(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C01B 21/04
B01D 53/04

(45) 공고일자 1995년11월23일
(11) 공고번호 특1995-0014208
(24) 등록일자 1995년11월23일

(21) 출원번호 특1993-0001049
(22) 출원일자 1993년01월28일
(65) 공개번호 특1993-0016341
(43) 공개일자 1993년08월26일

(30) 우선권주장 07/828,264 1992년01월30일 미국(US)

(71) 출원인 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드 윌리암 에프. 마쉬
미합중국, 펜실베이니아 18195-1501, 알렌타운, 해밀톤 부울바드 7201

(72) 발명자 스티븐 레이 오빌
미합중국, 펜실베이니아 18062, 매컹기, 소오턴 드라이브 6247
조안 마리 스코오크
미합중국, 펜실베이니아 18104, 알렌타운, 더블유. 펜실베이니아 스트리트 1813
라자고팔란 스리 스리니바산
미합중국, 펜실베이니아 18103, 알렌타운, 캐더린 애비뉴 3714

(74) 대리인 나영환, 도두형

심사관 : 임창수 (책자공보 제4229호)

(54) 고용량 탄소 분자체를 사용하는 압력 변동 흡착에 의한 공기 분리 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

고용량 탄소 분자체를 사용하는 압력 변동 흡착에 의한 공기 분리 방법

[발명의 상세한 설명]

본 출원건은 1991년 1월 23일자 출원된 미합중국 특허 출원 제07/644,711호에 대한 일부-계속 출원이다.

본 발명은 산소에 대한 높은 부피단위(volumetric) 용량을 가진 탄소 분자체 흡착제를 사용하는 압력 변동 흡착(presure swing adsorption)에 의해 공기를 분리하여 질소를 회수하는 방법에 관한 것이다.

질소 압력 변동 흡착(N_2 PSA)은 질소를 생성시키는데 통상적으로 사용되는 분리 방법이다. 이러한 방법에서의 공급 원료는 전형적으로 공기이지만, 질소가 농후한 공기일 수 있다. 이 방법은 전형적으로 가압 단계, 고압하에 생성물을 인출하는 단계, 베드의 압력을 균등화시키는 단계 및 감압 단계를 포함하는 비교적 간단한 주기로 작동되는 2-베드 방법이다. 생성물 제정 단계와 같은 그밖의 단계도 사용할 수 있다. 총 주기는 분단위이다. 고압은 통상적으로 4 내지 8기압이며, 감압 단계는 진공까지 사용할 수 있지만 통상적으로 대기압까지 수행한다.

N_2 PSA는 반응속도론에 근거한 방법이다. 즉, O_2와 N_2의 분리는 합착제의 평형 선택성보다는 반응속도론에 기인하여 발생한다. · 고압 공급 단계가 진행되는 동안에, O_2는 선택적으로 흡착되므로 N_2가 농후한 생성물이 회수된다. · 저압 배출 단계가 진행되는 동안에, O_2가 농후하게 흡착된 상은 탈착되고 베드로부터 제거된다. · 상업적 유닛에 통상적으로 사용되는 흡착제는 탄소 분자체(CMS)이다.

탄소 분자체는 보통 탄소질 재료(예:석탄, 코코넛 껍질 골탄, 토탄, 핏치, 탄화된 중합체 등)을 부가의 탄소-함유 화학종으로 처리하여 제조한다. Munzner 등에게 허여된 미합중국 특허 제3,801,513호(1974)는 5% 이하의 휘발성 성분을 가진 코우크스를 600 내지 900℃에서 탄소를 방출하는 탄소질 물질로 처리함으로써, 코우크스에 존재하는 세공(pore)을 좁혀서 산소 분리용 탄소 분자체(CMS)를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 상기 출발 물질인 코우크스는 석탄, 토탄, 코코넛 껍질, 목재 또는 플라스틱으로부터 유도될 수 있다. 다수의 연구진들은 질소로부터 산소를 분리시키기 위해서는 흡착제의 평균 세공 크기가 3A 이하이어야 한다고 주장해왔다. 세공의 평균 직공은 처리의 강도를 변화시켜 조정할 수 있다. 미합중국 특허 제3,801,513호의 실시예 6은 휘발성 성분이 4.5%가 되도록 3℃/분의 비율로 750℃까지 가열하고 이 온도에서 30분동안 방치하고 방치 기간동안 에틸렌 기체를 주입하여 제조한, 1 내지 3mm의 입자 크기를 가진 코코넛 껍질 재료를 기술하고 있다. 이어서 상기 재료를 질소하에 냉각시킨다. 성능 평가 테스트에서, 기체 생성물은 49.5%의 질소와 50.5%의 산소를 함유하는 것으로 보고되었다.

거의 동일한 시기에, 탄소 분자체를 제조하기 위한 기재로서 다른 물질을 사용하는 방법에 관심이 집중되

었다. 일본국 특허 공고 소49-37036호(1974)는 페놀 수지 또는 푸란 수지를 축합 또는 중합시키고, 수지를 탄소 흡착제상에 흡착시킨 후에 가열에 의해 생성물을 탄화시켜서 탄소 분자체를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 상기 탄화 단계는 불활성 기체중에서 400 내지 1000℃하에 수행할 수 있다. 가열 비율은 1시간당 50내지 400℃(1분당 0.8 내지 6.7℃)이며, 예를들면 1분당 6.7℃의 비율로 650 내지 800℃까지 가열하고 이 온도에 재료를 1.5시간동안 방치해둔다. 이러한 조작은 탄소 흡착제의 제공 직경을 감소시키는 것으로 기술되어 있다.

코고넛 껍질 골탄은 시판물을 쉽게 구입할 수 있는 상품 재료이며, 다양한 변형에 의해 탄소 분자체를 제조하는데 적합한 기재로서 언급된다. 그러나 코코넛 껍질 골탄 자체를 제조하는 것에 관한 문헌은 거의 없다. Shi Yinrui 등의 문헌["코코넛 껍질의 탄화", Forest Products Chemistry and Industry Institute, Chinise Academy of Forestry, Vo1.6, No. 2, 페이지 23-28(1982)]에는 코코넛 껍질을 720℃로 가열함으로써 활성탄 제조용 코코넛 골탄을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 탄화 단계는 1분당 10 내지 20℃의 비율을 사용하여, 550℃에서 수행하는 것으로 기술되어 있다. 보다 낮은 탄화 온도에서, 가열 비율은 1분당10℃ 이하이어야 한다고 기술되어 있다.

Sutt, Jr.에게 허여된 미합중국 특허 제4,594,163호는 탄화된 천연 기재를 출발 물질로 하고 비-활성화조건, 즉 비-산화 및 세공-수축 또는 차폐 물질을 첨가하지 않는 조건을 사용하여 CMS를 제조하기 위한 연속적인 방법을 기술하고 있다. 상기 방법은 골탄, 예를들면 미합중국 특허 제3,884,830호에 기술된 방법에 의해 제조한 코코넛 껍질 골탄을 5 내지 90분동안 900 내지 2,000°F까지 가열하는 것을 포함하는 것으로 기술되어 있다. 실시예에 따르면 가열은 1800° F(982℃) 및 그 이상까지 수행한다. CMS 생성물은 25℃에서 4.00 내지 6.00cc/cc의 높은 산소 용량을 가지며, 평균 유효 세공 직경은 3 내지 5Å으로 기술되어 있다. 종래 기술을 대표하는 한 예를들면, 탄화된 코코넛 껍질은 골탄을 1분당 5℃의 비율로 500℃까지 가열하고 분쇄한 후 사별(sieving)하여 20×40메쉬(U.S.체)의 물질을 수득하고 이어서 1분당 5℃의 비율로 950℃까지 가열하고 2시간동안 방치함으로써 질소중에서 처리하여 제조한다. 생성물은 단지 0.8cc/cc의 산소 부피단위 용량을 가졌다. 코코넛 껍질 골탄의 제조에 대해 Grant에게 허여된 미합중국 특허 제3,884,830호(1975)를 참조할 수 있는데, 상기 특허는 역청탄 및 코코넛 골탄 등의 탄화된 재료와 같은 출발 물질로부터 활성탄을 제조하는 방법을 기술하고 있다. 이 방법에서 골탄 또는 석탄을 분쇄하고 크기를 선별하고 결합제와 혼합하여 집괴하거나 또는 소정의 형태로 압착시킨 후에 분쇄하고 선별한다. 300 내지 400℃하에 기류베이킹하고 850 내지 960℃에서 소광시켜 활성화 단계를 수행한다. 출발 물질인 탄화된 재료의 제조에 대한 정보는 게재하지 않고 있다.

Sutt, Jr.에게 허여된 미합중국 특허 제4,627,857호(1986)는 집괴된 비-코우킹 또는 코우크스가 제거된 탄소질 재료, 예를들면 코코넛 골탄의 연속적인 소광에 의해 산소/질소 분리용 CMS를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 집괴된 기재는 열적 결합제를 포함하며 크기를 분류하고 선별하거나 펠릿으로 성형한다. 소광단계는 250 내지 1,100℃에서 적어도 1분, 바람직하게는 10 내지 60분동안 불활성 기체 세정하에 수행한다. 이러한 방법의 실시예는 생성된 CMS에 대해 25℃에서 2.25 내지 4.44cc/cc의 산소 용량을 제공한다. 출발물질인 골탄 재료에 대한 정보로서, 상기 미합중국 특허 제3,884,830호를 참고로 하였다.

Sutt, Jr.에게 허여된 미합중국 특허 제4,629,476호(1986)는 탄소질 기재, 예를들면 코코넛 껍질 골탄을 적어도 400의 분자량을 가진 유기 중합체 또는 무기 중합체로 적어도 0.001중량%의 적용 비율하에 함침시킴으로써, 기체 또는 액체 분리에 대한 향상된 선택성을 가진 CMS를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 250 내지 1,100℃에서 탄화시킴으로써 얻은 함침된 체의 또 다른 변형예가 개시되어 있다.

골탄을 분리 방법에 유용한 펠릿으로 제조하기 위해 코코넛 껍질 목탄으로부터 CMS를 제조하는 방법을 거론하는 것이 일반적이다. Ohsaki 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,742,040호(1988)는 코코넛 껍질 목탄을 코울타르 또는 코울타르 핏치의 결합제와 혼합시키고 펠릿으로 성형한 후 펠릿을 600 내지 900℃에서 탄화시키고, 무기산으로 펠릿으로부터 가용성 성분을 제거한 후 펠릿을 건조시키고, 증류된 크레오소트 분류물을 첨가하고 10 내지 60분동안 600 내지 900℃로 재가열하여 CMS를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 25℃하의 산소 용량은 CMS 생성물에 대해 약 6.0 내지 7.0m1/g이며, 비-선택적인 원료인 탄화된 목탄에 대해서는 8.0m1/g인 것으로 기술되어 있다. 탄화된 제재를 펠릿으로 전환시키는 유사한 접근법이 Marumo등에게 허여된 미합중국 특허 제4,933,314호(1990)에 게재되어 있으며, 이는 구상 페놀 수지 분말을 결합제와 혼합하고 펠릿으로 성형한 후 가열하여 펠릿을 탄화시킴으로써 CMS를 제조하는 방법을 기술하고 있다. CMS를 제조함에 있어서, 미세하게 분할된 셀룰로오즈, 코코넛 껍질, 석탄, 타르, 핏치 또는 기타 수지와 같은 다양한 재료를 소량으로 첨가하여 가동성, 예를들면 펠릿 성형에 있어서의 가동성을 향상시킬 수 있다. 펠릿화된 재료를 형성하기 위한 고가의 처리 과정을 수반하는 것 이외에도, 펠릿화된 CMS를 사용하는방법은 항상 CMS의 세공내의 잔류하는 결합재 또는 이의 분해 생성물에 의한 변화를 받게 되므로 전체적인 용량을 저하시킨다. 따라서, 과립 형태이고 펠릿 성형 처리과정을 거치지 않고 분리용 흡착 베드에 직접사용할 수 있는 탄소 분자체를 개발하는 것이 매우 바람직하다.

탄화된 재료의 변형 방법은 탄소 물질을 좁은 체 세공의 개구에 용착시키는 단계 이외의 다양한 단계를 포함하는 것으로 기술되어 있다. 예를들면, Wigmans의 문헌["Industrial Aspects of Production and Use of Activated Carbons", Carbon, Volume 27, 1, 페이지 13-22(1989)]에는 스팀, 이산화탄소 및 공기와 같은 작용제를 사용하여 내부 세공을 노출시킴으로써 활성화시키는 방법이 기술되어 있다. 800℃ 이상에서, 산소는 스팀 또는 이산화탄소보다 100배 빠르게 탄소와 반응하므로, 질량-이동-제한 및 생성물-억제 조건하에서만 활성화가 가능하다. 탄화 단계가 진행됨에 따라서 세공 부피 및 세공 확대가 일어나지만, 표면적 및 세공 부피에 있어서의 최적치가 인지된다. 확인가능한 수축 현상을 일으키지 않는 800 내지 850℃의 온도가 최적의 온도인 것으로 기술되어 있다.

