



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0085021
(43) 공개일자 2022년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/32 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3236 (2013.01)
B01D 53/04 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0177263
(22) 출원일자 2021년12월13일
심사청구일자 2021년12월13일
(30) 우선권주장
1020200174516 2020년12월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이창하
서울특별시 양천구 목동서로 70, 213동 304호(목동, 목동신시가지아파트2단지)
방진아
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제1공학관 A248호(신촌동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

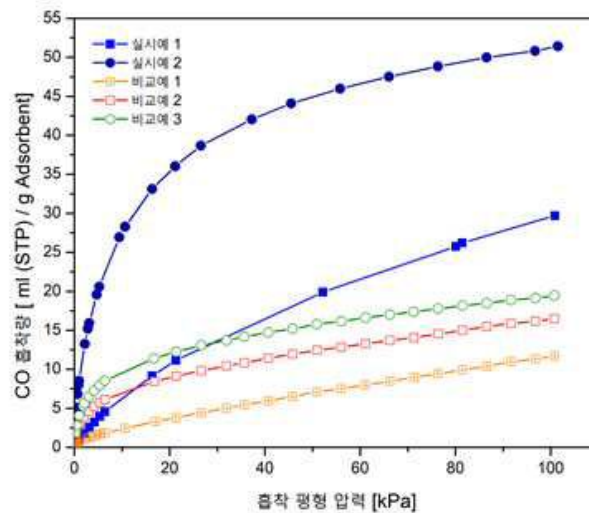
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법, 이에 의해 제조된 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제 및 상기 입상형 흡착제를 포함하는 분리 장치

(57) 요약

본 발명은 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법, 이에 의해 제조된 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제 및 상기 입상형 흡착제를 포함하는 분리 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 초기 습식 함침법 및 초음파 처리 공정을 동시에 수행하고, 함침 용액의 함량과 흡착제의 평균 입경을 최적화된 범위로 조절하여 입상형 흡착제를 제조함으로써 흡착제 내에 금속 이온이 고르고 균일하게 함침되어 일산화탄소 및 이황화탄소의 흡착능을 현저히 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 강산 또는 강염기와 같은 용매를 사용하지 않아 물성 안정성이 매우 우수하고, 압력강하 또는 라인오염 등의 문제가 발생하지 않으며, 제조 공정이 간단한 이점이 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 20/0203 (2013.01)
B01J 20/28016 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/3204 (2013.01)
B01J 20/3441 (2013.01)
B01D 2257/502 (2013.01)

강준호

서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제1공학관 A248호(신촌동)

(72) 발명자

응우옌 쑤안 칸

서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 법원
 학사 105호(신촌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019111760
과제번호	2019K1A4A7A03113187
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌 R&D기반구축사업
연구과제명	[통합이지마로]CO, CO ₂ , 황화합물 제거용 흡착제 개발을 통한 기계학습기반의 천연
가스 개질 수소생산공정기술 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.11.29 ~ 2020.11.28

명세서

청구범위

청구항 1

금속 전구체 및 용제를 포함하는 함침 용액을 제조하는 단계;

상기 함침 용액 및 입상의 흡착제를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액을 초기 습윤 함침법과 동시에 초음파 처리하여 상기 입상의 흡착제의 내부 또는 표면에 일부 또는 전체로 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 제조하는 단계;

상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 건조하는 단계; 및

상기 건조된 입상의 흡착제를 불활성 가스 하에 열처리하여 상기 금속 전구체가 금속 이온으로 환원된 입상형 흡착제를 제조하는 단계;

를 포함하는 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 구리, 니켈, 크롬, 몰리브덴, 팔라듐, 루비듐 및 바륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 전구체인 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속 전구체는 구리 전구체이고, 상기 구리 전구체는 CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 용제는 물, 톨루엔, 에틸아세테이트 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 입상의 흡착제는 활성탄, 활성 알루미나, 활성 제올라이트, 활성 백토, 활성 벤토나이트, 활성 규조토 및 활성 실리카로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 입상의 흡착제는 평균 입경이 250 내지 5000 μm 이고, 기공 크기가 0.1 내지 50 nm인 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액을 제조하는 단계에서 함침 용액은 상기 입상의 흡착제 단위 질량 당 0.5 내지 1.5 ml를 혼합하는 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 제조하는 단계는 초기 습윤 함침법 및 초음파 처리를 동시에 실시하여 10 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 상기 혼합 용액 내 용제가 완전히 기화되어 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제만 남을 때까지 수행하는 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 건조하는 단계에서 건조는 100 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1 내지 24 시간 동안 수행하는 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 입상형 흡착제를 제조하는 단계에서 열처리는 200 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6 내지 12 시간 동안 수행하는 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.5 내지 4.5 mmol로 함침된 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 입상의 흡착제는 평균 입경이 450 내지 800 μm 이고, 기공 크기가 0.5 내지 3 nm이고,

상기 함침 용액은 상기 입상의 흡착제 단위 질량 당 0.75 내지 1.25 ml를 혼합하고,

상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.8 내지 4.3 mmol로 함침된 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 구리 전구체이고, 상기 구리 전구체는 CuCl_2 및 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 의 혼합물이고,

상기 용제는 물이고,

상기 입상의 흡착제는 활성탄이고,

상기 입상의 흡착제는 평균 입경이 450 내지 800 μm 이고, 기공 크기가 0.5 내지 3 nm이고,

상기 함침 용액은 상기 입상의 흡착제 단위 질량 당 0.9 내지 1.1 ml를 혼합하고,

상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 제조하는 단계는 상기 초기 습윤 함침법 및 초음파 처리를 동시에 실시하여 55 내지 75 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 상기 혼합 용액 내 용제가 완전히 기화되어 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제만 남을 때까지 수행하고,

상기 건조는 120 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 6 내지 12 시간 동안 수행하고,

상기 열처리는 350 내지 450 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 7.5 내지 8.5 시간 동안 수행하고,

상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.8 내지 4.3 mmol로 함침된 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법.

청구항 14

입상의 흡착제; 및

상기 입상의 흡착제의 내부 또는 표면에 일부 또는 전체로 함침된 금속 이온;을 포함하는 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 입상의 흡착제는 활성탄, 활성 알루미나, 활성 제올라이트, 활성 백토, 활성 벤토나이트, 활성 규조토 및 활성 실리카로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,

상기 금속 이온은 구리 이온, 니켈 이온, 크롬 이온, 몰리브덴 이온, 팔라듐 이온, 루비듐 이온 및 바륨 이온으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.5 내지 4.5 mmol로 함침된 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 입상의 흡착제는 평균 입경이 450 내지 800 μm 이고, 기공 크기가 0.5 내지 3 nm인 것인 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 금속 이온은 구리 이온이고,

상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제의 내부에 전체로 함침되며, 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.8 내지 4.3 mmol로 함침된 것인 일산화탄소 또는 이산화탄소 분리용 입상형 흡착제.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 입상형 흡착제는 25 ℃의 온도 및 101.325 kPa 압력 조건에서 일산화탄소의 흡착량이 28 내지 53 m/g_{흡착제} 인 것인 일산화탄소 또는 이산화탄소 분리용 입상형 흡착제.

