



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0133039
(43) 공개일자 2022년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3078 (2013.01)

B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0038341

(22) 출원일자 2021년03월24일

심사청구일자 2021년03월24일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

김진수

경기도 성남시 분당구 수내로 206 305동 1302호 (수내동, 푸른마을)

보더키

대한민국 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

(74) 대리인

특허법인 천지

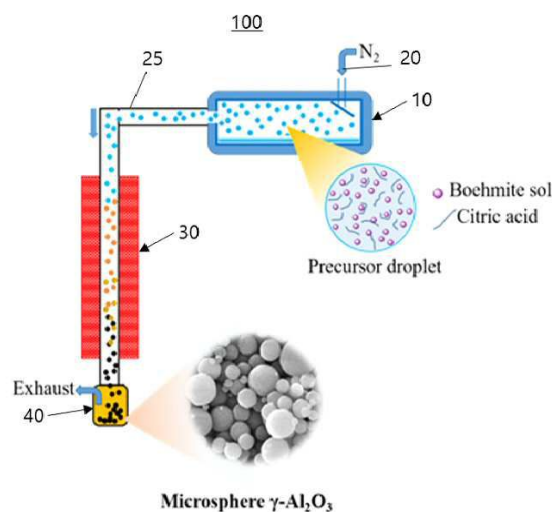
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법

(57) 요약

일산화탄소에 대한 흡착량과 선택성이 큰, 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따른 일산화탄소를 선택적으로 분리하기 위한 흡착제의 제조방법은, (S1) 보헤마이트 솔(Boehmite sol)과 유기산 화합물을 혼합하여 액적(droplet)을 제조하는 단계 및 (S2) 상기 액적을 열분해하여 감마-알루미나를 제조하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/28061 (2013.01)
B01J 20/28073 (2013.01)
B01J 20/28083 (2013.01)
B01J 20/305 (2013.01)
B01J 20/3204 (2013.01)
B01J 20/3234 (2013.01)
B01D 2257/502 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711111046
과제번호	NRF-2019R1A2C1090693
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견과제
연구과제명	산성 조건에서의 산소환원반응을 위한 MOF-기반 비귀금속계 촉매 설계 및 스케일업 생산
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711103858
과제번호	NRF-2017M1A2A2086815
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	VOCs 흡착 및 회수를 위한 유무기 복합 다공체 기반 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교
연구기간	2020.01.20 ~ 2021.01.19

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 보헤마이트 솔(Boehmite sol)과 유기산 화합물을 혼합하여 액적(droplet)을 제조하는 단계; 및
(S2) 상기 액적을 열분해하여 감마-알루미나를 제조하는 단계;
를 포함하는
일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 유기산 화합물은, 시트르산 계열 화합물인
일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 (S2) 단계는,
400 내지 700℃에서 상기 보헤마이트 솔이 상기 감마-알루미나로 상전이(Phase transition)되는 단계인
일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법은,
(S3) 상기 감마-알루미나에, 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물을 함침시켜 흡착제를 제조하는 단계를 더
포함하는
일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물의 함량은, 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%
인
일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물의 함량은, 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 31 내지 39 중량%
인
일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 (S3) 단계는,

상기 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물이 함침된 상기 감마-알루미나를 300 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하는 단계를 포함하는

일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기산 화합물의 물은,

상기 보헤마이트 슬의 물을 기준으로 1 내지 4배인

일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 감마-알루미나의 비표면적(BET; surface area)은 350 내지 500 m^2/g 인

일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 평균 직경(Mean pore diameter)은 3.30 내지 4.60 nm(나노미터)인

일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 총 부피(Total pore volume)는 0.40 내지 0.70 cm^3/g 인

일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 12

분무부 및 상기 분무부와 연결된 반응 챔버를 포함하는 분무 열분해 장치를 이용하여 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법에 있어서,

상기 분무부에서 초음파에 의해 보헤마이트 슬(Boehmite sol)과 유기산 화합물이 혼합되어 액적(droplet)을 제조하는 단계;

400 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 상기 반응 챔버에서, 상기 액적이 열분해되어 감마-알루미나를 제조하는 단계; 및

상기 감마-알루미나에 일가 구리이온을 포함하는 화합물이 함침되어 흡착제를 제조하는 단계;

를 포함하는

일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 유기산 화합물의 물은,

상기 보헤마이트 슬의 물을 기준으로 1 내지 4배인

일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 분무 열분해(Spray Pyrolysis) 방법에 의해 보헤마이트 솔(Boehmite sol)과 유기산 화합물을 혼합하여 기공 구조가 조절된 감마-알루미나를 합성한 후, 상기 감마-알루미나를 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물로 함침시키는 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 철강 산업에서 발생하는 부생 가스는 발생 원인 별로 다양하나, 부생 가스의 주 성분은 이산화탄소(CO_2), 일산화탄소(CO) 및 질소(N_2)를 포함하고 있다. 특히, 우리나라에서 발생하는 일산화탄소는 연간 2160만톤이고 이중, 40%는 대기로 방출되고 나머지는 발전 열원으로 사용되며 또 다른 이산화탄소 배출 문제를 야기하고 있다.

[0003] 따라서, 철강 부생가스에서 배출되는 부생가스 중 일산화탄소를 선택적으로 흡착 분리할 수 있는 흡착제를 개발한다면 고 순도의 일산화탄소를 회수하여 화학 원료로 사용할 수 있을 뿐만 아니라 이산화탄소의 배출을 줄일 수 있다.

[0004] 현재 일산화탄소를 선택적으로 흡착하는 흡착제로 다공성 활성탄, 제올라이트, 알루미나 등의 지지체에 Cu(I) 를 함침하여 사용하고 있다. 그러나 상기의 흡착제들은 기공 구조가 제한되어 있어 일산화탄소에 대한 흡착량이 크지 않은 문제점이 있었다.

[0005] 또한, 일산화탄소와 이산화탄소를 포함한 가스 혼합물에서 이산화탄소는 상대적으로 일산화탄소보다 더 높은 분극성(polarizability)을 보이므로, 일산화탄소를 선택적으로 분리하기 어려워 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 분리 계수(Separation factor)가 작은 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 분무 열분해(Spray Pyrolysis) 방법에 의해 보헤마이트 솔(Boehmite sol)과 유기산 화합물을 혼합하여 기공 구조가 조절된 감마-알루미나를 합성한 후, 상기 감마-알루미나를 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물로 함침시켜 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 분리 계수(Separation factor)가 크고, 일산화탄소에 대한 흡착량이 큰 상기 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법으로 제조된 흡착제를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 청구 범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면에 따른 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법은, (S1) 보헤마이트 솔(Boehmite sol)과 유기산 화합물을 혼합하여 액적(droplet)을 제조하는 단계 및 (S2) 상기 액적을 열분해하여 감마-알루미나를 제조하는 단계를 포함한다. 구체적으로, 상기 유기산 화합물은 시트르산 계열 화합물에 해당한다.

[0010] 상기 (S2) 단계는, 400 내지 700℃에서 상기 보헤마이트 솔이 상기 감마-알루미나로 상전이(Phase transition)되는 단계이다.

[0011] 상기 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법은, (S3) 상기 감마-알루미나에, 일가 구리이온(Cu

⁺)을 포함하는 화합물을 함침시켜 흡착제를 제조하는 단계를 더 포함한다.

- [0012] 상기 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물은, 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%에 해당하고, 보다 구체적으로 31 내지 39 중량%에 해당한다.
- [0013] 상기 (S3) 단계는, 상기 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물이 함침된 상기 감마-알루미나를 300 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하는 단계를 포함한다.
- [0014] 상기 유기산 화합물의 물은, 상기 보헤마이트 슬의 물을 기준으로 1 내지 4배이다.
- [0015] 상기 감마-알루미나의 비표면적(BET; surface area)은 350 내지 500 m^2/g 이고, 상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 평균 직경(Mean pore diameter)은 3.30 내지 4.60 nm(나노미터)이다.
- [0016] 상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 총 부피(Total pore volume)는 0.40 내지 0.70 cm^3/g 이다.
- [0017] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 측면에 따른 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법은 분무부 및 상기 분무부와 연결된 반응 챔버를 포함하는 분무 열분해 장치를 이용하여 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법에 있어서, 상기 분무부에서 초음파에 의해 보헤마이트 슬(Boehmite sol)과 유기산 화합물이 혼합되어 액적(droplet)을 제조하는 단계, 400 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 상기 반응 챔버에서, 상기 액적이 열분해되어 감마-알루미나를 제조하는 단계 및 상기 감마-알루미나에 일가 구리이온을 포함하는 화합물이 함침되어 흡착제를 제조하는 단계를 포함한다. 상기 유기산 화합물의 물은, 상기 보헤마이트 슬의 물을 기준으로 1 내지 4배이다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따르면, 유기산 화합물이 감마-알루미나에 포함된 기공의 총 부피(Total pore volume)를 증가시킬 수 있고, 감마-알루미나에 포함된 기공의 평균 직경(Mean pore diameter)을 증가시킬 수 있으며, 이러한 감마-알루미나를 포함하고 있는 흡착제는 더욱 높은 효율로 일산화탄소를 선택적으로 흡착할 수 있다.
- [0019] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제를 구현하는데 이용되는 분무 열분해 장치를 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 비교준비에 2 내지 4에 따른 감마-알루미나 각각의 FE-SEM 사진을 나타낸 것이고(a-c), 그들 각각의 X-ray diffraction(XRD) 패턴(d), 질소 흡착량(e) 및 기공의 크기 분포(f)를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 실시준비에 1 내지 4에 따른 감마-알루미나 각각의 FE-SEM 사진(a-d)을 나타낸 것이고, 그들 각각의 X-ray diffraction(XRD) 패턴(e), 질소 흡착량(f) 및 기공의 크기 분포(g)를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}x$ (단, x 는 0, 1, 2, 3, 및 4로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다)로부터 제조된 흡착제에 대하여 (a) x 를 달리할 때 (b) CuCl 을 분산시키는 온도를 달리할 때 및 (c) CuCl 의 함량을 달리할 때 각각의 X-ray diffraction(XRD) 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 CuCl 을 분산시키는 온도를 350 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였을 때, STP(Standard Temperature and Pressure)에서 $\text{CuCl}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}2$ 흡착제의 질소 흡착량(a), 상기 흡착제에 포함된 기공의 크기 분포(b)를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 CuCl 의 함량을 10중량%(a), 30중량%(b), 35중량%(c), 40중량%(d)로 달리할 때, $\text{CuCl}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 FE-SEM 사진을 나타낸 것이고, 흡착제의 전체 중량을 기준으로, CuCl 이 각각 30중량%(e), 40중량%(f)일 때의 Energy-Dispersive X-ray(EDX) dot map을 나타낸 사진이다.
- 도 7은 실시준비에 2, 실시예 1 내지 3, 실시예 4-1 및 실시예 5에 대하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정된 일산화탄소 흡착량(a), 이산화탄소 흡착량(b), 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 선택성(c)을 나타낸 것이다.
- 도 8은 비교예 2 및 실시예 4-1 내지 4-4에 대하여 보헤마이트 슬의 물을 기준으로 시트르산의 물을 달리하면서, 압력 변화에 따른 흡착제의 일산화탄소 흡착량(a), 이산화탄소 흡착량(b), 이산화탄소를 기준으로

