(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
B01J 20/16 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월09일
(11) 등록번호 10-0715467
(24) 등록일자 2007년04월30일

(21) 출원번호 10-2006-0038233
(22) 출원일자 2006년04월27일
심사청구일자 2006년04월27일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 이철위
대전 유성구 반석동 양지마을 1 단지 삼부아파트 103동 2304호

유진학
중국 산동, 청도시 황도구 전만항로 579호

조민휘
충북 청주시 흥덕구 수곡동 36-39

박승규
대전 유성구 하기동 송림마을 205동 205호

이철위
대전 유성구 반석동 양지마을 1단지 삼부아파트 103동2304호

유진학
중국 산동, 청도시 황도구 전만항로 579호

조민휘
충북 청주시 흥덕구 수곡동 36-39

박승규
대전 유성구 하기동 송림마을 205동 205호

백진욱
대전 유성구 관평동 대덕테크노벨리 5단지아파트 515동401호

(74) 대리인 백남훈
이학수

(56) 선행기술조사문헌
JP58220648 A
KR1020040104567 A
KR1020040032832 A
KR1020050123176 A

심사관 : 이동원

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 에틸렌 제거용 흡착제 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 에틸렌 제거용 흡착제 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 실리카와 알루미나가 일정 성분비로 포함되며 X-선 회절 패턴에 의하여 특정되는 결정구조를 갖는 고상 담체에 활성성분이 담지된 것으로서, 종래에 비해 흡착성능 및 흡착 유지력이 향상되며, 특히 에틸렌 제거 효과가 우수하여 농수산물 신선도 유지에서부터 공해 발생 산업현장에 이르기까지 여러 분야의 소재로 활용 가능한 에틸렌 제거용 흡착제와 이를 실리카, 알루미나, 황산나트륨 등을 선택적으로 실온에서 혼합한 후 건조하는 간단한 방법으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

다음 표 1의 X-선 회절 패턴에 의하여 특정되는 결정구조를 가지며, 결정 내의 실리카(SiO_2)와 알루미나(Al_2O_3)의 비율이 10 ~ 70 : 30 ~ 90 중량비 범위로 유지되는 담체에, 활성성분이 담지된 것을 특징으로 하는 에틸렌 제거용 흡착제.

[표 1]

2θ	상대세기
12.5 ~ 16.5	35.8 ~ 39.8
26.0 ~ 30.0	43.0 ~ 47.0
36.3 ~ 40.3	40.9 ~ 44.9
47.1 ~ 51.1	95 ~ 100
63.1 ~ 67.1	57.9 ~ 61.9
69.9 ~ 73.9	26.5 ~ 30.5

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 담체는 비표면적이 250 ~ 300 ㎡/g 범위인 것을 특징으로 하는 에틸렌 제거용 흡착제.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 활성성분은 수용성 과망간산화물염인 것을 특징으로 하는 에틸렌 제거용 흡착제.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 수용성 과망간산화물염은 $NaMnO_4$, $KMnO_4$, NH_4MnO_4 및$Mg(MnO_4)_2$ 중에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 제거용 흡착제.

청구항 5.

a) 혼합용액의 조성이 Na_2SiO_3 20 ~ 75 중량%와 $NaAlO_2$ 25 ~ 80 중량%가 되도록 증류수에 혼합하는 단계;

b) 상기 혼합용액에 황산을 가하여 pH 6 ~ 7 범위로 조절하는 단계 ;

c) 상기 pH가 조절된 혼합용액에서 고체와 액체를 분리한 후 세척하는 단계; 및

d) 상기 분리된 고체물질 100 중량부에 대하여 5.0 ~ 25 중량부 범위의 수용성 과망간산화물염을 담지한 후 건조시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 제거용 흡착제의 제조방법.

청구항 6.

a) 혼합용액의 조성이 Na_2SiO_7 30 ~ 75 중량%와 $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 25 ~ 70중량%가 되도록 증류수에 혼합하는 단계 ;

b) 상기 혼합용액의 pH를 8.5 ~ 9.0 범위로 조절하는 단계 ;

c) 상기 pH가 조절된 혼합용액에서 고체와 액체를 분리한 후 세척하는 단계; 및

d) 상기 분리된 고체물질 100 중량부에 대하여 5.0 ~ 25 중량부 범위의 수용성 과망간산화물염을 담지한 후 건조시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 제거용 흡착제의 제조방법.

