



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0065637
(43) 공개일자 2018년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/20 (2018.01)
B01J 20/24 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/20 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2016-0166761
(22) 출원일자 2016년12월08일
심사청구일자 2016년12월08일

(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김정현
대전광역시 서구 도안동로 177, 101동 404호
진상범
대전광역시 대덕구 대전로 1020번길 86 108호 (오정동 영진로알아파트)
(74) 대리인
이한욱, 이성렬, 이성준

전체 청구항 수 : 총 6 항

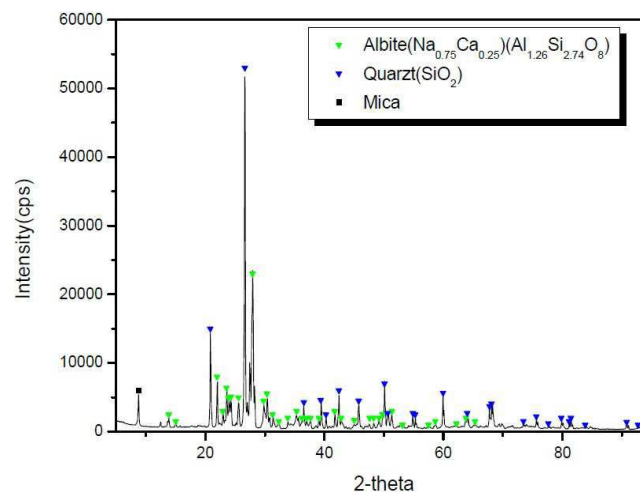
(54) 발명의 명칭 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 석분 슬러지와 카본블랙을 혼합하여 분쇄하는 제 1단계; 상기 제 1단계에서 제조된 혼합물에 바인더를 첨가하여 성형체를 제조하는 제 2단계; 상기 성형체를 열처리하여 담체를 제조하는 제 3단계; 및 상기 담체에 탈황용 촉매를 담지하는 제 4단계;를 포함하는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 Al_2O_3 와 SiO_2 를 주성분으로 하는 석분슬러지를 산업적으로 재활용하여 담체제조비용을 대폭 절감할 수 있으며, 기존 흡착체에 사용되는 촉매 제작방식이 아닌 외부촉매 Dip코팅공정으로 석분담체의 낮은 기공률을 보완하여 종래보다 다공특성이 우수하고, 높은 열안정성을 가질 뿐 아니라, 압출공정을 사용하여 작업 효율이 증대된 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/24 (2013.01)

B01J 20/3007 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/3204 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415141836

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지핵심기술개발

연구과제명 300kW급 MCFC 디젤 연료전처리를 위한 탈황기 기반기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 에이치엔파워(주)

연구기간 2015.08.01 ~ 2016.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

석분 슬러지와 카본블랙을 혼합하여 분쇄하는 제1단계;

상기 제 1단계에서 제조된 혼합물에 바인더를 첨가하여 성형체를 제조하는 제2단계;

상기 성형체를 열처리하여 담체를 제조하는 제 3단계; 및

상기 담체에 탈황용 촉매를 담지하는 제 4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 카본 블랙은 석분 슬러지 100 중량부 대비 10 ~ 20 중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 바인더는 상기 제 1단계에서 제조된 혼합물 100 중량부 대비 5 내지 10 중량부 포함되고, 상기 바인더는 셀룰로오스 계 고분자인 것을 특징으로 하는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 셀룰로오스 계 고분자는 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose), 하이드록시에틸셀룰로오스(Hydroxy Ethyl Cellulose), 하이드록시프로필메틸셀룰로오스(Hydroxy Propyl Methyl Cellulose), 하이드록시에틸메틸셀룰로오스(Hydroxy Ethyl Methyl Cellulose), 메틸에틸셀룰로오스(Methyl Ethyl Cellulose), 카복시메틸셀룰로오스(Carboxy Methyl Cellulose) 및 하이드록시프로필셀룰로오스 (Hydroxy Propyl Cellulose)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 성형체를 850~950℃에서 2 내지 3시간 동안 1차 열처리 후, 1050~1150℃에서 1 내지 2 시간 동안 2차 열처리하는 것을 특징으로 하는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 촉매의 담지는 활성촉매가 분산된 용매에 담체를 Dip코팅하여 제조하는 것을 특징으로 하는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기존 흡착제에 사용되는 촉매 제작방식이 아닌 외부촉매 Dip코팅공정으로 제조하기 때문에 석분담체의 낮은 기공률을 보완하여 종래보다 다공특성이 우수하며, 높은 열안정성을 가질 뿐 아니라, 폐석분을 산업적으로 재활용하여 제조

