

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0051073 (43) 공개일자 2012년05월21일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 20/06 (2006.01) B01J 20/08 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7006881 (22) 출원일자(국제) 2010년08월10일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년03월16일 (86) 국제출원번호 PCT/GB2010/051318 (87) 국제공개번호 WO 2011/021024 국제공개일자 2011년02월24일 (30) 우선권주장 0914272.0 2009년08월17일 영국(GB)		(71) 출원인 존슨 맛췌이 퍼블릭 리미티드 컴파니 영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25 5티에이치 플로어 (72) 발명자 피쉬, 앤드류 영국 티에스19 7에스알 클리브랜드 스톡톤 온 티 스 페어필드 애봇 웨이 3 찰리스, 루시 제인 영국 디엘14 6에이엔 카운티 더럼 비숍 오클랜드 밀튼 에버뉴 그레이스톤스 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 **흡착제**

### (57) 요약

(i) 용액 또는 슬러리로부터 구리 화합물 층을 지지체 물질의 표면에 도포시키는 단계, 및 (ii) 코팅된 지지체 물질을 건조시키는 단계를 포함하고, 상기 건조된 지지체 상의 구리 화합물 층의 두께가 1-200  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는, 흡착제 조성물을 제조하는 방법이 기술된다. 전구체는 하나 이상의 황 화합물을 도포시켜 구리 화합물을 황 화시켜 CuS를 형성함으로써 액체 또는 기체로부터 중금속을 제거하는데 적합한 흡착제로 전환될 수 있다.

(72) 발명자

**커즌스, 메튜 존**

영국 디엘3 6이에스 더럼 달링톤 카운티 그린뱅크  
로드 234

**피비아우어, 마크 로버트**

영국 알쥐5 4유유 버크셔 리딩 우들리 웨클톤 웨이  
9

**와글랜드, 알리슨 메리**

영국 옥스49 5큐엔 옥스포드셔 옥스포드 와틀링  
톤 스프링 레인 27

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (i) 용액 또는 슬러리로부터 구리 화합물 층을 지지체 물질의 표면에 도포시키는 단계, 및
- (ii) 코팅된 지지체 물질을 건조시키는 단계

를 포함하고, 상기 건조된 지지체 상의 구리 화합물 층의 두께가 1-200  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는, 흡착제 조성물의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 건조된 지지체 내 구리 화합물 층의 두께가 1-150 마이크로미터, 바람직하게 1-100 마이크로미터, 더 바람직하게 1-50 마이크로미터의 범위에 있는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 흡착제가 구리 0.5 내지 20 중량%를 포함하는 방법.

### 청구항 4

제1 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흡착제 내 구리 이외의 총 황화가능한 금속 함량이 5 중량% 이하인 방법.

### 청구항 5

제1 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 화합물이 구리 히드록시카보네이트, 구리 니트레이트, 구리 술페이트, 구리 아세테이트, 그의 암염 착물, 구리-(II)-술파이드 및 구리 옥사이드 중 하나 이상을 포함하는 방법.

### 청구항 6

제1 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체 물질이 알루미늄, 수화된 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 실리카 또는 알루미늄실리케이트, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물을 포함하는 방법.

### 청구항 7

제1 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체 물질이 알루미늄인 방법.

### 청구항 8

제1 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체가 폼, 모노리드 또는 벌집, 또는 구조화된 패키징상의 코팅의 형태인 방법.

### 청구항 9

제1 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체가 하기 형태를 따라 뻗은 2 내지 10 개의 구멍을 갖는, 구, 고리, 트리로브, 쿼드라로브, 및 실린더로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형된 입자상 단위의 형태인 방법.

### 청구항 10

제1 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체가  $10\text{--}330\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 의 BET 표면적 및  $0.3\text{--}0.9\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  범위의 공극 부피를 가지는 방법.

### 청구항 11

제1 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지체가 매크로포러스 및/또는 메조포러스인 방법.

### 청구항 12

제1 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 구리 화합물 층이 상기 지지체를 염기성 구리 카보네이트로 침지시키거나 분무시킴으로써 형성되는 것인 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 슬러리가 5 내지 9 범위의 pH에 있는 방법.

#### 청구항 14

제1 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 화합물 층이 구리 암민 화합물 용액을 지지체에 도포하고 동시에 또는 순차적으로 지지체를 50-200 °C 범위의 온도로 가열함으로써 형성되는 것인 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 구리 암민 화합물이 구리 암민 카보네이트를 포함하는 방법.

#### 청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 지지체를 50-200 °C 범위의 온도로 가열하고, 구리 암민 화합물의 용액을 가열된 지지체 상에 분무시키는 방법.

#### 청구항 17

제1 내지 16항 중 어느 한 항에 있어서, 건조 코팅된 지지체를 하소하여 구리 화합물을 구리 (II) 옥시드로 전환시키는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 18

제1 내지 17항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 황 화합물을 층에 도포시켜 구리 (II) 숄파이드를 형성하는 구리 화합물의 황화를 가져오는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 황 화합물이 황화수소인 방법.

#### 청구항 20

제1 내지 17항 중 어느 한 항의 방법에 의해 얻을 수 있는 흡착제 전구체 조성물.

#### 청구항 21

제18항 또는 제19항의 방법에 의해 얻을 수 있고, 지지체 물질의 표면상에 CuS를 포함하는 층 형태의 황화된 구리 화합물을 포함하는 흡착제 조성물.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 황화된 흡착제 내 구리를 제외한 총 금속 황화물 함량이 1 중량% 이하인 흡착제 조성물.

#### 청구항 23

공정 유체를 제20항에 따른, 또는 제1 내지 17항의 방법에 따라 제조된 흡착제 조성물로 접촉시키는 것을 포함하고, 상기 유체가 하나 이상의 황 화합물, 바람직하게 황화수소를 추가로 포함하는, 공정 유체로부터 중금속을 제거하는 방법.

#### 청구항 24

공정 유체를 제21항 또는 제22항에 따른, 또는 제18항 또는 제19항의 방법에 따라 제조된 흡착제로 접촉시키는 것을 포함하는, 공정 유체로부터 중금속을 제거하는 방법.