청구항 20

제14항 내지 제19항 중에서 선택된 어느 한 항의 입상형 흡착제를 포함하는 분리 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일산화탄소 또는 이산화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법, 이에 의해 제조된 일산화탄소 또는 이산화탄소 분리용 입상형 흡착제 및 상기 입상형 흡착제를 포함하는 분리 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 철강 산업에서 발생하는 부생가스인 LDG(Linz-Donawitz Converter Gas), FOG(Finex Off Gas) 및 BFG(Blast Furnace Gas)는 각각 약 78%, 30%, 25%의 다량의 일산화탄소를 포함하고 있다. 연간 산업 부생가스의 발생량은 CO 2,046 만톤이나 경제성 있는 분리기술의 부족으로 저부가가치인 발전용으로 주로 사용되고 있다.

[0003] 일산화탄소의 발생원이 다양해짐에 따라 아세트산, 메탄올, 포름산 등으로의 고부가가치화가 가능한 일산화탄소의 회수에 대한 연구가 진행되어 왔다. 현재 일산화탄소를 회수하기 위한 기술로서 주로 흡수법, 침냉법, 흡착법이 연구되고 있다. 흡수 공정의 경우 흡수제로서 유무기 복합체를 사용하게 되는데, 흡수제의 수분 및 황화수소 등에 대한 안정성 문제와 높은 에너지 비용 등이 문제가 된다. 침냉법 또한 공정의 크기가 큰데 반해 작동이 간단치 않고 흡수법 및 흡착법의 일 회수율 대비 순도가 떨어지며 저온 증류에 따른 에너지비용 및 플랜트 비용이 높아진다는 단점이 있다. 흡착법은 일산화탄소에 선택도가 높은 흡착제를 사용하여 압력의 차이를 통해 분리 및 회수가 진행되므로 상기 두 공정과 비교하였을 때 에너지와 비용 측면에서 일산화탄소의 회수에 유리한 장점이 있다.

[0004] 철강 산업 부생가스는 주로 이산화탄소와 일산화탄소, 및 미량의 다른 가스들로 이루어져 있기 때문에 흡착법을 통한 부생가스로부터의 일산화탄소 회수에는 일산화탄소의 흡착량이 높으며 이산화탄소 대비 일산화탄소의 선택도가 높은 흡착제가 이용된다. 일반적으로 제올라이트, 활성탄계 흡착제에 1가 구리를 담지하는 연구가 주를 이루고 있다[비특허문헌 1]. 보헤마이트 계열에 1가 구리를 담지하는 연구도 최근 활발히 이루어지고 있으며 해당 연구들 역시 일산화탄소의 흡착량과 이산화탄소 대비 일산화탄소의 선택도 향상에 중점을 두고 있다.

[0005] 1가 구리 화합물을 흡착제에 담지하는 방법으로는 주로 습식 담지법(normal wet impregnation)과 고상 열처리법이 알려져 있다. 습식 담지법의 경우 1가 또는 2가의 구리화합물을 용매에 용해한 후 흡착제와 교반 및 혼합하는 방법으로, 1가 구리 화합물을 사용할 경우에는 수용액 상에 잘 용해되지 않는 성질로 인해 염산이나 암모니아 수용액 같은 강산이나 강염기 용매를 사용하며, 2가 구리 화합물을 사용할 경우는 수용액에는 용해가 잘 이루어지나 이후 수소 또는 일산화탄소로 환원하는 과정이 필요하다. 고상 열처리법의 경우는 1가 구리 화합물과 흡착제를 물리적으로 혼합 후 고온에서의 열처리를 통해 구리를 분산시키는 방법이다.

[0006] 특히 이러한 방법들은 모두 입상 형태의 흡착제에는 적용하기 어려운데, 습식 담지법의 경우 사용하는 용매에 따라 흡착제 고유의 물성이 변화할 수 있으며 혼합 용액과 흡착제를 교반하는 과정에서 교반기에 의한 흡착제의

파괴가 일어나기 쉬운 단점이 있다. 또한 고상 열처리법의 경우 주로 불밀 분쇄기를 사용하여 물리적으로 혼합시키기 때문에 입상형 흡착제로의 적용이 어렵다. 뿐만 아니라 구리 담지된 흡착제들은 주로 고상 열처리법을 통해 구리를 담지하며, 대부분 분말 형태를 띄고 있기 때문에 공정에 적용하기 위해서는 개발된 분말 흡착제를 성형하는 추가 공정이 필요하다.

[0007] 한편, 이황화탄소는 산지에 따라서 원유에 1 ppm 아래의 농도부터 300 ppm까지 다양한 농도로 함유되어 있다. 이황화탄소는 석유 화학 공정에서 수소발생 촉매를 오염시키고 황화수소로 변환되어 부식을 일으키기 때문에 1 내지 2 ppm 이하까지 제거되어야 하는 화학종이다.

[0008] 석유 화학 공정에서 산성 오염물들과 황화수소는 부식성 세척(caustic wash)으로 제거하고 있으나, 이황화탄소는 이 과정에서 효과적으로 제거되지 않는다. 그렇기 때문에 이황화탄소를 제거하기 위해서는 추가적인 공정이 요구된다. 이황화탄소를 제거하는 방식으로는 하이드로트리터(Hydrotreater), 분별증류법, 흡착법, 등으로 크게 3종류가 있다. 하이드로트리터(Hydrotreater)의 경우 다른 오염물들도 함께 제거할 수 있다는 장점이 있지만, 이미 보유하고 있는 시설을 이용하는 것이 아니라면 설치비용이 비싸며 수소 기체를 충분히 확보해야 하는 어려움이 있다. 분별증류는 설치비용이 값싸지만 상당한 양의 생성물들도 함께 버려질 수 있으며, 운용비용이 비싸다는 단점이 있다. 흡착법의 경우 위의 두 공정의 중간 정도의 설치비용이 들며, 재생하는데 필요한 에너지 요구량이 가장 적고 매우 적은 양의 이황화탄소 수준의 생성물을 생산하는 데에 적합하다는 장점을 가지고 있다.