비용을 대폭 절감할 수 있으며, 압출공정을 사용하여 작업 효율이 증대된 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 전 세계적으로 환경오염물질 배출억제와 관련한 기후변화 협약 및 환경 규제가 본격화됨에 따라 이산화탄소, 황화합물, 질소화합물 등 환경오염물질 배출억제를 위한 기술개발의 중요성이 높아지고 있다.
- [0003] 그 중에서도 원유에 포함되어 있는 황화합물은 정유과정에서 수첨탈황공정(hydrodesulfurization, HDS)을 통해 제거할 수 있다. 정유공정에서 제거되지 않은 황화합물은 이후 차량연료에 포함되어 차량 부품을 부식시키거나, 연소과정에서 SOx를 발생시켜 산성비를 내리게 하고 사람의 호흡기 등에 치명적인 영향을 주므로 정유 공정에서 원천적인 탈황이 매우 중요하다.
- [0004] 이에, 미국, 독일, 영국, 일본 등 주요 선진 국가들은 이미 디젤에 대한 황함량 규제 수준을 2010년도부터 10~15ppm 수준으로 강화하였으며, 우리나라도 2009년부터 10ppm 이하의 초저유황디젤을 생산하고 있다.
- [0005] 탈황촉매 및 흡착제로는 주로 Co/Mo, Ni/Mo 계열이 사용되고 있으며, 일반적으로 촉매의 활성을 높이거나 다공성 담체에 촉매를 담지시킨 탈황용 촉매를 제조하고 있으며, 이러한 촉매용 담체의 경우 우수한 열안정성 및 다공특성을 갖는 것이 요구된다.
- [0006] 이에, 대한민국 등록특허공보 제10-0586163호(특허문헌 1)는 담체로서 감마알루미나를 사용하여 심도 탈황용 알루미나 담지 코발트-몰리브덴 황화물 촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있으며, 대한민국 등록특허공보 제10-1582786호(특허문헌 2)는 금속-유기 골격물질, 제올라이트, 실리카, 알루미나, 활성탄 또는 이들의 혼합물을 포함하는 다공성 고체 지지체에, 금속-트리플루오로메탄설폰에이트를 도입하여 탈황용 또는 탈질용 흡착제를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 전술한 종래 기술에서 제시하는 촉매에 사용되는 제올라이트는 가격이 비싸고 인공적으로 제작할 경우에도 비교적 많은 비용이 소모되며, γ 알루미나 또한 가격이 비싸고 고온으로 온도를 상승시킬 경우 저가의 α 알루미나로 상이 변하는 한계점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0586163호(2006.06.08. 공고)
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1582786호(2016.01.07. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명의 주된 목적은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, Al_2O_3 와 SiO_2 를 주성분으로 하는 석분슬러지를 산업적으로 재활용하여 담체제조비용을 대폭 절감할 수 있는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법을 제공하는 것이다. 또한, 기존 흡착제에 사용되는 촉매 제작방식이 아닌 외부촉매 Dip코팅공정으로 석분담체의 낮은 기공률을 보완하여 종래보다 다공특성이 우수하며, 높은 열안정성을 가질 뿐 아니라, 압출공정을 사용하여 작업 효율이 증대된 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 석분 슬러지와 카본블랙을 혼합하여 분쇄하는 제 1단계;
- [0010] 상기 제 1단계에서 제조된 혼합물에 바인더를 첨가하여 성형체를 제조하는 제 2단계;
- [0011] 상기 성형체를 열처리하여 담체를 제조하는 제 3단계; 및
- [0012] 상기 담체에 탈황용 촉매를 담지하는 제 4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법을 제공한다.