압력 변동 흡착(PSA)에서의 공기 분리에 탄소 분자제를 사용하는 방법의 장점은 Seemann 등의 문헌["Modeling of a Pressure-Swing Adsorption Process for Oxygen Enrichment With Carbon Molecular Sieve", Chem. Eng. Technol., 11, 페이지 341-351(1988)]에 기술된 바 있다. 상기 문헌은 CMS(Essen에 소재하는 Bergwerksverband GmbH에서 제조하는 시판 제품 CMS N_2)를 사용하여 질소와 아르곤으로부터 산소를 분리시키기 위한 PSA 사이클을 거론하고 있으며, 30℃하의 산소, 질소 및 아르곤의 흡착 평형 형태로 이에 대한 구조적 데이타가 게재되어 있다. 또한 평형 상태에서 상기 기체들은 유사한 양으로

흡착되지반, 산소의 유효 확산 계수는 질소 및 아르곤의 유효 확산 계수의 8배 이상이므로, 산소는 매우 빠르게 흡착된다. 결과적으로, 흡착중에 산소가 거의 없는 질소-아르곤 혼합물을 회수할 수 있으며, 흡착제 베드를 감압시켰을때 50부피% 이상의 산소를 수득할 수 있다.

이러한 응용예로서 반응속도론에 근거한 흡착제로 제올라이트류를 사용하는 방법이 문헌[D.W. Breck, J. Chem. Education, 41,678,1964 ; E. J. Pan 등, "New Directions for Sorption Technology", G.E. Keller 및 R.T. Yang(ed.), ButterWorth, 1973; H S. Shin 및 K.S. Kanebel. AlChE J., 33, 654, 1987 ; H.S. Shin 및 K.S Knaebel, AlChE J. , 34, 1409, 198]에서 제안된바 있다. 제올라이트의 O_2를 능가하는 N_2에 대한 평형 선택성은 일반적으로 N_2를 능가하는 O_2에 대한 반응속도론적 선택성을 감소시키는 것으로 인식되어 있는 반면에, 상기 인용 참고 문헌들은 제올라이트를 사용하는 반응속도론에 근거한 분리방법이 가능함을 보여준다. 이러한 참고 문헌들에 보고된 연구에 대한 강조점은 방법상의 변수 및 주기 개발에 관한 것이다. 사용된 제올라이트는 약 5cc/cc(대기압 및 주위 온도에서)의 산소 용량을 가진 소공성 물질이었다.

N_2 PSA에 의해 생성된 N_2의 손실은 공정의 생성율(SCFH N_2 생성물/흡착제의 ft^3) 및 공기 회수율(생성된 N_2의 몰수/공급한 공기의 몰수)에 대한 함수이다. 유닛의 회수율 및 생성율은 공정의 주기 및/또는 기타 작동 조건의 변화에 따라 달라질 수 있다. 그러나 불필요한 작동 영역을 제외하고는, 한 변수를 증가시키는 것은 보통 다른 변수에 있어서의 감소를 수반한다.

N_2 PSA는 반응속도론에 근거한 방법이므로, 흡착제의 반응속도론적 수착 및/또는 반응속도론적 선택성의 개선을 통해 현저한 방법상의 향상을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 일반적으로, 수착 속도가 빠를수록 생성율이 높아지고 선택성이 높을수록 회수율도 높다. 흡착제의 수착 속도와 선택성을 동시에 증가시키거나, 이들중 하나를 일정하게 유지시키면서 다른 하나를 증가시키는 것은 매우 어렵다.

명백하게, PSA에서 반응속도론에 근거한 흡착제, 특히 탄소 분자체를 사용하는 방법에 대한 잠재력은 매우 크지만, 종래 기술은 출발 물질의 O_2 용량을 증가시키려는 시도는 거의 하지 않고 흡착제의 선택성 및 흡착 속도를 향상시키는 것에 대해 촛점을 맞춘 것으로 생각된다.

본원의 발명자들은 의외로 N_2 PSA 방법의 성능은 흡착제의 기체 수착 속도 또는 반응속도론적 선택성보다 사용된 흡착제의 O_2 평형 용량에 대해 더욱 민감함을 발견하였다. 또한 흡착제의 평형 용량을 증가시키면 회수율과 생성율이 모두 증가한다.

본 발명에 의해, 압력 변동 흡착에 의해 질소를 회수하고자 흡착제로서 20℃ 및 1기압하에 적어도 9.0cc/cc의 산소 부피단위 용량을 가진 탄소 분자체를 사용하여 공기를 분리시키는 방법이 제공된다. 탄소 분자체는 적어도 10.0cc/cc의 산소 부피단위 용량을 가지는 것이 바람직하다.

코코넛 껍질 골탄을 원료로 하며 매우 높은 산소 부피단위 용량을 가지는 탄소 분자체가 1991년 1월 23일자 미합중국 특허 출원 제07/644,711호에 기술되어 있으며, 본 출원건은 이에 대한 일부-계속 출원이다. 또한 상기 선구 출원건은 이러한 고용량의 탄소 분자체(CMS)를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이러한 고용량의 CMS를 압력 변동 흡착(PSA)에 의한 공기 분리에 사용하는 방법을 모델링함으로써, 본원의 발명자들은 CMS의 매우 높은 산소 부피단위 용량을 통해, 고용량의 CMS가 시판되는 CMS 보다 느린 수착 속도 및 낮은 O_2/N_2 반응속도론적 선택도를 갖는 경우에도, 시판되는 CMS 보다 PSA에서 더욱 높은 회수율 및 생성율을 얻을 수 있음을 발견했다. 또한 흡착제에 의존하지 않고 이러한 회수율 및 생성율에 있어서의 향상을 실현할 수 있음을 발견했다. 다시 말하면, 본 발명을 통해 충분히 높은 산소 부피단위 용량을 가진 흡착제를 사용함으로써 탁월한 공기 분리용 PSA 방법이 제공될 수 있다. PSA 공기 분리 방법에서의 흡착제를 평가하기 위한 모델에 투입되는 변수는 흡착제의 물리적 성질, 평형 성질 및 반응속도론적 특서안을 포함하며, 흡착제의 근원 또는 화학적 성질은 규정하지 않기 때문에 이를 확증할 수 있다.

N_2 PSA 사이클에서의 흡착제의 상대적인 성능을 흡착제의 주요 성질 및 방법 수행조건에 근거하여 평가하는 계산법은 N_2 PSA 베드의 각 양단에서 시스템의 전반적인 사이클의 정류상태 O_2 및 N_2 용을 계산하는 것을 포함한다. 이러한 용량은 반응속도론에 근거한 흡착제의 매크로포어 및 마이크로포어 내부의 질량 이동을 정확히 고려하는 컴퓨터 모델을 사용하여 계산된 것이다. 본원에서는 두가지의 질량 이동 저항 ; 즉 직렬의 마이크로포어에 대한 주입시의 표면 장벽 저항과 마이크로포어를 따라 존재하는 균열한 저항을 규정함으로써 CMS에 의한 O_2 및 N_2 수착을 최적으로 모델링할 수 있음을 발견했다. 계산은 단열 흡착제베드에 대한 것이며, 평형상태 용량을 표시하는 다중항 이원식 Langmuir 방정식을 사용했다.

전체적인 용량을 얻은 후에, 베드의 종말점에서의 전체 용량의 대수 평균값을 사용하여 하기 식에 의해 회수율과 생성율을 계산했다. 이 방법은 회수율과 생성율의 절대값을 정확히 예측하는데 사용되지 않는 대신에 선구적이고 상업적인 규모의 N_2 PSA 성능 데이타를 우수하게 추적할 수 있고, 다양한 CMS들의 상대적인 성능을 확실하게 예측할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

$$\text{회수율} = \frac{\frac{O_{wc}}{N_{wc}} f - (1-f)}{\frac{O_{wc}}{N_{wc}} p - (1-p)}$$

$$\text{생성율} = p \frac{1}{=} f \frac{fO_{wc} - (1-f) N_{wc}}{t}$$

P = 생성물 순도(N_2의 몰 분율)

f = 공급원료 조성(N_2 몰 분율)

t = 주기

O_{wc} = 전체적인 O_2 방법 가동 용량

N_{wc} = 전체적인 N_2 방법 가동 용량

P=생성물 순도(N_2의 몰 분율)

f=공급원료 조성(N_2 몰 분율)

t=주기

Owc=전체적인 O_2 방법 가동 용량

Nwc=전체적인 N_2 방법 가동 용량

전술한 바와 같은 계산법을 흡착제의 등급을 평가하고 N_2 PSA용으로 탁월한 흡착제의 성질을 정의하는데 사용했다. N_2-PSA 방법의 성능은 흡착제의 부피단위 평형 용량(몰/펠릿 또는 입자의 몰/cc)에 있어서의 증가에 가장 민감한 것으로 밝혀졌다. 부피에 근거한 용량의 증가는 흡착제의 고유 수착 용량을 증가시키고/시키거나 이의 입자 밀도를 증가시켜 달성할 수 있다.

고용량의 CMS는 코코넛 껍질로부터 유도될 수 있다. 이러한 CMS는 부가의 변형 과정을 거쳐 산소 선택적 CMS를 제조하기 위한 기재로서 사용될 수 있는 고밀도 탄소 분자체 재료이다 상기 재료는 최종적인 CMS로 다양하게 변형시킬 수 있는 높은 부피 용량을 가질 뿐만 아니라, 또한 펠릿 성형 과정을 거칠 필요없이 과립 형태로 제조할 수 있다. 이러한 골탄의 용량 및 산소 흡착 속도는 산화제로 후처리함으로써 탄소의 세공을 8Å 이상 확대시키지 않고 증가시킬 수 있다. 이러한 CMS를 제조하는 방법은 (a) 코코넛 껍질을 분쇄하고 크기를 선별하여 PSA용 흡착제 베드로 사용하기에 적합한 크기를 가진 껍질 과립을 형성시키는 단계, (b) 상기 과립을 1분당 약 2 내지 12℃씩의 평균 온도 증가율하에 불활성 기체의 유동 기류중에서 최고 온도가 775 내지 900℃에 이를 때까지 가열하는 단계, (c) 가열 단계와 방치 단계에 소요된 총 시간이 약 8시간에 이르는 기간동안 과립을 최고 온도하에 방치하여 과립상의 골탄을 제조하는 단계 및 (d)과립상의 골탄을 불활성 기체 대기중에서 냉각시키는 단계를 포함한다.

과립상의 코코넛 껍질 골탄은 공기 분리에 있어서 세공의 개구를 좁히는 변형 과정을 거치지 않고도 산소 선택성을 나타내며, 1기압 및 주위 온도하에 8.0cc/cc 이상의 산소 부피단위 용량을 가진다. 코코넛 골탄의 기화된 형태는 이러한 고용량의 골탄을 이산화탄소, 또는 불활성 대기중의 이산화탄소, 물 또는 산소의 혼합물과 650 내지 900℃의 온도하에 접촉시킴으로써 제조된다. 이렇게 형성된 기화된 골탄은 9.0cc/cc 이상의 산소 부피단위 용량을 가진다. 상기 기화 처리는 골탄의 산소 용량을 증가시키되 이의 질소에 대한 산소 선택성을 감소시키는데 충분한 시간동안 수행한다. 또한 코코넛 골탄을 원래의 탄화 단계에 의해 제조되었을때 직접 변형시키거나 또는 차후에 고용량의 골탄을 열분해 조건하에 휘반성 탄소-함유 유기 화합물과 접촉시킴으로써 유효 세공 개구를 감소시켜 기화 절차를 수행함으로써 변형시킬 수도 있다.

본 발명은 고용량의 흡착제를 제공함으로써 탄소 분자체(CMS)에 의한 공기 분리 기술 분야에 큰 공헌을 한다. 공기 성분을 분리시키는 압력 변동 흡착에서 흡착제 베드의 단위 부피당 기체 용량을 증가시킴으로써 회수율 및 생성율을 증가시킬 수 있다. 선택성 및 기제 수착 속도는 중요하게 인식되는 반면에, CMS의 고용량을 개발하려는 분야는 충분한 관심을 끌지 못했다. 입수가 용이한 산소 선택적 CMS 물질은 25℃ 및 1atm하에 8cc/g 이하의 산소 기체 용량을 나타낸다. 이러한 시판물의 세공의 대부분은 펠릿 성형단계중에 생성된 매크로포어와 메조포어 및 CMS 물질을 제조하는 동안 전소된 결합제로 이루어진다. 이러한 매크로포어는 기체 운반성을 제공하지만, 이들은 전형적으로 공기 분리에 대해 비-선택적이다.