청구항 7.

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 상기 수용성 과망간산화물염은 $NaMnO_4$, $KMnO_4$, NH_4MnO_4 및 $Mg(MnO_4)_2$ 중에서 선택된 1 종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 제거용 흡착제의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 에틸렌 제거용 흡착제 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 실리카와 알루미나가 일정 성분비로 포함되며 X-선 회절 패턴에 의하여 특정되는 결정구조를 갖는 고상 담체에 활성성분이 담지된 것으로서, 종래에 비해 흡착성능 및 흡착 유지력이 향상되며, 특히 에틸렌 제거 효과가 우수하여 농수산물 신선도 유지에서부터 공해 발생 산업현장에 이르기까지 여러 분야의 소재로 활용 가능한 에틸렌 제거용 흡착제와 이를 실리카 전구체와 알루미나 전구체를 혼합한 후 건조하는 간단한 방법으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

특정 기체를 선택적으로 제거하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 흡착제와 촉매를 사용하여 제거하는 것이 가장 일반적이다.

실온에서 유독성 유기 화합물을 제거하기 위해서는 흡착제를 사용하는 것이 바람직한 바, 흡착제로는 활성탄, 제올라이트, 층상화합물 등이 보편적으로 많이 사용되고 있다. 그러나, 이들 자체로서는 흡착용량에 한계가 있어 일정 시간 이후 흡착능이 저하되거나 소멸되고, 또한 재사용이 용이하지 않아 일회성이라는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 고상의 담체에, 활성성분을 일정량 투여함으로써 특정 기체에 대한 흡착용량을 개선시키는 것에 대한 연구 및 이를 이용하는 예가 다양하게 알려지고 있는 실정이다.

반면에, 촉매를 사용하는 경우에는 담체에 여러 가지 활성금속을 도입시키는 것으로 재생이 가능하여 수차례 재활용할 수 있다는 장점이 있으나, 핵심기술 개발이 용이하지 않다는 문제가 있다.

인체에 유해하거나, 신선한 농산물의 노화를 촉진하는 독성 기체를 정화하는 소재는 일반적으로 고가의 귀금속이 활성금속으로 사용되고 있으나, 가격 경쟁력의 문제로 이러한 귀금속의 사용량을 최소화하거나 경제적인 전이금속만을 사용하는 기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다.

이러한 활성성분을 고상담체에 담지시켜 유해독성 기체를 제거하는데 사용되는 흡착제 개발에 대한 여러 관련 문헌 중 본 발명과 유사한 것을 소개하면 다음과 같다.

즉, US 4,906,398(1990), US 5,278,11(1994), US 5,464,598(1995), US 6,103,208(2000), US 6,309,616(2001), US 6,315,816(2001), CN 1195479(1998), CN 1364656(2002), CN 1476764(2004), EP 0071533(1983), EP0255461(1988), WO 030658(2001), WO 000369(2005) 등 에서는 에틸렌 제거용 흡착제를 제조함에 있어 천연광물(zeolite, sepiolite, diatomite, charcoal, silica, perlite, vermiculite, attapulgite, bentonite 등) 혹은 합성 실리카, 알루미나, 활성탄, 제올라이트 등 을 담체로 사용함과 동시에 KMnO4, NaMnO4, Mg(MnO4)2, Ca(MnO4)2, LiMnO4 등과 같은 망간산화물염을 주로 사용함을 특징으로 하고 있다. 그 이외 활성 성분으로 구리, 은, 팔라듐염을 사용하는 경우도 있으나, 경제성과 흡착능에 있어 망간의 경우보다 불리하다.

WO 18835(1991)과 US 5,455,058(1995)에서는 $Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, NaOH 및 Na_2CO_3를 출발물질로 사용하여 1차로 얻어진 고상담체를 450 ~ 500 ℃에서 소성함으로써 최종담체를 제조하고 여기에 $KMnO_4$를 담지함으로써 흡착능이 우수한 (7.75 mg/g) 에틸렌 흡착제를 제조하였는데, 이는 담체 제조 절차가 복잡하고, 많은 시간 (약 7일)이 소요되는 단점이 있다.