- [0013] 상기 카본 블랙은 석분 슬러지 100 중량부 대비 10 ~ 20 중량부 포함되는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 바인더는 상기 제 1단계에서 제조된 혼합물 100 중량부 대비 5 내지 10 중량부 포함되고, 상기 바인더는 셀룰로오스 계 고분자인 것일 수 있다.
- [0015] 상기 셀룰로오스 계 고분자는 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose), 하이드록시에틸셀룰로오스(Hydroxy Ethyl Cellulose), 하이드록시프로필메틸셀룰로오스(Hydroxy Propyl Methyl Cellulose), 하이드록시에틸메틸셀룰로오스(Hydroxy Ethyl Methyl Cellulose), 메틸에틸셀룰로오스(Methyl Ethyl Cellulose), 카복시메틸셀룰로오스(Carboxy Methyl Cellulose) 및 하이드록시프로필셀룰로오스 (Hydroxy Propyl Cellulose)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상 것일 수 있다.
- [0016] 상기 성형체를 850~950℃에서 2 내지 3시간 동안 1차 열처리 후, 1050~1150℃에서 1 내지 2 시간 동안 2차 열처리하는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 촉매의 담지는 활성촉매가 분산된 용매에 담체를 Dip코팅하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법은 기존 흡착제에 사용되는 촉매 제작 방식이 아닌 외부촉매 Dip코팅공정으로 석분담체의 낮은 기공률을 보완하여 종래보다 다공특성이 우수하며, 높은 열안정성을 가질 뿐 아니라, Al_2O_3 와 SiO_2 를 주성분으로 하는 폐석분을 산업적으로 재활용하여 담체제조비용을 대폭 절감할 수 있으며, 압출공정을 사용하여 작업 효율 증대의 효과를 가지는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탈황흡착제의 제조에 사용된 거창화강석분의 XRD 분석 결과를 그래프로 나타낸 도면이다.
- 도 2은 진공압출성형기를 이용하여 누들 형태의 반죽을 성형하는 과정을 나타낸 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 탈황흡착제의 사진을 나타낸 사진이다.
- 도 4은 본 발명의 일 실시예에 따른 탈황흡착제의 표면미세구조를 나타낸 SEM사진이다.
- 도 5는 TDA사에서 제조한 탈황흡착제의 표면미세구조를 나타낸 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하며, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0021] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 석분 슬러지와 카본블랙을 혼합하여 분쇄하는 제 1단계;
- [0022] 상기 제 1단계에서 제조된 혼합물에 바인더를 첨가하여 성형체를 제조하는 제 2단계;
- [0023] 상기 성형체를 열처리하여 담체를 제조하는 제 3단계; 및
- [0024] 상기 담체에 탈황용 촉매를 담지하는 제 4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 석분슬러지를 이용한 석분담체 및 탈황흡착제의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 석분 슬러지는 석영, 조장석을 주요광물로 포함하고 있으며, 이에 소량의 운모가 혼합된 형태일 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 석분 슬러지는 거창화강석분을 사용하였으나, 특별히 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0026] 상기 석분 슬러지에 포함된 전이금속에 의한 흡착 특성과 Dip코팅된 촉매에 의한 NiO의 흡착특성에 의해 본 발명에서 제조한 탈황흡착제는 우수한 탈황성능을 나타낸다.
- [0027] 상기 제 2단계의 성형체는 상기 제 1단계에서 제조된 혼합물에 바인더 및 물을 더 첨가하여 반죽을 형성한 후, 누들(noodle) 형태로 압출하여 건조 및 절단하는 방법으로 제조되는 것일 수 있다.
- [0028] 상기 압출은 진공압출성형기(Vacuum kneading extruder)로 수행되는 것일 수 있으며, 이를 통해 제조공정을 보다 간소화하여 작업 효율을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