#### 청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 중금속이 수은 및/또는 비소인 방법.

## 청구항 26

제23 내지 25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유체가 탄화수소 흐름인 방법.

## 청구항 27

제23 내지 26항 중 어느 한 항에 있어서, 중금속 함유 유체가 0.02 내지 5 부피% 범위의 양으로 자유수를 포함하는 방법.

## 청구항 28

제23 내지 27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유체가 연안 탄화수소 흐름 또는 탄화수소 탈수 유닛으로부터의 재생 흐름인 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 유체 흐름으로부터 중금속, 예컨대 수은, 비소, 및 안티몬을 포착하는데 적합한 흡착제(sorbent), 및 특히 금속 황화물 흡수제(adsorbent)에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 수은은 유체 흐름, 예컨대 탄화수소 또는 기타 가스 및 액체 흐름에서 소량으로 발견된다. 비소도 또한 탄화수소 흐름에서 소량으로 발견될 수 있다.

[0003] 수은은, 그것의 독성에 더하여, 알루미늄 열 교환기 및 기타 가공 장비의 고장을 야기할 수 있다. 따라서, 바람직하게 가능한 한 서둘러서 공정 흐름도에서, 유체 흐름으로부터 이러한 금속을 효율적으로 제거하는 필요성이 있다.

[0004] US 4094777은 수은 함유 천연 가스 흐름으로부터 수은의 흡수를 위해 구리 술파이드를 포함하는 예비-황화된 흡수제의 사용을 개시한다. 상기 흡착제는 구리 화합물, 예컨대 분말 구리 히드록시카보네이트 (염기성 구리 카보네이트로도 또한 알려짐)를 지지체 또는 분산 물질, 예를 들어 시멘트, 및 형성(forming) 압출물 또는 과립과 혼합함으로써 제조된다. 대안적으로, 상기 흡착제는 알루미늄 구와 같은 지지체를 구리 니트레이트와 같은 가용성 구리 화합물의 용액에 침지함으로써 제조된다. 과립, 압출물 또는 지지체의 구리 화합물은 황화수소 또는 물 또는 유기 용매에서의 황화물의 용액을 사용하여 황화된다.

[0005] 입자상 구리 카보네이트를 입자상 지지체 또는 시멘트와 합치는 것은 효과적인 흡착제를 제공하는 반면에, 얻어진 압출물 또는 과립 내에서 구리의 상당 부분이 이용할 수 없게 남겨질 수 있다. 구리는 오늘날 비싼 금속이고, 과립화된 또는 압출된 제품으로 관찰되는 중금속의 높은 능력을 보유하는 더 낮은 수준의 Cu를 가지는 흡착제를 제공하는 것이 바람직하다. 구리 니트레이트 함침된 물질과 같은 함침된 물질은 완전하게 황화되기 위하여는 화합물의 첨가 또는 높은 황화 온도를 요구할 수 있는데, 이는 모두 바람직하지 않다.

### 발명의 내용

[0006] 본 발명자들은 이전의 제조 루트의 문제점을 극복하는 방법을 발견하였다.

[0007] 따라서, 본 발명은,

[0008] (i) 용액 또는 슬러리로부터 구리 화합물 층을 지지체 물질의 표면에 도포시키는 단계, 및

[0009] (ii) 코팅된 지지체 물질을 건조시키는 단계

[0010] 를 포함하고, 상기 건조된 지지체 상의 구리 화합물 층의 두께가 1-200  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는, 흡착제 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0011] 상기 방법은 하나 이상의 황 화합물을 도포시켜 구리 (II) 술파이드, CuS를 형성하는 구리 화합물의 황화를 가져오는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명은 지지체 물질의 표면에 층의 형태인 황화된 구리 화합물을 포함하는, 상기 방법에 의하여 얻을 수

있는 흡착제 조성물을 추가로 제공한다.

[0013] 본 발명은 중금속 함유 공정 유체를 황화된 흡착제로 접촉시키는 것을 포함하는 공정 유체로부터 중금속을 제거하는 방법을 추가로 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명자들은 용어 "흡착제"로써 흡착제 및 흡수제를 포함한다.

[0015] 본원에 사용된 용어 "중금속"은 수은, 비소, 납, 카드뮴 및 안티몬을 의미하지만, 본 발명의 흡착제는 유체 흐름으로부터 수은 및 비소, 특히 수은을 제거하는데 특히 유용하다.

[0016] 구리 화합물은 황화가능, 즉 황 화합물과 반응하여 구리 (II) 술폰이드, CuS를 형성할 수 있어야 한다. 적합한 구리 화합물은 구리 히드록시카보네이트, 구리 니트레이트, 구리 술폰이트, 구리 아세테이트, 그의 암염 착물, 즉 구리 암염 카보네이트, 구리 암염 니트레이트, 구리 암염 술폰이트 및 구리 암염 아세테이트, 구리-(II)-술폰이드 및 구리 옥시드 중 하나 이상이다. 적합한 구리 화합물은 구리 카보네이트 화합물, 예컨대 염기성 구리 카보네이트이다. 구리 니트레이트 및 술폰이트는 임의의 순차적 황화단계 동안 HNO<sub>3</sub> 또는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 화합물의 변화(evolution) 때문에 덜 바람직하다.

[0017] 과립화되거나 압출된 제품과 달리, 본 발명의 흡착제의 구리 함량은 상대적으로 낮고, 바람직하게 0.5-20 중량% (황화되지 않은 물질에 존재하는 구리로써 표현됨), 더 바람직하게 0.75-10 중량%, 가장 바람직하게 0.75-5.0 중량%의 범위에 있다. 비록 이 수준은 과립화된 물질 내 구리의 절반 미만, 일부 경우에서 3분의 1 미만이지만, 포착되는 수은의 관점에서 상기 제품과 매칭되는 유효성을 놀랍게도 발견하였다.

