



등록특허 10-2708900



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월25일

(11) 등록번호 10-2708900

(24) 등록일자 2024년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/06 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/06 (2013.01)

B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7011914

(22) 출원일자(국제) 2018년11월02일

심사청구일자 2021년10월27일

(85) 번역문제출일자 2020년04월24일

(65) 공개번호 10-2020-0085744

(43) 공개일자 2020년07월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2018/058952

(87) 국제공개번호 WO 2019/090071

국제공개일자 2019년05월09일

(30) 우선권주장

62/581,265 2017년11월03일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR1020090128395 A*

WO2017030896 A1*

KR101344236 B1

KR101582786 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 김선희

(54) 발명의 명칭 아르신 흡착제

(57) 요 약

흡착제 조성물은 비스무트 물질, 촉진제 및 선택적으로 지지체를 포함한다. 본 흡착제 조성물은 공정 스트림으로부터 비소 물질, 예컨대 아르신을 흡착하는 데 적합하다.

(52) CPC특허분류

B01J 20/28042 (2013.01)
B01J 20/28057 (2013.01)
B01J 20/28069 (2013.01)
B01J 20/28078 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)
B01J 20/3204 (2013.01)
B01J 20/3236 (2013.01)
B01D 2253/1124 (2013.01)
B01D 2253/25 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

비스무트 금속 기반 상의 산화비스무트 2 중량% 내지 20 중량%;

산화텅스텐을 포함하는 촉진제 1 중량% 내지 11 중량%; 및

지지체 69 중량% 내지 94 중량%

를 포함하는, 비소 물질을 흡착하기 위한 흡착제 조성물로서, 상기 지지체는 $1 \mu\text{m}$ 내지 10 mm 의 입자 크기를 갖는 입자를 포함하고, 상기 지지체는 산화티타늄, 산화알루미늄, 활성탄 또는 분자체로부터 선택되는, 흡착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화비스무트 및 촉진제는 벌크 형태 또는 분산된 형태인, 흡착제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화비스무트는 비스무트(III) 산화물(Bi_2O_3)을 포함하는, 흡착제 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체는 이산화티타늄을 포함하는, 흡착제 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체는 예추석 이산화티타늄을 포함하는, 흡착제 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체는 산화알루미늄을 포함하는, 흡착제 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체는 이산화티타늄 및 산화알루미늄을 포함하는, 흡착제 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체는 지지체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40 중량% 이상, 45 중량% 이상, 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상 또는 75 중량% 이상의 산화금속을 포함하는, 흡착제 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체는 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는, 흡착제 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하의 산화납을 추가로 포함하는, 흡착제 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 흡착제 조성물은 납이 실질적으로 없는, 흡착제 조성물.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물은 정제, 압출물, 펠릿, 로드, 몰딩 및 모놀리스로 구성되는 군으로부터 선택된 형태인, 흡착제 조성물.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물은 산화은, 산화철, 산화망간, 산화세륨, 산화바나듐, 산화주석 및 산화니오븀으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 추가로 포함하는, 흡착제 조성물.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체는 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 기공 부피를 갖는, 흡착제 조성물.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체는 1 \AA 내지 750 \AA 의 평균 기공 크기를 갖는 기공을 함유하는, 흡착제 조성물.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 아르신 분석기를 사용하여 건조 비색계 방법에 의해 측정될 때 90% 이상의 아르신 제거 효율을 갖는, 흡착제 조성물.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 아르신 분석기를 사용하여 건조 비색계 방법에 의해 측정될 때 촉진제를 함유하지 않은 동일한 조성물에 비교하여 15% 이상의 개선된 아르신 제거 효율을 나타내는, 흡착제 조성물.

청구항 21

제1항에 따른 흡착제 조성물을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 조성물을 형성하기 위해 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체, 촉진제 또는 촉진제 전구체 및 선택적으로 지지체를 조합시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 조합시키는 단계는 공동-침전, 분산 및 물리적 혼합으로 구성되는 군으로부터 선택된 공정을 포함하는, 방법.

청구항 23

비소 물질을 흡착하는 방법으로서, 상기 방법은 비소 물질을 함유하는 공정 스트림을 제1항에 따른 흡착제 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 방법은 아르신 분석기를 사용하여 건조 비색계 방법에 의해 측정될 때 90% 이상의 아르신 제거 효율을 초래하는, 방법.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 공정 스트림은 석유 공정, 석유화학 공정, 중합 공정, 합성 가스 공정 및

반도체 공정으로 구성되는 군으로부터 선택된 공정의 스트림인, 방법.

청구항 26

제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 공정 스트림은 정제시설 배기가스, 유동 접촉 분해 배기가스, 증기 분해기 배기가스, 세일 가스 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 공정의 스트림인, 방법.

청구항 27

제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 공정 스트림은 아세틸렌, 메틸 아세틸렌 또는 프로파디엔 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 28

제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 공정 스트림은 에틸렌 및/또는 프로필렌을 포함하는, 방법.

청구항 29

제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 공정 스트림은 천연 가스를 포함하는, 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본원은 2017년 11월 3일자로 출원된 미국 특허 임시 출원 제62/581,265호를 우선권 주장하며, 상기 출원의 개시 내용은 이로써 참고로 전체적으로 본원에 포함된다.

배경 기술

[0003] 산업 공정의 가공 및 배기 스트림으로부터 불순물의 제거는 환경으로 방출되는 오염물질 및 독소를 감소시키고,

가치있는 부산물을 회수하며, 다운스트림 작업의 성능을 유지하고 작업자의 안전을 보장하는 데 매우 중요하다. 이러한 산업 공정은 석유, 석유화학, 중합, 합성 가스("syngas") 및 반도체 공정을 포함한다.

[0004] 탄화수소 공정 스트림, 특히 정제시설 배기 가스("ROG") 스트림은 발열을 유발하고/하거나 추가의 바람직하지 않은 화합물(예를 들어, 아세틸라이드, 그런 오일/큐프렌 등)을 생성하는 반응성 화합물을 함유할 수 있다. 이러한 반응성 화합물은 아세틸렌, 메틸 아세틸렌 및 프로파디엔("MAPD"), 다른 디엔 및 중질 올레핀뿐만 아니라 수소 및 일산화탄소를 포함한다.

