의 복합 펠릿은 비교적 양호한 $1.23 O_2/N_2$ 선택도와 함께 0.27 mmol/g O_2 흡착 용량을 나타냈으며, HKUST-1과 Coco AC(1:1)로 만든 펠릿은 $1.17 O_2/N_2$ 선택도와 함께 0.39 mmol/g O_2 흡착 용량을 나타냈다. 즉, 이를 통해 MOF-74(Ni)와 Coco AC와의 합성물이 298K 및 0-1bar 압력에서 우수한 물질 전달 계수 선택성(O_2/N_2)을 가지며, N_2 에 대한 O_2 흡착 능력이 우수함을 확인할 수 있었다.

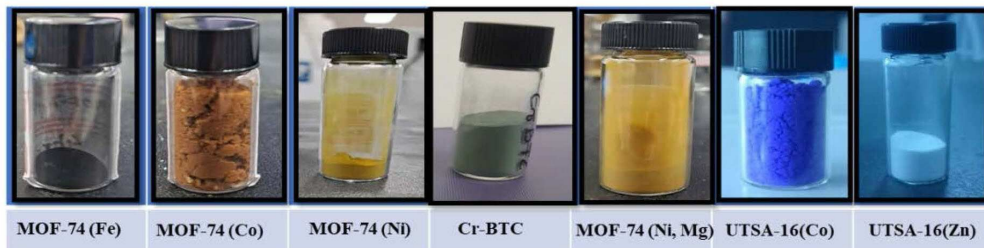
[0108] 본 발명은 산소 선택도가 높은 산소 흡수를 위한 흡착제 및 이의 제조 방법을 제공한다. 이렇게 산소 선택도가 높은 흡착제를 사용하여 산소 함량이 낮은 고순도의 질소를 생산할 수 있다.