시판물 및 종래 기술문헌을 재고한 결과 CMS의 중량단위 산소용량의 상한치는 1atm 및 주위 온도하에 약 8cc/g인 것으로 밝혀졌다. 이러한 탄소의 중량단위 용량(cc/g)을 증가시키기 위한 활성화 절차가 개반되었지만, 이러한 절차는 밀도를 감소시키므로 부피단위 용량(cc/cc)을 감소시킨다. 역으로, 중합체를 주성분으로 하는 열분해성 탄소를 용착시켜서 탄소의 밀도를 증가시킬 경우, 일반적으로 마이크로포어 구조를 폐쇄함으로써 부피단위 용량을 감소시키게 된다. 또한 이러한 부수적인 처리는 지나치게 느린 기체 흡착 속도를 제공하는 경향이 있다.

본 발명에 의해 고용량, 고밀도 CMS 물질을 제조하는 방법이 제공되어, 차후에 이를 변형시켜 효과적인 산소 선택적 CMS를 제조하기 위한 주재료로 사용할 수 있게 되었다. 이런 식으로 제조된 CMS는 부가의 펠릿 성형단계를 필요로 하지 않는 과립상의 물질이라는 또 다른 장점을 갖는다. 또한 산화제를 사용하여

마이크로포어를 8Å 이상으로 확대시키지 않고 후-처리함으로써 기재의 용량과 산소 수착 속도를 증가시킬수 있다. 결과적인 생성물은 차후에 1단계 또는 2단계의 탄화수소 열분해로 마이크로포어를 좁혀서 산소 선택적 CMS에 대한 주재료로 전환시킬 원료로서 적합한 가치있는 물질이다. 적합한 2단계 처리과정은 1990년 8월 30일자 출원되어 동시계류중인 미합중국 특허 출원 제575,474호에 개시되어 있다.

상기 특허에 개시된 내용은 석탄, 토탄, 핏치, 탄화된 중합체, 코코넛 껍질 골탄 또는 기타 견과류로부터 얻은 탄화된 껍질을, 원료인 탄화된 기재상에 용착된 탄소이며 열분해된 또 다른 탄소-함유 화학종으로 처리함으로써 탄소 분자체의 효율을 향상시키고자 고안된 절차에 관한 것이다. 앞서 거론한 본 발명에 대한 참조문헌과 관련하여, 이러한 처리 절차는 매우 제한된 온도 경사 비율과 특이적인 상한 온도를 이용하는것으로 공지되어 있다. 그러나 출발 물질인 골탄 또는 탄소질 재료의 중요성에는 거의 관심을 두지 않았다. 주재료에 대한 부가의 처리는 명확히 한정되어야 하는 출발 물질인 골탄의 특성에 크게 좌우된다. 비용/성능의 견지에서 탁월한 출발 물질인 골탄을 개발함에 있어서 코코넛 껍질은 가장 유망한 자원이다.

코고넛 껍질은 다양한 백분율의 두가지 주인 유기 성분으로 이루어진 리그노셀룰로오스성 물질이다. 홀로셀룰로오스로 총칭되는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 글루코오스의 직선형 중합체이며 코코넛 껍질중 약62%를 구성한다. 방향족 알코올의 3차원적 중합체인 리그닌은 35%를 구성하며 나머지 3%는 기타 세포내 물질로부터 유도된다(Mckay 및 Roberts, Carbon, Vo1.20, No.2, 페이지 105,1982). 열분해는 500℃이하에서 이들 성분에 대해 가장 격심하며 상기 온도 이상에서는 거의 분해되지 않는다. 그러나 열분해는 코코넛 껍질의 천연 세포 구조를 파괴하지 않는다.

본 명세서에 기술된 방법은 흡착 속도를 쉽게 변경시킬 수 있는, 농후하고 고용량인 주재료를 제조하는것에 대한 것이다. 신선한 코코넛을 원료로 하며, 단단한 껍질을 제거한 후에 분쇄하고 크기를 선별하여 압력 변동 흡착용 흡착제 베드로 직접 사용하기에 적합한 크기를 가진 과립상의 물질을 수득할 수 있다. 크기는 광범위하게 변화할 수 있는데, 예를들면 0.5인치의 덩어리에서 200메쉬의 물질 또는 보다 작은 물질에까지 이를 수 있지만 크기가 균일한 것이 바람직하다. 18-25, 40-60, 60-80, 80-100, 100-140 및 150-200의 메쉬 크기(U.S.체)가 바람직하지만, 미세한 탄소 분말(>60메쉬)은 PSA 유닛에 바람직하지 않으므로 극히 미세한 분말은 피해야 한다.

이어서 이러한 과립상의 껍질 재료를 주의깊에 조절된 조건하에 불활성 기체, 바람직하게는 질소 유동 기류중에서, "경사"비율로 언급되는 1분당 약 2-12℃, 바람직하게는 2-10℃의 평균 온도 비율로 최고 온도가 775-900℃의 범위, 바람직하게는 775-825℃ 범위가 될때까지 가열한다[온도를 조절하는데 사용된 세트 포인트 열전대는 회전하는 석영 튜브를 포함하여 사용한 금속 슬리브의 바로 바깥쪽에 장착시켰다. 튜브 내부의 온도는 상기 세트 포인트 온도와 아주 근사하다]. 경사 비율이 충분히 완만하고 최고 온도가 온도 범위의 최고온 단부에 존재할 경우, 최고 온도에 이르렀을때 코코넛 껍질의 탄화가 완결되지만, 통상적으로 가열 단계와 방치 단계에 소요되는 총 기간이 8시간에 이를 수 있는 기간동안 최고 온도를 유지시킬 필요가 있다. 최고 온도를 유지시키는 기간이 약 15분 내지 1시간인 것이 바람직하다.

이어서 탄화된 과립상의 골탄을 불활성 기체 대기중에서 냉각시킨다. 이런 식으로 제조된 코코넛 껍질은 의외로 높은 산소 부피단위 용량을 가질 뿐만 아니라 산소에 대해 반응속도론적으로 다소 선택적이다. 골탄의 용량은, 산소 선택성을 파괴하지 않고, 고온하에 이산화탄소, H_2O 또는 산소와 같은 항산화제로 기화시키는 것을 포함하는 후-처리에 의해 향상시킬 수 있다. 형성된 CMS의 기체 흡착 속도 및 밀도는 가열속도, 대기, 온도 상한 및 산화성 기제에 의한 후처리를 비롯한 열분해 변수에 의해서, 또는 마이크로포어 개구를 좁히기 위해 열분해된 탄화수소를 용착시키는 단계를 대체하거나 연속적으로 수행함으로써 조절할 수 있다.

코코넛 껍질의 품질을 규정하는 것을 도모하는 인자들은 이의 산소 용량, 산소 수착 속도, 제공 크기의 분포(마이크로포어의 백분율) 및 밀도이다. 이 물질의 산소 용량은 결정적인 인자이며 부피단위로(cc/흡착제의 cc) 또는 중량단위로(cc/흡착제의 g) 표현할 수 있다. 모든 용량은 주위 조건하에(~23℃,~1기압O_2) 측정된다. 본 명세서에 기술된 과립상의 코코넛 껍질은 이의 마이크로포어의 개구를 좁히고자 변형시키지 않아도, 공기 분리시 반응속도론적 산소 선택성을 나타내며, 8.0cc/cc 이상의 부피단위 산소용량을 가진다. 흡착된 가체의 부피는 실온에서 순수한 산소를 사용하여 1기압하에 측정한다. 고도의 중량단위 용량을 가질 수도 있지만, 이 경우에 탄소 재료의 낮은 밀도에 기인하여 바람직하지 않게 부피단위 용량은 낮다. 밀도(및 이를 측정한 방법)를 명시하지 않고 cc/g으로 용량을 명시하는 것은 의미가 없음을 알아두어야 한다. 명시된 부피단위 용량 및 펠릿 밀도는 신규의 바람직한 제도를 규정짓는다.

또한 코코넛 껍질 골탄은 과립상의 물질이므로, 펠릿 성형단계가 불필요하며, 흡착제 제조 공정에서 부가의 처리 단계를 면하게 된다. 압력 변동 흡착에는 거대한 흡착제 베드가 포함되기 때문에, CMS가 과립상의 물질이 아닐 경우에 압출된 물질 또는 펠릿으로 성형된 물질을 사용할 필요가 있다. 왜냐하면 베드를 통한 압력 강하를 고려할때 미세한 분말은 허용할 수 없기 때문이다. 또한 출발 물질인 골탄으로 미세한 분말을 사용할 경우, 부가의 탄화수소 열분해시 불리하므로, 먼저 이러한 분말을 압출된 펠릿으로 성형시킬 수 있는 시약과 결합시켜야 한다.

고용량의 기재를 얻었음에도 불구하고, 이것이 적당한 기체 흡착 속도를 갖지 않는다면 다른 CMS 물질보다 열등한 것일 수 있다 ; 즉, 후처리한 후에 통상의 CMS에 필적하는(반드시 동등하지는 않지만) 기체 수착 속도를 가진 CMS를 수득하게 된다. 기체 수착 속도가 너무 느린 물질은 PSA 조작시 주기를 증가시켜야 하므로 생성율이 저하된다.

그러나 본원의 발명자들은 공기 분리를 위한 PSA 방법에 충분히 높은 산소 부피단위 용량을 가진 CMS를 사용할 경우, 상당히 저조한 기체 수착 및 선택성이 묵인될 수 있음을 발견했다. 예를들면, 20℃ 및 1기압하에 10.0cc/cc 또는 그 이상의 산소 부피단위 용량을 가진 CMS는 15% 더 낮은 산소 부피단위 용량(예:약 8.5cc/cc)을 가진 시판되는 CMS보다 수착 속도 및 선택성이 각각 15% 더 낮음에도 불구하고 PSA N_2 방법에서 동등하거나 보다 우수한 생성율과 회수율을 제공한다. 지금까지 수착 속도 및 선택성을강조했던 견지에서는 위와 같은 사실을 예측할 수 없었다. 생성율, 수착 속도 및 선택성은 함께 상승시키기가 매우

어려웠다. 통상적으로 한 성질은 다른 성질을 감소시키면서 상승시킬 수 있었다. 이제, 9.0cc/cc이상, 바람직하게는 적어도 10.0cc/cc의 산소 부피단위 용량을 가진 CMS를 선택함으로써 당해 기술분야에 종래 사용되었던 통상적인 CMS 흡착제가 소유한 것보다 더욱 낮은 수착 속도 및 선택성으로도 PSA 질소 생성 방법에서 대등하거나 우수한 성능을 얻을 수 있다.

흡착 속도 및 기체 용량 이외에도 CMS의 세공 크기 분포가 중요하다. 가능한 한 많은 마이크로포어 부피를 가진 주재료를 사용하는 것이 바람직하지만, 기체를 마이크로포어로 운반하기 위해 충분한 메조포어 또는 매크로포어를 가져야 한다. 전술한 바와 같은 탄화수소 용착 단계에 있어서, 주재료는 8Å 이하의 마이크로포어를 가질 필요가 있다. 8Å 이상의 마이크로포어는 공기로부터 산소를 분리시키는데 유효한 개구 크기로 밝혀진 바 있는 임계 크기인 3.8 내지 4.2Å으로 트리밍하기가 더욱 어렵다.

미합중국에서 시판되는 코코넛 껍질은 카리브해(주로 코스타리카와 도미니카 공화국)뿐만 아니라 하와이와 싱가폴을 비롯한 몇개의 원천으로부터 입수한 것이다. 메이팬 팜의 풋볼형 코코넛중에서, 약 1/8인치의 두께를 가진 얇은 껍질과 약 1/4인치의 보다 두꺼운 껍질을 가진 것들을 비롯하여 몇가지 종류의 코코넛이 일반적으로 보급되어 있다 . 적합한 분쇄 절차 및 크기 선별 절차를 이용함으로써, 원래의 코코넛 껍질의 두께는 최종 생성물의 품질에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌다. 산소 흡착 속도(후술되는 CAU 방법에 의해 측정함)는 껍질이 얇은 코코넛 골탄과 껍질이 좀더 두꺼운 골탄에서 유사한 것으로 밝혀졌으며, 이는 품종과 지역적인 차이는 최종적인 탄소질 재료에 중대한 영향을 미치지 않음을 시사한다. 계절에 따른 기후의 급변(태풍, 가뭄 등)은 코코넛의 품질에 영향을 미칠 수 있다. 이는 제조된 골탄의 밀도에 영향을 줄 수 있다. 그러나 시판되는 껍질 원료에 의해 영향을 받을 수 있는 또 다른 중요한 변수는 수분 함량이다. 예를들면, 수분 함량이 약 20%일때, 가열 단계중에 인출된 물은 분리-기체와 반응하거나, 열분해의 초기 단계중에 수분 제거를 방해하고, 이후에 분리-기체를 분해하고 마이크로포어 개구를 한정하는 것으로 알려졌다. 110℃에서 사전에 기류 전조시킴으로써 이러한 난점을 배제할 수 있다.