일본특허 6-20541(1988)에서는 표면적 축소를 방지하기 위한 금속성분 (Al, Si, P, B, Cr, Mn, Fe 등)을 함유하고 표면적이 50 ㎡/g 이상인 티탄/무수산화 티탄을 유효 성분으로 하는 에틸렌가스 흡착제를 발명하였다. 일본특허공개 평11-155479(1999)에서는 활성탄 또는 제올라이트에 백금계 촉매를 담지시킨 촉매로서 에틸렌을 산화시키고 중간생성물인 아세트알데히드를 산화시켜 제거하는 기술을 제안하였다. 또한 일본특허공개 평11-216359(1999)에서는 Ag가 함유되고 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 15 이상의 페리어라이트 제올라이트를 에틸렌 흡착제로 제안하였다.

한국공개특허 제2003-0018517호는 실리카겔, 활성탄, 천연(합성)제올라이트를 담체로 하고, 과망간산칼륨, 과산화수소, 이산화염소 등을 활성성분으로 하여 에틸렌 흡착제를 제조하는 방법을 제안하고 있으며, 한국등록특허 제0490665호는 TiO_2-SiO_2-MnO_2-CuO_2 등과 같은 다성분 산화물에 Ag, Zn, Cu 혹은 귀금속을 함침시켜 에틸렌가스 제거용 산화촉매제를 제안하였다. 또한 한국공개특허 제2002-71592호에서는 제올라이트와 활성탄이 혼합된 비표면적이 500 ㎡/g인 흡착제 제조방법을 소개하고 있다. 한국등록특허 제0417688호는 과망간산칼륨 이외 구리, 세륨, 아연, 란타늄의 질산염 중 하나를 조촉매로 추가하여 활성탄, 알루미나, 제올라이트, 규조토 등에 담지시켜 에틸렌 제거 및 신선도 유지 물질을 제안하였다. 한국공개특허 제1997-25455호에서는 제올라이트를 NaOH 용액으로 세척하고 HCl 용액으로 재처리함으로써 신선도를 유지할 수 있는 소재를 제안하고 있으며, 한국등록특허 제0308414호는 세피오라이트, 과망간산칼륨, 항균 세라믹이 94:5:1의 중량비로 이루어진 신선도 보조제를 제안하고 있고, 한국등록특허 제0419140호는 TiO_2-ZnO-SiO_2를 혼합하여 농산물 신선도를 유지할 수 있는 에틸렌 흡착제를 제안하였다. 한국공개특허 제2001-26340호는 SiO_2, Fe_2O_3, F_2O, Al_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, Na_2O, P_2O_5으로 이루어진 물질을 에틸렌 제거용 흡착제로 제안하고 있다. 한국실용신안등록 제20-0394670호에서는 친수성 부직포에 과망간산칼륨을 첨착 시킴으로써 농산물 신선도 유지제를 발명하였다.

이상에서 보는 바와 같이, 특정 조성의 실리카 및 알루미나 혼합물을 담체로 하며, 특정의 X-선 회절 패턴에 의하여 특정되는 결정구조를 갖는 담체를 사용하는 것을 특징으로 하며, 에틸렌 제거용 흡착제를 제조하기 위하여 일정량의 과망간산화물염을 담지시키는 것에 특징을 갖는 특허는 보고된 바 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 종래 흡착제의 성능 및 가격 경제력 등에 대하여 고찰하였고, 특히 에틸렌에 대한 우수한 흡착력을 가지는 신규 고상 흡착제를 개발하기 위하여 노력하였다.

그 결과, 실리카와 알루미나를 일정 비율로 포함하며 X-선 회절 패턴에 의하여 특정되는 결정구조를 갖는 고상 담체에 주 활성 성분으로 과망간산화물염을 담지 시킬 경우 에틸렌에 대한 흡착 성능 및 흡착 유지력이 향상됨을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

또한 본 발명에서 제안하는 담체는 기존과는 달리 상온에서 제조할 수 있어 그 제조공정이 획기적으로 개선되었다.