[0009] 현재 제올라이트 13X와 4A, 5A는 황화합물을 제거하는 용도로 상용화되어 있지만, 이황화탄소는 다른 탄화수소들에 비해 흡착력이 낮아 제거되지 않고 있다. 이황화탄소 제거에는 높은 선택성을 가진 흡착제가 필요하며 해외에서는 금속이온을 Ba으로 교환한 제올라이트와 같이 특수한 흡착제를 사용하고 있으나, 여전히 낮은 흡착력은 해결해야 될 과제로 남아 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Xue, C., Hao, W., Cheng, W., Ma, J., & Li, R. (2019). CO Adsorption Performance of CuCl/Activated Carbon by Simultaneous Reduction-Dispersion of Mixed Cu(II) Salts. Materials, 12(10), 1605.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 초기 습식 함침법 및 초음파 처리 공정을 동시에 수행하여 일산화탄소의 흡착능이 현저히 향상된 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0012] 또한 본 발명은 강산 또는 강염기와 같은 용매를 사용하지 않아 물성 안정성이 우수한 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0013] 또한 본 발명은 상기 입상형 흡착제를 포함하는 분리 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 금속 전구체 및 용제를 포함하는 함침 용액을 제조하는 단계; 상기 함침 용액 및 입상의 흡착제를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액을 초기 습윤 함침법과 동시에 초음파 처리하여 상기 입상의 흡착제의 내부 또는 표면에 일부 또는 전체로 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 제조하는 단계; 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 건조하는 단계; 및 상기 건조된 입상의 흡착제를 불활성 가스 하에 열처리하여 상기 금속 전구체가 금속 이온으로 환원된 입상형 흡착제를 제조하는 단계;를 포함하는 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한 본 발명은 입상의 흡착제; 및 상기 입상의 흡착제의 내부 또는 표면에 일부 또는 전체로 함침된 금속 이온;을 포함하는 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제를 제공한다.

[0016] 또한 본 발명은 상기 입상형 흡착제를 포함하는 분리 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제는 초기 습식 함침법 및 초음파 처리 공정을 동시에 수행하고, 함침 용액의 함량과 흡착제의 평균 입경을 최적화된 범위로 조절하여 입상형 흡착제를 제조함으로써 흡착제 내에 금속 이온이 고르고 균일하게 함침되어 부생가스 내 일산화탄소와 액상 황화합물 내 이황화탄소의 흡착능을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0018] 또한 본 발명에 따른 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제는 강산 또는 강염기와 같은 용매를 사용하지 않아 물성 안정성이 매우 우수하고, 압력강하 또는 라인오염 등의 문제가 발생하지 않으며, 제조 공정이 간단한 이점이 있다.

[0019] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조장치 구성도를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 입상형 흡착제에 대하여 흡착 평형 압력에 따른 CO 흡착량 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1, 3 내지 6 및 비교예 4에서 제조된 입상형 흡착제에 대하여 흡착 평형 압력에 따른 CO 흡착량 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 5에서 제조된 입상형 흡착제와 비교예 4의 상용 입상형 흡착제를 채운 흡착탑을 이용하여 혼합 기체를 흘려준 후 시간에 따른 파과 능력을 분석한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명은 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법, 이에 의해 제조된 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제 및 상기 입상형 흡착제를 포함하는 분리 장치에 관한 것이다.

[0023] 앞서 설명한 바와 같이, 기존에는 1가 구리 화합물을 흡착제에 담지하는 방법으로 습식 담지법 또는 고상 열처리법을 이용하여 제조하였다. 그러나 이러한 방법들은 입상 형태의 흡착제에 적용이 어려우며 강산 또는 강염기와 같은 용매에 따라 흡착제 고유 물성이 변화 또는 파괴가 일어날 수 있고, 분말 흡착제로의 성형 공정이 추가되어 제조공정이 복잡한 단점이 있다.

[0024] 이에 본 발명에서는 초기 습식 함침법 및 초음파 처리 공정을 필수로 동시에 수행하고, 함침 용액의 함량과 흡착제의 평균 입경을 최적화된 범위로 조절하여 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제를 제조함으로써 흡착제 내에 금속 이온이 고르고 균일하게 함침되어 부생가스 내 일산화탄소 또는 액상 황화합물 내 이황화탄소의 흡착능을 현저히 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 강산 또는 강염기와 같은 용매를 사용하지 않아 물성 안정성이 매우 우수하고, 압력강하 또는 라인오염 등의 문제가 발생하지 않으며, 제조 공정이 간단한 이점이 있다.

[0025] 구체적으로 본 발명은 금속 전구체 및 용제를 포함하는 함침 용액을 제조하는 단계(S1); 상기 함침 용액 및 입상의 흡착제를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S2); 상기 혼합 용액을 초기 습윤 함침법과 동시에 초음파 처리하여 상기 입상의 흡착제의 내부 또는 표면에 일부 또는 전체로 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 제조하는 단계(S3); 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 건조하는 단계(S5); 및 상기 건조된 입상의 흡착제를 불활성 가스 하에 열처리하여 상기 금속 전구체가 금속 이온으로 환원된 입상형 흡착제를 제조하는 단계(S6);를 포함하는 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0026] 이하에서는 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[0027] (S1) 혼합 용액을 제조하는 단계