[0005] 산화납을 함유하는 흡착제는 반응성 화합물(예를 들어, 아세틸렌 및 MAPD)을 함유하는 탄화수소 스트림 또는 수소-함유 스트림과 같은 상당한 환원 용량을 갖는 스트림으로부터 아르신 및 카보닐 설파이드("COS")를 제거하기 위해 종종 사용된다. 그러나, 산화납은 실질적인 환경 및 건강 문제를 제기하고 개별 유기체에 영향을 미치고 생태계를 위협할 수 있다. 따라서, 흡착제의 안전한 취급, 작동 및 처리를 가능하게 하는 대안적인 물질을 이용하는 것이 관심 대상이다. 산화구리를 함유한 흡착제가 또한 탄화수소 스트림으로부터 아르신을 제거하기 위해 사용된다. 그러나, 구리는 아세틸라이드를 형성하고 그런 오일 형성을 촉진하는 경향이 있어서, 산화구리 흡착제는 아세틸렌, MAPD, 디엔 등을 작은 농도로 함유하거나 함유하지 않는 "비-반응성" 스트림에 주로 이용된다. 또한, 상기 언급된 환경 건강 및 안전성 문제에 부가하여, 산화납-계 매체는 일반적으로 구리-계 물질에 비교하여 아르신에 대한 다소 낮은 용량을 특징으로 한다.

[0006] 따라서, 표적화된 반응성 화합물(예를 들어, 비소 물질, 예컨대 아르신 또는 비소-함유 화합물)의 더 높은 흡착 용량을 가지고, 발열 위험을 최소화하고, 예를 들어, 아세틸라이드 또는 그런 오일/큐프렌과 같은 추가의 바람직하지 않은 화합물을 형성하지 않는 수소첨가 능력이 없는 대안적이고/하거나 개선된 흡착제가 필요하다.

발명의 내용

[0007] 아르신 흡착제, 그 제조 방법, 및 이들의 사용 방법이 본원에 개시되고 기재된다.

[0008] 본 개시내용의 일 양태에서, 흡착제 조성물은 비스무트 물질, 촉진제 및 선택적으로 지지체를 포함한다.

[0009] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 추가로 비소 물질을 포함한다.

[0010] 일부 구현예에서, 비스무트 물질 및/또는 촉진제는 별크 형태이다. 일부 구현예에서, 비스무트 물질 및/또는 촉진제는 분산된 형태이다.

[0011] 일부 구현예에서, 비스무트 물질은 원소 비스무트 및 비스무트 화합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 비스무트 물질은 산화비스무트를 포함한다. 일부 구현예에서, 비스무트 물질은 비스무트(III) 산화물 (Bi_2O_3)을 포함한다.

[0012] 일부 구현예에서, 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 비스무트 금속 기반 상에 약 0.1 중량%, 약 0.5 중량%, 약 1.0 중량%, 약 2.0 중량%, 약 3.0 중량%, 약 4.0 중량%, 약 5.0 중량%, 약 6.0 중량%, 약 7.0 중량%, 약 8.0 중량%, 약 9.0 중량% 또는 약 10.0 중량% 내지 약 11.0 중량%, 약 12.0 중량%, 약 13.0 중량%, 약 14.0 중량%, 약 15.0 중량%, 약 16.0 중량%, 약 17.0 중량%, 약 18.0 중량%, 약 19.0 중량%, 약 20.0 중량%, 약 25.0 중량%, 약 30.0 중량%, 약 35.0 중량%, 약 40.0 중량%, 약 45.0 중량% 또는 약 50.0 중량%의 비스무트 물질을 포함한다.

[0013] 일부 구현예에서, 본 촉진제는 텉스텐 물질 또는 실리콘 물질을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 촉진제는 산화텅스텐 또는 산화규소를 포함한다.

[0014] 일부 구현예에서, 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량%, 약 0.1 중량%, 약 0.5 중량%, 약 1.0 중량%, 약 1.5 중량%, 약 2.0 중량%, 약 2.5 중량%, 약 3.0 중량%, 약 3.5 중량%, 약 4.0 중량%, 약 4.5 중량% 또는 약 5.0 중량% 내지 약 5.5 중량%, 약 6.0 중량%, 약 6.5 중량%, 약 7.0 중량%, 약 7.5 중량%, 약 8.0 중량%, 약 8.5 중량%, 약 9.0 중량%, 약 9.5 중량%, 약 10.0 중량%, 약 12.5 중량%, 약 15.0 중량%, 약 17.5 중량%, 약 20.0 중량%, 약 22.5 중량% 또는 약 25.0 중량%의 촉진제를 포함한다.

[0015] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 추가로 지지체를 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 산화금속, 산화준금속, 활성탄 및 분자체로 구성된 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 높은 표면적 산화금속으로 구성된 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 이산화티타늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 예추석 이산화티타늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 산화알루미늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 이산화티타늄 및 산화알루미늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는

실리카를 포함한다.

[0016] 일부 구현예에서, 본 흡착제는 조성물의 총 중량을 기준으로 ≥ 5 중량%, ≥ 10 중량%, ≥ 15 중량%, ≥ 20 중량%, ≥ 25 중량%, ≥ 30 중량%, ≥ 35 중량%, ≥ 40 중량%, ≥ 45 중량%, ≥ 50 중량%, ≥ 55 중량%, ≥ 60 중량%, ≥ 65 중량%, ≥ 70 중량% 또는 ≥ 75 중량%의 지지체를 포함한다.

[0017] 일부 구현예에서, 본 지지체는 지지체의 총 중량을 기준으로 ≥ 5 중량%, ≥ 10 중량%, ≥ 15 중량%, ≥ 20 중량%, ≥ 25 중량%, ≥ 30 중량%, ≥ 35 중량%, ≥ 40 중량%, ≥ 45 중량%, ≥ 50 중량%, ≥ 55 중량%, ≥ 60 중량%, ≥ 65 중량%, ≥ 70 중량% 또는 ≥ 75 중량%의 산화금속을 포함한다.

[0018] 일부 구현예에서, 본 지지체는 약 1 μm , 약 25 μm , 약 50 μm , 약 100 μm , 약 300 μm , 약 500 μm , 약 750 μm 또는 약 900 μm 내지 약 1 mm, 약 2 mm, 약 3 mm, 약 4 mm, 약 5 mm, 약 6 mm, 약 7 mm, 약 8 mm, 약 9 mm 또는 약 10 mm의 입자 크기를 갖는 입자를 포함한다.

[0019] 일부 구현예에서, 본 지지체는 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $30 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $40 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $75 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $250 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $350 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $400 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $450 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $500 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $550 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 약 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다.