또한, 본 발명에 의하면 기존의 에틸렌 흡착제에 비해 상대적인 주 활성 성분의 사용량이 저하되어 경제성이 우수하다는 잇점이 있다.

따라서, 본 발명은 에틸렌의 흡착력과 흡착 유지력이 향상되며, 경제적 효율성이 향상된 에틸렌 제거용 흡착제 및 그의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성

본 발명은 다음 표 1의 X-선 회절 패턴에 의하여 특정되는 결정구조를 가지며, 결정 내의 실리카와 알루미나의 비율이 10 ~ 70 : 30 ~ 90 중량비 범위로 유지되는 담체에, 활성성분이 담지된 에틸렌 제거용 흡착제를 그 특징으로 한다.

[표 1]

2θ	상대세기
12.5 ~ 16.5	35.8 ~ 39.8
26.0 ~ 30.0	43.0 ~ 47.0
36.3 ~ 40.3	40.9 ~ 44.9
47.1 ~ 51.1	95 ~ 100
63.1 ~ 67.1	57.9 ~ 61.9
69.9 ~ 73.9	26.5 ~ 30.5

또한 본 발명은 a) 실리카 전구체와 알루미나 전구체의 혼합용액을 제조하는 단계; b) 상기 혼합용액의 pH가 6 ~ 9 범위가 되도록 조절하는 단계; c) 상기 혼합물에서 고체와 액체를 분리한 후 세척하는 단계; 및 d) 상기 분리된 고체물질에 수용성 과망간산화물염을 담지시키는 단계를 포함하는 에틸렌 제거용 흡착제의 제조방법을 포함한다.

이하 본 발명을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 실리카와 알루미나가 일정 성분비로 포함되며 X-선 회절 패턴에 의하여 특정되는 결정구조를 갖는 고상 담체에 활성성분이 담지된 것으로서, 종래에 비해 흡착성능 및 흡착 유지력이 향상되며, 특히 에틸렌 제거 효과가 우수하여 농수산물 신선도 유지에서부터 공해 발생 산업현장에 이르기까지 여러 분야의 소재로 활용 가능한 에틸렌 제거용 흡착제와, 이를 실리카 전구체 및 알루미나 전구체를 실온에서 혼합하고 간단한 방법으로 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

이하 본 발명의 에틸렌 제거용 흡착제를 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 기체상태 에틸렌을 상온에서 제거 가능한 새로운 흡착제로서, 특정한 결정 구조를 나타내는 다공성 담체에 특정 금속 활성 성분이 담지된 에틸렌 제거용 흡착제에 관한 것이다.

본 발명의 에틸렌 제거용 흡착제를 구성하는 담체는 실리카와 알루미나가 10 ~ 70 : 30 ~ 90 중량비로 포함되며 상기 표 1에서 제시되는 X-선 회절 패턴에 의하여 특정되는 결정구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

이러한 담체에 활성성분으로서 수용성 과망간산화물염을 담지시키는데, 이러한 수용성 과망간산화물염으로는 구체적으로 $NaMnO_4$, $KMnO_4$, NH_4MnO_4 및 $Mg(MnO_4)_2$ 등 중에서 선택된 1 종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기한 본 발명의 에틸렌 제거용 흡착제는 담체의 비표면적이 250 ~ 300 ㎡/g 범위로 나타나며, 에틸렌의 흡착능이 우수하고, 흡착된 에틸렌을 우수한 효율로 유지할 수 있어 지속적인 에틸렌 제거능을 나타내게 된다.

이러한 본 발명의 에틸렌 제거용 흡착제를 제조하는 방법을 각 단계별로 구체적으로 설명한다.

본 발명의 에틸렌 제거용 흡착제는 특히 담체의 구성에 특징이 있는 것으로, 가격이 저렴한 실리카 전구체와, 알루미나 전구체 등을 선택사용하는 것으로, 구체적으로 예를 들면 Na_2SiO_3, Na_2SiO_7, $NaAlO_2$, 황산 및 $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$중에서 선택된 두 가지 이상의 화합물을 출발물질로 사용하여 제조할 수 있다. 이들 출발 물질을 특정 비율대로 실온, 수용액 하에서 단순히 혼합/교반함으로 원하는 담체를 쉽게 제조할 수 있어 종래 실리카, 알루미나 등의 담체를 제조할 때 500 ℃ 등과 같이 높은 온도에서 소성하는 절차가 필요하지 않는 장점이 있다. 흡착제 제조를 위하여 과망간산화물염을 일정량 혼합하여 약 100 ℃에서 건조함으로써 에틸렌에 대한 흡착력이 우수한 흡착제를 제조할 수 있다.