- [0028] 상기 (S1) 단계는 금속 전구체 및 용제를 포함하는 함침 용액을 제조하는 단계일 수 있다. 상기 (S1) 단계에서 금속 전구체는 구리, 니켈, 크롬, 몰리브덴, 팔라듐, 루비듐 및 바륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 전구체일 수 있다. 바람직하게는 구리, 니켈 또는 이들의 혼합물을 포함하는 전구체일 수 있고, 가장 바람직하게는 구리 전구체일 수 있다.
- [0029] 특히, 상기 구리 전구체는 상기 입상의 흡착제에 함침되어 열처리를 통해 구리 이온으로 변환될 수 있으며, 변환된 구리 이온은 일산화탄소와의 흡착 능력이 우수하여 일산화탄소 선택도를 현저히 향상시킬 수 있다. 일반적으로 기존 일산화탄소 분리용 흡착제에는 흡착 성능이 우수한 구리 1가 이온이 사용되고 있으나, 구리 1가 이온을 포함한 CuCl 전구체는 물에 녹지 않고, 강산(HCl)에만 용해되어 물 대신 강산을 사용한 습식 담지법으로 제조되기 때문에 그 제조방법이 제한적이며 강산으로 인해 안정성이 떨어지는 문제가 있다. 또한 흡착제 내부에 구리 전구체가 충분히 함침되지 않아 과량의 구리 전구체를 사용하여 제조 원가가 많이 드는 단점이 있다.
- [0030] 그러나 본 발명에서는 초기 습식 함침법(incipient wet impregnation) 및 초음파 처리 공정을 동시에 처리하여 입상의 흡착제의 내부 또는 표면에 구리 2가 이온을 포함한 구리 전구체를 고르게 함침시킨 후 열처리를 이용한 환원 과정을 거쳐 구리 2가 이온을 구리 1가 이온으로 환원시킬 수 있다.
- [0031] 이에 따라 상기 구리 전구체는 기존의 구리 1가 이온이 가진 한계점을 개선하기 위해 구리 1가 이온 대신 구리 2가 이온을 포함한 구리 전구체로서, CuCl₂, Cu(HCOO)₂ 및 Cu(NO₃)₂로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 바람직하게는 CuCl₂ 및 Cu(HCOO)₂의 혼합물을 사용할 수 있다. 특히, 상기 구리 전구체로 CuCl₂ 및 Cu(HCOO)₂의 혼합물을 사용하는 경우 CuCl₂ 또는 Cu(HCOO)₂를 각각 단독 사용하는 경우에 비해 혼합 용액 내에서 환원 반응이 일어나 구리 1가 이온이 혼합 용액 내에서 생성될 수 있기 때문에 CuCl₂ 및 Cu(HCOO)₂의 혼합물을 사용하는 것이 좋다.
- [0032] 상기 용제는 물, 톨루엔, 에틸아세테이트 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 물, 톨루엔 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 물일 수 있다.
- [0033] (S2) 혼합 용액을 제조하는 단계
- [0034] 상기 (S2) 단계는 상기 함침 용액 및 입상의 흡착제를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0035] 상기 입상의 흡착제는 기존 마이크로 크기의 분말형 흡착제에 비해 평균 입경이 크고, 흡착제를 충전함에 발생 시 발생하는 압력 강하를 현저히 개선할 수 있으며, 흡착제 사용 후 재생의 용이성이 있다. 또한 넓은 기공 표면적을 지니며, 작은 기공 크기를 가져 높은 분자량을 갖는 불순물 대신 일산화탄소와 같은 작은 분자량을 흡착하는 흡착력이 우수한 이점이 있다.
- [0036] 즉, 상기 입상의 흡착제는 일산화탄소에 대하여 높은 흡착능을 가지며, 안정성이 우수하여 공정에 바로 적용하여도 압력강하 또는 라인 오염 등의 문제가 발생하지 않는 이점이 있다.
- [0037] 상기 입상의 흡착제는 활성탄, 활성 알루미늄, 활성 제올라이트, 활성 백토, 활성 벤토나이트, 활성 규조토 및 활성 실리카로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 활성탄, 활성 알루미늄 및 활성 제올라이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 활성탄, 활성 알루미늄 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 활성탄일 수 있다.
- [0038] 상기 입상의 흡착제는 평균 입경이 250 내지 5000 μm, 바람직하게는 300 내지 2000 μm, 더욱 바람직하게는 400 내지 1000 μm, 가장 바람직하게는 450 내지 800 μm일 수 있다. 또한 기공 크기가 0.1 내지 50 nm, 바람직하게는 0.2 내지 40 nm, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 10 nm, 가장 바람직하게는 0.5 내지 3 nm일 수 있다. 이때, 상기 흡착제의 평균 입경이 250 μm 미만이거나, 기공 크기가 0.1 nm 미만이면 입자 크기가 너무 작아 흡착제들끼리 응집되어 분산성이 떨어질 수 있고, 반대로 평균 입경이 5000 μm 초과이거나, 기공 크기가 50 nm 초과이면 미세 기공의 발달 저하로 인해 흡착능이 저하될 수 있다.
- [0039] 상기 (S2) 단계에서 함침 용액은 상기 입상의 흡착제 단위 질량 당 0.5 내지 1.5 ml, 바람직하게는 0.75 내지 1.25 ml, 가장 바람직하게는 0.9 내지 1.1 ml를 혼합할 수 있다. 상기 함침 용액의 함량이 0.5 ml 미만이면 상기 입상의 흡착제에 상기 함침 용액 내 금속 전구체가 고르게 분포되기 전에 상기 함침 용액이 모두 증발되어 벌크(bulk)한 금속 전구체가 불균일하게 함침될 수 있다. 반대로 1.5 ml 초과이면 상기 함침 용액 내 금속 전구체가 상기 입상의 흡착제에 과도하게 함침되어 흡착제의 평균 입경 크기가 지나치게 커질 수 있다.