한 일산화탄소의 선택성(c)을 나타낸 것이고, 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 시트르산의 물에 따른 일산화탄소 작업 수용량(d)과 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소에 대한 선택성(d)을 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 4-1 대신 CuCl이 감마-알루미나에 분산되는 온도 조건을 달리할 때, 일산화탄소(a)와 이산화탄소(b) 각각을 흡착하는 양을 나타낸 그래프이다.

도 10은 25℃에서 일산화탄소에 대한 흡착-탈착 사이클(cycle)을 나타낸 것으로, 첫 번째 사이클(a), 5회의 사이클(b) 및 5회의 사이클 동안 일산화탄소에 대한 흡착량(c)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

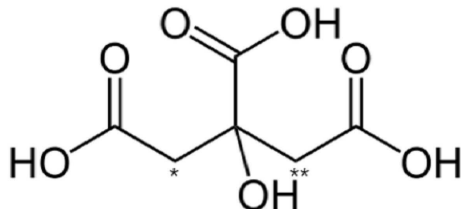
[0021] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 각 구성을 보다 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.

[0022] 본 발명의 일 측면에 따른 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법은, (S1) 보헤마이트 솔(Boehmite sol)과 유기산 화합물을 혼합하여 액적(droplet)을 제조하는 단계 및 (S2) 상기 액적을 열분해하여 감마-알루미나를 제조하는 단계를 포함한다.

[0023] 본 발명에 따른 보헤마이트 솔(Boehmite sol, γ -AlO(OH))은 솔-겔(Sol-Gel)법에 의해 제조되고, 알루미나 수화물이 콜로이드 형태로 용매에 안정하게 분산된 상태를 의미한다. 예를 들어, 상기 보헤마이트 솔은 알루미늄 알콕사이드가 물과 반응하여 수화물을 형성하고, 상기 수화물에 산을 첨가해 해교 반응이 일어남으로써, 알루미나 수화물이 용매 내에 골고루 분산된 상태에 해당할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 유기산 화합물은, 탄소를 기반으로 하는 유기산인 히드록시기(-OH) 및 카르복시기(-COOH)를 함유하는 유기산에 해당할 수 있고, 바람직하게는 시트르산 계열 화합물에 해당할 수 있다. 상기 시트르산 계열 화합물은 바람직하게는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물(Citric acid; 2-Hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylic acid)에 해당할 수 있다.

[0025] [화학식 1]



[0026] 이외에도, 상기 화학식 1에서 1번 탄소(*)와 3번 탄소(**)에 결합된 치환기는 독립적으로 1 내지 3 사이의 알킬기 및 히드록시기로 이루어진 군에서 선택된 하나에 해당할 수 있다. 다만 본 발명의 기술적 사상이 이에 제한되는 것은 아니고 보헤마이트 솔과 반응이 가능하고, 감마-알루미나에 포함된 기공을 조절할 수 있는 시트르산 계열 화합물이면 모두 적용될 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 유기산 화합물은 상기 보헤마이트 솔과 혼합되어, 감마-알루미나의 기공도를 조절할 수 있고, 상기 보헤마이트 솔의 히드록시기와 반응하여 복합체를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기산 화합물은 상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 총 부피(Total pore volume)를 증가시킬 수 있고, 상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 평균 직경(Mean pore diameter)을 증가시킬 수 있다.

[0029] 상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 총 부피 및 평균 직경이 증가함에 따라 후술할 일가 구리이온을 포함하는 화합물이 상기 감마-알루미나에 함침되어 일산화탄소를 선택적으로 흡착할 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 액적(droplet)은 진동자에서 발생하는 초음파에 의해 생성될 수 있다. 구체적으로, 진동자에서 발생하는 고주파의 초음파가 기상과 액상의 계면에 집중되면서 액체의 표면에 게이지(geyser)가 형성되며, 상기 게이지(geyser)의 높이가 초음파의 강도에 따라 증가하면서 액체 표면에서의 진동과 계면에서의 공동현상(cavitation)에 의해 게이지가 액적으로 변하게 된다. 액체에 초음파가 조사될 때, 임계 초음파 강도 이상에서 액적이 분무되게 된다.

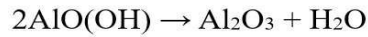
[0031] 본 발명에 따른 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법은 (S2) 상기 액적을 열분해하여 감마-알

루미나를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0032] 상기 (S2) 단계는 400 내지 700℃에서 상기 보헤마이트 솔이 상기 감마-알루미나로 상전이(Phase transition)되는 단계에 해당할 수 있고, 바람직하게는 500 내지 700℃, 더욱 바람직하게는 500 내지 600℃에서 상전이(Phase transition)되는 단계에 해당할 수 있다.

[0033] 구체적으로, 하기 반응식 1은 상기 보헤마이트 솔이 구형의 감마-알루미나로 상전이되는 반응식에 해당한다.

[0034] [반응식 1]



[0035]

[0036] 상기 액적은 예를 들어, 초음파의 진동수 1.5 내지 3 MHz에 의해 생성될 수 있고, 바람직하게는 1.7 내지 2 MHz에 의해 생성될 수 있다. 상기 초음파의 진동수에 의해 생성된 액적은 도 1에서 후술할 반응 챔버(30)로 분무되어 이동하게 된다.

[0037] 본 발명에 따른 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법은 (S3) 상기 감마-알루미나에, 일가 구리 이온(Cu^+)을 포함하는 화합물을 함침시켜 흡착제를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0038] 상기 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물은 예를 들어, CuCl 에 해당할 수 있고, 필요에 따라 상기 일가 구리 이온(Cu^+)을 포함하는 화합물은 구리의 산화를 방지하는 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제는 환원제와 안정화제를 의미하며, 알칼리 금속염을 포함하는 산화물로 유기화합물과 무기화합물로 구분될 수 있다. 상기 유기화합물로 글루코오스나 포름알데하이드가 사용될 수 있고, 상기 무기화합물로 철염, 주석염, 황산철, 코발트, 니켈 및 아연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나에 해당할 수 있다.

[0039] 상기 일가 구리이온을 포함하는 화합물은 흡착제 상에서 일가 구리 이온의 형태로 존재하여 일산화탄소를 보다 우수하게 선택적으로 흡착할 수 있다.

[0040] 상기 일가 구리이온을 포함하는 화합물이 상기 감마-알루미나에 포함된 기공에 분산되는 온도는 250 내지 400℃에 해당할 수 있고, 바람직하게는 300 내지 400℃에 해당할 수 있고, 더욱 바람직하게는 350 내지 400℃에 해당할 수 있다. 상기 일가 구리이온을 포함하는 화합물을 감마-알루미나에 포함된 기공에 분산시키는 온도가 상기 수치 범위 미만일 경우, 일산화탄소에 대한 흡착량이 감소할 수 있다.

[0041] 상기 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물은, 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%에 해당할 수 있고, 바람직하게는 31 내지 39 중량%에 해당할 수 있다. 상기 일가 구리이온을 포함하는 화합물의 함량이 상기 수치 범위 미만일 경우, 일산화탄소에 대한 흡착량이 낮아질 수 있고, 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 분리 계수(Separation factor)가 감소할 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우, 상기 흡착제에 포함된 기공의 부피를 감소시킬 수 있다.

[0042] 상기 (S3) 단계는, 상기 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물이 함침된 상기 감마-알루미나를 300 내지 400℃로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 일가 구리이온(Cu^+)을 포함하는 화합물이 함침된 상기 감마-알루미나를 300 내지 400℃로 가열하는 이유는 상기 유기산 화합물이 고온 조건에서 열분해되어 생성된 카본 물질(Carbonaceous matter)을 제거하기 위함이다.