본 발명의 에틸렌 제거용 흡착제는 다음 단계로 제조된다.

a) 실리카 전구체와 알루미나 전구체의 혼합용액을 제조하되, 혼합용액 중 실리카와 알루미나의 비율이 10 ~ 70 : 30 ~ 90 중량비 범위로 유지되도록 조절하는 단계이다.

상기 실리카 전구체로는 실리카의 알칼리금속염 또는 알칼리토금속염 등을 사용할 수 있으며, 특히 Na_2SiO_3 또는 Na_2SiO_7 을 선택사용할 경우 보다 본 발명의 취지에 적합하도록 목적하는 X-선 회절 패턴을 나타내는 결정구조를 가지는 담체를 얻을 수 있었으며, 상기 알루미나 전구체는 알루미나의 알칼리 금속염, 알칼리토금속 염, 및 산염을 사용할 수 있는데, 특히 $NaAlO_2$ 또는 $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$을 선택 사용할 경우 보다 본 발명의 목적에 접합한 X-선 회절 패턴을 나타내는 결정 구조를 갖는 담체를 용이하게 제조할 수 있다. 상기한 실리카 전구체와 알루미나 전구체의 혼합물을 물과 혼합한 혼합용액은 최종 제조된 담체의 결정 중 실리카와 알루미나가 10 ~ 70 : 30 ~ 90 중량비로 포함되는 범위에서 조절하는데, 담체 중 결정의 조성비를 상기 범위로 유지하는 것은 담체의 구조, 기공도 및 산도를 최적화하기 위함이다. 또한, 이러한 담체를 제조시 상기 혼합용액의 농도는 30 ~ 70 중량% 범위가 되도록 조절하는 것이 제조공정상 바람직하다.

b) 상기 혼합용액의 pH가 6 ~ 9 범위가 되도록 조절하는 단계이다.

상기 실리카 전구체와 알루미나 전구체의 선택 사용에 따라서 pH를 조절하는 방법은 다소 달라질 수 있는 것으로서, 예를 들어 실리카 전구체로서 Na_2SiO_3를 사용하고, 알루미나 전구체로서 $NaAlO_2$를 사용하여 물과 혼합할 경우 묽은 황산을 가하여 pH를 조절할 수 있다. 이와는 달리 실리카 전구체로서 Na_2SiO_7를 사용하고, 알루미나 전구체로서 $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$를 사용할 경우, 이들을 각각 일정량의 물과 혼합하여 제조한 수용액을 다시 혼합하여 실리카와 알루미나의 조성비를 조절한 다음 pH를 조절하기도 한다.

이때, 혼합용액의 pH가 상기 범위를 벗어나면 담체의 구조, 기공도 및 산도가 적절치 못하여 흡착제의 성능이 저조한 문제가 있다.

c) 상기 pH가 조절된 혼합용액에서 고체와 액체를 분리한 후 세척하는 단계이다. 상기 분리된 고체물질을 충분히 세척하는데, 상기한 세척은 물을 사용하여 수용성 성분이 모두 용해되고 담체의 무게가 더 이상 변하지 않을때 까지 수행하는 것이 바람직하다.

d) 상기 분리된 고체물질 100 중량부에 대하여 5.0 ~ 25 중량부 범위의 수용성 과망간산화물염을 담지한 후 건조시키는 단계이다.

이때, 상기 담지량이 5.0 중량부 미만이면 흡착능력이 저조하고 25 중량부를 초과하는 경우에는 활성성분을 고분산시키는 기술이 용이하지 않아 결과적으로 흡착능에 영향을 미치게 된다. 상기 수용성 과망간산화물염으로는 구체적으로 $NaMnO_4$, $KMnO_4$, NH_4MnO_4 및 $Mg(MnO_4)_2$ 등 중에서 선택된 1 종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 에틸렌 제거용 흡착제 제조방법을 전구체 선택에 따라 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

첫 번째 방법으로, 실리카 전구체로서 Na_2SiO_3를 사용하고, 알루미나 전구체로서 $NaAlO_2$를 사용하는 사례이다.