탄화 공정의 가열 또는 램핑 단계동안에, 흡착 용량 및 속도에 대한 최대의 포텐셜을 가진 탄소를 형성시키기 위해 적당한 불활성 세정 기체가 필요하다. 질소는 유효성과 비용면에서 바람직하게 선택할 수 있는 불활성 기체이다. 물론 유속은 퍼니스의 배치 및 한번에 열분해시키고자 하는 껍질의 양에 좌우될 것이다. 유속은 휘발된 유기 물질로부터 얻은 과립상의 어떠한 세공-플러깅 분래 생성물도 제거하기에 충분해야 한다. 실시예에서 열분해에 이용한 양의 껍질을 사용하여, 0.5 내지 7.5ℓ/분 범위의 질소 유속을 조사하였으며, 이러한 조건하에서 신속한 선택적 흡착제를 제조할 수 있도록 하는 바람직한 속도는 약 3 내지 7ℓ/분으로 나타났다. 1ℓ/분 이하의 유속은 열분해중에 발생한 기체를 제거하기에 불충분한 것으로 밝혀졌다. 탄화수소를 효과적으로 제거할 수 없을 경우에 이들은 분해되어 마이크로포어를 충전시키는데, 이는 형성된 CMS가 기체 분리 조작시 적당한 시간내에 평형에 도달할 수 없는 이유를 밝혀준다. 본 명세서에 게재된 실시예중 대부분에서, 세정 비율은 약 6.5ℓ/분으로 유지시켰다. 전체적인 반응기 부피를 세정할 수 있도록 주의해야 한다.

전술한 바와 같이, 경사 비율은 약 2 내지 12℃이며, 2 내지 10℃인 것이 바람직하다. 이는 평균 경사 비율이며 실제 비율은 온도를 주위 온도로부터 최고의 열분해 온도까지 변화시킬 수 있는 비율이다. 실제로 껍질 원료를 약 500℃까지 가열하고, 이 온도에 소정 기간동안 방치한 후에 적당한 경사 비율로 온도를 최고 열분해 온도까지 상승시켜서 본 발명을 실행할 수 있다. 다양한 단계적인 가열 조합 방법도 사용할 수 있다. 그러나 실용상으로, 또한 제어를 용이하게 하기 위해, 고정된 온도 증가 비율 또는 경사 비율을 사용하는 것이 가장 유용한 조작 방식이다. 2℃/분 이하의 경사 비율을 사용할 경우 총 가열 기간이 불합리하게 길어지는 반면에, 경사 비율이 12℃/분 이상일 경우에는 최고 열분해 온도에 지나치게 빨리 도달하므로 가열 단계중에 분리-기체의 열분해 위험이 수반된다. 이러한 가능성을 극소화하기 위해, 불활성 기체의 세정비율 및 가열 경사 비율은 분해되어 골탄의 마이크로포어를 충전시킬 수 있는 분리-기체의 축적을 회피하고자 조정되어야 한다. 열분해 단계중에 생성된 분리-기체를 제거하는데 필요한 최소한의 세정과 적당한 온도 경사 비율 이외에도, 최종적인 열분해 온도는 최대 한도의 산소 및 질소 흡착 속도에 영향을 미친다. 900℃ 이상의 온도에서 생성된 골탄은 산소와 질소를 더욱 느리게 흡착하며 세정 비율에 무관하게, 선택된 온도 범위내에서 제조된 골탄에 비해 낮은 용량을 가진다.

실시예에 기술된 바에 따라 제조한 코코넛 골탄을 수은 다공성분석 및 헬륨비중분석에 의해 분석하여 세공 부피 및 "펠릿"(과립) 밀도를 얻었다. 중량단위의 산소 용량은 수은 다공성분석에 의해 측정된 Hg 펠릿밀도를 이용하여 부피단위의 산소 용량으로 전환시켰다. 열분해 온도를 650℃ 이상 증가시킴에 따라 더욱 큰 펠릿 밀도와 더욱 높은 용량이 얻어지는 경향이 관찰되었다. 그러나 이러한 경향은 775℃에서의 플래토우에서 나타나므로 775 내지 850℃의 온도하에 탁월한 생성물이 만들어진다. 이러한 탄소는 보다 높은 수은 펠릿 밀도와 높은 중량단위 산소 용량을 가지며 ; 부피단위 용량은 시판되는 CMS 탄소의 그것보다 40%만큼 높은 것으로 관찰되었다. 물론 시판되는 체에서의 낮은 펠릿 밀도는 펠릿으로 성형한 분말 골탄에 기인하며 펠릿 성형된 탄소내의 세공 용적중 66%는 매크로포어 부피이다. 한편 후술되는 바와 같이 제조된 코코넛을 원료로 하는 골탄은 ~60% 이하의 매크로프어 부피를 함유하면서 시판되는 체와 유사한 마이크로포어 부피를 보유한다.

코코넛 껍질 골탄의 Hg 펠릿 밀도는 시판되는 CMS 또는 활성탄의 밀도보다 상당히 크며 약 1.15 내지 1.2 g/cc범위이다. 코코넛 자체에 의해 골탄 밀도는 약간 변화할 수 있으며, 코코넛 골탄 밀도의 미묘한 변화는 코코넛 숙성 기간동안의 기후 조건을 반영할 수 있다. 벌크(탭 밀도)에 대한 전형적인 값은 재료들간의 충분한 구분을 제공하지 않는다. 반면에 Hg 펠릿 밀도는 특별한 구분 척도를 제공하며 이를 이용하여 부피단위 O_2 용량을 계산할 수 있다.

열분해 기간 경과후에, 과립상의 코코넛 껍질 골탄을 불활성 기체 대기중에서 냉각시킨다. 골탄을 150℃에서 약 15 내지 20분동안 무수, 합성 공기 혼합물(H_2O 및 CO_2가 없는 O_2와 N_2로부터 제조함)중에서 가열하여 부동화시킴으로써 냉각시킨 후에 안정화시키는 것이 바람직하다. 이러한 코코넛 골탄은 반응성이 큰 표면을 가지며 부동화시키지 않을 경우는 주위 공기에 노출되었을때 열을 방출한다. 무수 공기 또는 질소하에 보관된 부동화된 골탄은 약간의 질소 흡착 속도를 손실하게 되는데, 이때 골탄을 습한 대기(예를들면, 50% 상대 습도)중에 보관할 경우에는, 흡착된 물이 CAU 분석중에 공기를 흡착하기전에 배기시킴으로

써 완전히 제거된다고 하더라도, 질소 흡착 속도가 60% 정도로 감소할 수 있다.

650 내지 900℃의 온도하에 제조된 코코넛으로부터 유도된 골탄은 다양한 정도의 반응속도론적 산소 선택성과 기체 흡착 속도를 나타내는 이는 열분해 온도에 기인한다. 열분해 온도가 상승함에 따라, 골탄의 세공 크기는 약 4Å 이하로 이동하며 O_2 수착 속도(CAU에 의한)는 더욱 느려진다. 선택성이 가장 큰 900℃에서 제조된 골탄은 3.5Å의 CMS에 비해 과량인 4 내지 4.3Å의 세공에서의 흡착 용량을 보유한다. 이어서 이러한 골탄의 산화제 처리를 이용하여 산소 용량을 증가시킬 수 있지만, 이때 원래의 골탄의 고유한 산소 선택성은 상당히 저하된다. 단일 단계의 분해 또는 분자 규모가 상이한 두 종류의 탄화수소를 사용하는 2단계의 조합 형태의 탄화수소 분해를 통한 차후의 변형으로 산소 선택성을 회복시키고 선택적 세공의 백분율을 향상시킨다. 이렇게 변형된 골탄에 있어서 산소 및 질소에 대한 CAU 흡착 속도는 시판 물질의 그것과 유사하다. 본 명세서에 기술된 바와 같은 코코넛 골탄의 한 특징은 대부분의 마이크로포어가 8Å을 초과하지않으며 보동 2-단계 탄화수소 열분해에 의한 변형에 따르는 4 내지 8 Å이하라는 점이다.

또한 코코넛 골탄의 세공 크기는 골탄을 최고 온도하에 방치하는 기간을 변화시켜 변형시킬 수도 있다. 일반적으로, 방치 기간이 15분 내지 1시간 정도로 짧을수록 수착 속도는 더욱 빨라지지만, 선택성은 4시간의 방치 기간을 사용하여 제조한 골탄과 거의 동일하다. 이는 1시간 이하의 방치 기간하에 제조된 골탄이 더욱 적은 유효 미립자 도메인(마이크로포어 확산 경로)를 가지는 경향이 있음을 보여준다. 반면에 경사 비율을 1분당 2 내지 10℃로 변화시키면 흡착 속도에서는 최저의 증가가 발생한다. 이러한 효과는 단축된 방치 기간과 양립된다. 불활성 기체로서 질소 또는 아르곤을 사용할때 골탄에 뚜렷한 차이는 발생하지 않는다. 반면에 세정 기체로서 이산화탄소를 사용하면 산소 선택성이 제거되며, 이러한 극심한 산화 처리에도 불구하고 골탄은 단지 약 5%의 밀도를 손실하고 그 용량은 증가된다.

전술한 바와 같이 코코넛 골탄을 제조한 후에, 순수한 이산화탄소 또는 불활성 기체와 이산화탄소, H_2O 또는 산소의 혼합물 존재하에 기화시켜서 추가적으로 변형시킬 수 있다. 이 단계에서는, 산화 기체에 노출시키면서 골탄을 650℃ 이상, 바람직하게는 750℃내지 900℃로 가열하고 산소 용량을 증가시킴과 동시에 질소에 대한 산소 선택성을 감소시키기에 충분한 기간동안 상기 온도에 방치해둔다. 골탄을 이산화탄소와 헬륨의 혼합물로 처리하면 흡착 용량은 증가하지만 이의 선택성은 없어진다. 이 단계는 또한 코코넛 골탄의 산소 용량을 원료에 비해 약 10% 이상 증가시킨다. 용량 증가는 시판 물질에 비해서는 약 30% 이상이다.

기화 처리 과정은 골탄을 사전에 촉매로서 작용하는 물질, 예를들면 수산화 칼륨, 질산 칼슘, 아세트산칼슘 또는 아세트산 니켈의 용액으로 함침시켜 변형시킬 수도 있다. 이를 통해 이산화탄소와 반응시킨 후 추가분의 용량 증가를 얻을 수 있다. 아세트산 니켈 함침 단계와 800 내지 900℃하의 이산화탄소 기화 단계를 조합하는 방법이 골탄에 대한 용량과 흡착 속도를 증가시키는데 매우 효과적이다. 또한 650℃하의 기화 단계에 헬륨중의 25% 이산화탄소와 함께 아세트산 니켈을 사용하는 방법도 효과적이다. 용량과 흡착 속도가 모두 증가한다. 용량을 증가시키기 위해 순수한 이산화탄소중에서 골탄을 800℃하에 기화시키는 방법도 유용하며, 헬륨중의 25% 이산화탄소 혼합물을 이용할 경우에 소요되는 기간의 약 절반의 기간내에 수행할수 있다. 예를들면 기화 단계는 800℃에서 헬륨중의 25% 이산화탄소하에 1시간동안, 또는 순수한 이산화탄소하에 1/2시간동안 수행할때 우수한 결과를 산출한다. 무기 염류를 첨가하여 기화를 촉진시키는 방법은 결과적인 용량에 비교적 궁극적인 영향을 미친다.

원래의 골탄에 추가적인 용량을 제공하는 CO_2 산화단계 이후에, 골탄을 휘발성 탄소-함유 유기 화합물, 바람직하게는 트리메틸사이클로헥산과 같은 탄화수소에 590 내지 625℃에서 90 내지 135분동안 노출시켜 CMS의 선택성을 회복할 수 있다. 이와 유사한, 그러나 분자량이 더욱 작은 화합물, 예를들면 이소부틸렌을 사용하여 500 내지 530℃하에 I5 내지 60분동안 부수적으로 처리하면 부가적인 선택성 향상이 제공된다.

전술한 바와 같이, 코코넛 껍질로부터 얻은 과립상의 골탄은 펠릿으로 성형된 탄소 분자체보다 제조 과정이 경제적이다. 압력 변동 흡차 방법에서, 흡착제 챔버는 반복적으로 가압 처리하는데, 이는 PSA 공정중에 베드 과립들간의 충돌을 일으키고 챔버 벽에 대한 충돌을 일으킨다. 골탄은 매우 단단하고 마멸에 대해 내성이 있지만 그릿을 사용하거나 사용하지 않고 텀블링하거나 이와 대등한 기술에 의해 골탄을 분쇄하여 흡착제 베드에서 분말로 연마될 수 있는 편평한 모서리를 제공하는 것이 유리하다.