- [0029] 상기 탈황흡착제는 상기 탈황용 촉매가 담지된 담체를 환원처리를 통한 전처리 과정으로 활성화하여 완성되는 것일 수 있으며, 이러한 과정을 통해 초기 산화물(oxide) 형태로 코팅되어 있는 입자가 환원되면서 그 크기가 감소하여 표면에 막혀있던 기공이 확보되므로 촉매의 성능 향상에 중요한 역할을 한다.
- [0030] 석분담체의 소결 및 탈황용 촉매의 코팅과정을 종료한 탈황흡착제의 전처리 과정은 H_2 소성로(H_2 atmosphere furnace)에서 고온의 환원 분위기로 수행되는 것일 수 있다.
- [0031] 상기 초기 산화물(oxide) 형태의 NiO는 환원을 통해 전처리되어 Ni가 황을 흡착하는 흡착제의 역할을 하게 된다.
- [0032] 상기 카본 블랙은 석분 슬러지 100 중량부 대비 10 ~ 20 중량부 포함되는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 카본 블랙은 그 함량이 10 중량부 미만일 경우 열처리시 미세 기공이 소성체 전반에 걸쳐 충분히 균일하게 형성되지 못하는 문제점이 있고, 20 중량부를 초과하는 경우 미세 기공이 치밀하게 형성되기 어려운 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0034] 상기 바인더는 상기 제 1단계에서 제조된 혼합물 100 중량부 대비 5 내지 10 중량부 포함되고, 상기 바인더는 셀룰로오스 계 고분자인 것일 수 있다.
- [0035] 상기 바인더는 그 함량이 5 중량부 미만일 경우 압출시 성형성이 떨어지는 문제점이 있고, 10 중량부를 초과하는 경우 건조시 크랙(crack)이 생성되는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0036] 상기 셀룰로오스 계 고분자는 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose), 하이드록시에틸셀룰로오스(Hydroxy Ethyl Cellulose), 하이드록시프로필메틸셀룰로오스(Hydroxy Propyl Methyl Cellulose), 하이드록시에틸메틸셀룰로오스(Hydroxy Ethyl Methyl Cellulose), 메틸에틸셀룰로오스(Methyl Ethyl Cellulose), 카복시메틸셀룰로오스(Carboxy Methyl Cellulose) 및 하이드록시프로필셀룰로오스(Hydroxy Propyl Cellulose)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상 것일 수 있다.
- [0037] 보다 바람직하게, 상기 셀룰로오스 계 고분자는 메틸셀룰로오스를 사용하는 것일 수 있다.
- [0038] 상기 성형체를 850~950℃에서 2 내지 3시간 동안 1차 열처리 후, 1050~1150℃에서 1 내지 2 시간 동안 2차 열처리하는 것일 수 있다.
- [0039] 보다 바람직하게는 상기 성형체를 900℃에서 2 내지 3시간 동안 1차 열처리 후, 1100℃에서 1 내지 2 시간 동안 2차 열처리하는 것일 수 있다.
- [0040] 상기 열처리에 의한 균열을 방지하기 위하여 1차 열처리 후 보다 고온의 2차 열처리를 수행하는 것일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 탈황흡착제는 고온의 열처리를 거치는 방법으로 제조되기 때문에 상대적으로 기계적 강도가 높아 내구성이 우수한 특성을 보인다.
- [0042] 상기 촉매의 담지는 활성촉매가 분산된 용매에 담체를 Dip코팅하는 것일 수 있다.
- [0043] 상기 Dip코팅은 딥코터(Dip coater)를 사용하여 수행되는 것일 수 있으며, 성형 및 열처리된 탈황용 흡착체의 표면을 코팅하여 상기 탈황용 촉매를 담체에 균일하게 분산시킴으로써, 촉매의 반응 표면적을 넓히고, 소결현상을 방지하여 촉매를 안정화시킬 수 있다.
- [0044] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이들 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0045] <실시예 1>
- [0046] 석분 슬러지 100g과 카본블랙 15g을 혼합하고 분쇄하여 혼합물을 제조하였다. 제조된 혼합물에 메틸셀룰로오스 8g과 물 10g을 혼합하여 반죽을 제조하였다. 제조된 반죽은 직경 2 mm의 압출 금형을 장착한 진공압출성형기를 이용하여 누들형태로 성형한 후, 80℃의 오븐에 넣어 충분히 건조시키고, 건조된 성형체는 10 mm 정도의 크기로 절단하였다. 절단한 성형체를 소결로에 투입하여 900℃에서 2시간 동안 1차 열처리 후, 1000℃에서 1시간 동안 2차 열처리하여 석분담체를 제조한 후, 탈황용 촉매를 Dip코팅하고, H_2 소성로에서 환원처리하여 탈황흡착제를 제조하였다.
- [0047] <실시예 2>