[0018] 본 발명에서, 흡착제 내 구리 이외의 총 황화가능한 금속 함량은 바람직하게 5 중량% 이하이다. 이는 상응하는 수가용성 금속 술폰이트가 충분히 낮은 수준으로 형성되어 상기 공정 유체가 자유수(free water)를 포함하는 사용 동안 용해-재-석출 및 응집의 결과로써 압력 강하 및 탈활성화 내 증가를 야기하지 않는 정도이다. 바람직하게 황화된 흡수제 내 구리 이외의 총 금속 황화물 함량은, 1 중량% 이하, 더 바람직하게 0.5 중량% 이하, 특히 0.1 중량% 이하이다. 오염물 금속 황화물은 칼슘 술폰이드, 아연 술폰이드, 철 술폰이드, 니켈 술폰이드, 크롬 술폰이드 및 마그네슘 술폰이드 중 하나 이상일 수 있다. 그것은 구리 화합물 또는 지지체 물질의 오염에 의해 도입될 수 있다. 낮은 오염물 금속 황화물 수준은 고순도 구리 화합물 및 지지체에 의해, 및 상기 조성물로부터 오염물 금속 화합물의 압출에 의해 달성될 수 있다.

[0019] 구리 화합물은 지지체의 표면에 층으로써 존재한다. 건조된 물질 내 층의 두께는 1 내지 200 μm (마이크로미터)의 범위에 있지만, 바람직하게 1-150 마이크로미터, 더 바람직하게 1-100 마이크로미터, 특히 1-50 마이크로미터의 범위에 있다. 더 얇은 층은 도포된 구리의 사용을 더 효율적으로 만든다. 황화는 전형적으로 층 두께를 구리 화합물에 따라 변화없이 또는 다소 더 얇게 만들 것이다. 본 발명의 흡착제 내 구리 화합물 층은 쉽게 완전히 황화될 것이다.

[0020] 지지체 물질은 세라믹 또는 금속일 수 있지만, 바람직하게 산화 지지체, 예컨대 알루미늄, 수화된 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 실리카 또는 알루미늄실리케이트, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 바람직하게, 상기 지지체는 상대적으로 높은 표면적 및 다공성을 가져서 얻어진 층의 표면적이 최대화될 수 있다. 바람직하게, 상기 지지체는 10-330 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 바람직하게 100-330 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 더 바람직하게 130-330 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>의 BET 표면적을 갖는다. 공극 부피는 바람직하게 0.3-0.9 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, 더 바람직하게 0.4-0.9 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>이다. 상기 지지체는 매크로포러스, 메조포러스 또는 마이크로포러스일 수 있지만, 바람직하게 매크로포러스 (즉, 50 nm 초과)의 평균 공극 지름을 갖는다), 또는 메조포러스 (즉, 2-50 nm 범위의 평균 공극 지름을 갖는다)이다. 이러한 물질에서, 바람직하게 50% 초과)의 공극 부피가 이러한 공극으로부터 발생한다. 매크로포러스 물질은 그의 표면에서 구리 화합물을 유지하는 그의 능력 때문에 본 발명에 유용하다. BET 표면적은 질소 물리흡착을 사용하여 간편하게 측정될 수 있다. 공극 부피는 또한 질소 물리흡착을 사용하여 결정될 수 있으나, 공극 부피가 상대적으로 큰 본 발명에서, 수은 다공성 계측이 더 적합하게 사용될 수 있다. 공극 지름은 또한 상기 기법을 사용하여 측정될 수 있다.

[0021] 바람직한 지지체는 알루미늄, 예컨대 감마, 세타 및 델타 알루미늄이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 상기 지지체는 감마 알루미늄이다.

[0022] 본 발명에서, 구리 화합물은 지지체의 표면에 도포된다. 지지체가 다공성인 경우, 구리 화합물 중 일부는 지지

체 표면에서 또는 그 근처에서 공극에 들어갈 수 있다. 그러나, 건조되고 코팅된 지지체 내 구리 화합물의 층 두께가 1-200  $\mu\text{m}$  범위로 유지되어야 한다.

[0023] 지지체는 폼(foam), 모노리드(monolith) 또는 벌집(honeycomb)으로써, 또는 구조화된 패키징상의 코팅으로써 제공될 수 있다. 이러한 지지체는 구형의 과립화된 흡착제와 비구형 흡착제 용기에서 감소된 압력강하를 제공한다. 특히 적합한 폼 지지체가 EP-A-0260826에 기술된다. 대안적으로, 지지체는 하기 형태를 따라 뿔은 2 내지 10 개의 구멍을 갖는, 구, 고리 (예, 래쉬그(Rashig) 고리), 트리로브, 쿼드라로브, 및 실린더로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형된 입자상 단위의 형태일 수 있고, 로브화되거나 플루트화될 수 있다. 고강도로 결합된 감소된 압력강하의 조합을 제공하는 성형된 지지체가 바람직하다. 4-구멍 실린더, 및 고리가 특히 바람직하다.

[0024] 성형된 입자상 단위는 바람직하게 1-50 mm 범위에서 최소 치수(너비, 지름 또는 길이일 수 있음) 및 0.5-5 범위에서 종횡비 (즉, 너비 또는 지름/길이)를 가진다. 비록, 1-5 mm 단위도 또한 사용될 수 있으나, 3-10 mm 범위에서 지름 또는 너비를 갖는 단위가 산업용 규모 흡착제에 선호된다.

[0025] 구리 화합물 층은 여러가지 방법으로 지지체 상에 형성될 수 있다. 일 실시양태에서, 구리 카보네이트 층은 슬러리를 도포함으로써, 예를 들어 지지체를 염기성 구리 카보네이트와 같은 불용성 구리 화합물의 슬러리 (수성 또는 비수성일 수 있음)로 침지시키거나 분무시킴으로써 형성될 수 있다. 염기성 구리 카보네이트는 상업적으로 얻거나 또는 알칼리성 카보네이트 침전물을 사용하여 구리염 용액으로부터 그것을 침전시키고 그 다음 상응하는 알칼리성 금속염을 제거하기 위해 세척함으로써 갖 제조될 수 있다. 염기성 구리 카보네이트는 바람직하게 수성인 액체 배지에 분산된다. 고형분 함량은 알맞게 10-30 중량% 범위에 있을 수 있다. 결합제 물질, 예컨대 알루미늄나 또는 수화된 알루미늄나 졸이 층에 포함될 수 있고, 지지체를 코팅하기 전 원하는 입자 크기에 도달하기 위하여 분산액의 연마 및 혼합과 같은, 다른 종래의 위시-코팅 제조 기법이 적용될 수 있다. 지지체는 지지체를 슬러리 분산액에 침지시키거나 또는 구리 카보네이트 화합물의 슬러리 분산액을 지지체에 분무함으로써 코팅될 수 있다. 다중 침지 및/또는 분무가 적용될 수 있다. 슬러리는 10-95  $^{\circ}\text{C}$  이상, 바람직하게 10-50  $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에서 지지체에 도포될 수 있다. 본 발명자들은 슬러리의 pH가 황 용량 및 이에 따라 흡착제의 수은 용량에 영향을 줄 수 있다는 것을 발견하였다. 바람직하게 염기성 구리 카보네이트 슬러리의 pH는 5-9 범위에 있다.