- [0040] (S3) 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 제조하는 단계
- [0041] 상기 (S3) 단계는 상기 혼합 용액을 흡착제에 초기 습윤 함침법(incipient wet impregnation)과 동시에 초음파 처리하여 상기 입상의 흡착제의 내부 또는 표면에 일부 또는 전체로 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 제조하는 단계일 수 있다.
- [0042] 기존의 습식 담지법은 상기 함침 용액 내 금속 전구체가 상기 입상의 흡착제에 모두 함침되기 전에 혼합을 위해 사용되는 마그네틱 바에 의해 흡착제가 파괴될 수 있고, 금속 전구체가 흡착제의 작은 기공(pore)으로 확산되는데 매우 오래 걸려 함침 속도가 느린 문제가 있다. 특히 기존 습식 담지법은 사용하는 흡착제의 양에 비해 과량의 용매를 사용하였는데, 과량의 용매를 사용 시 상기 금속 전구체의 농도가 감소할 수 있고, 농도의 감소는 금속 전구체가 흡착제 내부로 전달되는 속도를 저하시킬 수 있어 금속 전구체의 함침량 및 함침속도의 향상에 한계가 있었다.
- [0043] 본 발명에서는 상기 초기 습윤 함침법과 초음파 처리를 동시에 수행함으로써 상기 금속 전구체의 함침량 및 함침속도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 특히 상기 초기 습윤 함침법을 적용할 경우, 적은 양의 용매를 사용함으로써 금속 전구체의 농도를 증가시켜 흡착제의 기공 내부에서 금속 전구체의 물질 전달 속도를 증가시킬 수 있고, 용매가 모두 기화하는 시점까지 함침이 진행되므로 흡착제에 금속 전구체가 함침되는 양을 정확히 조절할 수 있다.
- [0044] 또한 상기 초음파 처리는 상기 입상의 흡착제의 내부 또는 표면에 일부 또는 전체로 상기 금속 전구체가 빠르고 고르게 함침되도록 유도하여 금속 전구체의 분산성을 향상시킬 수 있으며, 상기 금속 전구체의 과도한 함침으로 벌크(bulk)한 금속 전구체가 상기 입상의 흡착제에 함침되는 것을 방지하기 위해 수행될 수 있다. 바람직하게는 상기 초음파 처리를 통해 상기 입상의 흡착제의 내부에 전체로 상기 금속 전구체가 고르게 함침시킬 수 있다.
- [0045] 상기 (S3) 단계는 상기 초기 습윤 함침법 및 초음파 처리를 동시에 실시하여 10 내지 100 ℃, 바람직하게는 30 내지 90 ℃, 더욱 바람직하게는 40 내지 80 ℃, 가장 바람직하게는 55 내지 75 ℃의 온도에서 상기 혼합 용액 내 용제가 완전히 기화되어 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제만 남을 때까지 수행할 수 있다. 이때, 상기 반응 시간이 10 ℃ 미만이면 상기 입상의 흡착제에 상기 금속 전구체가 물질 전달되는 속도가 느려 충분한 함침이 되지 않을 수 있고, 상기 금속 전구체의 분산성이 현저하게 저하될 수 있다. 반대로 100 ℃ 초과이면 상기 금속 전구체가 용매를 통해 상기 입상의 흡착제 내에 존재하는 미세 기공까지 도달하는 과정에서 미세 기공에 도달하기 전에 용매가 완전히 기화될 수 있고, 상기 금속 전구체의 분산성이 현저하게 저하될 수 있다.
- [0046] (S5) 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 건조하는 단계
- [0047] 상기 (S5) 단계는 열처리 전 흡착제의 기공 내부에 일부 존재할 수 있는 용매의 완전한 제거를 위해 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 건조하는 단계를 수행할 수 있다. 상기 (S5) 단계에서 건조는 100 내지 250 ℃의 온도에서 1 내지 24 시간 동안 수행할 수 있다. 바람직하게는 110 내지 200 ℃의 온도에서 3 내지 18 시간, 가장 바람직하게는 120 내지 150 ℃의 온도에서 6 내지 12 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0048] (S6) 입상형 흡착제를 제조하는 단계
- [0049] 상기 (S6) 단계는 상기 건조된 입상의 흡착제를 불활성 가스 하에 열처리하여 상기 금속 전구체가 금속 이온으로 환원된 입상형 흡착제를 제조하는 단계일 수 있다. 상기 (S6) 단계에서 열처리는 불활성 가스 하에 200 내지 600 ℃에서 1 내지 12 시간 동안 수행할 수 있다. 바람직하게는 300 내지 500 ℃의 온도에서 7 내지 10 시간, 가장 바람직하게는 350 내지 450 ℃의 온도에서 7.5 내지 8.5 시간 동안 수행할 수 있다. 특히 상기 열처리 온도가 200 ℃ 미만이거나, 시간이 6 시간 미만이면 금속 전구체가 완전히 금속 이온으로 환원되지 않고 흡착제 내에 미반응 금속 전구체로 남아서 일산화탄소 흡착능을 저하시킬 수 있다. 반대로 상기 열처리 온도가 600 ℃ 초과이거나, 시간이 12 시간 초과이면 상기 입상의 흡착제 내부의 활성 부위가 제거되어 흡착능을 저하시킬 수 있다.
- [0050] 상기 불활성 가스는 질소, 아르곤, 헬륨, 크립톤 및 제논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 바람직하게는 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 질소일 수 있다.
- [0051] 상기 금속 이온은 구리 이온, 니켈 이온, 크롬 이온, 몰리브덴 이온, 팔라듐 이온, 루비듐 이온 및 바륨 이온으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 구리 이온, 니켈 이온 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 구리 이온일 수 있다.
- [0052] 상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.5 내지 4.5 mmol, 바람직하게는 3.8 내지 4.3 mmol, 더욱

바람직하게는 3.9 내지 4.1 mmol, 가장 바람직하게는 4 mmol로 함침된 것일 수 있다. 상기 입상의 흡착제 단위 질량의 단위는 g일 수 있다. 이때, 상기 금속 이온의 함침량이 3.5 mmol 미만이면 일산화탄소 흡착능이 현저하게 저하될 수 있고, 반대로 4.5 mmol 초과이면 금속 전구체가 벌크(bulk) 상태로 존재하여 분산도가 떨어지고, 흡착 유효 부위가 감소하여 흡착능이 저하될 수 있다.

[0053] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법에 있어서, 상기 입상의 흡착제가 평균 입경이 450 내지 800 μm 이고, 기공 크기가 0.5 내지 3 nm인 경우에 하기 함침 용액의 함량과 금속 이온의 함침량 조건을 달리하여 입상형 흡착제를 제조하였다. 상기 제조된 입상형 흡착제를 부생가스 및 액상 황화합물에 각각 혼합한 후 150 시간 동안 일산화탄소 및 이황화탄소의 각 흡착 및 분리 성능을 분석하였다.

[0054] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건들을 모두 만족하였을 때 부생가스에서의 일산화탄소 선택도와 액상 황화합물에서의 이황화탄소 선택도가 각각 높은 수치들을 보였으며, 기존의 일산화탄소 흡착제와 비교하여도 현저하게 향상된 흡착 및 분리 성능을 나타내었다. 또한 150 시간 동안 흡착시험을 실시한 후 입상형 흡착제 내 금속 이온이 이탈되지 않고 고르게 분산된 형태를 유지된 것을 확인하였다.

[0055] ① 상기 입상의 흡착제는 평균 입경이 450 내지 800 μm 이고, 기공 크기가 0.5 내지 3 nm이고, ② 상기 함침 용액은 상기 입상의 흡착제 단위 질량 당 0.75 내지 1.25 ml를 혼합하고, ③ 상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.8 내지 4.3 mmol로 함침된 것일 수 있다.

[0056] 다만, 상기 3가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 입상형 흡착제의 일산화탄소 및 이황화탄소 선택도가 각각 낮은 수치를 보였으며, 150 시간 이후 반응이 종료된 입상형 흡착제를 분석한 결과 입상형 흡착제 내 금속 이온이 일부 유실되어 일산화탄소 및 이황화탄소에 대한 흡착 및 분리 성능이 저하된 것을 확인하였다.

[0057] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 일산화탄소 또는 이황화탄소 분리용 입상형 흡착제의 제조방법에 있어서, 하기 조건들을 달리하여 제조된 입상형 흡착제를 제조한 후 이를 이용하여 1 내지 10 atm에서 300 시간 동안 일산화탄소의 흡착 및 분리 성능을 분석하였다.

[0058] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건들을 모두 만족하였을 때 흡착제 단위 g당 일산화탄소 흡착량 및 탈착량이 장시간 동안 각각 2.8 g 및 2.7 g으로 현저하게 높은 수준을 유지하였으며, 99.96% 이상의 고순도를 갖는 일산화탄소만을 선택적으로 회수되는 것을 확인하였다.