[0048] 석분 슬러지 100g과 카본블랙 20g을 혼합하고 분쇄하여 혼합물을 제조하였다. 제조된 혼합물에 메틸셀룰로오스 8.5g과 물 12g을 혼합하여 반죽을 제조하였다. 제조된 반죽은 직경 2 mm의 압출 금형을 장착한 진공압출성형기를 이용하여 누들형태로 성형한 후, 80℃의 오븐에 넣어 충분히 건조시키고, 건조된 성형체는 10 mm 정도의 크기로 절단하였다. 절단한 성형체를 소결로에 투입하여 900℃에서 2시간 동안 1차 열처리 후, 1000℃에서 1시간 동안 2차 열처리하여 석분담체를 제조한 후, 탈황용 촉매를 Dip코팅하고, H₂소성로에서 환원처리하여 탈황흡착제를 제조하였다.

[0049] <비교예 1-4>

[0050] 하기 표 1을 참고하여 실시예 1 내지 실시예 2의 방법대로 탈황흡착제를 제조하였다.

[0051] 상기 실시예 1 내지 실시예 2와 비교예 1 내지 비교예 4에서 제조한 탈황흡착제의 조성비를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0052]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
석분슬러지	100g	100g	100g	100g	100g	100g
카본블랙	15g	20g	5g	25g	15g	15g
메틸셀룰로오스	8g	8.5g	8g	8g	3g	14g
물	10g	12g	10g	10g	10g	10g

[0053] <실험예 1: 물성측정>

[0054] 이하 물성은 하기 방법에 의해 측정하였으며, 그 결과를 표 2 내지 표 4에 정리하여 나타내었다.

[0055] 1) XRD 분석

[0056] X선 회절 분석기(smartLab X-ray diffraction, Rigaku 社)로 본 발명의 일실시예에 따른 탈황흡착제를 제조하기 위해 사용한 거창화강석분의 구조적 특성을 분석하였다.

[0057] 2) 화학조성

[0058] X선 형광분석기(X-Ray Fluorescence Spectrometer)를 사용하여 시료에 들어있는 성분원소를 정성 및 정량 분석하였다.

[0059] 3) 비표면적

[0060] BET 비표면적분석장비(Brunauer-Emmett-Teller, BET)를 이용하여 시료의 비표면적(surface area), 기공체적(pore volume) 및 기공 크기(pore size)를 분석하였다.

[0061] 4) 기공률

[0062] 기공률분석기(Porosimether)를 이용하여 시료의 기공률(porosity)를 측정하였다.

[0063] 5) 표면미세구조 분석

[0064] 표면미세구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)을 이용하여 비교관찰하였다.