먼저, 1) Na_2SiO_3 20 ~ 75 중량%, $NaAlO_2$ 25 ~ 80 중량% 을 일정량의 증류수에 혼합하고, 2) 상기 1)에서 제조된 혼합물을 묽은 황산을 가하여 pH 6 ~ 7로 조절한 후, 3) 상기 2)의 혼합물 중 고체와 액체를 분리하고 충분히 세척한 다음, 4) 상기 3)에서 분리된 고체물질 100 중량부에 대하여 수용성 과망간산화물염을 5.0 ~ 25 중량부 혼합한 다음, 약 100 ℃에서 3 ~ 4시간 건조한다.

두 번째 방법으로, 실리카 전구체로서 Na_2SiO_7를 사용하고, 알루미나 전구체로서 $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$를 사용하는 사례이다.

이러한 경우, 1) Na_2SiO_7 및 $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$를 각각 일정량의 증류수에 혼합하여 제조하되, 혼합용액의 조성이 Na_2SiO_7 30 ~ 75 중량%, $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 25 ~ 70중량% 범위가 되도록 혼합하고, 2) 상기 1)의 혼합용액의 pH가 8.5 ~ 9.0 에 이르도록 필요에 따라 산 및 염기를 가하여 조절하고, 3) 상기 2)에서 pH가 조절된 혼합물 중 고체와 액체를 분리하여 증류수로 세척한 다음, 4) 상기 3)에서 분리한 고체물질 100 중량부에 대하여 수용성 과망간산화물염을 5.0 ~ 25 중량부를 담지시킨 다음 약 100 ℃에서 3 ~ 4시간 건조시킨다.

상기와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 에틸렌 제거용 흡착제는 담체와 활성 성분이 담체상에 고분산되어 에틸렌의 효과적 제거가 가능하다.

이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

28.2 g의 Na_2SiO_3 와 14.1 g의 $NaAlO_2$를 100 mL의 증류수와 혼합하여 2시간 동안 교반한 다음 pH 6 ~ 7이 될 때까지 묽은 황산을 가하여 고체와 액체를 분리한 후 2 ~ 3회 증류수로 세척함으로써 겔 상태의 혼합물을 얻었다.

상기 겔 상태의 혼합물에 5.8 g의 $KMnO_4$를 혼합하여 약 100 ℃에서 건조함으로써 에틸렌 제거용 흡착제를 제조하였다.

실시예 2

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 8.0 g의 Na_2SiO_3, 20.0 g의 $NaAlO_2$, 4.45 g의 $KMnO_4$를 사용하여 에틸렌 제거용 흡착제를 제조하였다.

실시예 3

10 g의 Na_2SiO_7 와 30.5 g의 $NaAlO_2$를 100 mL의 증류수와 혼합하여 2시간 동안 교반한 다음 pH 6 ~ 7이 될 때까지 묽은 황산을 가하여 고체와 액체를 분리한 후 2 ~ 3회 증류수로 세척함으로써 겔 상태의 혼합물을 얻었다.

상기 겔 상태의 혼합물에 4.48 g의 $KMnO_4$를 혼합하여 약 100 ℃에서 건조함으로써 에틸렌 제거용 흡착제를 제조하였다.

실시예 4

상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 10 g의 Na_2SiO_7, 22.9 g의 $NaAlO_2$, 3.35 g의 $KMnO_4$를 사용하여 에틸렌 제거용 흡착제를 제조하였다.

실시예 5

100 g의 Na_2SiO_7와 140 g의 물을 혼합한 용액과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 125.4 g과 40 g의 물을 혼합한 용액을 서로 혼합하여 2시간 동안 교반한 다음 혼합물의 pH가 8.5 ~ 9.0에 맞추고, 상기 혼합물에서 고체와 액체를 분리한 후 2 ~ 3회 증류수로 세척한 다음 여기에 KMnO4 9.75 g 을 혼합한 후 약 100 ℃에서 3 ~ 4시간 건조함으로써 에틸렌 제거용 흡착제를 제조하였다.