[0026] 대안적인 실시양태에서, 구리 화합물 층은 구리 암민 화합물 용액을 지지체에 도포하고 동시에 또는 순차적으로 지지체를 50-200  $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도로 가열함으로써 형성된다. 구리 암민 화합물은 공지의 방법을 사용하여, 임의로 암모늄염의 존재하에 암모니아 수용액에 구리 화합물, 예컨대 염기성 구리 카보네이트, 구리 아세테이트 또는 구리 니트레이트를 용해함으로써 형성될 수 있다. 예를 들어,  $\text{Cu:NH}_3$  몰비가 바람직하게 1:4 이상이 되도록 염기성 구리 카보네이트는 암모늄 카보네이트 및 농축 암모니아의 용액에 용해될 수 있다. 용액의 가열은 암모니아의 진화 및 지지체 표면에 구리 화합물의 침착을 야기한다. 함침 기법과 달리, 접촉시 구리 암민 화합물을 불안정하게 하는 가열된 지지체의 사용은 구리가 그것을 통하여 모든 방향으로 확산되는 것을 허용하는 대신에 지지체 표면에 구리 화합물 층의 형성을 가져온다. 본 발명에서, 가열된 지지체는 바람직하게 구리 암민 카보네이트를 포함하는 용액으로 분무된다. 대안적으로, 지지체는 비록 덜 바람직하더라도 침지 전 또는 후에 지지체를 가열하고, 구리 암민 화합물 용액에 침지되고 제거될 수 있다. 구리 암민 화합물 용액에서 지지체의 슬러리를 형성하는 것은 바람직하지 않은데, 이는 가열시 용액으로부터 침전되는 지지되지 않은 구리 화합물의 상당량을 가져올 수 있기 때문이다. 바람직한 방법에서, 지지체는 50-200  $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도로 가열되고, 구리 암민 화합물, 바람직하게 구리 암민 카보네이트의 용액이 가열된 지지체 상에 분무된다. 이는 즉시 암모니아의 변화를 가진 지지체의 표면에 구리 화합물의 얇은 난각(eggshell) 층을 형성한다.

[0027] 코팅된 지지체는 황화 반응을 방해할 수 있는 임의의 용매, 예를 들어 물을 제거하기 위하여 황화 전에 건조된다. 그러나, 구리 화합물의 벌크 분해를 방지하도록 건조 온도는 바람직하게 200  $^{\circ}\text{C}$  이하, 더 바람직하게 150  $^{\circ}\text{C}$  이하로 유지된다. 코팅된 지지체는 1-16 시간 동안 공기에서 약 70-105  $^{\circ}\text{C}$ 에서 알맞게 건조될 수 있다.

[0028] 건조되지 않거나 건조된 물질이 하소되어, 예를 들면 그것을 공기 또는 비활성 기체에서 250-500  $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도로 가열함으로써, 구리 화합물을 구리 (II) 옥시드로 전환시킬 수 있는 반면에, 침착된 구리 화합물이 이 부가적인 단계 없이 직접적으로 황화될 수 있다는 것을 본 발명자들이 발견한 것처럼, 이것은 필수적이지 않다.

[0029] 구리 화합물을 구리 (II) 숄파이드,  $\text{CuS}$ 로 전환하는 황화 단계는 종래 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 따라서, 황화 단계는 황화수소, 알칼리 금속 황화물, 암모늄 숄파이드, 황 원소 또는 폴리숄파이드로부터 선택되는 황 화합물을 가진 층에서 구리 화합물을 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 황화수소가 바람직하다. 황화수소 함유 기체 혼합물을 사용하는 것은 황 또는 폴리숄파이드와 같은 황 화합물의 용액과 같은 대체물을 사용하는



것보다 상당히 더 쉽고 빠르다. 원하는 경우 기체 혼합물은 다른 황 화합물, 예컨대 카르보닐 술폰아이드 또는 휘발성 머캡탄을 포함할 수 있다. 황화 화합물은 다른 기체와 혼합물에서 바람직하게 사용된다. 질소, 헬륨 또는 아르곤과 같은 비활성 기체는 공정을 조절하는데 편리한 수단이다. 이산화탄소도 또한 사용될 수 있다. 황화 기체 혼합물은 바람직하게 환원성 기체(reducing gas), 예컨대 수소 및 일산화탄소가 없으나, 이들은 황화 단계가 150 °C 미만, 특히 100 °C 미만의 온도에서 수행되는 곳에 존재할 수 있다. 황화수소는 0.1 내지 5 부피%의 농도로 기체 흐름에 구리 카보네이트 층에 바람직하게 제공된다. 1-100 °C 범위에서의 황화 온도가 사용될 수 있다.