표 2

[0065]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	TDA사 탈황흡착제
Al ₂ O ₃	15.2	16.5	15.1	16.3	15.6	14.9	-
SiO ₂	58.9	59.3	58.1	56.7	59.2	51.2	0.0165
NiO	6.45	6.76	6.12	5.43	6.89	6.21	98.8
Fe ₂ O ₃	3.42	3.85	3.14	3.67	3.94	3.32	0.435
Cr ₂ O ₃	0.0991	0.0954	0.1236	0.0921	0.0945	0.0972	0.0977
SnO ₂	0.0696	0.0712	0.0825	0.0751	0.0672	0.0863	-

WO ₃	0.0415	0.0523	0.0442	0.0423	0.521	0.0642	0.0570
MgO	0.306	0.324	0.295	0.321	0.305	0.395	-
ZrO ₂	0.0169	0.0257	0.0192	0.0162	0.0187	0.0152	0.00765
SO ₃	0.0981	0.1102	0.0942	0.0932	0.1063	0.0842	0.324
Na ₂ O	3.47	3.71	3.02	3.64	3.51	3.46	-

표 3

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	TDA사 탈황흡착제
비표면적(m ² /g)	3.0576	3.3642	2.7213	2.6842	2.9564	2.9676	192.6420
기공체적(cm ³ /g)	0.004791	0.005602	0.002311	0.002745	0.004325	0.004705	0.520054
기공크기(nm)	7.05106	7.0621	6.8463	6.4586	7.01236	7.02342	10.79835

표 4

	실시예 1	TDA사 탈황흡착제
porosity(%)	50.5677	56.9270

본 발명의 일실시예에 따른 탈황흡착제의 제조를 위해 사용한 거창화강석분을 XRD분석 결과는 도 1에 나타내었으며, 분석 결과에 의하면, 다량의 석영(Quartz)과 조장석(Albite)이 주요 광물이었으며, 소량의 운모류(Mica)가 존재하는 것을 확인하였다. 석영은 26.55° (2θ)에서 메인 피크가 발견되었으며, 조장석의 경우 27.06° (2θ)에서 메인 피크를 확인하였다. 동시에 운모류에 관련된 광물의 메인 XRD는 8.75° (2θ)에서 광물의 존재여부를 발견하였다. 따라서, 본 발명에 사용된 석분은 석영, 조장석 및 운모류가 혼합된 형태로 판단할 수 있다.

상기 실시예 1 내지 실시예 2와 비교예 1 내지 비교예 4에서 제조한 탈황흡착제와 TDA사의 탈황흡착제를 XRF 분석한 결과는 상기 표 2에 나타내었다. 화학조성의 분석 결과, 모두 NiO가 검출되었기에 코팅된 NiO에 의하여 흡착특성이 나타나는 것을 확인하였다. 또한, TDA사 탈황흡착제에 비해 비교적 높은 비율의 Fe₂O₃가 검출되어 전이 금속에 의한 흡착 성능 향상 효과도 나타나는 것을 확인하였다.

상기 실시예 1 내지 실시예 2와 비교예 1 내지 비교예 4에서 제조한 탈황흡착제와 TDA사의 탈황흡착제를 BET 분석한 결과는 상기 표 3에 나타내었다. 분석 결과, TDA사의 흡착제가 상대적으로 높은 비표면적 특성을 나타내었으나, 기공체적이 작게 나타나 낮은 온도에서 열처리를 한 것으로 판단되며, 고온의 열처리를 거치지 않았기 때문에 기계적 강도가 낮게 나타났으나, 기공크기는 거의 동일하게 나타나는 것을 확인하였다.