[0043] 한편, 본 발명에 따른 유기산 화합물의 물은 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 1 내지 4배에 해당할 수 있고, 바람직하게는 1.5 내지 2.5배에 해당할 수 있다. 상기 유기산 화합물의 물이 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 상기 수치 범위를 벗어날 경우, 흡착제의 일산화탄소 흡착량과 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 분리 계수가 감소할 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 감마-알루미나의 비표면적(BET; surface area)은 350 내지 500 m^2/g 에 해당할 수 있다. 상기 감마-알루미나의 비표면적은, 시트르산이 첨가되지 않은 보헤마이트 솔로 제조된 감마-알루미나의 비표면적보다 클 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 감마-알루미나에 포함된 기공의 평균 직경(Mean pore diameter)은 3.30 내지 4.60 nm(나노미터)에 해당할 수 있다. 상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 평균 직경은, 시트르산이 첨가되지 않은 보헤마이

트 솔로 제조된 감마-알루미나에 포함된 기공의 평균 직경보다 클 수 있다.

- [0046] 본 발명에 따른 감마-알루미나에 포함된 기공의 총 부피(Total pore volume)는 0.40 내지 0.70 cm³/g에 해당할 수 있다. 상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 총 부피는, 시트르산이 첨가되지 않은 보헤마이트 솔로 제조된 감마-알루미나에 포함된 기공의 총 부피보다 클 수 있다.
- [0047] 본 발명의 다른 측면에 따른 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법은, 분무부 및 상기 분무부와 연결된 반응 챔버를 포함하는 분무 열분해 장치를 이용하는 것으로, 상기 분무부에서 초음파에 의해 보헤마이트 솔(Boehmite sol)과 유기산 화합물이 혼합되어 액적(droplet)을 제조하는 단계, 400 내지 700℃로 가열된 상기 반응 챔버에서, 상기 액적이 열분해되어 감마-알루미나를 제조하는 단계 및 상기 감마-알루미나에 일가 구리이온을 포함하는 화합물이 함침되어 흡착제를 제조하는 단계를 포함한다. 상기 유기산 화합물은 시트르산 계열 화합물에 해당할 수 있다. 상기 유기산 화합물의 몰은, 상기 보헤마이트 솔의 몰을 기준으로 1 내지 4배에 해당할 수 있다.
- [0048] 이하에서는, 도면을 참고하여 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.
- [0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제를 구현하는데 이용되는 분무 열분해 장치를 나타낸 모식도이다. 전술한 부분과 중복된 사항은 간략히 설명하거나 생략한다.
- [0050] 도 1을 참고하면, 본 발명에 따른 분무 열분해 장치(100)는 분무부(10), 가스 주입부(20), 반응 챔버(30), 연결부(25) 및 생성부(40)를 포함할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 분무부(10)에서 진동자에서 발생하는 초음파에 의해 보헤마이트 솔(Boehmite sol)과 유기산 화합물이 혼합되어 액적(droplet)이 제조될 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 상기 분무부(10)는 상기 반응 챔버(30)에 액적을 공급할 수 있다. 도 1에는 구체적으로 도시되지 않았지만, 상기 분무부(10)는 초음파 진동자를 포함할 수 있고, 상기 진동자에서 발생하는 초음파에 의해 상기 보헤마이트 솔과 유기산 화합물을 포함하는 혼합물이 액적으로 변환될 수 있다. 상기 액적의 양은 초음파 진동자의 수를 조절함으로써 달라질 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 반응 챔버(30)는 상기 분무부(10)와 연결될 수 있다. 구체적으로, 상기 반응 챔버(30)는 상기 분무부(10)와 연결부(25)를 통해 연결될 수 있다. 상기 운반 가스에 의해 상기 액적은 상기 연결부(25)를 통해 상기 분무부(10)에서 반응 챔버(30)로 이동될 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 가스 주입부(20)는 상기 분무부(10)에 공급될 운반 가스를 공급할 수 있고, 상기 분무부(10)와 연결될 수 있다. 상기 운반 가스로 질소 가스 또는 아르곤과 같은 활성도가 낮은 가스가 이용될 수 있다. 상기 운반 가스는 상기 분무부(10)로 유입되어 상기 액적을 반응 챔버(30)로 밀어주는 역할을 할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 반응 챔버(30)는 400 내지 700℃로 가열되어 상기 액적을 상기 감마-알루미나로 변환시킬 수 있다. 바람직하게는, 상기 반응 챔버(30)의 온도는 500 내지 700℃, 더욱 바람직하게는 500 내지 600℃에 해당할 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 생성부(40)는 상기 반응 챔버(30)와 연결되어 분무 열분해법에 의해 상전이된 감마-알루미나를 얻을 수 있는 부분에 해당할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법은, 상기 감마-알루미나에 일가 구리이온을 포함하는 화합물이 함침되어 흡착제를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 흡착제는 상기 반응 챔버(30) 내의 반응부(미도시)에서 가열 및 자연 건조 단계를 거쳐 상기 감마-알루미나에 포함된 기공에 일가 구리이온을 포함하는 화합물이 담지된 상태에 해당할 수 있다.
- [0058] 상기 일가 구리이온을 포함하는 화합물이 상기 감마-알루미나에 포함된 기공에 분산되는 온도는 250 내지 400℃에 해당할 수 있고, 바람직하게는 300 내지 400℃에 해당할 수 있고, 더욱 바람직하게는 350 내지 400℃에 해당할 수 있다. 상기 일가 구리이온을 포함하는 화합물을 상기 감마-알루미나에 포함된 기공에 분산시키는 온도가 상기 수치 범위 미만일 경우, 일산화탄소에 대한 흡착량이 감소할 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 상기 일가 구리이온을 포함하는 화합물이 감마-알루미나와 혼합된 복합체는, 90 내지 400℃로 가열된 상기 반응부에서 10 내지 14시간 동안 가열될 수 있다. 상기 가열된 복합체는 자연 건조 단계를 거쳐 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제로 변환될 수 있다.

- [0060] 본 발명의 또 다른 실시예는 상기 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제의 제조방법으로 제조된 흡착제에 해당할 수 있다.
- [0061] 상기 흡착제는, 25℃, 100kPa에서 0.90 내지 1.70 mmol/g의 일산화탄소에 대한 흡착량(CO uptake)을 가질 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 흡착제는, 100kPa에서 3.5 내지 11의 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 분리 계수(Separation factor)를 가질 수 있다.
- [0063] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.
- [0065] **[제조준비에 1: 분무 열분해 장치의 최적의 Pyrolysis temperature를 도출하기 위한 실험]**
- [0066] 하기 표 1과 같이 비교준비예와 실시준비예에 따른 감마-알루미나를 제조하였다. 분무 열분해 장치를 이용하는 제조예의 경우, 상기 분무부에서 초음파 진동수(1.7 MHz)가 상기 혼합물에 적용되어 액적(droplet)을 생성하였고, 상기 액적은 질소 가스(6 l min^{-1})에 의해 상기 반응 챔버(500℃)로 공급되었다.
- [0068] <비교준비예 1>
- [0069] 통상의 기술자에게 널리 알려진 Sol-gel method에 의해 합성할 수 있는 보헤마이트 솔(γ -AlOOH, 0.3M)에 해당한다.
- [0071] <비교준비예 2 내지 4>
- [0072] 비교준비예 1과 달리, 상기 보헤마이트 솔을 분무 열분해 장치를 이용하였고, 반응 챔버의 온도를 순서대로 500℃(비교준비예 2), 600℃(비교준비예 3) 및 700℃(비교준비예 4)으로 설정하여 감마-알루미나를 제조하였다.
- [0073]
- [0074] 이하, 반응 챔버의 온도를 500℃로 설정하여 실시준비예 1 내지 4에 따른 감마-알루미나를 제조하였다.
- [0076] <실시준비예 1>
- [0077] 안정한 보헤마이트 솔(γ -AlOOH, 0.3M, 500mL)과 시트르산이 혼합된 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 실시준비예 1을 제조하기 위해서, 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 상기 시트르산의 물은 1배에 해당한다.
- [0079] <실시준비예 2>
- [0080] 실시준비예 1과 동일한 방법으로 감마-알루미나를 제조하되, 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 상기 시트르산의 물은 2배에 해당한다.
- [0082] <실시준비예 3>
- [0083] 실시준비예 1과 동일한 방법으로 감마-알루미나를 제조하되, 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 상기 시트르산의 물은 3배에 해당한다.
- [0085] <실시준비예 4>
- [0086] 실시준비예 1과 동일한 방법으로 감마-알루미나를 제조하되, 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 상기 시트르

산의 물은 4배에 해당한다.

[실험예 1-1: 분무 열분해 장치의 최적의 Pyrolysis temperature를 도출하기 위한 실험 및 감마-알루미나의 특성 실험]

하기 표 1과 같이, 비교준비에 1 내지 4 및 실시준비에 1 내지 4를 각각 제조하고, 상기 감마-알루미나의 비표면적(BET, surface area), 상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 총 부피(Total pore volume) 및 평균 직경(Mean pore diameter)을 측정하였다.

구체적으로, 비교준비에 1 내지 4에 따른 실험을 수행하면서 반응 챔버의 온도가 500℃일 때 감마-알루미나가 가장 큰 비표면적과 기공 부피를 가지는 점을 고려하여 실시준비에 1 내지 4에서는 반응 챔버의 온도를 500℃로 설정하였다.