[0059] ① 상기 금속 전구체는 구리 전구체이고, 상기 구리 전구체는 CuCl_2 및 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 의 혼합물이고, ② 상기 용제는 물이고, ③ 상기 입상의 흡착제는 활성탄이고, ④ 상기 입상의 흡착제는 평균 입경이 450 내지 800 μm 이고, 기공 크기가 0.5 내지 3 nm이고, ⑤ 상기 함침 용액은 상기 입상의 흡착제 단위 질량 당 0.9 내지 1.1 ml를 혼합하고, ⑥ 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제를 제조하는 단계는 상기 초기 습윤 함침법 및 초음파 처리를 동시에 실시하여 55 내지 75 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 상기 혼합 용액 내 용제가 완전히 기화되어 상기 금속 전구체가 함침된 입상의 흡착제만 남을 때까지 수행하고, ⑦ 상기 건조는 120 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 6 내지 12 시간 동안 수행하고, ⑧ 상기 열처리는 350 내지 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 7.5 내지 8.5 시간 동안 수행하고, ⑨ 상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.8 내지 4.3 mmol로 함침된 것일 수 있다.

[0060] 다만, 상기 9 가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 흡착제 단위 g당 일산화탄소 흡착량 및 탈착량이 각각 1 g 및 0.8 g으로 매우 낮았고, 장시간 유지되지 못하였으며, 일산화탄소의 순도가 87.4%로 낮은 비율로 회수되는 것을 확인하였다.

[0061] 도 1은 본 발명에 따른 입상형 흡착제의 제조장치 구성도를 개략적으로 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 초기 습윤 함침법을 위한 반응기(120)와 동시에 초음파 처리를 위한 울트라 초음파기(110)가 동시에 위치하고 있고, 반응기(120) 내부에는 입상의 흡착제(122) 및 함침 용액(121)이 존재하고, 상기 반응기(120) 외부에는 초음파 처리를 위한 물(111)이 위치한 구조로 구성된 것을 보여준다.

[0062] 상기 도 1의 반응기(120) 내부에서 초기 습윤 함침 및 초음파 처리가 동시에 수행될 때 초기에는 입상의 흡착제(122)가 함침 용액(121)에 완전히 잠기도록 한 후 초기 습윤 함침 및 초음파 처리를 동시에 수행함에 따라 함침 용액 내 용제가 서서히 증발하기 시작하고, 상기 용제가 완전히 증발하여 상기 도 1과 같이 흡착제만 남을 때까지 실시하는 것을 보여준다.

[0063] 한편, 본 발명은 입상의 흡착제; 및 상기 입상의 흡착제의 내부 또는 표면에 일부 또는 전체로 함침된 금속 이

온;을 포함하는 일산화탄소 또는 이산화탄소 분리용 입상형 흡착제를 제공한다.

- [0064] 상기 입상의 흡착제는 활성탄, 활성 알루미나, 활성 제올라이트, 활성 백토, 활성 벤토나이트, 활성 규조토 및 활성 실리카로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 활성탄, 활성 알루미나 및 활성 제올라이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 활성탄, 활성 알루미나 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 활성탄일 수 있다.
- [0065] 상기 금속 이온은 구리 이온, 니켈 이온, 크롬 이온, 몰리브덴 이온, 팔라듐 이온, 루비듐 이온 및 바륨 이온으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 구리 이온, 니켈 이온 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 구리 이온일 수 있다.
- [0066] 상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.5 내지 4.5 mmol로 함침된 것일 수 있다.
- [0067] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 일산화탄소 또는 이산화탄소 분리용 입상형 흡착제에 있어서, 상기 입상형 흡착제의 평균 입경이 450 내지 800 μm 이고, 기공 크기가 0.5 내지 3 nm인 경우에 상기 금속 이온이 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.5 내지 4.5 mmol로 함침될 때 이들 조건을 모두 충족하지 않은 것과 달리, 입상형 흡착제를 탑에 충전할 경우 압력강하가 전혀 발생하지 않았으며, 분진으로 인한 라인 오염이 발생하지 않는 것을 확인하였다.
- [0068] 다만, 상기 입상형 흡착제의 평균 입경 및 기공 크기의 각 범위와 상기 금속 이온의 함침량 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않은 경우에는 압력강하가 과도하게 발생하였으며, 분진이 심하여 라인 오염이 발생하였다.
- [0069] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 일산화탄소 또는 이산화탄소 분리용 입상형 흡착제에 있어서, 상기 입상형 흡착제의 평균 입경이 450 내지 800 μm 이고, 기공 크기가 0.5 내지 3 nm인 경우에 상기 금속 이온이 구리 이온이고, 상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제의 내부에 전체로 함침되며, 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.8 내지 4.3 mmol로 함침될 때 이들 조건을 모두 충족하지 않은 것과 달리, 일산화탄소 흡착성능 및 이산화탄소 흡착성능이 동시에 현저하게 향상되었다.
- [0070] 다만, 상기 입상형 흡착제의 평균 입경 및 기공 크기의 각 범위와 상기 금속 이온의 종류 및 함침량 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않은 경우에는 일산화탄소 흡착성능 또는 이산화탄소 흡착성능 중 어느 하나는 낮은 성능을 나타내어 동시에 향상되는 효과는 기대할 수 없었다.
- [0071]
- [0072] 상기 입상의 흡착제는 평균 입경이 250 내지 5000 μm , 바람직하게는 300 내지 2000 μm , 더욱 바람직하게는 400 내지 1000 μm , 가장 바람직하게는 450 내지 800 μm 일 수 있다. 또한 기공 크기가 0.1 내지 50 nm, 바람직하게는 0.2 내지 40 nm, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 10 nm, 가장 바람직하게는 0.5 내지 3 nm일 수 있다.
- [0073] 가장 바람직하게는 상기 금속 이온은 구리 이온이고, 상기 금속 이온은 상기 입상의 흡착제의 내부에 전체로 함침되며, 상기 입상의 흡착제 단위질량 당 3.8 내지 4.3 mmol로 함침된 것일 수 있다.
- [0074] 상기 입상형 흡착제는 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 101.325 kPa 압력 조건에서 일산화탄소의 흡착량이 28 내지 53 ml/g_{흡착제}, 바람직하게는 29.683 내지 51.413 ml/g_{흡착제}일 수 있다.
- [0075] 또한, 본 발명은 상기 입상형 흡착제를 포함하는 분리 장치를 제공한다.
- [0076] 상기 분리 장치는 기체 또는 액체 분리 장치일 수 있고, 바람직하게는 일산화탄소 및 이산화탄소 분리 장치일 수 있다.
- [0077] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0078] **실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4**
- [0079] 입상의 흡착제로 평균 입경이 750 μm 이고, 기공 크기가 2 nm인 A사 활성탄과 평균 입경이 800 μm 이고, 기공 크기가 2.5 nm인 B사 활성탄을 각각 사용하였다. 구리 전구체로는 CuCl_2 및 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 를 1:1 중량비로 혼합한 혼합물을 사용하였다. 우선, CuCl_2 및 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 의 혼합물을 물에 혼합하여 구리 전구체 함침 용액을 제조하였다. 그 다음 하기 표 1과 같은 혼합비율로 입상의 흡착제인 활성탄이 상기 함침 용액에 잠길 정도로 투입한 후 교반시켜 혼합 용액을 제조하였다. 그 다음 상기 혼합 용액을 초기 습윤 함침과 동시에 초음파기(sonicator)로 60