[0030] 황화 단계는 황화제가 통과되는 황화 용기에서 계외의 건조된 흡착제 전구체 조성물 상에서 수행될 수 있거나, 또는 황화 단계는 흡수제 전구체가 증금속을 흡수하는데 사용되는 용기에 흡수제 전구체가 설치되고 황화단계를 겪는 계내에서 수행될 수 있다. 계내 황화는 황화제 흐름, 또는 증금속 함유 흐름이 황 화합물도 또한 포함하는 경우, 증금속 함유 흐름 그 자체를 사용하여 달성될 수 있다. 이렇게 수반되는 황화 및 증금속 흡수가 발생하는 곳에서, 존재하는 황 화합물의 양은 사용되는 금속 및 황 화합물의 유형에 의존한다. 보통, 전구체가 충분히 황화되도록 하나 이상, 및 바람직하게 10 이상의 황 화합물 (황화수소로 표시됨) 농도 (v/v) 대 증금속 농도 (v/v)로써 정의되는 농도비가 사용된다. 공급 흐름 내 황 화합물의 초기 농도가 황 화합물 대 증금속 농도의 원하는 비율을 설정하는데 필수적인 수준 이하가 되려면 황 화합물의 농도가 임의의 적합한 방법에 의해 증가되는 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명에 따른 흡착제는 처리되는 유체가 자유수를 포함하는 곳에서 바람직하게 예비-황화된다. 예비-황화는 또한 황화 단계에 수반될 수 있는 흡착제의 부피 및 강도 변화에 의해 야기될 수 있는 문제점을 방지한다.

[0032] 황화된 흡착제는 바람직하게 10 내지 330 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 바람직하게 100 내지 330 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 더 바람직하게 130 내지 330 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> 범위의 BET 표면적 및 0.3 내지 0.8 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, 더 바람직하게 0.4 내지 0.7 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>의 공극 부피를 가진다.

[0033] 본 발명은 증금속, 특히 수은 및 비소, 특히 수은을 포함하는 액체 및 기체상태 모두의 유체를 처리하는데 사용될 수 있다. 일 실시양태에서, 유체는 탄화수소 흐름이다. 탄화수소 흐름은 정제 탄화수소 흐름, 예컨대 나프타 (예, 5개 이상의 탄소 원자를 가지고 204 °C 이하의 최종 대기압 비등점을 가지는 탄화수소를 포함함), 중간 유분 또는 대기 가스유 (예, 177 °C 내지 343 °C 범위의 대기압 비등점을 가짐), 진공 가스유 (예, 343 °C 내지 566 °C 범위의 대기압 비등점을 가짐), 또는 잔류물 (566 °C 초과와 대기압 비등점), 또는 예를 들어 촉매 개질에 의한 공급원료로부터 생산된 탄화수소 함유 흐름일 수 있다. 정제 탄화수소 흐름은 또한 캐리어 흐름, 예컨대 FCC 공정에서 사용되는 "순환유" 및 용매 추출에서 사용되는 탄화수소를 포함한다. 탄화수소 흐름은 또한 원유 흐름(특히 원유가 상대적으로 경질일 경우), 또는 예를 들어 석탄 추출물 또는 타르유로부터 생산된 합성 조질의 흐름일 수 있다. 기체 탄화수소, 예를 들어 천연가스 또는 정제된 파라핀 또는 올레핀은 본 발명의 공정을 사용하여 처리될 수 있다. 연안(off-shore) 원유 및 연안 천연가스 흐름은 특히 본 발명의 흡수제로 처리될 수 있다. 페트롤 또는 디젤과 같은 오염된 연료도 또한 처리될 수 있다. 대안적으로, 탄화수소는 응축물, 예컨대 천연가스 액체(NGL) 또는 액화 석유 가스(LPG), 액화 천연가스(LNG) 또는 석탄 베드 메탄, 매립지가스 또는 바이오가스일 수 있다.

[0034] 본 발명에 따라 처리될 수 있는 비-탄화수소 유체는 이산화탄소를 포함할 수 있고, 이는 탄산음료, 증진유 회수 공정, 탄소 포착 및 저장, 커피의 탈카페인화용 용매, 석탄의 용매 추출물, 향신료 및 향료 추출물 등에 사용될 수 있다. 세척 공정 또는 건조 공정에서 사용되는 유체, 예컨대 알콜(글리콜 포함) 및 에테르 (예, 트리에틸렌 글리콜, 모노에틸렌 글리콜, 렉티졸(Rectisol)<sup>TM</sup>, 푸리졸(Purisol)<sup>TM</sup> 및 셀렉졸(Selexol)<sup>TM</sup>)는 본 발명의 공정에 의해 처리될 수 있다. 수은은 또한 산성 기체 제거 유닛에서 사용되는 아민 흐름으로부터 제거될 수 있다. 천연유 및 지방, 예컨대 식물유 및 생선유는 임의로 바이오디젤을 형성하기 위한 예를 들어 수소화 또는 에스테르 교환반응과 같은 추가 가공 후, 본 발명의 공정에 의해 처리될 수 있다.

[0035] 처리될 수 있는 기타 유체 흐름은 탈수 유닛으로부터 재생 가스, 예컨대 분자체(molecular sieve) 오프 가스, 또는 글리콜 건조기의 재생으로부터의 가스를 포함한다.

[0036] 흡착제에 의해 처리되기 쉬운 공급 흐름은 증금속 및 황 화합물 모두를 원래 포함하는 것들, 예를 들어 황 화합물이 첨가되어 수은 및 비소 흡수에 영향을 주는 특정 천연가스 흐름, 또는 수은- 및/또는 비소- 함유 흐름을 또한 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명은 유체가 바람직하게 0.02 내지 1 부피% 범위의 낮은 수준으로 자유수를 포함하는 특정 유틸리티에 관



한 것이다. 5 부피% 이하의 더 높은 수준을 짧은 주기 동안 견딜 수 있을 것이다. 본 발명의 흡착제는 오직 건조 기체, 바람직하게 질소와 같은 건조 비활성 기체로 퍼징함으로써, 물에 연장된 노출 후 쉽게 재생될 수 있다.