본 명세서에서 상기 감마-알루미나에 포함된 기공의 크기 분포를 측정하는 방법으로 Barrett-Joyner-Halender method가 이용되었다.

표 1

	감마-알루미나	Citric acid/boehmite sol molar ratio	Pyrolysis temperature(℃)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mean pore diameter (nm)
비교준비예 ¹⁾	Commercial γ-Al ₂ O ₃	-	-	250	0.52	8.70
비교준비예 2	γ-Al ₂ O ₃ -0	0	500	319	0.25	3.06
비교준비예 3	γ-Al ₂ O ₃ -0	0	600	286	0.21	3.11
비교준비예 4	γ-Al ₂ O ₃ -0	0	700	253	0.19	3.20
실시준비예 1	γ-Al ₂ O ₃ -1	1	500	392	0.43	3.61
실시준비예 2	γ-Al ₂ O ₃ -2	2	500	421	0.57	4.24
실시준비예 3	γ-Al ₂ O ₃ -3	3	500	445	0.62	4.48
실시준비예 4	γ-Al ₂ O ₃ -4	4	500	481	0.70	4.56
1) Commercial γ-Al ₂ O ₃ 로 분무 열분해 장치를 이용하지 않는 감마-알루미나						
2) 본 명세서에 따르면, γ-Al ₂ O ₃ -x에서 x는 Citric acid/boehmite sol molar ratio로 정의된다.						

[실험예 1-2: FE-SEM 사진, XRD 패턴, 질소 흡착량, 기공의 크기 분포 측정 실험]

도 2는 비교준비에 2 내지 4 각각의 FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscopy, Leo-Supra 55, Carl Zeiss STM, Oberkochen, Germany) 사진(a-c)을 나타낸 것이고, X-ray diffraction(XRD) 패턴(d), 질소 흡착량(e) 및 기공의 크기 분포(f)를 나타낸 도면이다.

본 명세서에서 XRD 패턴은 Rigaku MAC-18XHF X-ray diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정되었고, Cu(I)의 화학 상태는 광전자분광법(X-ray Photoelectron Spectrometry, K-Alpha, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)을 이용하여 측정되었다.

본 명세서에서 질소 흡착량은 N₂ porosimetry(BELSORP-max, BEL, Osaka, Japan)를 이용하여 측정되었고 구체적으로 6시간 동안 150℃에서 가스를 제거한 후 77K에서 측정되었다(P/P₀ = 0.05-0.25).

도 2(a-c)을 참고하면, 비교준비에 2 내지 4는 응집(Agglomeration)되지 않고, 입자의 직경이 0.3 내지 1μm(마이크로미터)에 해당함을 알 수 있다.

도 2(d)를 참고하면, 비교준비에 3 및 4는 감마-알루미나 상(Phase)을 나타내는 2θ(37.6°, 46.1° 및 66.5°)에

서 회절 피크(Diffraction peak)를 보이고 있고, 이와 달리 비교준비에 2는 감마-보헤마이트 상을 나타내는 2θ (15° 및 20°)에서 회절 피크를 보임과 동시에 감마-알루미나 상(Phase)을 나타내는 2θ (37.6° , 46.1° 및 66.5°)에서도 회절 피크를 보이고 있다.

[0101] 도 2(e-f)를 참고하면, 높은 반응 챔버의 온도(또는 열분해 온도)가 감마-알루미나의 질소-흡착 수용량(N_2 -adsorption capacity)을 약간 감소시킴을 알 수 있다. 모든 비교준비예들은 균일한 크기의 기공 분포를 가지고, 모든 비교준비예에 포함된 기공의 평균 직경은 3.06 내지 3.20nm(나노미터)에 해당할 수 있다.

[0102] 도 3은 실시준비에 1 내지 4 각각의 FE-SEM 사진(a-d)을 나타낸 것이고, 그들 각각의 X-ray diffraction(XRD) 패턴(e), 질소 흡착량(f) 및 기공의 크기 분포(g)를 나타낸 도면이다.

[0103] 도 3(a-d)를 참고하면, 실시준비에 1 내지 4는 비교준비에 2 내지 4와 달리, 비슷한 형태를 가짐을 알 수 있다.

[0104] 도 3(e)를 참고하면, 실시준비에 1 내지 4는 감마-알루미나 상(Phase)을 나타내는 2θ (46.1° 및 66.5°)에서 회절 피크(Diffraction peak)를 보이고 있다. 다만 비교준비에 2는 상기 감마-알루미나 상을 나타내는 회절 피크 이외에도 감마-보헤마이트 상(Phase)을 나타내는 2θ (15° , 21° 및 29°)에서 회절 피크(Diffraction peak)를 보이고 있다. 반면에, 실시준비에 1 내지 4는 상기 감마-보헤마이트 상을 나타내는 회절 피크를 나타내고 있지 않다.

[0105] 도 3(f)를 참고하면, 실시준비에 1 내지 4는 상대적인 압력이 증가하면서 비교준비에 2보다 큰 질소흡착량을 보이고 있다.

[0106] 나아가, 도 3(g)를 참고하면, 실시준비에 1 내지 4는 비교준비에 2와 대비하여 더 넓은 기공의 크기 분포를 보이고 있다. 이를 통해, 실시준비에 1 내지 4는 분무 열분해 과정에서 상기 시트르산으로부터 유래한 탄소 물질이 제거됨에 따라, 생성된 기공 구조체를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 【실험예 2: X-ray diffraction(XRD) 패턴 실험】

[0109] 본 명세서에 따른 $mCuCl@ \gamma-Al_2O_3-x$ 에서 m 은 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 염 상태의 $CuCl$ (97 %; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)의 함량(중량%)으로 정의되고, x 는 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 시트르산의 몰 (Citric acid/boehmite sol molar ratio)로 정의된다. 상기 $CuCl$ 이 상기 감마-알루미나에 함침된 복합체를 반응 챔버에 공급한 후 $350^\circ C$ 로 가열하였다. 상기 가열된 복합체를 자연 건조하여 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제를 제조하였다. 상기 $CuCl$ 은 흡착제의 전체 중량을 기준으로 35중량% 만큼 첨가되었다.

[0110] 도 4는 $\gamma-Al_2O_3-x$ (단, x 는 0, 1, 2, 3, 및 4로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다)로부터 제조된 흡착제에 대하여 (a) x 를 달리할 때, (b) $CuCl$ 을 분산시키는 온도를 달리할 때 및 (c) $CuCl$ 의 함량을 달리할 때 각각의 X-ray diffraction(XRD) 패턴을 나타낸 도면이다.

[0111] 도 4(a)를 참고하면, 시트르산이 보헤마이트 솔과 혼합되어 제조된 감마-알루미나에, $CuCl$ 이 함침된 흡착제는, 새로운 기공 구조를 가지고 더 큰 기공의 크기 분포를 가짐을 알 수 있다. 시트르산이 첨가됨으로써 감마-알루미나에 포함된 기공에, $CuCl$ 이 함침된 흡착제는 감마-보헤마이트 상(phase)을 보이지 않고, 감마-알루미나 상을 나타냄을 알 수 있다. 반면에, 시트르산이 첨가되지 않은 흡착제(red-line)는 $CuCl$ 이 회절되는 피크를 나타내고, 이는 큰 $CuCl$ 입자가 상기 감마-알루미나의 표면에서 발견됨을 나타냄을 암시한다.

[0112] 도 4(b)를 참고하면, $CuCl$ 이 상기 감마-알루미나에 분산될 때의 최적의 온도범위를 도출하는 실험이다.

[0113] 구체적으로, 상기 $CuCl$ 을 분산시키는 온도 조건은 $CuCl$ 이 지지체(또는 감마-알루미나)에 포함된 기공에 함침되는데 영향을 끼침을 알 수 있다. $CuCl$ 이 낮은 온도인 $250^\circ C$ 에서 상기 지지체에 분산될 때, 상기-감마 알루미나에 $CuCl$ 이 열적 분산되지 불충분하다. 대조적으로 높은 온도인 300 내지 $400^\circ C$ 에서 $CuCl$ 이 상기 지지체에 분산될 때에는, 상기-감마 알루미나에 포함된 기공으로 $CuCl$ 이 열적으로 잘 분산되어 $CuCl$ 에 대한 회절 피크가 나타나지 않는다. $Cu(I)$ 이 상기 감마-알루미나에 분산이 잘 될수록 일산화탄소를 선택적으로 잘 흡착하게 된다.

[0114] 도 4(c)를 참고하면, $CuCl$ 이 상기 감마-알루미나에 함침되는 최적의 함량 범위를 도출할 수 있다. $CuCl$ 은 $300^\circ C$ 에서 상기 감마-알루미나에 포함된 기공에 분산되었다.

[0115] 구체적으로, $CuCl$ 의 함량이 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 10 내지 35 중량%에 해당할 때, 상기-감마 알

루미나에 포함된 기공에 충분히 함침되어 CuCl에 대한 회절 피크를 나타내지 않는다. 반면에, CuCl이 상기 감마-알루미나에 함침된 함량이 40중량%에 해당할 경우, CuCl이 상기 흡착제의 표면에 배치되어 CuCl에 대한 회절 피크를 나타낸다.