[0020] 일부 구현예에서, 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 ≤ 20 중량%, < 20 중량%, ≤ 19 중량%, ≤ 18 중량%, ≤ 17 중량%, ≤ 16 중량%, ≤ 15 중량%, ≤ 14 중량%, ≤ 13 중량%, ≤ 12 중량%, ≤ 11 중량%, ≤ 10 중량%, ≤ 9 중량%, ≤ 8 중량%, ≤ 7 중량%, ≤ 6 중량%, ≤ 5 중량%, ≤ 4 중량%, ≤ 3 중량%, ≤ 2 중량%, ≤ 1 중량% 또는 ≤ 0.5 중량%의 산화납을 포함한다.

[0021] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 납이 없거나 또는 실질적으로 없다.

[0022] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 정체, 압출물, 펠릿, 로드, 몰딩 및 모놀리스로 구성된 군으로부터 선택된 형태로 된다.

[0023] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 산화은, 산화철, 산화망간, 산화세륨, 산화바나듐, 산화주석 및 산화니오븀으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 추가로 포함한다.

[0024] 일부 구현예에서, 본 지지체는 약 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 또는 약 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 약 $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, 약 $4.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 또는 약 $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 기공 부피를 갖는다.

[0025] 일부 구현예에서, 본 지지체는 약 1 옹스트롬(Å), 약 5 Å, 약 10 Å, 약 20 Å, 약 50 Å 또는 약 100 Å 내지 약 150 Å, 약 200 Å, 약 250 Å, 약 300 Å, 약 350 Å, 약 400 Å, 약 450 Å, 약 500 Å, 약 550 Å, 약 600 Å, 약 650 Å, 약 700 Å 또는 약 750 Å의 평균 기공 크기를 갖는 기공을 함유한다.

[0026] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 비스무트 금속 기반 상에 약 2 중량%, 약 3 중량%, 약 4 중량%, 약 5 중량%, 약 6 중량%, 약 7 중량%, 약 8 중량%, 약 9 중량%, 약 10 중량% 또는 약 11 중량% 내지 약 12 중량%, 약 13 중량%, 약 14 중량%, 약 15 중량%, 약 16 중량%, 약 17 중량%, 약 18 중량%, 약 19 중량% 또는 약 20 중량%의 산화비스무트; 약 1 중량%, 약 2 중량%, 약 3 중량%, 약 4 중량% 또는 약 5 중량% 내지 약 6 중량%, 약 7 중량%, 약 8 중량%, 약 9 중량%, 약 10 중량% 또는 약 11 중량%의 산화텅스텐; 및 약 69 중량%, 약 72 중량%, 약 75 중량%, 약 78 중량%, 약 81 중량%, 약 84 중량%, 약 87 중량% 또는 약 90 중량% 내지 약 92 중량%, 약 93 중량% 또는 약 94 중량%의 티타니아를 포함한다.

[0027] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 아르신 분석기를 사용하여 건조 비색계 방법에 의해 측정될 때 $\geq 90\%$, $\geq 91\%$, $\geq 92\%$, $\geq 93\%$, $\geq 94\%$, $\geq 95\%$, $\geq 96\%$, $\geq 97\%$, $\geq 98\%$ 또는 $\geq 99\%$ 의 아르신 제거 효율을 나타낸다.

[0028] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 아르신 분석기를 사용하여 건조 비색계 방법에 의해 측정될 때, 촉진제를 함유하지 않는 동일한 조성물에 비교하여 $\geq 15\%$, $\geq 20\%$, $\geq 25\%$, $\geq 35\%$, $\geq 45\%$, $\geq 55\%$, $\geq 65\%$, $\geq 75\%$, $\geq 85\%$, $\geq 95\%$, $\geq 105\%$, $\geq 110\%$, $\geq 115\%$, $\geq 125\%$ 또는 $\geq 135\%$ 의 개선된 아르신 제거 효율을 나타낸다.

[0029] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 원소 비소 및 비소 화합물로 구성되는 군으로부터 선택된 비소 물질을 포

함한다.

[0030] 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 아르신을 포함한다.

[0031] 일부 구현예에서, 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량%, 약 0.05 중량%, 약 0.1 중량%, 약 0.5 중량%, 약 1.0 중량%, 약 2.0 중량%, 약 3.0 중량%, 약 4.0 중량%, 약 5.0 중량%, 약 6.0 중량%, 약 7.0 중량%, 약 8.0 중량%, 약 9.0 중량% 또는 약 10.0 중량% 내지 약 11.0 중량%, 약 12.0 중량%, 약 13.0 중량%, 약 14.0 중량%, 약 15.0 중량%, 약 16.0 중량%, 약 17.0 중량%, 약 18.0 중량%, 약 19.0 중량% 또는 약 20.0 중량%의 비소 물질을 포함한다.

[0032] 본 개시내용의 또 다른 양태에서, 흡착제 조성물을 제조하는 방법은 조성물을 형성하기 위해 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체, 촉진제 또는 촉진제 전구체, 및 선택적으로 지지체를 조합시키는 단계를 포함한다.

[0033] 일부 구현예에서, 조합시키는 단계는 공동-침전, 분산 및 물리적으로 혼합하는 단계로 구성되는 군으로부터 선택된 공정을 포함한다.

[0034] 일부 구현예에서, 상기 방법은 원소 비스무트 또는 산화비스무트를 조합시키는 단계를 포함한다.

[0035] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지체 상에 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체 및 촉진제 또는 촉진제 전구체를 분산하는 단계를 포함한다.

[0036] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지체 상에 비스무트 전구체를 분산하는 단계를 포함한다.

[0037] 일부 구현예에서, 상기 방법은 비스무트 전구체 및/또는 유기 화합물, 무기 화합물, 염 및 금속으로 구성되는 군으로부터 선택된 촉진제 전구체를 조합시키는 단계를 포함한다.

[0038] 일부 구현예에서, 상기 방법은 비스무트 시트레이트, 비스무트 니트레이트 또는 이들의 조합을 조합시키는 단계를 포함한다.

[0039] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지체 상에 비스무트 전구체, 예를 들어 비스무트 시트레이트 및/또는 비스무트 니트레이트를 분산하는 단계를 포함한다.

[0040] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지체 상에 촉진제를 분산하는 단계를 포함한다.

[0041] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지체 상에 산화텅스텐을 분산하는 단계를 포함한다.