산소 및 질소 흡착성은 순환 흡착 유닛을 사용하여 측정했다. 순환 흡착 유닛(CAU)에는 311개의 셀을 가진 Servomix 산소 모니터, 570A 및 1분당 0.5-8리터를 유동시킬 수 있는 우회 배관이 구비되어 있다. 이는 Cole Parmer 펌프, N-7088-48에 접속되어 있는데, 이 펌프는 콘트롤러에 의해 변형된 헤드와 높은 토오크의 모우터, (G.K. Heller, GT 21)을 구비하고 있으며 어떠한 속도 및 압력하에서도 일정한 펌프속도를 유지하면서 다양한 압력(0.2-1.0atm.)하에 순환 속도를 변화시킬 수 있다. 펌프는 열전대를 구비한 유리 셀 흡착 유닛에 도입된다. 유리 셀은, 차례로, MKS 기압계, 압력 변환기(#127AA001000A), 전원(#PDR-C-IC) 에 접속된다.

O_2 모니터의 응답 시간은 눈금의 90%에 대해 7초이며, 펌프는 순환 속도가 150-7000cm^3/분이 될 수 있는 규모이다. 압축 파장은 단일 격막 펌프의 작동으로부터 형성되므로, 펌프 속도에 비해 빠른 속도로 데이타를 기록하는 것이 중요하다. 이는 흡착 주기를 통해 조정가능한 진동수로 데이타를 수집하도록 프로그래밍된 MACSYM 컴퓨터, 모델 120을 사용하여 수행했다.

CAU 압력 과도점은 각각의 기체 성분에 대한 압력 수착 과도점의 합계이다. 중량단위의 수착에 대한 방정식을 이용하여 CAU에 근거하여 측정한 압력과 O_2 흔적량 %를 표시한 방정식을 유도하였다. 시간에 대한 함수로서의 시스템 압력은 다음과 같이 표시된다.

$$P = P_i - P_{O2}(1-e^{-Lt}) - P_{N2}(1-e^{-mt})$$

상기식에서 : P_i = 초기 시스템 압력

P_{O2} = 평형에서 수착된 산소 압력

P_{N2} = 평형에서 수착된 질소 압력

L, m은 각각 O_2 및 N_2에 대한 질량 이동 계수이다.

공기(21% O_2)에 대한 시간에 따른 $\%O_2$ 측정량은 다음과 같이 표시된다:

$$\%O_2 = 100[0.21P_i - P_{O2}(1-e^{-Lt})]/[P_i - P_{O2}(1-e^{-Lt}) - P_{N2}(1-e^{-mt})]$$

P_2,P_{N2}및 Pi는 t=0 및 t=무한대에서 측정한 것이며, CAU 데이타로부터 얻을 수 있음을 알아두어야한다. 따라서 질량 이동 계수는 (방정식 1)을 압력 데이타에 적용시키거나 (방정식 2)을 $\%O_2$ 데이타에 적용시켜서 얻는다. 반응속도론적 선택도는 질량 이동 계수들간의 비율, L/m이다. PSA 조작에 유용한 것으로 주목되는 O_2 선택적 물질에 있어서, L은 >3이어야 하고 선택도는 >20이어야 한다.

단시간(1분)에 수착된 O_2의 양은 평형에서 수착된 O_2의 양을 초과하며, N_2가 서서히 마이크로포어로 확산되어 O_2를 변위시킴에 따라 점차로 평형 값으로 줄어든다. 이러한 양상은 (방정식 1)과 (방정식 2)로는 설명되지 않으므로, 이들은 실제값보다 더 zms 가동 선택성을 암시한다 · 관찰된 평형값 이상의 O_2 흡착도의 "과도성"은 실험의 반응속도에 근거한 영역에서 발생하는데, 경쟁적인 흡착 효과이다. 단시간에, O_2가 흡착제를 대부분 포화시키고, N_2는 흡작제를 아직 침투하지 못한 상태로, 이의 흡착 용량에 접근했을때, O_2는 전체 범위의 에너지 역학에 걸쳐 흡착 부위를 망라할 것이다. N_2가 흡착제를 침투함에 따라, 수착된 O_2를 대부분 변위시킨다. 이는 저압(≤1atm)하에서 CMS 탄소에 대해 N_2의 흡착열이 O_2보다 높기 때문이며, 평형 상태에서 흡착물/흡착제의 최저 에너지 상태를 형성한다. 실제적인 효과는 O_2 흡착에 대한 겉보기 평형 상수가, O_2가 N_2와 흡착 부위를 경쟁하는 경우(평형상태에 도달할때 발생함)보다 비-경쟁적인 실험에서 더욱 높다는 것이다.

이러한 양상을 설명하기 위해 (방정식 1) 및 (방정식 2)에 부가의 항을 추가할 수 있다 :

$$P = P_i = (P_{O2} = P_{ex}e^{-mt})(1-e^{-Lt}) - P_{N2}(1-e^{-mt})$$

$$\%O_2 = 100[0.21P_i - (P_{O2} + P_{ex}e^{-mt})(1-e^{-Lt})]/ \quad \text{(방정식 3)}$$

$$[P_i - (P_{O2} + P_{ex}e^{-mt})(1-e^{-Lt}) - P_{N2}(1-e^{-mt})] \quad \text{(방정식 4)}$$

상기 식에서 P_{ex}는 단시간에 수착된 O_2의 압력이며, 이는 수착된 산소의 평형 압력을 초과한다. PSA 조작에 유용한 것으로 주목되는 O_2 선택적 CMS 물질의 경우 P_{ex}는 보통 3-10toorr이다. 이러한 부가의 항을 추가할 경우 탁월한 적합성이 얻어지며, 선택도의 값은 중량 단위 및 부피단위로 측정된 값과 부합된다. 최종 압력 판독치인 Pf는 PSA 유닛에 바람직한 O_2 선택적 CMS 물질에 대해 <300torr이어야 한다.

시간에 대한 함수로 측정한 압력은 발생하는 모든 흡착을 반영하며, 그 반면에 $\%O_2$ 측정값은 단지 발생하는 선택적 수착만을 반영한다. 이들 측정값의 차이는 발생하는 비선택적 흡착을 나타낸다. 평형에서 수착된 O_2와 N_2의 실제적인 양(최종적인 실험 조건에 의해 측정한 양)을 (방정식 4)를 사용하여 O_2 흡착 실험 데이타를 적용시켜 계산한 양과 비교함으로써, 비-선택적 세공에 수착된 기체의 양에 대한 반응속도론적으로 선택적인 세공에 수착된 기체의 양을 정량할 수 있다.

CAU 작업 설명:

CAU 유닛은 106cc의 총 부피를 가지며, 이중 27cc는 흡착 셀로 구성된다. 가장 정확한 결과를 얻기 위해, 셀에 탄소를 완전히 하중하였으며(펠릿 밀도 및 크기에 따라 통상적으로 11.5 내지 13.9g), 110℃에서 진공하에 압력이 0.01torr 이하가 될때까지 배기시켰다. 이후 1시간동안 더 배기시켰다. 샘플을 동적 진공하에 실온(~23℃)으로 냉각시키고 스톱코크를 이용하여 주위 온도에 대해 밀봉하여 CAU로 옮겼다. 압력 게이지와 산소 모니터를 미처리 데이타를 포착하는 컴퓨터에 연결했다. 셀에 접속하기 전에 시스템의 사(死)부피를 무수 공기(21.1% O_2,78.9% N_2)로 5분동안 세정했다. 기체 혼합물을 혼합하여 초기 조성이 항상 동일하도록 하였다. 이는 초기 조성의 값들이 CAU 데이타 환산 프로그램에 고정되기 때문에 중요하며, 영(zero) 공기는 조성이 변화하기 때문에 사용하지 않아야 한다. 셀을 압착 "O"링과 클램프를 사용하여 접속시킨 후에, 펌프 속도를 ~250RPM으로 고정시키고 펌프의 작동을 개시했다. 3초 경과후에 흡착 셀에 대한 스톱코크를 동시에 개방하고, O_2 조성을 모니터하고 $\%O_2$가 안정되었을때 펌프 속도를 <60rpm으로 저하시켰다. 처음 30초동안 컴퓨터는 1초당 20회의 판독을 수행하였으며, 이후 90초동안은 1초당 2회, 이후 8분동안은 1초당 1회, 그리고 나머지 작업 기간동안은 4초당 1회의 판독을 수행했다. 작업 기간은 전형적으로 총합 1시간이다. 흡착제가 질소에 비해 산소를 신속하게 흡착하는 동안에, 고속의 펌프 속도를 사용함으로써 신속한 기기 응답을 얻을 수 있고, $\%O_2$ 흔적량을 현저하게 이동시키지 않을 수 있다 · 최대 O_2 흡착이 발생한 후에, 펌프 속도를 저하시켰으며, 이를 통해 질소의 흡착을 고도의 정확도와 신호/노이즈 비

율로 모니터할 수 있다. 데이타에서 "노이즈"는 실험의 가공품이 아니며, 이것은 오히려 펄프 사이클링이 시스템의 상이한 성분들내의 압력에 어떠한 영향을 미치는가를 보여준다. 흔적량으로부터 이러한 점들을 간략하게 고를 수 있지만, 미처리한 데이타는 조성 양상을 보다 정확히 표현해준다. 흔적량의 정확한 위치가 간략하게 하지 않은 데이타로부터 명백하게 존재하는 한, 데이타는 정확하며 플롯과 계산에 사용할 수 있다.

이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 상세히 설명하고자 하며, 후술되는 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 실시예 1-56은 고용량의 코코넛 껍질 CMS를 제조하는 방법을 입증하며, 실시예 57-61은 PSA 공기 분리에 높은 O_2 부피단위 용량을 가진 흡착제를 사용할 경우의 장점을 보여준다.

[실시예 1-5]

신선한 코코넛으로부터 폐물을 제거하고 밀크를 배수시킨 후에 1,000 내지 1,100g의 분쇄된 코코넛 껍질(약 1/2인치 크기의 단편)을 머플 퍼니스에서 2℃/분의 비율로 400℃까지 가열하였으며, 4시간에 이르는 기간동안 이 온도에 방치했다. 1분당 7리터 이상의 질소 세정 비율을 모든 시간동안에 유지시켰다. 이어서 상기 제1처리로부터 얻은 300 내지 350g의 골탄을 1분당 2 내지 10℃의 비율로 800℃까지 가열하고 더욱 높은 온도에 15분동안 방치했다. 이때 퍼니스를 약 6rpm하에 서서히 회전시켜 균일하게 처리할 수 있도록 하였다. 제2의 가열 기간동안에 질소 세정 비율은 6.5ℓ/분으로 유지시켰다. 5회의 또 다른 작업에서 껍질을 회전 퍼니스에서 1분당 2 내지 10℃의 비율로 직접 800℃까지 가열했으며, 6.5ℓ/분의 질소 또는 아르곤 세정 비율을 유지시키면서 800℃에 1 또는 4시간동안 방치했다. 생성물을 부가의 냉각 수단을 사용하지 않고 퍼니스를 냉각시킴으로써 불활성 세정 기체(N_2)하에 실온으로 냉각시켰다.

하기 표 1에 게재된 데이타는 밀도, 중량단위 산소 용량 및 펠릿 밀도로부터 유도된 부피단위 산소 용량의 대표값뿐만 아니라 시판되거나 종래 기술의 제품인 비-선택적 및 O_2 선택적 탄소에 대한 제공 부피 데이타를 보여준다. 이들은 본 발명에 의한 절차에 따라 제조한 코코넛 골탄과 비교할 수 있다. 실시예 1에서, 골탄은 2℃/분의 경사 비율로 800℃까지 가열했으며, 방치 기간은 4시간이었다. 실시예 2에서, 2℃/분의 경사 비율로 800℃까지 가열했으며, 방치 기간은 1시간이었다. 실시예 3은 10℃/분의 경사 비율로 800℃까지 가열하였고 방치 기간은 1시간이었다. 실시예 4에서는 동일한 조건을 사용하되 실시예 1,2 및 3에서 사용한 질소 대신에 불활성 기체로서 아르곤을 사용했다. 또한 실시예 5는 질소 기체를 사용하였고 2℃/분의 경사 비율로 800℃까지 가열했으며 방치 기간은 4시간으로 하였다. 과립상의 물질에 대해 측정한 밀도는펠릿 밀도로 언급하였고, 시판되는 압착 펠릿에 대해 측정한 펠릿 밀도와 비교하였다. 펠릿 밀도는 Micromeritics Hg 다공성 분석기, 모델 9220상에서 Hg 다공성분석에 의해 "Hg 펠릿 밀도"에 의해 측정하였다. 제조업체로부터 입수할 수 없을 경우에는, 500cc 실린더를 채우고 실린더를 단단한 표면상에서 10분간 가볍게 두드린 후에 실린더 내부의 부피와 물질의 질량을 기록함으로써 벌크 밀도(탭 밀도)를 측정했다.