[실험예 3: CuCl 함량에 따른 흡착제의 질소 흡착량 및 상기 흡착제에 포함된 기공의 크기 분포 측정 실험]

도 5는 CuCl을 분산시키는 온도를 350℃로 설정하였을 때, STP(Standard Temperature and Pressure)에서 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 시트르산의 물이 2배 해당하고, 상기 실시준비에 2로부터 제조된 CuCl@ γ -Al₂O₃-2 흡착제의 질소 흡착량(a), 상기 흡착제에 포함된 기공의 크기 분포(b)를 나타낸 도면이다.

도 5(a)를 참고하면, CuCl이 흡착제의 전체 중량을 기준으로 상기 감마-알루미나에 함침되는 함량이 증가할수록 동일한 압력 조건에서 질소 흡착량(cm³/g)이 감소함을 나타낸다.

도 5(b)를 참고하면, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 상기 감마-알루미나에 함침되는 CuCl의 함량이 증가할수록 기공의 부피(Pore volume, cm³/g)가 감소함을 알 수 있다.

구체적으로, CuCl을 상기 감마-알루미나에 함침시킴에 따라 상기 흡착제의 질소 흡착량은 감소하고, CuCl의 함량이 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 40중량%에 해당할 때, 상기 흡착제에 포함된 기공의 부피를 급격하게 감소시킬 뿐만 아니라 기공의 크기가 3 내지 6nm(나노미터)로 좁게 분포하게 된다.

[실험예 4: CuCl의 함량에 따른 흡착제의 FE-SEM 사진]

도 6은 흡착제의 전체 중량을 기준으로 CuCl의 함량을 10중량%(a), 30중량%(b), 35중량%(c), 40중량%(d)로 달리 할 때, CuCl@ γ -Al₂O₃의 FE-SEM 사진을 나타낸 것이고, 흡착제의 전체 중량을 기준으로, CuCl이 각각 30중량%(e), 40중량%(f)일 때의 Energy-Dispersive X-ray(EDX) dot map을 나타낸 사진이다.

도 6(a-d)을 참고하면, 350℃에서 CuCl이 열적 분산된 감마-알루미나의 형태가 CuCl 함침 전 후로 변화하지 않음을 나타내고 있다.

도 6(e, f)을 참고하면, CuCl의 함량이 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 30중량%(e)일 때 보다 40중량%(f)일 때, 작은 결정의 CuCl이 감마-알루미나의 표면에 응집되어 잔존하고 있다.

[제조예 1: CuCl의 함량에 따른 흡착제의 제조]

하기 표 2와 같이, 실시준비에 2와 실시예 1 내지 3, 실시예 4-1 및 실시예 5에 따른 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제를 제조하였다. 구체적으로, 상기 실시준비에 2에 CuCl의 함량을 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 10 내지 40중량%로 달리한 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제를 제조하였다. 하기 표 2에서 모든 샘플(sample)은 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 시트르산의 물이 2배 값을 가진다. 또한, 시트르산이 열분해되어 발생한 탄소 물질을 제거하기 위한 Thermal treatment temperature를 350℃로 설정하였다.

<실시예 1>

상기 실시준비에 2에 흡착제의 전체 중량을 기준으로 CuCl의 함량을 10중량%만큼 함침시켜 흡착제를 제조하였다.

<실시예 2>

실시예 1과 동일한 방법으로 흡착제를 제조하되, CuCl의 함량은 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 20중량%에 해당한다.

- [0137] <실시예 3>
- [0138] 실시예 1과 동일한 방법으로 흡착제를 제조하되, CuCl의 함량은 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 30중량%에 해당한다.
- [0140] <실시예 4-1>
- [0141] 실시예 1과 동일한 방법으로 흡착제를 제조하되, CuCl의 함량은 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 35중량%에 해당한다.
- [0143] <실시예 5>
- [0144] 실시예 1과 동일한 방법으로 흡착제를 제조하되, CuCl의 함량은 상기 흡착제의 전체 중량을 기준으로 40중량%에 해당한다.
- [0146] **[실험예 5: 상기 제조예 1의 비표면적, 기공의 총 부피, CO 수용량 및 CO/CO₂ 분리 계수 측정]**
- [0147] 비표면적과 기공의 총 부피는 전술한 방법과 동일한 방법으로 측정되었고, CO 수용량과 CO/CO₂ 분리 계수는 하기와 같은 방법으로 측정되었다.
- [0148] 본 명세서에서 단일 가스인 CO 및 CO₂의 흡착 등온선은 최대 100kPa의 압력에서 흡착 분석기(BELSORP-mini II, Bel, Osaka, Japan)를 사용하여 측정되었다. 흡착 온도는 순환 재킷이 장착된 진공 플라스크에 연결된 항온조에 의해 모니터링되었으며, 0.5 내지 0.7g의 흡착제를 초 고순도 CO₂(99.99 %) 및 CO (99.99 %)와 함께 흡착에 사용하였다. 각 개별 가스의 흡착 등온선은 표준 정적 체적 방법(standard static volumetric method)을 사용하여 측정되었다.
- [0149] 또한, 본 명세서에서 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 선택성(또는 CO/CO₂의 분리 계수)은 Langmuir-Freundlich adsorption model로 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착 성능을 피팅하였고, 이들을 결합하여 Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) 방법을 이용하여 구하였다.
- [0150] 도 7은 실시준비에 2, 실시예 1 내지 3, 실시예 4-1 및 실시예 5에 대하여 25℃에서 측정된 일산화탄소 흡착량(a), 이산화탄소 흡착량(b), 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 선택성(c)을 나타낸 것이다.
- [0151] 도 7(a)를 참고하면, CuCl의 함량이 증가할수록, 흡착제의 단위 질량 당 일산화탄소를 흡착하는 양이 35중량%까지 증가하였다가 40중량%로 증가하면서 감소함을 알 수 있다.
- [0152] 도 7(b)를 참고하면, CuCl의 함량이 증가할수록, 흡착제의 단위 질량 당 이산화탄소를 흡착하는 양이 감소함을 알 수 있다.
- [0153] 도 7(c)를 참고하면, 실시예 4-1은 이산화탄소를 기준으로 일산화탄소에 대한 선택성이 가장 높음을 알 수 있다.
- [0154] 구체적으로, Cu(I)는 일산화탄소와 결합하여 파이-복합체(Π -complex)를 형성하기 때문에, 상대적으로 상기 실시준비에 2보다 나머지 실시예들이 일산화탄소를 더 많이 흡착함을 알 수 있다. 또한, CuCl이 첨가되지 않은 실시준비에 2는 일산화탄소보다 이산화탄소에 대한 선택성이 높아 이산화탄소를 선택적으로 더 잘 흡착한다.
- [0155] 아울러, 실시예 5는 CuCl의 함량이 너무 커서, 상기 감마-알루미나에 포함된 기공이 막혀 확산 경로 길이가 더 길어지게 된다.

표 2

[0156]

Sample	Thermal treatment temperature (°C)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Total pore volume ($cm^3 g^{-1}$)	CO uptake at 25 °C, 100 kPa ($mmol g^{-1}$)	CO/CO ₂ -separation factor at 100 kPa
--------	------------------------------------	----------------------------	-------------------------------------	---	--

실시준비예2	γ -Al ₂ O ₃ -2	350	421	0.57	0.04	0.13
실시예1	10CuCl@ γ -Al ₂ O ₃ -2	350	297	0.42	0.94	3.91
실시예2	20CuCl@ γ -Al ₂ O ₃ -2	350	252	0.38	1.02	5.36
실시예3	30CuCl@ γ -Al ₂ O ₃ -2	350	230	0.32	1.22	7.43
실시예4-1	35CuCl@ γ -Al ₂ O ₃ -2	350	210	0.21	1.69	10.25
실시예5	40CuCl@ γ -Al ₂ O ₃ -2	350	135	0.15	1.38	9.51

[0157] 상기 표 2를 참고하면, 실시예 4-1은 실시예 1 내지 3 및 실시예 5보다 25 ° C, 100 kPa에서 일산화탄소를 선택적으로 더 잘 흡착할 수 있고, 실시예 4-1의 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 분리 계수는 상대적으로 나머지 실시예들보다 더 높다.

[제조예 2: 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 시트르산의 물에 따른 흡착제의 제조]

[0160] 상기 실시예 4-1의 일산화탄소 흡착 성능이 가장 뛰어난 것을 기초로 CuCl의 함량을 흡착제의 전체 중량을 기준으로 35중량%로 설정하여 하기 제조예 2 및 실험예 6에서 실험을 추가적으로 수행하였다. 또한, 시트르산에서 유래된 탄소 물질을 제거하기 위한 열처리 온도(Thermal treatment temperature)는 350℃로 정하였다.

[0162] <비교예 1>

[0163] 상기 비교준비예 1에 CuCl을 흡착제의 전체 중량을 기준으로 35중량%로 함침시켜 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제를 제조하였다.

[0165] <비교예 2>

[0166] 상기 비교준비예 2에 CuCl을 흡착제의 전체 중량을 기준으로 35중량%로 함침시켜 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제를 제조하였다.

[0168] <실시예 4-2>

[0169] 실시예 4-1과 동일한 방법으로 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제를 제조하되, 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 상기 시트르산의 물은 1배에 해당한다.

[0171] <실시예 4-3>

[0172] 실시예 4-1과 동일한 방법으로 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제를 제조하되, 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 상기 시트르산의 물은 3배에 해당한다.

[0174] <실시예 4-4>

[0175] 실시예 4-1과 동일한 방법으로 일산화탄소를 선택적으로 분리하는 흡착제를 제조하되, 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 상기 시트르산의 물은 4배에 해당한다.