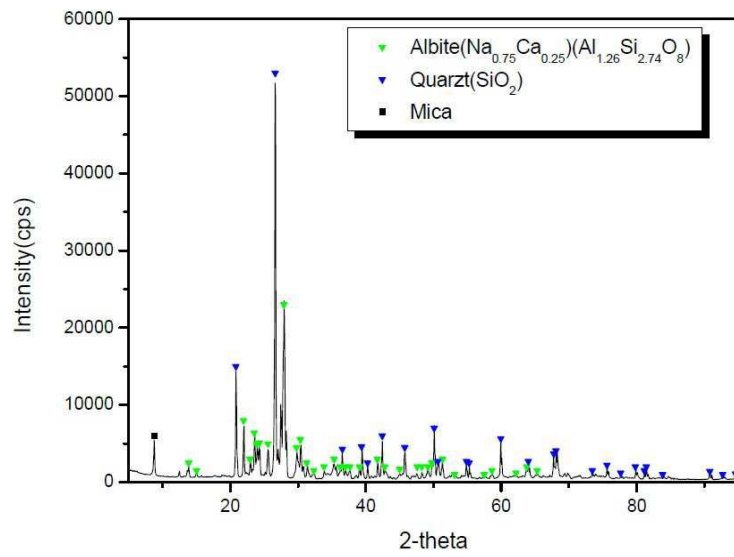
이에, 본 발명의 실시예 1에서 제조한 석분슬러지를 이용한 탈황흡착제와 TDA사의 탈황흡착제의 porosity 값을 비교분석한 결과를 표 4에 나타내었으며, 거의 동일한 값이 나타나는 것을 확인하였다. 이는 초기 산화물(oxide) 형태로 코팅되어 있던 입자가 환원처리로 활성화되는 중 그 크기가 감소하여 막혀있던 기공이 확보되어 기공률이 높아진 것으로서, 외부층매의 Dip코팅 및 환원 전처리 공정이 종래 석분담체의 낮은 기공률을 보완하여 석분슬러지를 이용해서 TDA사의 탈황흡착제와 같은 성능의 탈황흡착제의 제조가 가능한 것을 확인하였다.

도 4 내지 도 5에는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 석분슬러지를 이용한 탈황흡착제 및 TDA사 탈황흡착제의 표면미세구조 사진을 나타내었다. TDA사에 제조한 탈황흡착제의 경우, 외부 표면이 매끈하여 SEM사진으로 낮은 기공률을 나타내었으나, 실질적인 BET, Porosity 측정 시 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 본 발명의 실시예 1에서 제조한 석분슬러지를 이용한 탈황흡착제의 경우, 표면에서 막혀있던 기공의 확보로 인하여 높은 기공률을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

상기의 본 발명을 바람직한 실시예를 중심으로 살펴보았으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 본질적 기술 범위 내에서 상기 본 발명의 상세한 설명과 다른 형태의 실시예들을 구현할 수 있을 것이다. 여기서 본 발명의 본질적 기술범위는 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



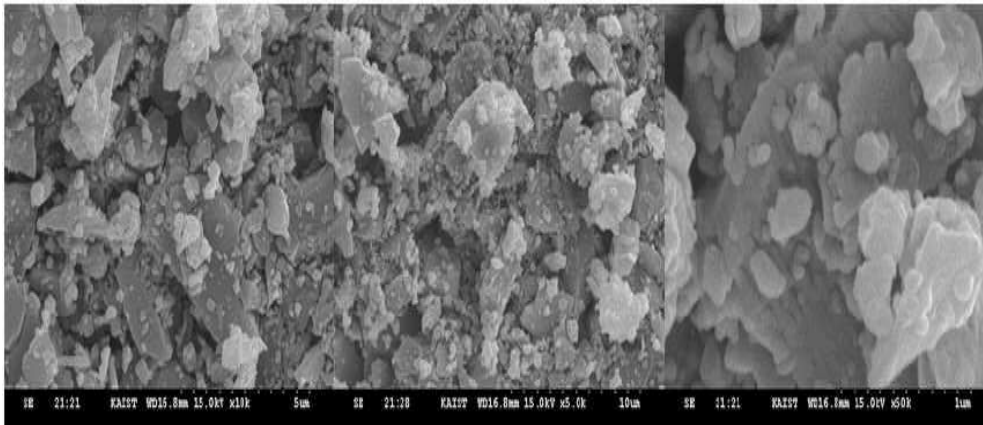
도면2



도면3



도면4



도면5