- [0038] 바람직하게, 수은의 흡수는 150 °C 미만, 바람직하게 120 °C 이하의 온도에서 수행되고, 이러한 온도에서 수은 흡수의 전체 성능은 증가된다. 40 °C 정도로 낮은 온도는 본 발명에서 좋은 효과를 위해 사용될 수 있다. 바람직한 온도 범위는 10 내지 60 °C이다.
- [0039] 수은은 수은 원소, 또는 유기수은, 또는 유기수은 화합물의 형태일 수 있다. 본 발명은 비록 다른 형태의 수은이 짧은 기간 동안 제거될 수 있더라도 수은 원소를 제거하는데 특히 효과적이다. 전형적으로 기체 공급 흐름 내 수은의 농도는 0.01 내지 1100  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , 더 일반적으로 10 내지 600  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 이다.
- [0040] 사용시, 흡착제 물질은 흡착 용기에 놓일 수 있고 중금속을 포함하는 유체 흐름은 그것을 관통한다. 바람직하게, 흡착제는 공지의 방법을 따라 하나 이상의 고정 베드으로써 용기에 놓인다. 하나 초과와 베드가 사용될 수 있고 그 베드는 조성물에서 동일하거나 상이할 수 있다. 흡수제를 통한 기체 시간당 공간 속도는 통상 쓰이는 범위 내에 있을 수 있다.
- [0041] 본 발명은 다음의 실시예를 참고로 추가로 기술된다. 다르게 언급되지 않는 경우, 다음 분석 도구를 사용하였다;
- [0042] i) 황. 황 함량에 대한 분석을 연소 및 그 다음의 이산화황 적외선 측정에 의해 LECO SC632를 사용하여 수행하였다.
- [0043] ii) BET 표면적 및 공극 구조 분석. 관습적인 질소 물리흡착을 사용하여 측정하였다. BET 표면적/등온 측정 전에 질소 퍼지로 1 시간 동안 140 °C에서 시료를 탈기시켰다.
- [0044] iii) 수은 다공성 계측. 공극 부피를 측정하기 위하여 압력을 증가시키면서 수은을 공극으로 도입시키기 전에 16 시간 동안 115 °C에서 상기 시료를 건조시켰다.
- [0045] iv) 구리 함량. Cu를 ICP-OES를 사용하여 측정하고 관습적인 표준을 사용하여 계산하였다.
- [0046] v) Cu 카보네이트 두께. 전자-프로브 마이크로-분석 (EPMA)을 사용하여 층 두께를 측정하였다. 시료를 수지에 탑재하였고, 폴리싱하고 진공 탄소 코팅하였으며, 그 다음 20 kV의 가속 전압에서 이미지를 얻었다.
- [0047] 실시예 1: 염기성 구리 카보네이트의 워시코트(Washcoat)
- [0048] 워시코트 제조: 염기성 구리 카보네이트 (81 g) 및 사졸 디스퍼럴(Sasol Disperal) P3 [고순도 분산성 알루미늄 결합체] (9 g)을 탈염수 210 g에 첨가하였다. 슬러리를 고속 믹서 앤드 밀드(mixer and milled)에서 혼합하여 원하는 입자 크기를 얻었다. 분쇄 후 pH는 5.9이었고 입자 크기 (d90)는 4.4 마이크로미터였다.
- [0049] 분무 코팅: 감마-, 델타-세타-, 또는 알파-알루미나 구 (1mm 지름) 100 g을 포일로 둘러진 팬 코팅기에 장전하고 워시코트 12 g을 분무하였다. 지지체를 25-65 °C에 내내 유지하였다.
- [0050] 코팅된 지지체를 105 °C에서 16 시간 동안 건조시켰다. 건조된 물질의 구리 함량은 2.53-3.66 중량%이었다.
- [0051] 황화: 코팅된 물질 60 ml을 N<sub>2</sub>에서 1% H<sub>2</sub>S로 완전히 황화시켰다. 기체의 유속은 42 리터.시간<sup>-1</sup>이었고 상온 및 압력에서 황화를 수행하였다.
- [0052] 황화된 물질에서 25-50  $\mu\text{m}$ 의 구리층 두께를 관찰하였다.
- [0053] 실시예 2: 구리 암민 카보네이트 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)]
- [0054] 암모늄 카보네이트 (46.18 g, 0.294 몰)를 약한 가열 하에 암모니아 용액 (100 ml, 1.8 몰)에 용해시켰다. 구리 히드록시카보네이트 (20.22 g, 9.98 g Cu, 0.17 몰)을 암모늄 카보네이트/암모니아 용액에 첨가하고 교반시켜 용해시켰다. 얻어진 용액을 측정하여 93.1 g.L<sup>-1</sup>의 구리를 포함시켰다.
- [0055] 감마-, 델타-세타- 또는 알파-알루미나 구 (1 mm 지름)를 50 °C, 80 °C 또는 150 °C로 가열하고 Cu 암민 카보네이트 용액으로 분무시켰다.
- [0056] 코팅된 지지체를 105 °C에서 16 시간 동안 건조시켰다. 건조된 물질의 구리 함량은 0.98-1.46 중량%이었다.

- [0057] 코팅된 물질을 실시예 1의 방법을 사용하여 황화시켰다.
- [0058] 건조된 감마-알루미나 지지된 물질 상의 구리층 두께를 각 경우에서 EPMA으로 약 47  $\mu\text{m}$ 로 측정하였다. 건조된 델타-세타 알루미나 지지체는 41  $\mu\text{m}$ 의 구리층 두께를 가지고, 건조된 알파 알루미나 지지체는 28  $\mu\text{m}$ 의 구리층 두께를 가졌다.
- [0059] 차후 2 시간 동안 350  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 하소 단계를 제외하고 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 감마 알루미나 지지체에 대하여 상기 실험을 반복하여 실시예 1의 방법을 사용하는 황화 단계 전에 구리 카보네이트 층을 구리 옥시드로 전환시켰다. 하소된 물질의 구리 함량은 3.33 중량%이었다.
- [0060] 황화된 산화 물질 상의 구리층 두께는 20-40  $\mu\text{m}$  범위에서 관찰되었다.
- [0061] 실시예 3. 구리 암민 카보네이트/아세테이트
- [0062] 암모늄 아세테이트 (22.64 g, 0.294 몰)를 암모니아 용액 (100 ml, 0.9 몰)에 용해시켰다. 염기성 구리 카보네이트  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  (221 g/몰, 알파 아이사르(Alfa Aesar)), (20.22 g, 9.98 g Cu, 0.17 몰)를 교반하면서 부분적으로 첨가하였다. 알루미나 지지체, 감마 알루미나 구 (1 mm 지름)를 150  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고 구리 암민 카보네이트/아세테이트 용액으로 분무하였다.
- [0063] 코팅된 지지체를 105  $^{\circ}\text{C}$ 에서 16 시간 동안 건조시키고 2 시간 동안 350  $^{\circ}\text{C}$ 에서 하소시켰다. 하소된 물질의 구리 함량은 0.78 중량%이었다.
- [0064] 하소된 물질을 실시예 1의 방법을 사용하여 황화하였다.
- [0065] 건조된 감마 알루미나 지지체 상의 구리층 두께는 10  $\mu\text{m}$ 이었다.
- [0066] 실시예 4: 수은 정지 시험
- [0067] 수은 원소로 포화된 30 ml의 n-헥산을 30 ml의 깨끗한 헥산으로 희석시켜 300-700 ppb (w/v)의 Hg 농도를 얻고, PTFE 자기 교반 막대로 100 ml 삼각 플라스크로 이송하고 5 분 동안 중간 속도 세팅에서 교반하였다. 각 시험 물질 0.50 g을 중량측정하고 삼각 플라스크에 첨가하였다. 현탁액을 중간 세팅에서 20 분 동안 교반하여 미세입자 형성을 방지하였다. 현탁액의 시료들을 20 분에 걸쳐 취하고 수은 원소 정량화를 위해 PSA 수정된 휴렛 팩커드 6890 GC에서 원자 형광으로 분석하였다. 1차 속도 상수, k ( $\text{분}^{-1}$ )를 반응 시간에 대한  $\ln(\text{Hg}_0/\text{Hg}_x)$ 의 플로팅의 구배로써 측정하였다.
- [0068] 실시예 1-3의 방법에 따라 제조한 시료를 상기 방법을 사용하여 시험하였다. 결과를 하기에 설명한다.