[실험예 6: 상기 제조예 2의 비표면적, 기공의 총 부피, CO 수용량 및 CO/CO₂ 분리 계수 측정]

[0178] 상기 실험예 5와 동일한 측정방법으로 평가하였다. 진술한 부분과 반복된 부분은 간략히 설명하거나 생략한다.

[0179] 도 8은 비교예 2 및 실시예 4-1 내지 4-4에 대하여 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 시트르산의 물을 달리하면서, 압력 변화에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제의 일산화탄소 흡착량(a), 이산화탄소 흡착량

(b), 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 선택성(c)을 나타낸 것이고, 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 시트르산의 물에 따른 일산화탄소 작업 수용량(d)과 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소에 대한 선택성(d)을 나타낸 것이다.

[0180] 도 8(a)를 참고하면, 실시예 4-1이 모든 압력 조건에서 일산화탄소를 흡착하는 양이 가장 클 수 있다. 즉, 상기 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 시트르산의 물이 2배일 때, 흡착제는 일산화탄소를 가장 많이 흡수할 수 있다.

[0181] 도 8(b)를 참고하면, 비교예 2와 대비하여 실시예 4-1 내지 4-4가 이산화탄소에 대한 흡착량이 많다는 것을 알 수 있다.

[0182] 도 8(c)를 참고하면, 동일한 압력(kPa)일 때 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소에 대한 선택성은 실시예 4-1이 가장 큼을 알 수 있다.

[0183] 도 8(d)를 참고하면, 보헤마이트 솔의 물을 기준으로 시트르산의 물이 2배일 때 흡착제는 일산화탄소에 대한 수용량 및 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소에 대한 선택성이 가장 큰 값을 나타낸다.

표 3

[0185]	Sample	Thermal treatment temperature (°C)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	CO uptake at 25 °C, 100 kPa (mmol g^{-1})	CO/CO ₂ -separation factor at 100 kPa
비교예1	35CuCl-loaded commercial γ - Al_2O_3	350	115	0.24	0.47	1.45
비교예2	35CuCl@ γ - Al_2O_3 -0	350	154	0.10	0.95	7.91
실시예4-2	35CuCl@ γ - Al_2O_3 -1	350	186	0.17	1.45	9.02
실시예4-1	35CuCl@ γ - Al_2O_3 -2	350	210	0.21	1.69	10.25
실시예4-3	35CuCl@ γ - Al_2O_3 -3	350	230	0.40	1.21	4.46
실시예4-4	35CuCl@ γ - Al_2O_3 -4	350	265	0.53	0.78	3.39

[0186] 상기 표 3을 참고하면, 실시예 4-1 내지 4-3은 비교예 1 및 2보다 흡착제의 단위 질량 당 일산화탄소 흡착량이 더 클 수 있고, 실시예 4-1 및 4-2는 비교예 1 및 2보다 이산화탄소를 기준으로 한 일산화탄소의 분리 계수가 더 클 수 있다.

[0188] [실험예 7: CuCl을 분산시키는 온도에 따른 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착량 변화]

[0189] 상기 실시예 4-1(Thermal treatment temperature: 350°C) 대신 CuCl을 분산시키는 온도를 달리할 때, 일산화탄소 흡착량 및 이산화탄소 흡착량의 변화를 관찰하는 실험을 수행하였다. 흡착 온도는 상온으로 설정하였고, 상기 실험은 상기 실험예 5에서 전술한 방법에 의해 측정되었다.

[0190] 도 9는 실시예 4-1 대신 CuCl이 감마-알루미나에 분산되는 온도 조건을 달리할 때, 일산화탄소(a)와 이산화탄소(b) 각각을 흡착하는 양을 나타낸 그래프이다.

[0191] 도 9(a, b)을 참고하면, 상기 CuCl을 감마-알루미나에 250°C에서 400°C로 분산시킬 때, 흡착제는 상기의 분산 온도가 높을수록 단위 질량 당 일산화탄소를 더 잘 흡착하고, 단위 질량 당 이산화탄소를 덜 흡착한다.

[0192] 특히 도 9(a)를 참고하면, 상기 CuCl을 350°C 또는 400°C에서 분산시킬 때, 흡착제는 일산화탄소를 선택적으로 흡착하는 양이 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 염 상태의 CuCl이 350°C에서 상기 감마-알루미나에 포함된 기공에 효율적으로 함침됨을 나타낸다.

[0194] [실험예 8: 일산화탄소를 탈착하여 흡착제의 재생]

[0195] 상기 실시예 4-1을 이용하여 흡착제의 재생 성능을 평가하였다. 구체적으로, 흡착제의 재 사용성은 일련의 흡착

-탈착 사이클(adsorption-desorption cycle)로 평가되었고, 일산화탄소를 흡착한 흡착제에서 상기 일산화탄소를 탈착하여 일산화탄소를 25℃에서 회수하였다. 각각의 사이클에 사용된 샘플은 2 시간 동안 진공 상태에서 105℃에서 재생되었다. 상기 흡착된 일산화탄소를 확실히 제거하기 위해 흡착제를 추가로 진공 청소기로 청소하고 105℃에서 2 시간 동안 가열하여 재료를 재생하였다.

[0196] 도 10은 25℃에서 일산화탄소에 대한 흡착-탈착 사이클(cycle)을 나타낸 것으로, 첫 번째 사이클(a), 5회의 사이클(b) 및 5회의 사이클 동안 일산화탄소에 대한 흡착량(c)을 나타낸 것이다.

[0197] 도 10을 참고하면, 흡착-탈착 곡선 사이의 히스테리시스 루프(hysteresis loop)와 일산화탄소가 불완전하게 탈착된 지점에서 일산화탄소와 Cu(I) 간의 강한 상호 작용으로 인해, 일산화탄소를 탈착 시 더 많은 에너지가 필요함을 알 수 있었다.

[0198] 일산화탄소 흡수량은 5회의 연속 흡착-탈착 사이클 후, 1.58 mmol g^{-1} 로 유지되었으며, 이는 최대 흡착 용량에 비해 약 6.4 %의 손실이 있다.

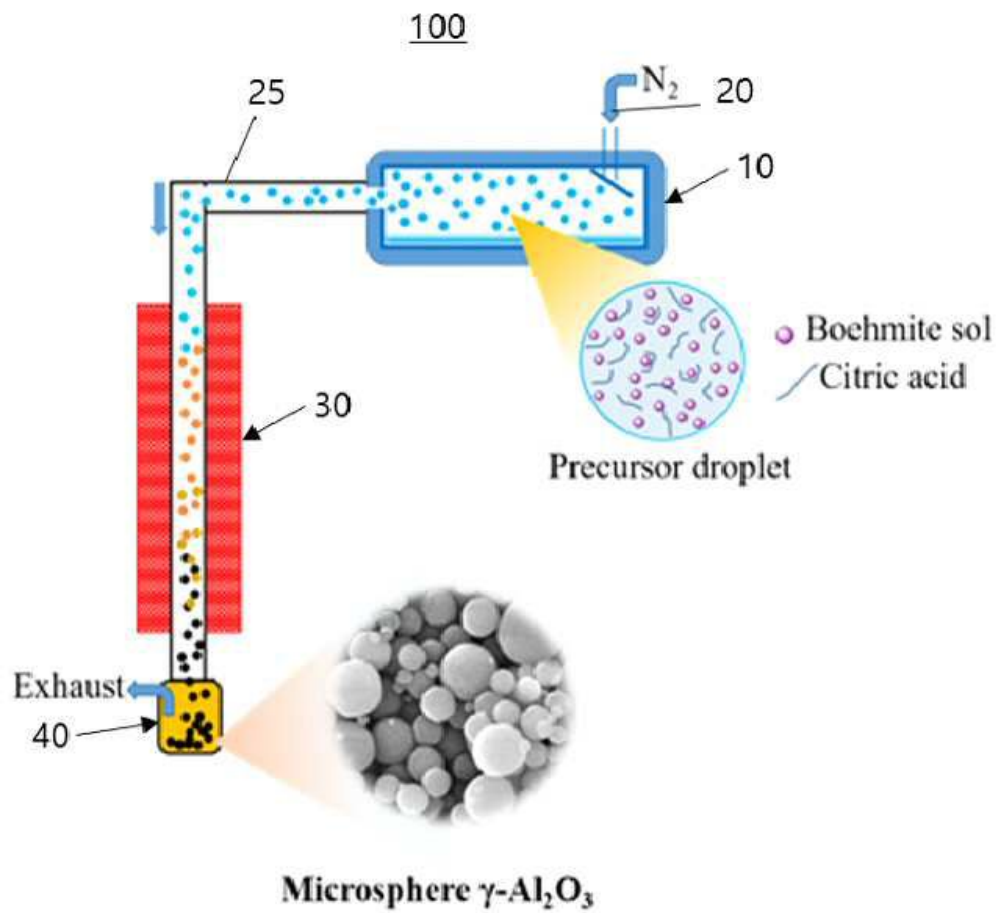
[0199] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