[0042] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지체 상에 촉진제 전구체를 분산하는 단계를 포함한다.

[0043] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지체 상에 텩스텐 화합물 또는 텩스텐 염을 분산하는 단계를 포함한다.

[0044] 일부 구현예에서, 본 지지체는 산화금속, 산화준금속, 활성탄 및 분자체로 구성된 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 높은 표면적 산화금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 이산화티타늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 예추석 이산화티타늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 산화알루미늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 실리카를 포함한다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 지지체의 중량을 기준으로 ≤ 15 중량%, ≤ 13 중량%, ≤ 11 중량%, ≤ 9 중량%, ≤ 7 중량%, ≤ 5 중량%, ≤ 3 중량%, ≤ 2 중량%, ≤ 1 중량%, ≤ 0.5 중량%, ≤ 0.4 중량%, ≤ 0.3 중량%, ≤ 0.2 중량% 또는 ≤ 0.1 중량%의 수분 함량을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 지지체는 실질적으로 수분이 없다.

[0045] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지된 촉진제를 제조하기 위해 촉진제 또는 촉진제 전구체 및 지지체를 조합시키는 단계 및 후속으로 지지된 촉진제와 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체를 조합시키는 단계를 포함한다.

[0046] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지된 촉진제를 제조하기 위해 촉진제 또는 촉진제 전구체 및 지지체를 조합시키는 단계, 지지된 촉진제를 건조 및 하소하는 단계, 및 건조되고 하소된 지지된 촉진제를 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체와 조합시키는 단계를 포함한다.

[0047] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지된 촉진제를 제조하기 위해 촉진제 또는 촉진제 전구체 및 지지체를 조합시키는 단계, 지지된 촉진제를 건조 및 하소하는 단계, 건조되고 하소된 지지된 촉진제를 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체와 조합시키는 단계, 및 수득한 조성물을 건조하고 하소하는 단계를 포함한다.

[0048] 일부 구현예에서, 상기 방법은 지지체 상에 촉진제 또는 촉진제 전구체를 분산하는 단계 및/또는 지지된 촉진제 상에 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체를 분산하는 단계를 포함한다.

- [0049] 일부 구현예에서, 상기 방법은 임의의 이전의 흡착제 조성물 구현예에 따라 흡착제 조성물을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0050] 일부 구현예에서, 본 방법은 흡착제 조성물을 압출, 펠릿화 또는 정제화하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0051] 본 개시내용의 또 다른 양태에서, 상기 방법은 비스무트 물질 및 촉진제를 포함하는 흡착제 조성물을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 방법은 조성물을 형성하기 위해 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체, 촉진제 또는 촉진제 전구체 및 선택적으로 지지체를 조합시키는 단계를 포함하고, 여기서 상기 조합시키는 단계를 공동침전을 포함한다.
- [0052] 본 개시내용의 또 다른 양태에서, 흡착제 조성물은 임의의 이전의 방법 구현예에 따라 제조된다.
- [0053] 본 개시내용의 또 다른 양태에서, 비소 물질을 흡착하는 방법은 비소 물질을 함유하는 공정 스트림을 비스무트 물질 및 촉진제를 포함하는 흡착제 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 지지체를 포함한다.
- [0054] 일부 구현예에서, 상기 방법은 아르신 분석기를 사용하여 건조 비색계 방법에 의해 측정될 때 $\geq 90\%$, $\geq 91\%$, $\geq 92\%$, $\geq 93\%$, $\geq 94\%$, $\geq 95\%$, $\geq 96\%$, $\geq 97\%$, $\geq 98\%$ 또는 $\geq 99\%$ 의 아르신 제거 효율을 초래한다. 일부 구현예에서, 상기 방법은 아르신 분석기를 사용하여 건조 비색계 방법에 의해 측정될 때, 촉진제를 함유하지 않는 동일한 조성물에 비교하여 $\geq 15\%$, $\geq 20\%$, $\geq 25\%$, $\geq 35\%$, $\geq 45\%$, $\geq 55\%$, $\geq 65\%$, $\geq 75\%$, $\geq 85\%$, $\geq 95\%$, $\geq 105\%$, $\geq 110\%$, $\geq 115\%$, $\geq 125\%$ 또는 $\geq 135\%$ 의 개선된 아르신 제거 효율을 초래한다.
- [0055] 일부 구현예에서, 공정 스트림은 석유 공정, 석유화학 공정, 중합 방법, 합성 가스 공정 및 반도체 공정으로 구성되는 군으로부터 선택된 공정의 스트림이다.
- [0056] 일부 구현예에서, 본 공정 스트림은 석유화학 공정의 스트림이다.
- [0057] 일부 구현예에서, 본 공정 스트림은 정제시설 배기가스, 유동 접촉 분해 배기가스, 증기 분해기 배기가스, 세일 가스 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 공정의 스트림이다.
- [0058] 일부 구현예에서, 본 공정 스트림은 아세틸렌, 메틸 아세틸렌 또는 프로파디엔 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 공정 스트림은 에틸렌 및/또는 프로필렌을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 공정 스트림은 천연 가스를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] 비스무트 물질은 원소 비스무트 및 산화비스무트, 예를 들어 비스무트(III) 산화물(Bi_2O_3)을 포함하는 임의의 비스무트-함유 화합물을 포함한다. 촉진제는 비스무트 물질의 아르신 흡착제 성능을 증진 또는 고양하는 기능을 하는 화합물을 포함한다. 적합한 촉진제는 텉스텐 물질 및 실리콘 물질, 예를 들어 산화텅스텐 및 산화규소를 포함한다.
- [0060] 본 흡착제 조성물은 비스무트 물질 및 촉진제, 예를 들어 벌크 형태인 물질로 본질적으로 구성된다. 본 흡착제 조성물은 지지체 상에 분산된 비스무트 물질 및/또는 동일 또는 상이한 지지체 상에 분산된 촉진제를 포함할 수 있다.
- [0061] 지지체는 산화금속, 산화준금속, 활성탄 및 분자체를 포함한다. 예를 들어, 지지체는 산화티타늄, 세리아, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 산화마그네슘, 제올라이트 및 이들의 조합을 포함한다. 특정 구현예에서, 지지체는 이산화티타늄, 예를 들어 예추석 이산화티타늄을 포함한다. 특정 구현예에서, 지지체는 실리카를 포함한다. 지지체는 높은 표면적 산화금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 지지체는 산화알루미늄을 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 지지체는 이산화티타늄 및 산화알루미늄의 혼합물을 포함할 수 있다. 산화금속 혼합물, 예를 들어 이산화티타늄 및 산화알루미늄의 혼합물은 약 9/1, 약 8/1, 약 7/1, 약 6/1, 약 5/1, 약 4/1, 약 3/1, 약 2/1 또는 약 1/1 중 어느 하나 내지 약 1/2, 약 1/3, 약 1/4, 약 1/5, 약 1/6, 약 1/7, 약 1/8 또는 약 1/9 중 어느 하나의 이산화티타늄 대 산화알루미늄의 중량/중량 비로 산화금속을 함유할 수 있다.
- [0062] 특정 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량%(중량 퍼센트) 또는 약 10 중량% 내지 약 65 중량% 또는 약 75 중량% 지지체를 포함한다. 특정 구현예에서, 본 지지체는 지지체의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 또는 약 10 중량% 내지 약 55 중량% 또는 약 75 중량%의 산화금속을 포함한다.