℃에서 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 이때, 입상의 흡착제인 활성탄이 잠길 정도로만 구리 전구체 함침 용액을 투입하였고, 초기 습윤 함침 및 초음파 처리가 시작된 후 혼합용액 내 용매가 증발하기 시작하여 물이 완전히 증발되어 구리 전구체가 흡착된 입상의 흡착제만 남을 때까지 수행하였다. 구리 전구체가 흡착된 입상의 흡착제는 120 ℃에서 7 시간 동안 건조한 후 질소를 흘려주면서 400 ℃에서 8 시간 동안 열처리하여 구리 전구체를 구리 이온으로 환원시켜 입상의 흡착제 내부에 구리 이온이 전체로 흡착된 일산화탄소 또는 이산화탄소 분리용 입상형 흡착제를 제조하였다.

표 1

구분	함침 방법	함침 용액/ 입상 흡착제 비율	입상형 흡착제 내 Cu 함량 기준
실시예 1	초기 습윤 함침 + 초음파 처리	1 ml solution / 1 g AC	1 mmol Cu/ 1 g AC
실시예 2	초기 습윤 함침 + 초음파 처리	1.5 ml solution / 1 g AC	4 mmol Cu/ 1 g AC
비교예 1	초기 습윤 함침	-	1 mmol Cu/ 1 g AC
비교예 2	습식 함침	-	3 mmol Cu/ 1 g AC
비교예 3	습식 함침	-	4 mmol Cu/ 1 g AC
실시예 3	초기 습윤 함침 + 초음파 처리	1 ml solution / 1 g AC	3 mmol Cu/ 1 g AC
실시예 4	초기 습윤 함침 + 초음파 처리	1 ml solution / 1 g AC	3.5 mmol Cu/ 1 g AC
실시예 5	초기 습윤 함침 + 초음파 처리	1 ml solution / 1 g AC	4 mmol Cu/ 1 g AC
실시예 6	초기 습윤 함침 + 초음파 처리	1 ml solution / 1 g AC	4.5 mmol Cu/ 1 g AC
비교예 4	상용 입상 흡착제 (활성탄)		

실험예 1: 함침 방법에 따른 일산화탄소 흡착량 분석

상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 입상형 흡착제에 대하여 함침 방법에 따른 일산화탄소 흡착량을 분석하였으며, 그 결과는 표 2 및 도 2에 나타내었다.

도 2는 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 입상형 흡착제에 대하여 흡착 평형 압력에 따른 CO 흡착량 분석 결과를 나타낸 것이다.

표 2

구분	101.325 kPa에서의 CO 흡착량 (m/1g흡착제)
실시예 1	29.683
실시예 2	51.412
비교예 1	11.682
비교예 2	16.486
비교예 3	19.443

상기 도 2 및 표 2를 참조하면, 상기 실시예 1 및 2의 경우 입상의 흡착제 내부에 구리 이온이 균일하게 함침됨으로써 이로 인해 흡착 평형 압력에 대한 CO 흡착량이 상기 비교예 1 내지 3에 비해 최소 1.8 배 내지 최대 2.6 배로 현저하게 우수한 수치를 보이는 것을 확인하였다.

반면에, 상기 비교예 1 내지 3의 경우 습식 함침법 또는 초기 습윤 함침법만 단독 실시함으로 인해 장시간 함침하더라도 구리 이온이 대부분 입상의 흡착제 내부에 함침되지 않아 결과적으로 CO 흡착량이 매우 낮은 수치를 보였다.

실험예 2: 함침용액의 함량과 흡착제의 종류에 따른 일산화탄소 흡착량 분석

[0088] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 입상형 흡착제에 대하여 함침용액의 함량과 흡착제의 종류에 따른 일산화탄소 흡착량을 분석하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0089] 도 3은 상기 실시예 1, 3 내지 6 및 비교예 4에서 제조된 입상형 흡착제에 대하여 흡착 평형 압력에 따른 CO 흡착량 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 3의 결과에 의하면, 상기 실시예 4 내지 6의 경우 상기 실시예 1, 3 및 비교예 4와 비교하여 입상형 흡착제의 평균 입경이 750 내지 800 μm 이고, 기공 크기가 2 내지 2.5 nm인 경우에 입상형 흡착제 내 구리 함량을 3.5 내지 4.5 mmol Cu/1g AC을 함유할 때 CO 흡착량이 현저하게 향상된 것을 확인하였다. 특히 입상형 흡착제 내 구리 함량이 4 mmol Cu/1g AC인 상기 실시예 5에서 가장 우수한 CO 흡착량을 나타냄을 알 수 있었다. 이를 통해, 입상형 흡착제의 평균 입경과 기공 크기를 만족함과 동시에 입상형 흡착제 내 구리 함량을 조절함으로써 CO 흡착량을 향상시키고 최적화할 수 있음을 확인하였다.

[0090] 실험예 3: 이황화탄소 검출량 분석

[0091] 상기 실시예 5에서 제조된 입상형 흡착제를 이용하여 통상의 방법에 의해 이황화탄소 함량을 분석하였다. 실험 방법으로는 이황화탄소를 주로 포함하고 있는 황화합물 200 ppm이 포함된 혼합용액(일반 파라핀(Normal paraffins) 36 중량%, 총 이소파라핀(total isoparaffins) 61 중량%, 나프텐(Naphthenes) 1.8 중량%, 방향제(Aromatics) 0.7 중량% 및 올레핀(Olefins) 0.5 중량%) 5 mL에 상기 입상형 흡착제 0.5 g을 넣고 4 $^{\circ}\text{C}$ 에서 72 시간 동안 방치하였다.