본 실시예들은 명시된 열분해 조건하에서의 용량과 밀도의 최적의 조합이 얻어짐을 보여주며, 골탄 A-E로 열거한 종래 기술의 골탄보다 더욱 높은 산소 부피단위 용량 및 밀도를 입증한다.

[표 1]

골 탄	밀 도(g/cc)		세공부피(cc/g)			O_2 용량	
	벌 크	펠 릿[a]	총 합[b]	Hg[c]	마이크로[b]	(cc/g)[d]	(cc/cc)[d]
실시예 1[f]	0.64	1.15	0.32	0.14	0.18	7.5	8.6
실시예 2	-	1.11	0.36	0.18	0.18	8.1	8.9
실시예 3	0.60	1.10	0.37	0.18	0.19	7.9	8.6
실시예 4	0.57	1.09	0.38	0.19	0.19	7.9	8.6
실시예 5	-	1.18	0.33	0.12	0.22	7.4	8.8
A[g]	0.44	0.67	1.03	0.57	0.46	8.1	5.4
B	0.53	1.02	0.56	-0.36	0.20	7.1	7.2
C	0.58	1.04	0.58	0.40	0.25	7.7[h]	8.0
D	0.27	0.45	1.76	1.17	0.60	8.5	3.8
E	0.55-65	0.9-1.1	NAV[k]	0.5-0.6	NAV[k]	~8.0	~8.0

(a) Hg 다공성분석에 의해 얻은 펠릿 밀도.

(b) (1/He 밀도)-(1/Hg 밀도)로부터 얻음.

(c) 60,000Psi까지의 Hg 다공성분석으로부터 얻음.

(d) 중량단위 기체 용량 ; 1atm . O_2,25℃.

(e) 중량단위 용량×펠릿 밀도, 즉, (a)×(d)로부터 얻은 부피단위 O_2 용량.

(f) 실시예 1-5의 골탄은 모두 부분적으로 O_2 선택성이 있다.

(g) 골탄 A-E는 시판되거나 종래 기술의 제품인 비-선택적 탄소(CMS)를 나타낸다.

A-Norit Activated Carbon의 "Sorbonorit 3"

B - Sutcliffe Speekman #203C

C-일본국, 토교 소재 Kanebo Ltd.(미합중국 특허 제4,933,314호)

D-Anderson, Super Carbon GX-31

E-문헌[Nishino 등, Kaguku to Kogyo, Vol 59, #5, PP161-170(1985)]을 통해 얻은 Takeda MSC.

(h) 6.7atm하에 25.5mg/g, 17.9cc/g으로부터 계산된 용량('314, 표 2).

(j) (총합 PV-Hg PV)로부터 얻음.

(k) NAV=참조 문헌을 통해 입수할 수 없음.

실시예 1-5의 코코넛 골탄은 단단하며 불규칙적인 과립상의 물질로서, 압력 변동 흡착에서 흡착제 베드로서 사용하기 위한 적합한 특성을 가진 펠릿으로 성형할 필요가 없다. 전반적으로, 실시예의 코코넛 골탄은 보다 높은 밀도(1.1cc/g 이상) 및 보다 높은 중량단위 용량(7.5cc/g 이상)을 제공하며, 또한 보다 높은 부피단위 용량(8.2cc/cc 이상)을 제공한다. 또한 1시간의 방치 기간을 사용하면 4시간의 방치 기간을 사용한 경우보다 물질을 신속하게 수착하는 것으로 나타났다(표 4).

[실시예 6-9]

상이한 방치 온도 및 세정 비율을 사용하여 4종류의 코코넛 골탄을 제조한 후에 정량적인 가스 흡착 및 산소와 질소에 대한 흡착 속도를 측정하고자 평가하였다. 그 결과를 표 2에 게재했다.

[표 2]

실시예	방치온도 ℃	세정비율 L/분	수착된 기체[a]		KO_2[b] (초$^{-1}$)	KN_2[b] (초$^{-1}$)	선택도 KO_2/KN_2
			mgO_2	mgN_2			
6	800	6.5	1.14	0.970	2.23	0.278	8.0
7	800	10.0	1.18	0.93	1.46	0.20	7.3
8	982	6.5	0.32	0.09	0.391	0.048	8.2
9	982	9.9	0.53	0.10	0.391	0.033	11.9

(a) O_2 평형상태에서 25℃, latm하에 최종적인 샘플 중량에 의해 수착된 O_2 또는 N_2의 질량

(b) 전형적인 지수함수(exponential) 곡선과 일치하는 실온(~23℃)에서 측정한 O_2 또는 N_2의 수착 비율 $N(t)=N(s)[1-e^{(-Kt)}]$, 이때, N은 소정 기간(t) 및 포화도(s)하에 수착된 양이며 K는 질량 이동 계수를 나타낸다.

상기 데이타는 800℃에 비해 982℃(1800。F)의 열분해 온도에서, 생성된 골탄은 산소 및 질소에 대한 흡착비율을 현저하게 저하시킴을 입증한다. 10ℓ/분의 보다 높은 유속은 6.5ℓ/분의 유속에 비해 800℃에서 극소의 영향을 미친다. 데이타는 982℃의 작동 온도를 사용할 경우 흡착된 산소와 질소의 양이 상당히 감소할뿐만 아니라 흡착 비율도 더욱 낮아짐을 보여준다. 상기 데이타로부터 열분해 단계중에 생성된 분리-기체를 효과적으로 제거하는데 필요한 최소한의 세정외에도, 최종적인 열분해 온도가 세정 비율보다 산소 및 질소 흡착 속도에 더욱 큰 영향을 미침을 명백하게 알 수 있다. 이러한 비교 실험은 본 발명의 CMS를 미합중국 특허 제4,594,163호에 개시된 또 다른 접근예로부터 분별하기 위해 상기 특허에 기술된 것에 가능한한 근사하게(차이점은 일정한 온도를 사용하지 않고 본원에서 가변적인 퍼니스 온도를 사용한 점이다) 필적하고자 고안한 것이다.

[실시예 10-18]

실시예 10-18에서는 80g의 코코넛 원료를 사용하여 껍질이 얇은 코코넛 과립을 열분해시켰으며, 이때 온도 경사 비율은 2℃/분으로 하였고 질소 세정 비율은 2ℓ/분으로 하였다. 이어서 최고 열분해 온도에 4시간동안 방치하였다. 반응기를 불활성 기체 세정하에 주위 온도로 냉각시켰으며, 실온에 이르렀을때 영(zero) 공기를 질소와 대체시키고 150℃까지 가열하여 반응기 함유물을 안정화시켰다.

650-900℃ 범위의 온도에서 다양한 코코넛 골탄을 제조하였으며, 골탄을 껍질로부터 제조된(펠릿성형 단계를 거치지 않고) 과립상의 물질에 대한 펠릿 밀도, 마이크로포어 부피, 산소 흡착 속도 및 선택도, 그리고 중량단위와 부피단위의 산소 용량에 대해 분석했다. 그 결과를 표 3에 게재했다.

[표 3]

실시예	방치온도[a] ℃	Hg 펠릿밀도 g/cc	마이크로포어 부피 cc/g	O_2 수착속도[b] 분$^{-1}$	선택도[c] O_2/N_2	O_2 용량	
						중량 cc/g	부피 cc/cc
10[g]	650	1.11	0.09	4.1	1.7	6.2	6.9
11	750	1.07	0.20	3.6	3.8	7.3	7.8
12	775	1.2[d]	–	2.5	5.3	8.1	9.7
13	800	1.21	0.15	2.1	6.4	8.1	9.8
14[e]	800	1.21	0.18	1.4	8.3	8.4	10.2
15[f]	825	1.2[d]	–	1.1	7.7	7.0	8.4
16[g]	850	1.21	0.17	1.0	7.9	8.4	10.2
17	850	1.21	–	1.1	9.0	8.2	9.9
18[e]	900	1.27	0.18	1.4	8.3	8.1	10.3

(a) 2℃/분의 경사 비율로 가열하여 4시간동안 방치해둔 온도, N_2 세정.

(b) 표 2의 각주[(b)]에 기술된 바와 같이 측정함.

(c) (O_2 수착 속도)/(N_2 수착 속도)에 의해 계산함.

(d) 추정된 값

(e) 다른 실시예에서 사용한 것보다 두꺼운 코코넛 껍질.

(f) 다른 실시예에서 사용한 것보다 많은 양의 폐물로 이루어진 껍질 샘플.

(g) 제조후에 약 150℃까지 무수 기류중에서 건조시키는 안정화 단계를 수행하지 않음.

상기 데이타는 750℃ 이상의 열분해 온도를 사용했을때 더욱 높은 용량과 선택도가 얻어짐을 보여준다. 850℃에서 제조한 실시예 14 및 16은 8.4cc/g의 가장 높은 중량단위 용량을 나타냈다. 800℃ 이상의 온도에서, O_2 수착 속도는 감소하기 시작하여 양호한 값을 나타내지 않는다. 이들 탄소는 기타 시판되는 활성탄보다 더 농후하므로, 탄소 부피를 기준으로 한 용량은 10.2cc/cc가 되는데, 이 값은 시판되는 CMS 물질의 용량에 비해 약 23% 향상된 값이다. 코코넛 골탄은 제조되었을때 약간의 O_2 선택성을 나타내지만 흡착속도는 느리다. 골탄을 더욱 작은 입자 크기, 즉, 75-114㎛로 분쇄할 경우 선택도는 극소하게 변화되는데, 이는 흡착 속도 및 선택도가 선택적인 표면 층에서만 유발되는 것이 아니라 오히려 기체 확산에 대한 내부 저항성으로부터 유발되는 것임을 시사한다. 850℃ 이하의 보다 높은 처리 온도를 사용했을때 용량과 선택도가 더욱 커지는 것이 일반적인 경향이다. 더욱 높은 온도인 900℃는 중량단위 용량과 선택도를 다소감소시키는 것으로 나타났다. 실시예 15로부터 얻은 생성물은 예외적인 것이며, 이것은 825℃에서 제조한것으로 사용된 온도에 대해 더욱 낮은 용량을 나타냈다. 이것은 다량의 탄소 폐물로 이루어져 있다. 그러나 이 경우에도 부피단위 용량은 시판되는 CMS 물질로부터 예측된 것보다는 상당히 우위에 있다.

경사 비율의 변화는 산소 흡착성에 악영향을 미치지 않는다. 문헌에는 500℃까지 가열함으로써 코코넛 껍질에 마이크로포어를 만든다고 기술되어 있지만, 대부분의 세공은 열분해 생성물로 인해 폐쇄된다. 더욱 높은 온도로 가열하면 세공으로부터 파편이 제거된다. 500℃까지 서서히 가열한 후에 4시간의 방치시간을 두고 800℃까지 신속히 가열하면 고정된 경사 비율로 가열했을때 800℃에서 생성되는 골탄과 유사한 골탄이 생성되며, CAU 테스트 결과 미소다공성은 뚜렷하게 향상되지 않았다. 유사한 작업으로, 껍질을 2℃/분으로 질소중에서 500℃까지 가열하고 주위 온도로 냉각시킨 후에 10℃/분으로 500℃까지 재차 가열하고 이로부터 2℃/분으로 800℃까지 재차 가열했다. 이러한 작업의 결과는 산소의 확산성은 고도로 유지되지만 질소확산은 고정된 경사 비율을 사용하여 800℃하에 수행한 작업에서보다 다소 느린 것을 보여준다. 높은 질소확산 속도가 필요한데, 그 이유는 낮은 확산도는 CMS의 선택적 다공성을 후원할 수 있는 탄화수소 분해량을 제한하는 경향이 있기 때문이다.

[실시예 19-25]

본 실시예들에서는 표 4에 주어진 데이타에 기술된 바와 같이 코코넛 골탄을 제조하였으며, 펠릿 밀도, 산소와 질소 흡착 속도 및 선택도를 전술한 실시예들과 비교 분석하여 방치 시간, 방치 온도, 경사 비율 및 세정 기체의 특성 변화에 대한 결과를 설명하였다. 특별한 사항을 기입한 것을 제외하고는, 모든 실시예에서 N_2를 세정 기체로 사용했다.