- [0063] 본 지지체는 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 약 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가질 수 있다. 본 지지체는, 예를 들어 약 $1 \mu\text{m}$ 또는 약 $25 \mu\text{m}$ 내지 약 1 mm 또는 10 mm 의 평균 입자 크기를 갖는 입자를 포함하는 미립 형태로 될 수 있다.
- [0064] 본 지지체는 약 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 또는 약 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 약 $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 또는 약 $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 기공 부피를 가질 수 있다. 본 지지체는 약 1 \AA 또는 약 5 \AA 내지 약 450 또는 약 750 \AA 의 평균 기공 크기(기공 직경)를 갖는 기공을 가질 수 있다. 기공 부피 및 기공 크기는 그 위에 임의의 물질이 분산되기 이전이다.
- [0065] 본 흡착제 조성물은 비스무트 금속 기반 상에 그리고 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 또는 약 1.0 중량% 내지 약 20.0 또는 약 50.0 중량%의 비스무트 물질을 포함할 수 있다.
- [0066] 본 흡착제 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 또는 약 1.0 중량% 내지 약 10.0 또는 약 25 중량%의 촉진제를 포함할 수 있다.
- [0067] 유익하게는, 본 흡착제 조성물은 납을 조금 함유하거나 함유하지 않는다. 예를 들어, 본 흡착제 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 ≤ 20 중량%, < 20 중량%, ≤ 10 중량%, ≤ 5 중량% 또는 ≤ 1 중량% 납을 산화납(PbO)로 포함할 수 있다. 본 흡착제 조성물은 납이 없거나 또는 실질적으로 없을 수 있다.
- [0068] 본 흡착제 조성물은 산화은, 산화철, 산화망간, 산화세륨, 산화바나듐, 산화주석 및 산화니오븀으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 이들 추가 화합물은 예를 들어 촉진제에 대해 기재된 것과 같은 수준으로 존재할 수 있다.
- [0069] 특정 구현예에서, 본 흡착제 조성물은 비스무트 금속 기반 상에 약 2 중량%, 약 3 중량%, 약 4 중량%, 약 5 중량%, 약 6 중량%, 약 7 중량%, 약 8 중량%, 약 9 중량%, 약 10 중량% 또는 약 11 중량% 내지 약 12 중량%, 약 13 중량%, 약 14 중량%, 약 15 중량%, 약 16 중량%, 약 17 중량%, 약 18 중량%, 약 19 중량% 또는 약 20 중량%의 산화비스무트; 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량%, 약 2 중량%, 약 3 중량%, 약 4 중량% 또는 약 5 중량% 내지 약 6 중량%, 약 7 중량%, 약 8 중량%, 약 9 중량%, 약 10 중량% 또는 약 11 중량%의 산화텅스텐; 및 약 69 중량%, 약 72 중량%, 약 75 중량%, 약 78 중량%, 약 81 중량%, 약 84 중량%, 약 87 중량% 또는 약 90 중량% 내지 약 92 중량%, 약 93 중량% 또는 약 94 중량%의 티타니아를 포함할 수 있다.
- [0070] 본 흡착제 조성물은 아르신 분석기를 사용하여 건조 비색계 방법에 의해 측정될 때 $\geq 90\%$, $\geq 91\%$, $\geq 92\%$, $\geq 93\%$, $\geq 94\%$, $\geq 95\%$, $\geq 96\%$, $\geq 97\%$, $\geq 98\%$ 또는 $\geq 99\%$ 의 아르신 제거 효율을 나타낼 수 있다.
- [0071] 본 흡착제 조성물은 아르신 분석기를 사용하여 건조 비색계 방법에 의해 측정될 때 촉진제를 함유하지 않는 동일한 조성물에 비교하여 $\geq 15\%$, $\geq 20\%$, $\geq 25\%$, $\geq 35\%$, $\geq 45\%$, $\geq 55\%$, $\geq 65\%$, $\geq 75\%$, $\geq 85\%$, $\geq 95\%$, $\geq 105\%$, $\geq 110\%$, $\geq 115\%$, $\geq 125\%$ 또는 $\geq 135\%$ 의 개선된 아르신 제거 효율을 나타낼 수 있다. 아르신 제거 효율은 실시예에서와 같이 결정될 수 있고, 여기서 "비소 흡수"는 아르신을 흡착한 후 소비된 흡착제에 대해 결정된다. 비소 흡수는, 흡착 공정 동안 특정 지점, 예를 들어 90% 효율의 지점에서 신선한 흡착제의 중량당 비소의 중량%를 나타낸다. 비소 흡수는 흡착제의 아르신 용량의 척도이고, 이는 결국 아르신 제거 효율의 척도이다.
- [0072] 또한 본 발명의 대상은 비소 물질을 더 포함하는 상기-언급된 흡착제 조성물이다. 비소 물질은 원소 비소 및 비소 화합물, 예를 들어 아르신으로 구성된 군으로부터 선택된다. 본 흡착제 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 또는 약 0.1 중량% 내지 약 14.0 중량% 또는 약 20.0 중량%의 비소 물질을 포함할 수 있다.
- [0073] 본 흡착제 조성물은 다양한 수단에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체, 촉진제 또는 촉진제 전구체 및 선택적으로 지지체의 별크 분말은 공동침전, 분산 또는 물리적 혼합을 포함한 다양한 방법에 의해 조합될 수 있다. 물리적 혼합은 예를 들어 압축 방법 및 코팅 방법을 포함한다.
- [0074] 특정 구현예에서, 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체 및 촉진제 또는 촉진제 전구체는 지지체 상에 분산된다. 전구체는 유기 화합물, 무기 화합물, 염 및 금속을 포함한다. 적합한 비스무트 전구체는 비스무트 시트레이트 및 비스무트 니트레이트를 포함한다. 적합한 텉스텐 전구체는 예를 들어 암모늄 메타텅스테이트 및 다른 텉스텐 염을 포함한다. 지지체 상의 분산은 초기-습윤 기술을 통해 달성될 수 있다. 예를 들어, 지지체 상에 비스무트 전구체 및 촉진제 전구체의 분산은 지지체 상/내에 함침된 산화비스무트 및 예를 들어 산화텅스텐을 갖는 지지체를 제공할 수 있다. 용어 "분산된 형태"는 "그 위에 분산된", "내에 함침된", "의해/상에 지지된" 및 기타 동종의 것과 동의어일 수 있다.