[0092] 그 결과, 상기 혼합용액에서 입상형 흡착제를 제거한 후 용액 내 황화합물 농도를 측정된 결과 이황화탄소만 5 ppm 이하로 검출되는 것을 확인하였다. 이를 통해, 상기 입상형 흡착제를 이용하였을 때 액상 황화합물에서 이황화탄소가 선택적으로 상기 입상형 흡착제에 다량 흡착됨으로 인해 흡착 후 혼합용액 내에서 이황화탄소만 5 ppm 이하로 극소량 검출된 것임을 알 수 있었다.

[0093] 이를 통해 상기 입상형 흡착제는 기상의 일산화탄소뿐만 아니라 액상의 이황화탄소도 선택적으로 흡착할 수 있으며, 이들 성분의 분리 및 제거가 가능함을 알 수 있었다.

[0094] 실험예 4: 일산화탄소 파과 능력 분석

[0095] 상기 실시예 5에서 제조된 입상형 흡착제와 비교예 4의 구리를 함침하지 않은 상용 입상형 흡착제에 대하여 일산화탄소를 함유한 하기 표 3의 혼합기체에 대해 일산화탄소 파과 능력을 분석하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0096] 실험방법으로는 0.7 cm 직경의 탑에 상기 실시예 5에서 제조된 입상형 흡착제 및 상기 비교예 4의 Cu를 함침하지 않은 상용 입상형 흡착제를 각각 4.5 cm 만큼 충전시킨 후에 30 ml/min의 유량으로 표 3의 구성에 따른 기체를 40분 동안 흘려주면서 시간에 따른 일산화탄소 파과 능력을 분석하였다.

표 3

기체 조성	기체 비율
H ₂	72.31 %
CO	2.59 %
CH ₄	6.7 %
CO ₂	18.4 %

[0097]

[0098] 도 4는 상기 실시예 5에서 제조된 입상형 흡착제와 비교예 4의 상용 입상형 흡착제를 채운 흡착탑을 이용하여 혼합 기체를 흘려준 후 시간에 따른 파과 능력을 분석한 결과 그래프이다.

[0099] 상기 도 4의 결과에 의하면, 상기 비교예 4의 경우 Cu를 함침하지 않은 입상형 흡착제를 이용해 파과실험을 진행한 결과 일산화탄소가 파과되는데 4.38 분이 소모되었다. 반면 상기 실시예 5의 경우 일산화탄소가 파과되는데 19.53 분이 소모되었다. 이를 통해, 상기 실시예 5의 입상형 흡착제가 비교예 4의 상용 입상형 흡착제에 비해 CO에 대한 흡착량이 높은 것을 알 수 있었다. 이 밖에도 상기 실시예 5의 입상형 흡착제를 탑에 충전했을 때 압력강하가 발생하지 않았으며, 분진에 의한 라인 오염 또한 관찰되지 않았다.

[0100] 한편, 상기 비교예 4의 상용 입상형 흡착제를 이용해 파과실험을 진행했을 때 일산화탄소와 이산화탄소의 파과

시간이 유사하여 둘을 분리할 수 없었다. 반면 상기 실시예 5의 입자형 흡착제를 이용한 파과실험에서는 일산화탄소와 이산화탄소의 파과 시간이 크게 차이가 나서 둘을 쉽게 분리할 수 있었다.

[0101] 이를 통해 상기 입상형 흡착제는 기존의 상용 흡착제에 비해 일산화탄소에 대한 높은 흡착능을 보이며, 일산화탄소를 이산화탄소에 비해 선택적으로 흡착할 수 있어, 이들 성분의 분리 및 제거가 가능함을 알 수 있었다.

부호의 설명

[0102] 100: 입상형 흡착제의 제조장치 구성도

110: 울트라 초음파기

111: 초음파기 내 물

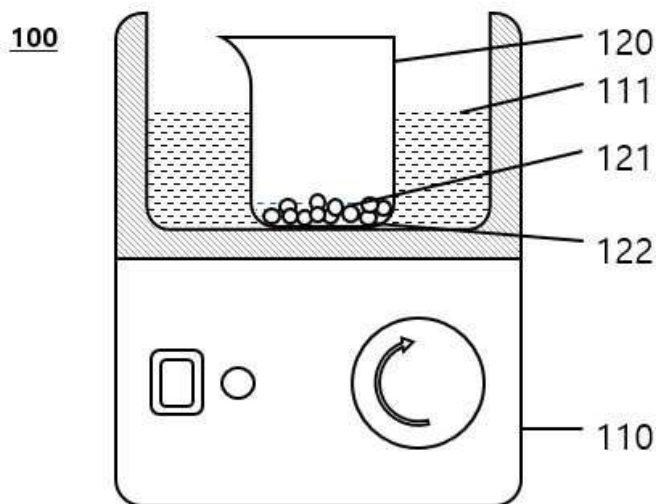
120: 반응기

121: 함침 용액

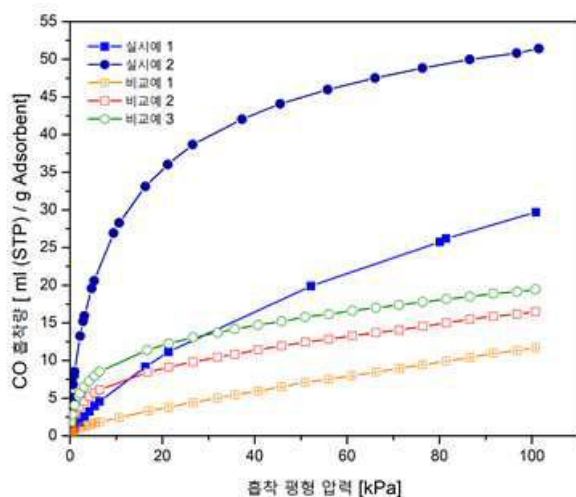
122: 입상의 흡착제

도면

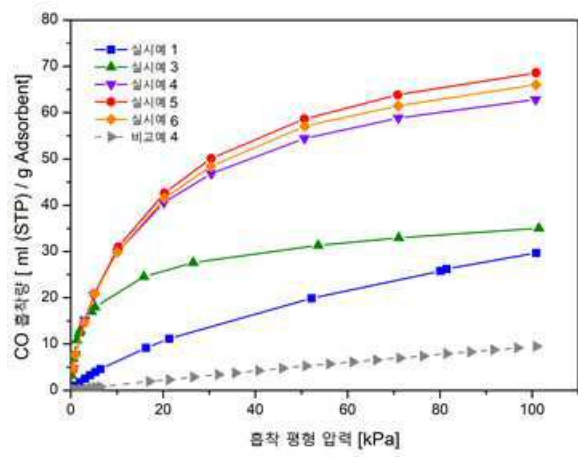
도면1



도면2



도면3



도면4