비교예 1

80 g의 활성알루미나(strem)와 20 g의 $KMnO_4$를 균일하게 혼합하여 약 100 ℃에서 건조함으로써 흡착제를 제조하였다.

비교예 2

80 g의 실리카(Aldrich)와 20 g의 $KMnO_4$를 균일하게 혼합하여 약 100℃에서 건조함으로써 흡착제를 제조하였다.

비교예 3

59.8 g의 활성알루미나(Strem)와 18.8 g의 실리카(Aldrich)를 21.4 g의 KMnO4와 균일하게 혼합하여 약 100℃에서 건조함으로써 흡착제를 제조하였다.

상기 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3에서 사용된 담체 및 활성 성분의 조성을 정리하면 다음 표 2와 같다.

실험예 1 : X-선 회절패턴 분석

상기 실시예 3 및 비교예 3에 의하여 제조된 담체의 X-선 회절패턴을 분석한 결과를 첨부도면 도 1에 나타내었다.

도 1 에 의하면 본 발명의 실시예 3에 의하여 제조된 담체의 경우 상기 표 1에서 제시하는 바와 같이 특정되어지는 패턴을 나타냄을 확인할 수 있으며, 구체적으로 실시예 3에 의하여 제조된 담체의 X-선 회절 패턴을 정리하면 다음 표 2와 같다.

[표 2]

2θ	상대세기
14.5	37.8
28.0	45.0
38.3	42.9
49.1	100
65.1	59.9
71.9	28.5

실험예 2 : 에틸렌 흡착량 및 에틸렌 흡착 유지율 측정

상기 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3에서 제조된 흡착제의 성능을 평가하기 위하여 도 2에 나타낸 활성도 측정장치를 이용하여 흡착성능을 측정하였다.

상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 촉매의 활성도를 측정하기 위하여, 도 2의 촉매활성도 측정 장치에 의해 측정하였다. 상기 촉매활성도 측정장치는 유독성 기체 공급 장치, 수직 반응용기 및 활성도 평가장치 등의 3개 부분이 유기적으로 연결되어 구성되어 있다.

도 2에 있어서, 가스실린더(1)에서 공급된 에틸렌 가스 등의 유독성기체를 흘려 보내주어, 산소(2)와 혼합하여 희석되고, 희석된 혼합기체는 유량조절기(3)를 지나 고정층 반응기(5)로 직접 유입되거나, 물 속(4)을 통과한 후 고정층 반응기(5)로 유입되도록 구성되어 있다. 즉, 물 속을 통과하고 실온에서 포화된 수증기와 함께 고정층 반응기 속으로 유입되거나, 건조한 혼합기체가 직접 수직반응기 속으로 유입된다. 이때, 각각의 기체 양과 속도는 유량 조절기(3)로 조절하고, 고정층 반응기(5)는 파이렉스 유리로서 길이 50 cm, 외경 1.6 cm 크기로 제작하였다.

흡착제는 과립상태로 반응기 중간에 장착되고, 혼합기체는 장착된 흡착제 층을 통과하면서, 담체에 담지 된 활성성분들에 의하여 흡착을 이룬 후, 검출기에 의해 정량되었다. 이때, 에틸렌 가스 농도는 기체 크로마토그래프를 이용하여 정량하였다. 흡착성능의 측정을 위해 흡착제 0.8 g을 충진하였고, 기체 유속은 10 cc/min, 흡착 반응은 실온(20 ~ 25 ℃)에서 수행하였다. 에틸렌 가스 주입농도 2000 ppm으로 조절하여 사용하였다. 상기 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3에서 제조한 흡착성능을 측정하여 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다.

[표 3]

구 분	성분 (중량%)			담체 비표면적 (m^2/g)	에틸렌 흡착량 (mg/g)
	활성 성분	담 체			
	$KMnO_4$	SiO_2	Al_2O_3		
실시예 1	20.4	48.6	31.0	292	9.4
실시예 2	21.4	18.8	59.8	285	7.3
실시예 3	17.0	11.3	71.7	280	8.3
실시예 4	17.0	14.4	68.6	260	8.4
실시예 5	20.0	59.4	20.6	260	8.2
비교예 1	20.0	0	80	150	1.9
비교예 2	20.0	80	0	300	< 1.0
비교예 3	21.4	18.8	59.8	200	2.38

상기 표 3에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 ~ 5의 흡착제가 비교예 1 ~3 에 비해 에틸렌 가스의 흡착성능이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로 실시예 1 ~ 5의 경우 본 발명의 실험 조건에서 적어도 200 분 동안 95 % 이상 흡착 성능을 유지함을 보이고 있다.