[0109] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

[0110] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

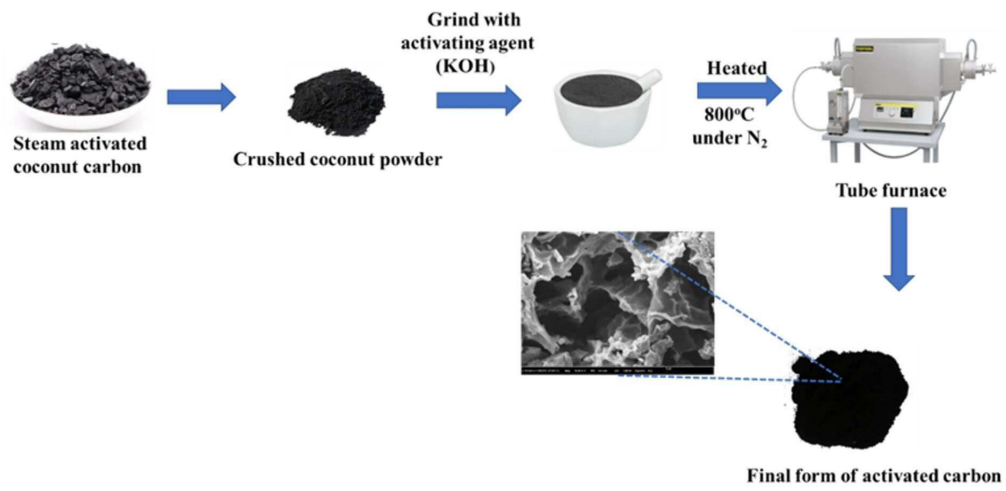
도면1



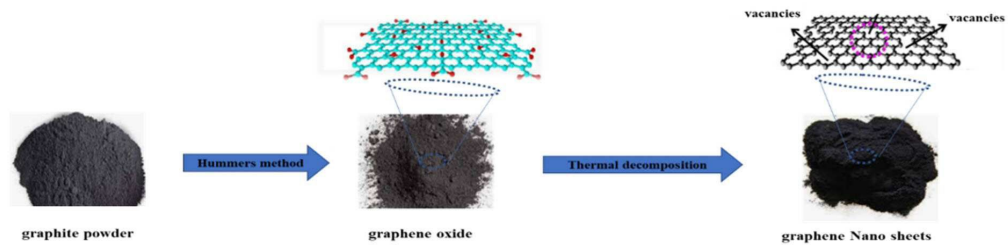