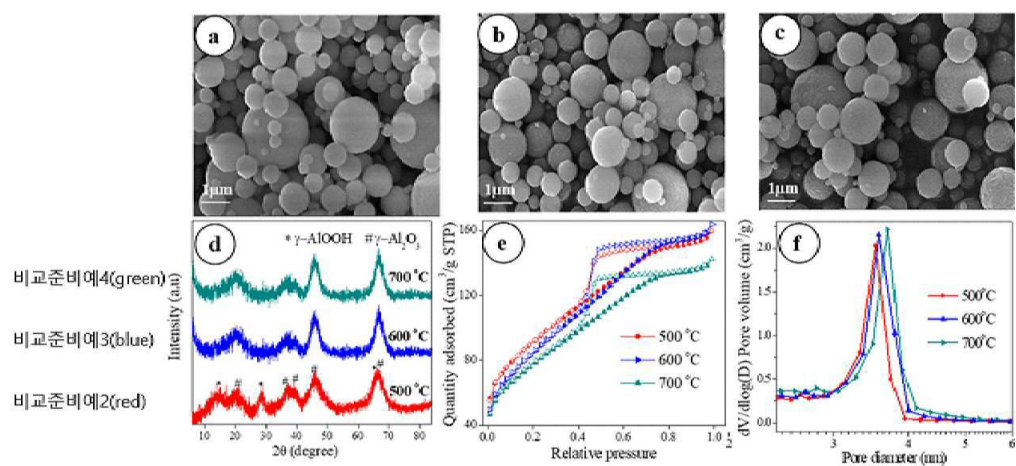
- [0200]
- 10: 분무부
 - 20: 가스 주입부
 - 25: 연결부
 - 30: 반응 챔버
 - 40: 생성부
 - 100: 분무 열분해 장치