[표 4]

실시예	방치온도 ℃	방치시간 (시간)	경사비율 ℃/MIN	Hg 펠릿밀도 g/cc	수착 속도[a]		α[b] 선택도 N_2/O_2	부피단위 용량 cc/cc
					θO_2초	θN_2초		
1[c]	800	4	2	1.15	41	521	13	8.6
18	900	4	2	1.27	113	1351	12	10.3
19[c]	650	4	2	1.05	3	14	5	
20	750	4	2	1.09	56	332	6	
21	850	1	2	1.05	138	2650	19	
2	800	1	2	1.11	18	198	11	8.9
3	800	1	10	1.10	25	286	11	8.6
4[d]	800	1	10	1.09	12	146	12	8.6
22[c]	800	1	10	1.18	12	133	11	
23[d]	800	1	10	1.15	12	145	12	
24[c]	800	1	10	1.19	13	142	11	
25	800	0.3	10	1.10	7	93	13	

(a) θ 수착 속도를 결정하는 부피 측정방법 : P(초기)=0 및 P(벌크)=760torr, 20℃하에 67% 부하량에 도달하는데 소요되는 시간.

(b) α 선택도는 θ 수착 속도의 비율, N_2/O_2이다.

(c) 각주를 붙인 실시예들은 모두 동일한 부지로부터 얻은 코코넛 껍질을 사용하였음.
(d) 세정 기체로서 아르곤을 사용함.

상기 데이타를 통해 알 수 있는 바와 같이, 최고 열분해 온도하에 방지 기간을 4시간에서 1시간으로 감소시키면 질소/산소 선택도를 현저하게 변화시키지 않고 골탄의 기체 수착 속도를 증가시키게 된다. 최고 온도하에 단 18분동안 방치한 골탄(실시예 25)은 650℃ 이상에서 제조한 골탄중 흡착 속도가 가장 빠르며 부피단위 용량을 얻기 위해 보다 높은 온도가 필요함을 보여준다. 1분당 2-10℃ 범위내의 경사 비율은 흡착속도에 매우 작은 차이를 제공한다. 또한 상기 데이타는 세정 기체로 질소 또는 아르곤을 사용하여도 생성된 골탄에 뚜렷한 차이가 없음을 보여준다.

실시예 1과 실시예 18을 비교해보면, 열분해 온도가 800℃에서 900℃로 증가할때 수착 속도가 감소하지만, 선택도는 거의 일정하게 유지된다. 실시예 19와 20으로부터 유사한 결과를 확인할 수 있다.

열분해 온도가 750℃에서 850℃로 증가하고 방치 기간을 4시간에서 1시간으로 감소시킬 경우(실시예 20과 21), 수착 속도는 연속적으로 감소되지만, 선택도는 급격히 증가한다. 이는 평균 마이크로포어 직경의 감소를 시사한다. 따라서 800℃에서 <1시간동안 열분해할 경우에 빠른 흡착 속도를 유지하면서 최적의 골탄 밀도(Hg 펠릿 밀도 측정법)와 0_2 용량을 얻을 수 있다.

표 5에 게재된 실시예에 따라 650-900℃의 온도하에 제조한 몇개의 골탄에 대해 CAU 흡착 속도를 측정했다.

[표 5]

실시예	방치온도 ℃	CAU 흡착 결과				
		% O_2	시간(분)	L	m	최종압력 torr
10	650	18	0.3	-	-	300
11	750	16.6	0.3	8	1.5	280
41	750	15.8	0.4	5.4	1.4	250
12	775	14.7	0.4	7.1	1.1	270
13	800	14.6	0.4	8.9	0.43	255
15	825	14.3	0.5	8.9	0.29	265
17	850	14.1	0.6	7.9	0.15	255
14[a]	800	14.3	0.4	9.0	0.65	270
18[a]	900	13.4	0.7	7.0	0.11	270

(a) 코스타리카로부터 얻은 더욱 두꺼운 껍질.

상기 데이타로부터 입증된 바와 같이, 껍질이 얇은 코코넛 골탄과 껍질이 두꺼운 물질(실시예 14와 18)에 있어서 CAU 산소 흡착성은 유사하다. 가장 높은 온도하에 제조된 골탄의 경우 세공 구조가 더욱 작아지고 탄소의 그래파이트성이 더욱 커짐에 따라 흡착 속도는 감소한다. 보다 높은 온도에서는 CAU 테스트에서의 %O_2 및 775℃ 이상의 온도에서 제조된 코코넛 껍질 골탄에 대한 최종 압력을 통해 알 수 있는 바와 같이 산소 흡착 용량이 향상된다.

[실시예 26-40]

헬륨중의 25% 이산화탄소, 헬륨중의 3% 물 및 헬륨중의 1% 산소를 이용하는 기체 상 처리를 개발하여 코코넛 껍질 골탄의 흡착 용량을 증가시켰다. 상기 세가지 성분은 모두 800 내지 900℃에서 탄소 전구물질을 기화시키는데 유효하다. 실시예 30,32 및 33에서, 탄소 과립에 니켈 아세테이트 또는 칼슘 아세테이트 0.03몰 용액을 합침시켜 기화 반응에서 촉매 작용을 수행했다. 골탄 제조 조건, 기화 조건 및 펠릿 밀도와 산소 용량에 대한 분석을 비롯한 이들 실시예에 대한 데이타는 표 6에 게재했다.

[표 6]

실시예	탄화 공정		기 화				Hg 펠렛 밀도 g/cc	O_2 용량	
	온 도 ℃	기 간 (시간)	골탄 실시예	처리기체	온 도 ℃	기 간 (시간)		중량 cc/g	부피 cc/cc
26	800	4					1.14	8.6	9.8
27			26	3% H_2O	800	1	1.19	8.9	10.6
28			26	25% CO_2	800	1.75	1.26	9.1	11.5
29			26	25% CO_2	800	3.75	1.22	8.4	10.2
19	650	4					1.05	6.5	6.9
30[a]			19	25% CO_2		1	1.06	8.7	9.2
31	800	4					1.12	8.7	9.7
32[b]			31	25% CO_2	-900	0.5	1.07	10.2	10.9
33[a]			31	25% CO_2	-800	0.5	1.09	9.3	10.1
34	800	4					1.08	5.3	5.8
35			34	25% CO_2	800	0.9	1.21	8.9	10.7
17	850	4					1.21	9.2	11.1
36			17	3% H_2O	800	1	1.16	10.1	11.7
37			17	1% O_2	800	.02	0.99	10.0	9.9
38			17	1% O_2	650	0.1	1.09	10.7	11.7
39	800	4					1.14	8.3	9.5
40			39	25% CO_2	800	1	1.12	9.7	10.8
41	800[c]	1					1.27	6.8	8.6
42			41	25% CO_2	800	0.25	1.19	7.7	9.1
43	800[c]	1					1.15	7.9	9.1
44			43	25% CO_2	800	0.25	1.10	7.9	8.7
45	800[c]	1					1.14	7.4	8.4
46			45	25% CO_2	800	0.25	1.15	8.0	9.2
47	800[c]	1					1.18	7.2	8.5
48			47	25% CO_2	800	0.5	1.17	7.9	9.2

(a) 0.03M Ni 아세테이트 촉매 첨가.

(b) 0.03M Ca 아세테이트 촉매 첨가.

(c) 10℃/mm의 경사 비율.

코코넛 껍질 골탄을 800℃에서 1시간동안 헬륨중의 25% 이산화탄소로 처리하면 산소 흡착 용량이 적어도 8.4, 보다 빈번하게는 9.1cc/cc 이상까지 증가하지만, 골탄은 비-선택성을 갖게 된다. 또한 기화 처리는 기체 확산에 대한 마이크로포어 저항성을 저하시키는 것으로 밝혀졌으므로, 기화 처리는 탄소 전구물질로부터 산소 선택적 CMS를 제조하는데 필요한 다수의 단계를 병용하였다. 3% 물 및 1% 산소를 포함하는 혼합물을 사용하여 또다른 기화 처리를 수행했다. 니켈 아세테이트 함침을 사용하는 방법(실시예 30과 33)은 코코넛 골탄에 대한 용량을 증가시키고 흡착 속도를 상승시킨다. 기화 단계(실시예 30)도 650℃에서 제조된 골탄의 용량을 증가시키지만, 낮은 밀도로는 800 내지 850℃에서 제조된 골탄의 변형에 대해 입증된 값에 도달하기 위한 부피단위 용량을 제공할 수 없다. 칼슘 아세테이트로 처리된 골탄(실시예 32)을 900℃의 기화 온도에서 반응시킬 경우에도 부가의 용량 증가를 얻을 수 있다.

실시예 41-48에서, 작은 미립자 도메인을 생성시켜 빠른 O_2 수착 속도를 제공하는 조건하에서 800℃에서 제조된 코코넛 골탄을 헬륨중의 25% 이산화탄소 블렌드를 사용하여 800℃하에 산화시켰다. 산화 기간은 CAU 분석을 통해 얻은 질소 흡착 속도에 근거하여 변화시켰다. 이러한 일련의 실시예에서 생성된 골탄은

0.1 내지 1.5범위의 CAU 질소 흡착 계수를 갖는다. 산화 기간을 조정하여 느린 질소 흡착 속도를 가진 골탄은 더욱 긴 시간동안 이산화탄소에 노출시켰다. 이산화탄소에 노출시킴으로써, 실시예 44만을 제외한 모든 경우에, 보다 빠른 질소 흡착 속도와 더욱 높은 산소 용량을 얻었다. 이러한 처리는 펠릿 밀도에는 극소의 영향을 미친다 ; 최대 밀도 손실은 6%에 지나지 않는다. CO_2 산화의 결과로서, 중량단위 산소 흡착 속도의 변화는 기존에 빠른 산소 흡착 속도를 나타낸 골탄(실시예 41 및 43)에 대해 극히 작았다.

[실시예 49-54]

실시예 49-54 및 표 7에 게재된 데이타를 통해 알 수 있는 바와 같이, 800℃하에 제조된 코코넛 골탄은 이의 산소 흡착 특성을 증가시키기 위해 헬륨으로 희석시킨 이소부틸렌으로 단일 단계 분해 처리하기에 적합하다. 분자 프로브(플러그 게이지 실험)는 이들 물질의 마이크로포어 분포가 기타 시판되는 O_2 선택적 CMS와 유사한 범위인 3.7 내지 6Å임을 보여준다. 이를 통해 800℃하에 제조한 미처리된 코코넛 골탄이 4Å CMS(예를들면 Takeda Chemical Industries의 상품 MSC-A 또는 MSC-4A, 문헌[K. Kawazoe 및 T. Kawai, Seisan Kenkyu 22, 11, pp491-493(1970)]에 의한 것)과 유사한 마이크로포어 분포를 갖는다. 원료 골탄은 2℃/분의 경사 비율과 최고 온도에서 4시간 동안의 방치 기간을 사용하여 질소중에서 800℃(실시예 49)하에 과립상의 코코넛 껍질(-8 내지 +25메쉬)로부터 제조했다. 일차적으로 500℃에서 일련의 코킹 단계를 수행하여 12% 이하의 CAU 산소 흡착도와 27의 선택도를 가지는 산소 선택적 탄소 분자체(실시예 54)를 제조했다.

[표 7]

실시예	실시예로부터 얻은 물질	이소부틸렌[b]변형		CAU 결과					
		기간 (시간)	온도 ℃	O_2 %	흡착시간 (분)	Ads.[a] O_2(L)	속도 N_2(m)	압력 초기(torr)	압력 최종(torr)
49	원료골탄			15.2	0.5	7.7	0.31	575	258
50	49	30	500	14.1	0.3	10.6	0.5	579	255
51	50	60	500	13.1	0.4	8.4	0.42	593	260
52	51	60	500	12.4	0.6	7.2	0.27	596	260
53	52	150	625	14.7	0.4	11.4	0.17	597	260
54	53	30	500	11.9	0.7	5.6	0.21	599	270

(a) Ads.=흡착

(b) 헬륨중의 20% 이소부틸렌

상기 표 7에 제공된 데이타는 각 실시예의 생성물이 실시예 54로 종결되는 차후의 실시예에 대한 출발 물질로서 작용함을 보여준다. 계산법(CMS 펠릿 내부의 질량 이동의 상세한 모델을 사용하며 근본적인 CMS성질 및 방법의 성능과 상호 관련된 것으로 밝혀진 계산법)을 통해 실시예 54의 CMS가, CAU 분석 결과, 일부 시판 분자체보다 다소 저조한 선택도와 느린 산소 수착 속도를 갖지만, 이의 높은 부피단위 용량에 기인하여 생성율에서는 6%의 추가분만큼, 그리고 회수율에서는 4%의 추가분만큼 우수한 성능을 나타냄을 예측하였다.

[실시예 55]

탄화수소를 사용하여 기화된 코코넛 껍질 골탄을 변형시켜서 산소 선택적 물질을 제조했다. 실시예 5의 코코넛 골탄을 헬륨중에서 800℃까지 가열하고, 헬륨중의 25% 이산화탄소로 30분동안 처리한 후에, 실온으로 냉각되었을때 헬륨으로 처리했다. 형성된 물질은 0.34cc/g의 세공 부피, 0.12cc/g의 Hg 세공 부피, 0.22cc/g의 마이크로포어 부피 및 1.18g/cc의 Hg 펠릿 밀도를 가졌다.