- [0075] 함침된 것은 일반적으로 물질이 지지체의 기공 "내"에 있다는 것을 의미한다. 지지체의 보고된 기공 부피 및 기공 크기는 그 안에 함침된 임의의 물질을 포함하지 않는다.
- [0076] 지지체는 그 위에 적합한 성분이 분산되기 전에 건조하는 것이 유리할 수 있다. 본 지지체는 예를 들어 지지체의 총 중량을 기준으로 $\leq 15\%$, $\leq 10\%$, $\leq 5\%$ 또는 $\leq 0.5\%$ 의 수분 함량을 가질 수 있다. 본 지지체는 본질적으로 수분을 함유하지 않을 수 있다. 용어 "적합한 성분"은 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체 및 촉진제 또는 촉진제 전구체 및 선택적으로 지지체 및 다른 선택적인 물질을 의미한다.
- [0077] 일부 구현예에서 원소 비스무트 또는 산화비스무트는 촉진제 또는 촉진제 전구체 및 선택적으로 지지체와 물리적으로 혼합될 수 있다. 적합한 성분의 혼합물은, 예를 들어 벌크 분말 형태로 함께 결속될 수 있다.
- [0078] 적합한 성분의 코팅물은, 예를 들어 워시코트 기술을 통해 적용될 수 있다. 예를 들어, 코팅(워시코트)은 액체 비히를 내에 적합한 성분의 명시된 고체 함량(예를 들어, 10-60중량 %)을 함유하는 슬러리를 제조하고, 이것은 그 다음 원하는 기판, 예컨대 지지체 상으로 코팅되고, 그리고 건조되고 하소되어 코팅층을 제공함에 의해 형성될 수 있다. 다중 코팅층이 적용되는 경우, 기판은 각각의 층이 적용된 후 및/또는 다수의 원하는 다중 층이 적용된 후 건조되고 하소될 수 있다.
- [0079] 적합한 성분은, 다른 물질에 의해 일반적으로 차단되지 않는 연속적 형태로 되는 것을 의미하는, 벌크 형태로 흡착제 조성물에 존재할 수 있다. 벌크 형태는 실질적으로 다른 물질을 함유하지 않을 수 있다.
- [0080] 따라서, 본 흡착제 조성물은 다양한 형상 및 크기로 임의의 적합한 최종 형태, 예를 들어 정제, 압출물, 펠릿, 로드, 몰딩 또는 모놀리스, 등으로 될 수 있다. 예를 들어, 형상은 약 1 mm, 약 2, 약 3 또는 약 4 mm 내지 약 5 mm, 약 6, 약 7, 약 8, 약 9 또는 약 10 mm의 평균 최대 직경을 가질 수 있다.
- [0081] 특정 구현예에서, 촉진제 또는 촉진제 전구체는 "지지된 촉진제"를 제공하기 위해 제1 단계에서 지지체와 조합된다. 본 지지체는 지지체에 분산된 형태 또는 "그 위에" 코팅 형태 또는 "그 안에 함침된" 촉진제를 가질 수 있다. 비스무트 물질 또는 비스무트 전구체는 그 다음 본 흡착제 조성물을 제공하기 위해 제2 후속적인 단계에서 지지된 촉진제와 조합된다. 건조 및 하소가 각각의 단계 후에 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 본 단계들은 역순일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 구현예들은 또한 비소 물질을 흡착하는 방법을 포함하고, 상기 방법은 비소 물질을 함유하는 공정 스트림을 본 명세서에서 기재된 바와 같은 흡착제 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 본 공정 스트림은 석유 공정, 석유화학 공정, 중합 방법, 합성 가스 공정 또는 반도체 공정의 스트림일 수 있다. 예를 들어, 본 공정 스트림은 정제시설 배기가스, 유동 접촉 분해 배기가스, 증기 분해기 배기가스, 세일 가스 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 공정의 스트림일 수 있다. 본 공정 스트림은 아세틸렌, 메틸 아세틸렌, 프로파디엔 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본 공정 스트림 에틸렌 및/또는 프로필렌을 포함할 수 있다. 본 공정 스트림 친연 가스를 포함할 수 있다.
- [0083] 일부 구현예에서, 공정 스트림은 비소 물질, 예를 들어 아르신을, 공정 스트림을 기준으로 약 0.1 ppmw(중량 백만분율), 약 0.5, 약 1, 약 10 또는 약 25 ppmw 내지 약 50 ppmw, 약 100, 약 150 또는 약 200 ppmw의 수준으로 함유한다.
- [0084] 본 흡착제 조성물은 충진된 층 칼럼, 유동층, 모놀리스, 카트리지 필터, 반도체 공정 도구, 및 기타 동종의 것을 포함한 적합한 장비에 이용될 수 있다. 흡착 공정 동안 작동 온도는 예를 들어 약 10°C, 약 20°C, 약 25°C, 약 30°C, 약 50°C 또는 약 60°C 내지 약 80°C, 약 100°C, 약 125°C 또는 약 150°C일 수 있다. 예를 들어, 액체 스트림에 대한 흡착 공정은 약 50°C에서 수행될 수 있고 기체성 스트림에 대해 약 130°C에서 수행될 수 있다. 흡착 공정에 대한 작동 압력은 약 1 bar, 약 5 bar, 약 10 bar, 약 20 bar 또는 약 30 bar 내지 약 50 bar, 약 70 bar, 약 90 bar 또는 약 100 bar일 수 있다. 작동 가스 매시간 공간 속도는 약 20 h^{-1} 또는 그 미만, 약 30 h^{-1} , 약 50 h^{-1} , 약 100 h^{-1} , 약 500 h^{-1} , 약 1000 h^{-1} 또는 약 2000 h^{-1} 내지 약 5000 h^{-1} , 약 7500 h^{-1} 또는 약 10000 h^{-1} 일 수 있다. 예를 들어, 액체 스트림에 대한 가스 시간당 공간 속도는 약 20 h^{-1} 또는 그 미만일 수 있고 기체성 스트림에 대해 약 10000 h^{-1} 일 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따르면, 입자 크기는 입자 직경(최대 직경)과 동의어이고, 예를 들어 주사 전자 현미경검사(SEM) 또는 투과 전자 현미경검사(TEM)에 의해 결정될 수 있다. 평균 입자 크기는 모집단의 절반이 이 지점 위에 있고 절반은 그 아래에 있는 것을 의미하는 D50과 동의어이다. 입자 크기는 일차 입자를 지칭한다. 입자 크기는 분산