반면에 비교예 1 ~ 3의 경우 초기 흡착 성능을 우수한 것처럼 관측되었으나, 빠른 시간 내에 흡착 성능을 발휘하지 못하며, 또한 흡착 성능 유지면에 있어서도 바람직하지 못하여 흡착제로서 기능을 만족하지 못함을 보여주고 있다.

발명의 효과

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 제조한 흡착제는 에틸렌에 대한 빠른 흡착성능 및 흡착성의 유지력이 우수하여, 농수산물 신선도 유지에서부터 공해 발생 산업현장에 이르기까지 여러 산업 분야의 소재로 사용이 가능한 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 3에서 제조된 담체의 X-선 회절 패턴(a)과, 비교예 3에서 제조된 담체의 X-선 회절 패턴(b)을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 흡착제의 성능평가 측정 장치를 나타낸 것이다.

[도면의 주요 부분에 대한 설명]

1 : 에틸렌 실린더 2 : 공기 실린더 3 : 유량조절기

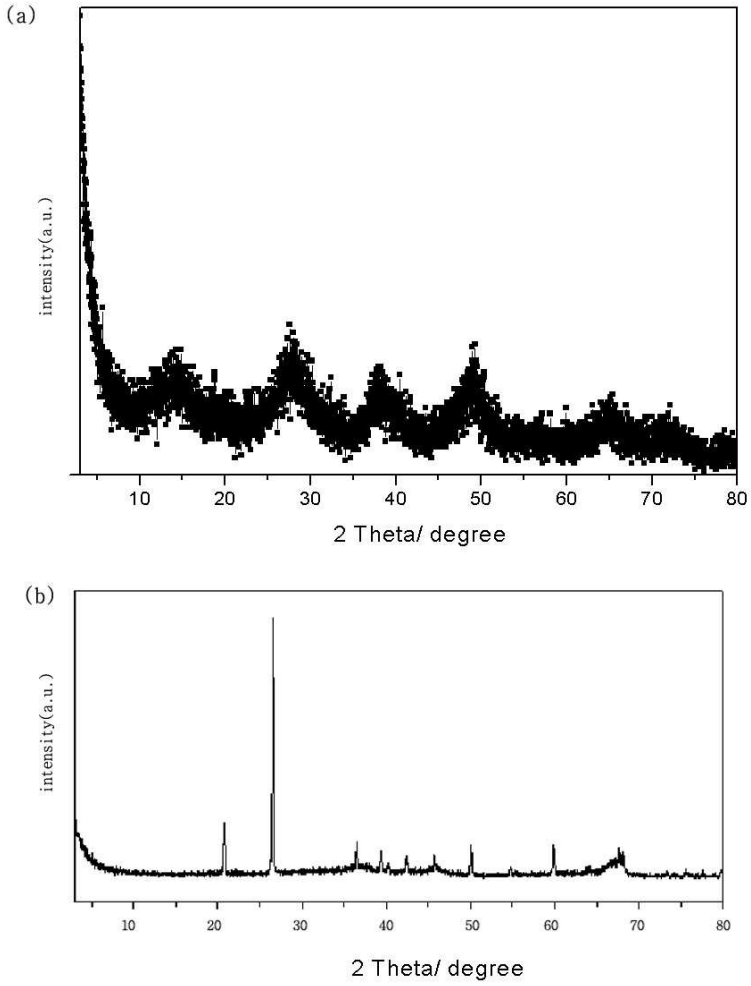
4 : 항온 버블포트 5 : 항온 고정 흡착탑

6 : 가스 크로마토그래프 7 : three-way 밸브

8 : 유량조절기 읽기 9 : 온도 컨트롤러 10 : 배기

도면

도면1



도면2