기화된 물질의 샘플 12g을 정전 튜브 퍼니스에 넣고 헬륨중의 20% 이소부틸렌 혼합물로 10℃/분의 경사비율하에 최고 온도까지 처리했다. 최고 온도는 500℃로 하였고 이 온도에 30분동안 빙치한 후에, 500℃에서 1시간, 500℃에서 추가로 1시간, 525℃에서 13분동안, 그리고 500℃에서 30분동안 방치하였다. 각각의 처리 단계사이에서 샘플을 실온으로 냉각시켜 CAU에 의해 분석하여 그 성능을 추정했다. 최종 생성물은 5. 6의 L값과 0.21의 m값을 갖는다. 1시간 경과시 시스템 압력은 265mmHg이었다. 산소 용량은 8.2cc/g이고 부피단위 용량은 9.6cc/cc이며, 이는 골탄이 궁국적으로 시판품에 비해 우수한 생성율과 회수율을 제공함을 입증한다.

[실시예 56]

실시예 48의 산화된 코코넛 골탄을 각각 626℃와 525℃에서 1,2,4-트리메틸사이클로헥산(TMC)와 이소부틸렌으로 연속하여 처리했다. TMC에 대한 노출 기간은 1분당 1교환 부피의 공간 속도 및 헬륨중의 약1%의 TMC 기체상 농도하에 30분으로 하였다. 헬륨중의 20% 이소부틸렌에 의한 처리는 추가로 60분동안 0.8/분의 공간 속도하에 수행했다. CAU 분석 결과는 0.4분 내에 최저 O_2 농도가 13.6%이고 L은 8.2이며 m은 0.18이고 선택적 세공은 82%임을 보여주었다.

[실시예 57]

전술한 실시예들에 의거하여 제조한 고용량의 코코넛 골탄을 원료로 하는 CMS의 평형 및 반응속도론적 성

질을 다음과 같은 절차를 통해 측정했다. 기지의 중량의 흡착제를 함유하는 샘플 셀의 사(死)부피를 He비중분석에 의해 측정했다. 이어서 테스트 기체(O_2 또는 N_2)를 기지의 부피의 투입 셀로부터 사전에 배기시킨 샘플 셀에 팽창시켰다. 전체 시스템을 주의깊에 항온시키고 샘플을 20℃에 방치했다. 시간에 대한 함수로서 압력 감소를 기록했다. 일단 평형에 도달하면, 이러한 투입 절차를 적어도 3회 반복하였다.

각 단계에 대한 투입 압력과 최종 압력이 주어지면, 등온점을 계산할 수 있다. 이원식 Langmuir 모델을 사용하여 데이타를 상호 관련시켰다. 시간에 대한 압력 데이타를 전술한 바와 같은 두개의 직렬 저항을 포함시킨 질량 이동 모데에 적용시켰다. 이런 식으로, 마이크로포어 입구 및 마이크로포어 내부에 대한 질량 이동 계수를 얻었다. 초기의 영점 압력하의 CMS를 갑자기 1기압의 세정 기체에 노출시켰을때 2/3하중량에 도달하는데 소요되는 시간인 특성 기간은 측정된 질량 이동 계수를 사용하여 연산함으로써 계산하였다.

전형적인, 고용량의 원료로서 언급한 시판되는 공기분리용 CMS를 동일한 반식으로 평가했다. 두 흡착제의 입자 밀도는 Hg 비중분석으로 측정했다. 밀도의 참값은 He 비중분석으로, 마이크로포어 부피는 Hg 압출에 의해 측정했다. 총 세공 부피는 참값의 밀도와 입자 밀도로부터 계산했다. 두 물질의 성질을 표 8에 게재했다.

[표 8]

	원 료		고용량 CMS	
입자밀도(g/cc)	0.943		1.19	
매크로포어 부피(cc/g)	0.334		0.114	
총 세공 부피(cc/g)	0.552		0.280	
20℃ 이하의 성질	O_2	N_2	O_2	N_2
질량 이동 계수(10^{-3}초$^{-1}$)				
마이크로포어 입구	130	3.1	93	2.7
마이크로포어 내부	19	0.55	9.9	0.87
특성 기간(초)	31	1127	44	941
O_2/N_2반응속도론적 선택도	36		21	
O_2 용량, 1atm(cc/g)	8.1		8.7	
O_2용량, 1atm(cc/cc)	7.6		10.4	

전술한 바와 같은 평가 계산법을 이용한 결과, 본 실시예의 고용량 CMS를 사용한 N_2 PSA 방법은 원료의 경우보다 6% 더 높은 회수율과 22% 더 높은 생성율을 나타내었다. 각각의 CMS에 대해 최적화시킨 주기를 사용하여 비교하였다. 최적의 주기는 회수율이 최대화되는 시간으로 정의하였다. 고용량의 CMS는 이의 반응속도론적 선택도 및 O_2 수착 비율이 원료의 그것보다 모두 낮음에도 불구하고 공기 분리에 탁월한 CMS인 것으로 밝혀졌다.

[실시예 58]

본 실시예에서는, CMS의 고유 수착 용량(또는 Langmuir 방정식에서의 용어로는 단층 용량)을 50%씩 증가시킨 것을 제외하고는, 실시예 57의 원료 CMS와 동일한 성질을 가진 이론적 CMS에 평가 계산법을 적용시켰다. 이 물질은 N_2 PSA에서 원료 CMS로 얻을 수 있는 것보다 11% 더 높은 회수율과 74% 더 높은 생성율을 제공하였다. 이러한 향상된 CMS의 성질을 표 9에 게재했다.

[표 9]

입자밀도(g/cc)		0.943	
매크로포어 부피(cc/g)		0.334	
총 세공 부피(cc/g)		0.552	
	O_2		N_2
질량 이동 계수(10^{-3}초$^{-1}$)			
마이크로포어 입구	130		3.1
마이크로포어 내부	19		0.55
특성기간(초)	31		1127
O_2/N_2 반응속도론적 선택도		36	
O_2 용량, latm(cc/g)		12.2	
O_2 용량, latm(cc/cc)		11.5	

[실시예 59]

본 실시예에서는, 매크로다공성을 감소시켜서 입자 밀도를 증가시킨 것을 제외하고는, 실시예 57의 원료 CMS와 동일한 성질을 가진 이론적 CMS에 평가 계산법을 적용시켰다. 본 실시예에서 CMS는 원료 CMS로 얻을 수 있는 것보다 14% 더 높은 회수율과 68% 더 높은 생성율을 제공하였다. 이 CMS의 성질을 표 10에 게재했다.

[표 10]

입자밀도(g/cc)		1.15	
매크로포어 부피(cc/g)		0.136	
총 세공 부피(cc/g)		0.357	
	O_2		N_2
질량 이동 계수(10^{-3}초$^{-1}$)			
마이크로포어 입구	130		3.1
마이크로포어 내부	19		0.55
특성기간(초)	31		1127
O_2/N_2 반응속도론적 선택도		36	
O_2 용량, latm(cc/g)		8.1	
O_2 용량, latm(cc/cc)		9.3	

이러한 방법 성능에서의 현저한 향상은 매크로다공성(cc/cc)를 50% 감소시킨 결과이다. 이러한 매크로다공성의 감소는 부피 기준의 용량(cc/cc)을 22% 증가시킨다.

[실시예 60]

O_2 수착 속도를 2배로 하여 반응속도론적 선택도를 100% 증가시킨 것을 제외하고는, 실시예 57의 원료 CMS와 동일한 성질을 가진 이론적 CMS에 평가 계산법을 적용시켰다. 본 실시예는 문헌상의 지침에 따라 수행한 비교실시예이다. 이 경우에, 원료 CMS를 통해 얻을 수 있는 것보다 7% 더 높은 회수율과 44% 더높은 생성율이 예측된다. 이 CMS의 성질을 표 11에 게재했다.

[표 11]

입자밀도(g/cc)		0.943	
매크로포어 부피(cc/g)		0.334	
총 세공 부피(cc/g)		0.552	
	O_2		N_2
질량 이동 계수(10^{-3}초$^{-1}$)			
마이크로포어 입구	260		3.1
마이크로포어 내부	38		0.55
특성기간(초)	15.5		1127
O_2/N_2 반응속도론적 선택도		72	
O_2 용량, 1atm(cc/g)		8.1	
O_2 용량, 1atm(cc/cc)		7.6	

선택도를 100% 증가시켜서 얻은 방법상의 향상은 용량을 단 50% 증가시켜서 얻은 향상된 결과(실시예58)의 약 60%에 지나지 않는다.

[실시예 61]

본 실시예는 문헌상의 지침을 따라 수행한 비교실시예이다. O_2 및 N_2 기체 수착 속도를 모두 100%씩 증가시킨 것을 제외하고는, 실시예 57의 원료 CMS와 동일한 성질을 가진 이론적 CMS에 평가 계산법을 적용시켰다. 그 결과 원료 CMS를 사용하여 얻은 것에 비해 회수율은 5% 더 낮고 생성율은 60% 더 높은 것으로 밝혀졌다. 본 실시예의 CMS의 성질을 표 12에 게재했다.

[표 12]

입자밀도(g/cc)		0.943	
매크로포어 부피(cc/g)		0.334	
총 세공 부피(cc/g)		0.552	
	O_2		N_2
질량 이동 계수(10^{-3}초$^{-1}$)			
마이크로포어 입구	260		6.2
마이크로포어 내부	38		1.1
특성기간(초)	15.5		564
O_2/N_2 반응속도론적 선택도		36	
O_2 용량, 1atm(cc/g)		8.1	
O_2 용량, 1atm(cc/cc)		7.6	

용량을 단 50% 증가시켜서 얻은 생성율의 향상(실시예 58)에 근접하기 위해서는 수착 속도를 두배로 증가시켜야 한다. 또한 이 경우에 회수율은 실제로 원료보다 낮다.

이론을 고수하려는 것은 아니지만, 본원에서는 N_2 PSA 방법의 생성율이 일차적으로 전체적인 O_2 방법가동 용량의 함수이고 회수율은 일차적으로 전체적인 O_2 용량/N_2 용량 비율의 함수임을 밝혔다고 생각한다. 평형 수착 용량을 증가시키면 CMS의 O_2 가동 용량이 증가하므로 생성율도 증가한다.

또한 평형 수착 용량을 증가시키면 베드의 빈 공간내의(펠릿사이, 펠릿의 마이크로포어 내부, 용기 내부, 파이핑 등) 물질에 대한 수착된 물질의 비율도 증가한다. 빈 공간은 비-선택적 용량이므로 상기 비율이 증가하면 O_2 용량/N_2 용량의 비율이 증가하므로, 차례로 방법상의 회수율이 증가한다. 이는 흡착제/방법 상호작용이며, 흡착제만의 성질이 아니다.

본 발명은 N_2 PSA 방법의 성능이 기체 수착 속도나 반응속도론적 선택성보다 CMS 흡착제의 평형 용량에 더

욱 민감하다는 본원의 발명자들의 발견을 토대로 한 것이다. CMS는 평형을 근거로 하지 않고 반응속도론에 근거하여 공기를 분리시키기 때문에 이러한 발견은 의외의 발견이다. 용량에 대한 회수율의 민감성은 특히 가공할 만하다.

미합중국 특허 제4,526,887호는 용량이 CMS의 효율에 있어서 중요한 인자임을 기술하고 있으나, 모든 청구항은 속도와 선택도에 관련된 것이며 용량에 대한 언급은 전혀 없다. 속도와 선택도는 가장 중요한 특징으로 간주되었다. 용량의 일차적인 중요성을 인식하기 위해서는, N_2 PSA 방법을 CMS의 성질만이 아닌 전체로서 고찰해야 한다.

당업자들이라면 본 발명의 취지와 범주를 벗어나지 않는 한도내에서 본 발명의 다른 장점과 구체예를 본 명세서 및 첨부된 청구항을 통해 알 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

20℃및 1기압하에 적어도 9.0cc/cc의 산소 부피단위 용량을 가지는 탄소 분자체를 흡착제로서 사용하는 것을 포함하는, 압력 변동 흡착에 의해 질소를 회수하기 위해 공기를 분리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소 분자체가 과립상의 코코넛 껍질 골탄인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 탄소 분자체가 20℃ 및 1기압하에 적어도 10.0cc/cc의 산소 부피단위 용량을 가지는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 탄소 분자체가 8.5cc/cc 또는 그 이하의 산소 부피단위 용량을 가지는 탄소 분자체보다 적어도 15% 더 느린 산소 수착 속도와 적어도 15% 더 낮은 반응속도론적 선택도(O_2/N_2)를 갖지만, 압력 변동 흡착에 의한 공기 분리에서 최적화된 주기를 사용하는 대등한 조건하에 생성율 및 회수율의 견지에서 거의 동일한 성능을 수행하는 방법.