또는 건조 분말로 레이저 광 산란 기술에 의해 측정될 수 있다.

[0086] 달리 나타내지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 중량 퍼센트(중량%)는 달리 지시되지 않는 한 임의의 휘발성물질이 없는 전체 조성물에 기초하고, 즉, 건조 고체 함량에 기초한다.

예시적 실시예

[0088] 하기 실시예는 본 개시내용의 이해를 돋기 위해 제시되며, 물론 본원에 기재되고 청구된 구현예를 구체적으로 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 당해 분야의 숙련가의 범주 내에 있을, 현재 알려지거나 이후에 개발된 모든 등가물의 치환을 포함한, 구현예의 이러한 변형, 및 제형에서의 변화 또는 실험 디자인에서의 작은 변화는 본원에 포함된 구현예의 범위 내에 속하는 것으로 간주되어야 한다.

실시예 1: 티타니아 분말 상의 산화비스무트 및 산화텅스텐

[0090] $291 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및 $0.41 \text{ mL}/\text{지지체 g}$ 의 기공 부피를 갖는 티타니아 분말(예추석)을 110°C 에서 밤새 건조하여 잔류하는 물을 제거하였다. 암모늄 메타텅스테이트를 탈이온수에 용해시키고 약 2.4 중량%의 텅스텐 금속 농도를 갖는 용액을 얻었다. 약 18g의 텅스텐 용액을 종래의 초기-습윤 방법을 사용하여 약 20g의 건조 티타니아 분말 상에 함침시켜 금속으로 대략 2.15 중량% 텅스텐을 갖는 고체를 수득하였다. 이 고체는 110°C 에서 밤새 건조되고 400°C 에서 2시간 동안 하소되었다. 비스무트 시트레이트를 암모니아 하이드록사이드에 용해시켜 금속으로 대략 12.8 중량% 비스무트를 갖는 용액을 얻었다. 이 용액의 17g 부분을 초기-습윤 기술을 사용하여 티타니아-지지된 텅스텐 상에 함침하여 금속으로 대략 9.4 중량% Bi를 갖는 물질을 제공하였다. 생성물은 110°C 에서 밤새 건조시키고 400°C 에서 2시간 동안 하소시켰다. 이것은 샘플 A에 상응한다.

[0091] 상기 공정은 비스무트와 텅스텐의 침투 순서를 역전시켜서 반복되었다. 이것은 샘플 B에 상응한다.

[0092] 비교 샘플은 PbO-함침된 알루미나의 상업적으로 이용가능한 흡착제를 포함한다(샘플 C). 비교 샘플 D 및 E는 각각 산화비스무트 및 산화텅스텐만을 함유하도록 상기와 같이 제조된다. 비교 샘플 D는 "텅스텐이 없고" 금속으로 대략 9.4 % Bi를 함유한다. 비교 샘플 E는 "비스무트가 없고" 금속으로 2 중량% 텅스텐을 함유한다.

실시예 2: 아르신 제거

[0094] 약 1 mL의 흡착제가 반응기 안으로 장입된다. 약 100 ppmw의 아르신을 함유하는 액체 프로판을 주위 온도 및 약 220 psig의 압력에서 반응기를 통과시켰다. 액체 시간당 공간 속도는 10 h^{-1} 로 설정된다. 반응기를 통과한 액체 스트림은 아르신 함량에 대해 분석된다. 실험은 90% 제거 효율을 나타내는, 약 10 ppmw 아르신이 반응기를 통해 나올 지점까지 수행된다.

[0095] 결과는 표 1에 나타나 있다. "비소 흡수"는 소비된 흡착제에 대해 결정된다. 비소 흡수는 90% 효율의 지점에서 신선한 흡착제의 중량당 중량% 비소를 나타낸다. 이것은 흡착제의 아르신 용량의 척도이고, 이는 결국 아르신 제거 효율의 척도이다.

표 1

샘플	비소 흡수(중량%)
A	5.2
B	3.8
C	2.4
D	4.1
E	< 1

[0096] 샘플 A 및 B는 본 발명이다. 샘플 C, D 및 E는 비교예이다. 샘플 A는 샘플 D에 비교하여 27% 및 샘플 C에 비교하여 117%의 개선된 아르신 제거 효율을 나타낸다.

실시예 3: 티타니아 압출물 상의 산화비스무트 및 산화텅스텐

[0099] 실시예 1을 티타니아 분말을 티타니아 압출물($1/8"$ 직경)로 대체하고 비스무트 시트레이트 대신에 비스무트 니트레이트(20 중량% 비스무트 금속 모액)을 이용하여 반복했다. 금속으로 1.4 중량% 및 6.5 중량% 텅스텐(샘플 F 및 G 각각); 및 금속으로 대략 11 중량% 비스무트(샘플 F 및 G 모두)를 갖는 샘플이 제조된다.

[0100] 텅스텐-없는 샘플인 샘플 H는 티타니아 압출물 상에 비스무트 니트레이트를 함침함에 의해 제조된다.

[0101] 실시예 4: 아르신 제거

[0102] 비소 흡수는 실시예 2에서와 같이 결정된다. 결과는 표 2에 나타나 있다. 비소 흡수는 90% 효율의 지점에서 신선한 흡착제의 중량당 중량% 비소를 나타낸다. 이것은 흡착제의 아르신 용량의 척도이고, 이는 결국 아르신 제거 효율의 척도이다.