물질 번호	ICPOES에 의한 구리 (중량%)	알루미나 상	지지체	구리 충전 기법	예비-황화 구리 형태	속도 상수, k ( $\text{분}^{-1}$ )
1	3.66	$\gamma$	구	실시예 1	카보네이트	0.75
2	2.95	$\theta - \delta$	구	실시예 1	카보네이트	0.33
3	2.53	$\alpha$	구	실시예 1	카보네이트	0.38
4	1.08	$\gamma$	구	150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분무되는 실시예 2	카보네이트	0.38
5	1.07	$\gamma$	구	80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분무되는 실시예 2	카보네이트	0.41
6	1.46	$\gamma$	구	50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분무되는 실시예 2	카보네이트	0.52
7	3.33	$\gamma$	구	120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분무되는 실시예 2	옥시드	0.39
8	0.78	$\gamma$	구	실시예 3	옥시드	0.47
9	0.98	$\theta - \delta$	구	150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분무되는 실시예 2	카보네이트	0.41
10	1.15	$\alpha$	구	150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분무되는 실시예 2	카보네이트	0.46

- [0069]
- [0070] 최상의 결과를 감마 알루미나 상의 염기성 구리 카보네이트의 분무된 슬러리로 얻었다. 상기 물질에 노출된 시간에서 수은 농도는 하기에 주어진다.

물질 번호	Hg 농도 (ppb w/v) / 시료 번호							제거율 (%)
	0	1	2	3	4	5	6	
1	380	187	89	19	0	0	0	100
2	292	190	153	96	39	5	0	100
3	295	186	131	69	20	0	0	100
4	330	190	127	54	12	4	0	100
5	314	188	130	67	21	2	0	100
6	273	147	89	31	7	0	0	100
7	361	240	158	88	33	3	0	100
8	271	158	99	39	10	0	0	100
9	282	180	120	57	15	0	0	100
10	296	176	122	52	11	0	0	100

[0071]

[0072]

물질 1을 분석하여 상업적으로 입수가 가능한 과립화된 구리-아연 옥사이드/알루미나 수는 흡착제와 비교하여 다공성을 평가하였다. 그 결과는 다음과 같다;

물질 번호	ICPOES에 의한 구리 (중량%)	알루미나 상	질소 물리흡착 BET 표면적 ( $m^2g^{-1}$ )	
			갓 생긴 것	황화된 것
1	3.66	$\gamma$	149.7	148.9
비교예	43.2**	-	59.5	53.6

[0073]

[0074]

\*\* 물질 수지 계산으로부터 유도됨

[0075]

본 발명에 따라 제조된 생성물에 대한 BET 표면적에서 차이를 명확하게 볼 수 있다. 공극 구조 측정에 대해, 수는 다공성 계측은 메조 공극에 더 적용가능하고  $N_2$  물리흡착과 결합하는 경우 공극 크기에 대해 더 명확한 표시를 준다.

물질	수은 다공성 계측					
	수정된 관입 부피 ( $cm^3g^{-1}$ )		Hg 포획 (%)		평균 공극 지름 (nm)	
	갓 생긴 것	황화된 것	갓 생긴 것	황화된 것	갓 생긴 것	황화된 것
1	0.40	0.41	26	27	9	9
비교예	0.34	0.34	49	90	40	38

[0076]

[0077]

상기 물질 1은 본 측정에 의한 메조포러스이다.

[0078]

실시예 5: 흐름 시험

[0079]

물질 1, 6 및 비교용 상업적으로 입수가 가능한 과립화 구리-아연 옥사이드/알루미나 제품을 1%의  $H_2S/N_2$ 에서 포화시키기 위해 황화시켰다. 25 ml의 황화된 흡착제를 관 모양 실험실 규모 흡수 용기 (내경 19 mm)에 충전하였다. 약 1.2 ppm (w/v)으로 수은 원소로 포화된 N-헥산을  $7.0\text{ 시간}^{-1}$ 의 액체 시간당 공간 속도 (LHSV)에서 상온 (약 25 °C)에서 베드로 통과시켰다. 반응기 출구선으로부터 시료를 취하고 수은 수준을 모니터링하기 위하여 PSA 수정된 휴렛 팩커드 6890 GC에서 원자 형광에 의해 분석하였다. 시험의 마무리에서, 베드를 진공에서 9개의 균등한 별개 서브-베드로 떨어뜨리고, 이를 ICP-광학 방출 분광법으로 총 수은 함량 (w/w)을 측정하였다.

[0080]

모든 물질은 출구 흐름에서 아무런 일관된 수은 슬립(slip)을 보이지 않은 채 750 시간 동안 흘렀다. 회수된 물질의 분석 결과는 하기에 주어진다.