도면

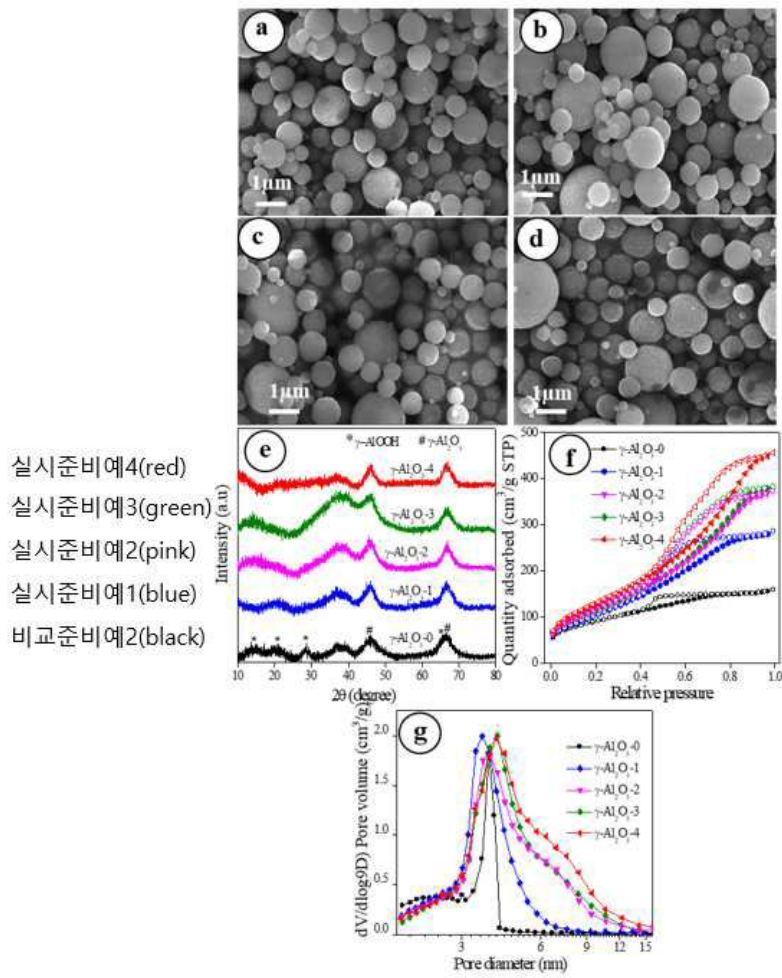
도면1



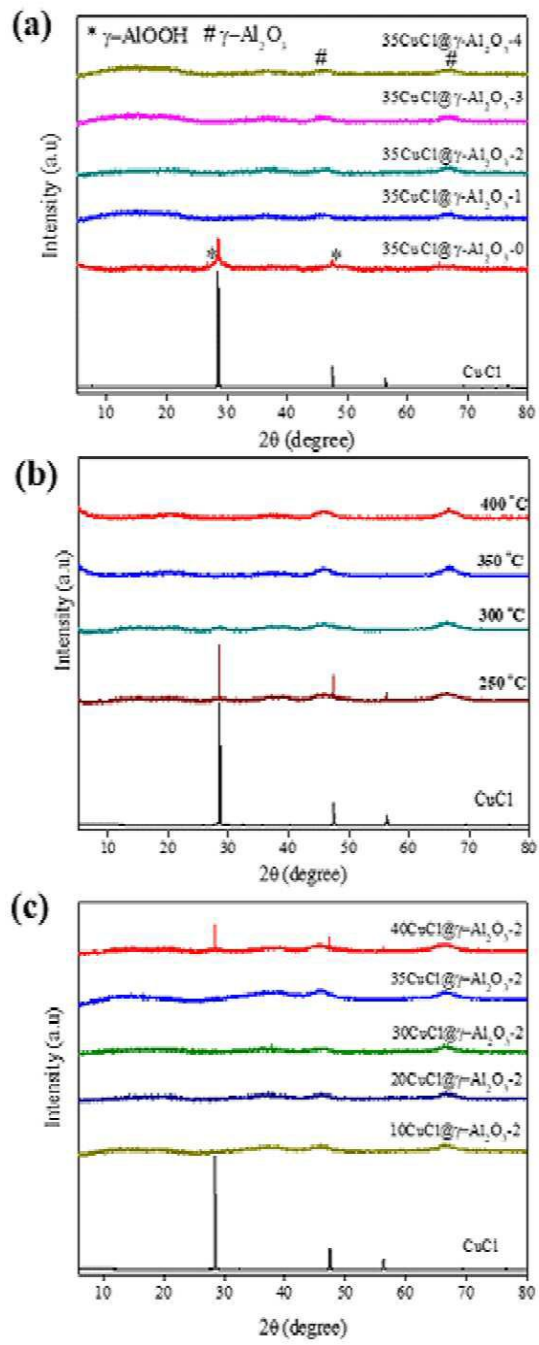
도면2



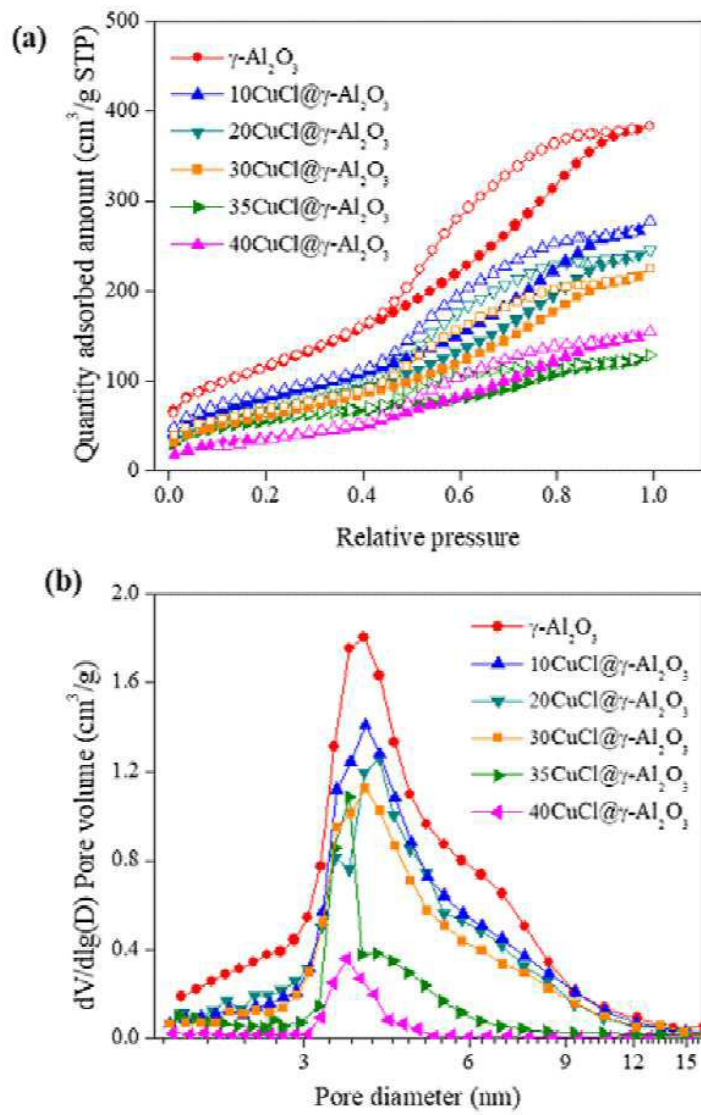
도면3



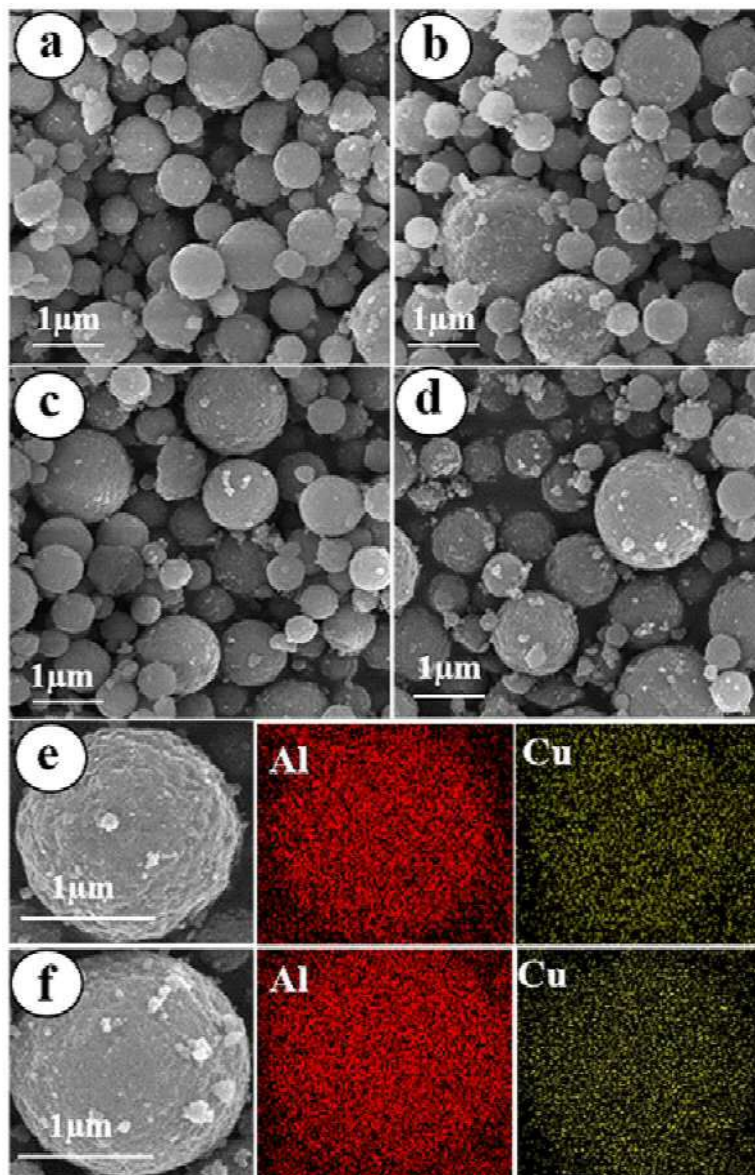
도면4



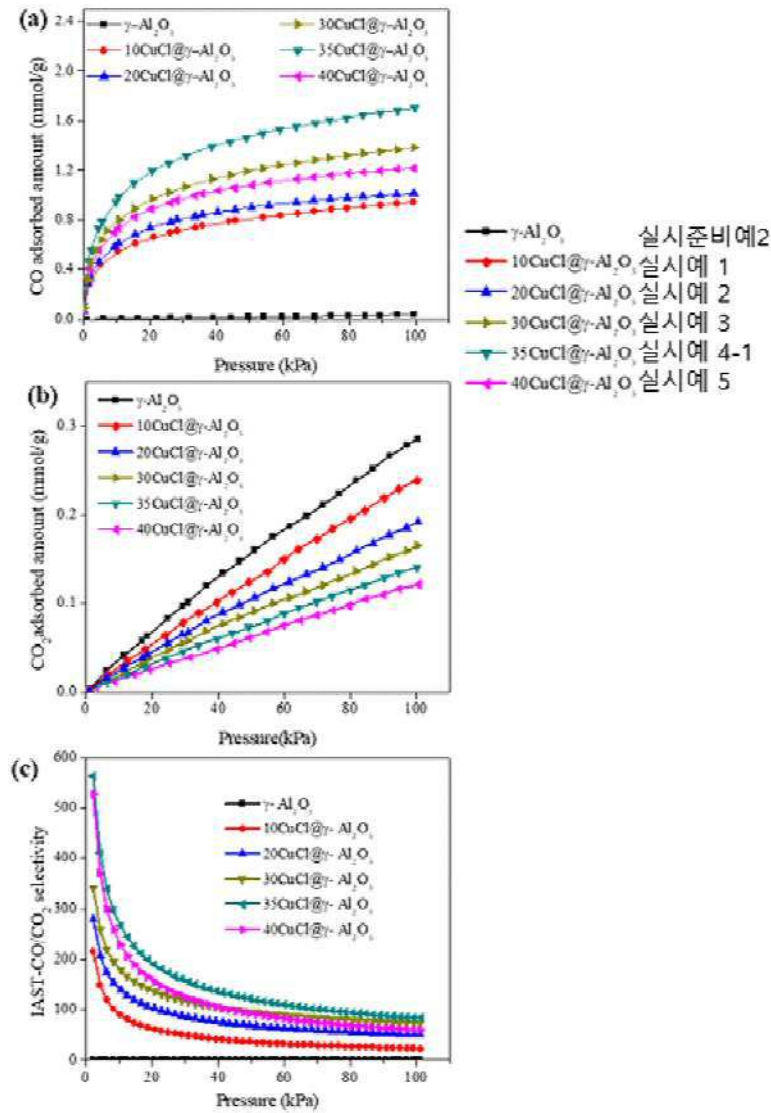
도면5



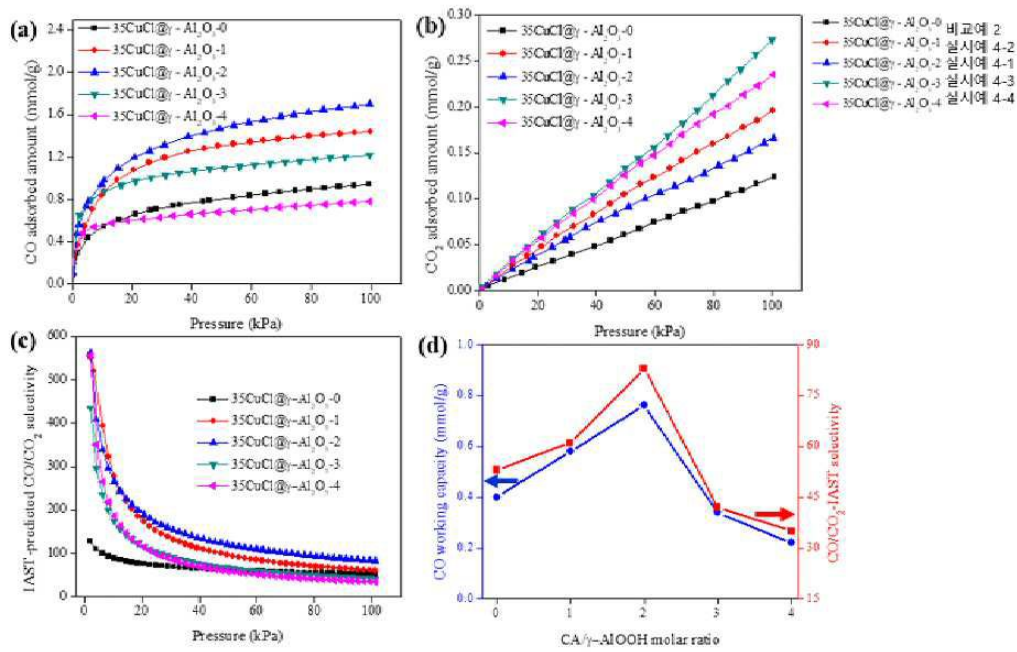
도면6



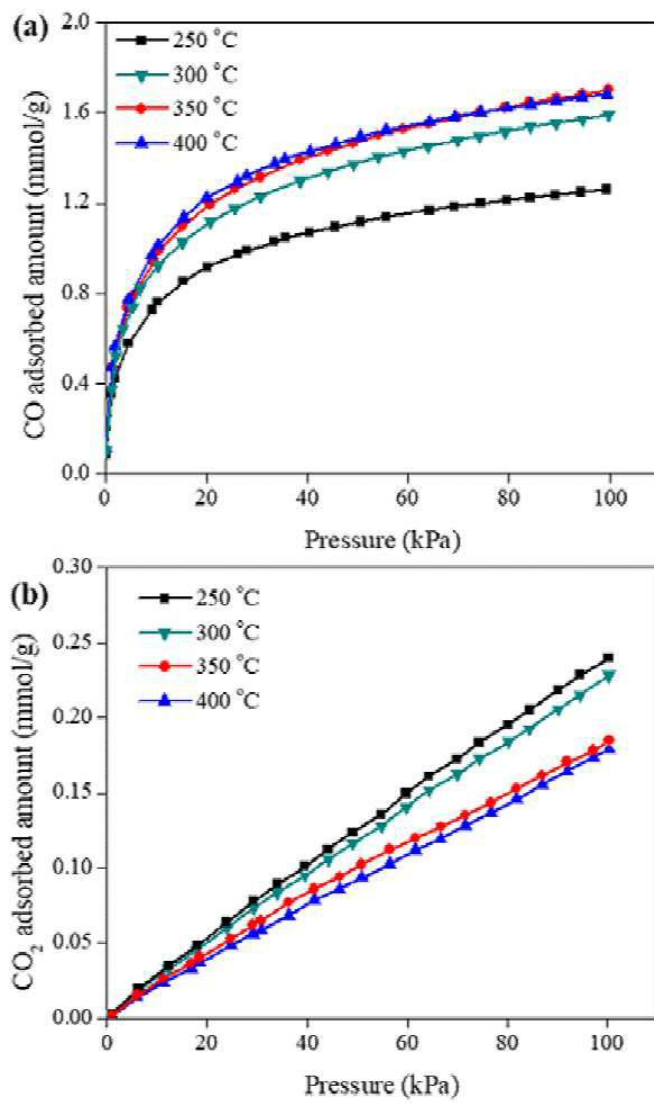
도면7



도면8



도면9



도면10