표 2

샘플	비소 흡수(중량%)
F	5.5
G	8.6
C	2.4
H	5.0

[0103]

[0104] 샘플 F 및 G는 본 발명이다. 샘플 C 및 H는 비교예이다. 샘플 G는 샘플 H에 비교하여 72%의 개선된 아르신 제거 효율을 나타낸다.

[0105]

전술한 설명에서, 본 개시내용의 구현예의 철저한 이해를 제공하기 위해 특이적 물질, 치수, 공정 파라미터, 등과 같은 수많은 특이적 세부사항이 제시되어 있다. 특정한 특징, 구조, 물질, 또는 특성은 하나 이상의 구현예에서 임의의 적합한 방식과 조합될 수 있다. 단어 "실시예" 또는 "예시적인"은 예로서, 사례, 또는 예시로 기능하는 것을 의미하는 것으로 본원에서 사용된다. "실시예" 또는 "예시적인"으로 본원에 기재된 임의의 양태 또는 설계는 반드시 다른 양태 또는 설계에 비해 바람직하거나 또는 유리한 것으로 해석되는 것은 아니다. 오히려, 단어 "실시예" 또는 "예시적인"의 사용은 개념을 구체적인 방식으로 제시하기 위한 것이다. 본원에서 사용되는 용어 "또는"은 배타적인 "또는"보다는 포괄적인 "또는"을 의미하는 것으로 의도된다. 즉, 달리 명시되거나 문맥상 명백하지 않은 한, "X는 A 또는 B를 포함한다"는 임의의 자연 포괄적인 순열을 의미하는 것으로 의도된다. 즉, X가 A를 포함하거나; X는 B를 포함하거나; 또는 X는 A 및 B 둘 모두를 모두 포함하는 경우, "X는 A 또는 B를 포함한다"는 임의의 전술한 임의의 사례에서 만족된다.

[0106]

또한, 본원에서 논의된 물질 및 방법을 설명하는 맥락에서(특히, 하기 청구범위의 맥락에서) 단수형 용어 및 유사한 지시어의 사용은 본원에서 달리 나타내지 않거나 또는 문맥 분명히 모순되지 않는 한, 단수 및 복수 둘 모두를 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0107]

본원에서 값의 범위의 인용은, 본원에서 달리 나타내지 않는 한, 단지 상기 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 지칭하는 속기 방법으로서 기능하도록 의도되며, 각각의 개별 값은 마치 이것이 개별적으로 본원에 인용된 것처럼 명세서에 통합된다. 본원에 기술된 모든 방법은 본원에서 달리 나타내지 않거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 또한, 인용된 값의 임의의 순열은 범위의 한계를 정의하는 것으로 고려된다. 예를 들어, 1, 2 또는 3 내지 4, 5 또는 6의 범위는 1 내지 4, 1 내지 5, 1 내지 6, 2 내지 4, 2 내지 5, 등, 뿐만 아니라 1 내지 2, 1 내지 3, 2 내지 3, 4 내지 6, 등을 포함하는 것으로 이해된다.

[0108]

전반에 걸쳐 사용된 용어 "약"은 실험 또는 측정 오차(예를 들어, ± 1%)를 통해 도입될 수 있는 작은 변동을 기술하고 설명하기 위해 사용된다. 모든 수치는 명백하게 표시되든 그렇지 않든 용어 "약"에 의해 수식된다. 용어 "약"에 의해 수식된 수치는 특정 확인된 값을 포함한다. 예를 들어 "약 5.0"은 5.0을 포함한다.

[0109]

용어 "본질적으로 없다" 또는 "실질적으로 없다" 또는 "실질적으로 없는"은 "의도적으로 첨가되지 않음"을 의미하고 단지 미량 또는 부주의한 양, 예를 들어 언급된 조성물, 예를 들어 총 흡착제 조성물의 중량을 기준으로 ≤ 5 중량%, ≤ 4 중량%, ≤ 3 중량%, ≤ 2 중량%, ≤ 1 중량%, ≤ 0.5 중량% 또는 ≤ 0.25 중량%가 존재할 수 있다. 예를 들어, 납이 실질적으로 없는 흡착제 조성물은 납이 검출가능한 한계 미만이거나, 또는 그것의 존재가 흡착제의 성능에 무시할만한 영향을 미치는 흡착제 조성물을 지칭할 수 있다.

[0110]

본 명세서 전반에 걸쳐 "하나의 구현예", "특정 구현예", "하나 이상의 구현예", "구현예" 또는 "일부 구현예"에 대한 언급은 구현예와 관련하여 기재된 특정 특징, 구조, 물질 또는 특성이 본 개시내용의 적어도 하나의 구현예에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서의 전반에 걸쳐 다양한 위치에서 "하나 이상의 구현예에서", "특정 구현예에서", "일 구현예에서" 또는 "일부 구현예에서"와 같은 어구의 출현은 반드시 본 개시내용의 동일한 구현예를 지칭하는 것은 아니다. 게다가, 특정한 특징, 구조, 물질, 또는 특성은 하나 이상의

구현예에서 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있다.

[0111]

상기 설명은 예시적인 것이며 제한적이지 않은 것으로 의도된다고 이해되어야 한다. 상기 설명을 읽고 이해하면 많은 다른 구현예들이 당해 분야의 숙련가에게 명백할 것이다. 본 개시내용의 범위는 따라서 첨부된 청구범위가 부여되는 등가물의 전체범위와 함께 그러한 청구범위와 관련하여 결정되어야 한다. 본원에 제공된 임의의 및 모든 예 또는 예시적인 언어(예를 들어, "예컨대")의 사용은 단지 물질 및 방법을 더 잘 설명하기 위한 것이고 달리 청구되지 않는 한 범위에 제한을 두지 않는다. 본 명세서의 어떠한 언어도 개시된 물질 및 방법의 실시에 필수적인 것으로 임의의 주장되지 않은 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0112]

본원에 개시된 구현예는 특정 구현예와 관련하여 설명되었지만, 이들 구현예는 단지 본 개시내용의 원리 및 적용을 예시하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시내용의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 개시내용의 방법 및 장치에 대한 다양한 수정 및 변형이 이루어질 수 있음이 당해 분야의 숙련가에게 명백할 것이다. 따라서, 본 개시내용은 첨부된 청구범위 및 그 등가물의 범위 내에 있는 수정 및 변형을 포함하는 것으로 의도되며, 상술된 구현예는 예시의 목적을 위해 제시된 것이고 제한하려는 것이 아니다.