베드 번호	측적 베드 부피 (ml)			총 수은 (ppm w/w)		
	1	6	비교예	1	6	비교예
1	2.26	2.38	2.59	52260	24660	44380
2	5.31	4.72	4.47	22500	22900	8720
3	7.52	7.95	7.06	385	15170	715
4	10.51	10.85	9.53	0	1790	30
5	13.49	14.05	12.32	0	55	0
6	16.55	17.25	14.42	0	0	0
7	19.80	20.20	17.20	0	15	0
8	23.43	22.97	20.31	0	15	0
9	25.65	25.35	25.00	10	25	0

[0081]

[0082]

물질 1은 4.5-5 중량% Hg에서, 주입구 베드에서, 상업적으로 입수가능한 제품에 우세한 수은 픽업을 보여준다. 그 프로파일은 주입구 2 베드에 의해 제거된 대부분의 수은 및 미세 수준으로 하향된 수은을 제거하기 위해 사용된 나머지를 가지며, 또한 날카롭다. 물질 6은 약 2.5 중량% Hg에서 포화에 도달하는 것으로 나타나며, 상이한 프로파일 모양을 가져온다.

[0083]

실시예 6: pH 효과

[0084]

1 mm 감마 알루미늄 구에 염기성 구리 카보네이트의 슬러리 위시코트를 분무 코팅함으로써 실시예 1의 방법에 따라 2개의 흡착제를 제조하였다. 둘에서의 구리 함량은 3.6 중량%로 사실상 동일하였다. 단 하나의 차이점은 염기성 구리 카보네이트 슬러리 위시코트의 pH이었다. 물질 1에 의한 pH는 6.0-6.5이었고, 물질 11에 의한 pH는 분무 코팅에 대한 슬러리를 얇게 하기 위하여 10.0으로 테트라메틸암모늄 히드록시드로 증가시켰다.

[0085]

황화에 대한 카보네이트의 100 % 전환율을 가정하는 경우, 두 개 모두의 물질에 대하여 1.8 중량% 황 충전 결과가 나와야 한다. 그러나, 실제 이루어진 황 충전은,

[0086]

물질 1 = 1.57% S (87% 전환율)

[0087]

물질 11 = 0.69% S (38% 전환율)

[0088]

이었다.

[0089]

물질 11은 하기 표시된 것처럼 주입구 베드 상에서 포화에 도달한 것처럼 보이는 등, 흐름 시험 동안의 베드 프로파일은 또한 매우 상이하였다.

베드	측적 베드 부피 (ml)		총 수은 (ppm w/w)	
	1	11	1	11
1	2.26	3.03	52260	13510
2	5.31	6.08	22500	13200
3	7.52	8.84	385	11730
4	10.51	11.28	0	9610
5	13.49	13.41	0	7945
6	16.55	16.42	0	4725
7	19.80	19.77	0	1335
8	23.43	22.74	0	175
9	25.65	25.47	0	25

[0090]

pH 6-6.5 물질이 pH 10에서 적용된 물질보다 우세하다는 것을 증명하였다.

[0092]

실시예 7: 매크로포러스 물질

[0093]

위시코트 제조: 실시예 1의 방법을 따라 염기성 구리 카보네이트 위시코트 슬러리를 제조하였다.

[0094]

코팅: 외경 15 mm, 표면적  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$  및 공극 크기  $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 을 가진 고리 형태의 매크로포러스 알파 알루미늄 지지체를 사용하였다. 알루미늄 지지체 30 g을 10 분 동안 위시코트 슬러리에 침지하여 표면을 코팅하였다. 코팅된 지지체를  $105^\circ\text{C}$ 에서 16 시간 동안 건조시켰다. 코팅된 고리를 1-2 mm의 입자 크기로 파쇄하였다. 건

조된 물질의 구리 함량은 3.5 중량%이었다.

[0095] 황화: 파쇄된 물질 20 ml을  $N_2$ 에서 1%  $H_2S$ 로 완전히 황화시켰다. 기체의 유속은  $42 \text{ 리터} \cdot \text{시간}^{-1}$ 이었고 상온 및 압력에서 황화를 수행하였다.

[0096] 실시예 5의 방법에 따른 흐름 시험에서 n-헥산으로부터 수은 제거에 대해 얻어진 물질을 시험하였다. 상기 물질은 출구 흐름에서 아무런 일관된 수은 슬립을 보이지 않은 채 750 시간 동안 흘렀다. 회수된 물질의 분석 결과는 하기에 주어진다.

베드	축적 베드 부피 (ml)	총 수은 (ppm w/w)
1	2.95	17530
2	5.93	10560
3	8.56	2535
4	11.93	660
5	14.51	260
6	17.02	210
7	20.07	200

[0097]

[0098] 그 프로파일은 주입구 2 베드에 의해 제거된 대부분의 수은 및 미세 수준으로 하향된 수은을 제거하기 위해 사용된 나머지를 가지며 날카롭다.

[0099] 실시예 8: 기체상 시험

[0100] 황화된 흡착제 물질을 실시예 1의 방법에 따라 제조하였다. 황화된 흡착제의 구리 함량은 약 2 중량%이었다.

[0101] 기체상에서 수은을 포착하는 흡착제의 능력을 다음과 같이 측정하였다:

[0102] 흡착제 물질 4 ml를 내경 5 mm의 유리 반응기에 충전하였다. 질소 기체 함유 수은 원소 증기 약 17 ppb (w/v)를  $400 \text{ 시간}^{-1}$ 의 GHSV에서 상온 및 대기압에서 흡착제를 따라 아래쪽으로 통과시켰다. 상기 시험을 1173 시간 동안 이러한 조건 하에 두었다. 시험의 마무리에서, 상기 반응기를 깨끗한 질소 기체로 퍼징하고 그 다음 반응기로부터 흡착제 물질을 떨어뜨렸다. ICP-OES 분석을 따르는 산 분해법으로 흡착제에서 수은 함량을 분석하였다. 결과는 베드에 걸친 날카로운 프로파일을 가진 중량 수은 포착에 의해 2% 초과를 나타낸다.