도면2



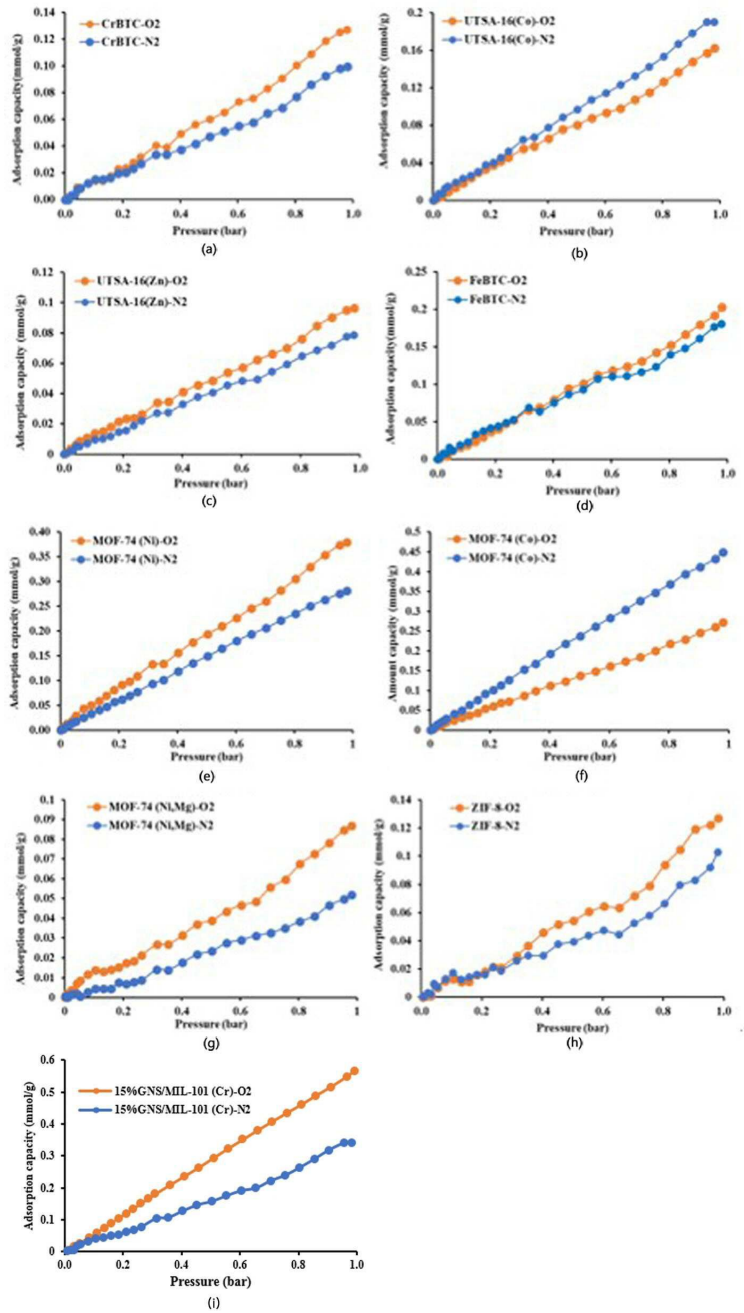
도면3



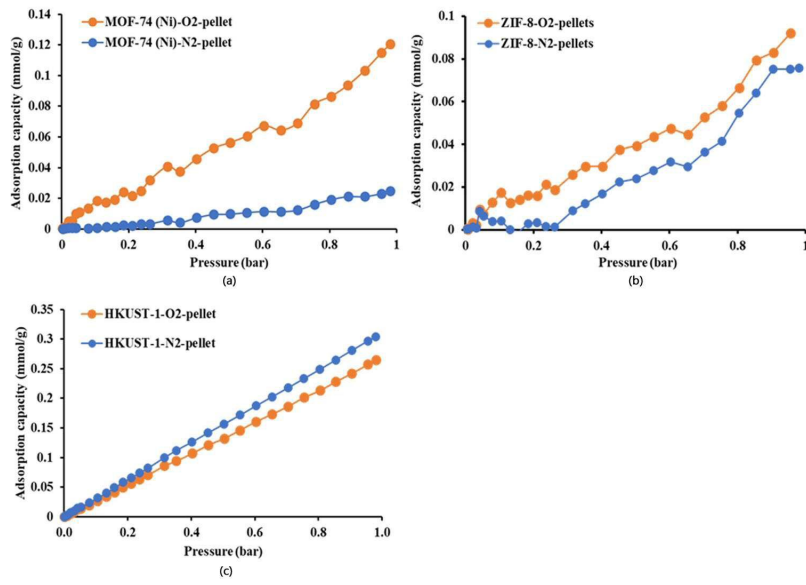
도면4



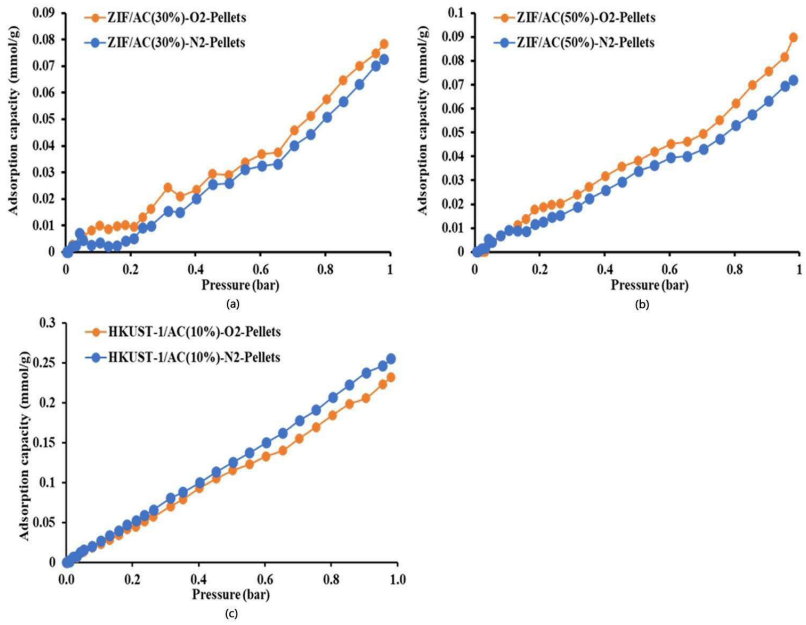
도면5



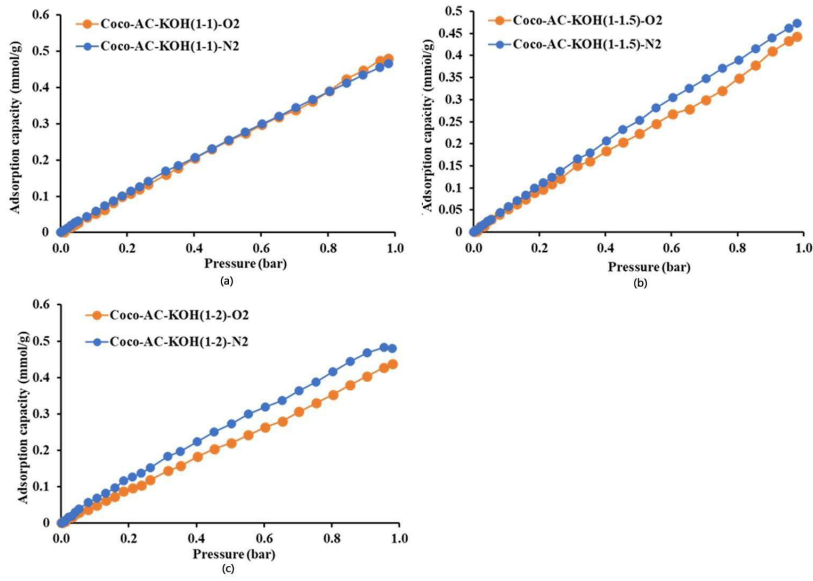
도면6



도면7



도면8



도면9

