



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0012437
(43) 공개일자 2025년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/32 (2006.01) B01J 20/16 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3221 (2013.01)
B01J 20/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0092693
(22) 출원일자 2023년07월17일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
엘지전자 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
임철호
서울특별시 금천구 가산디지털1로 51 LG전자 특허
센터
진태규
서울특별시 금천구 가산디지털1로 51 LG전자 특허
센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

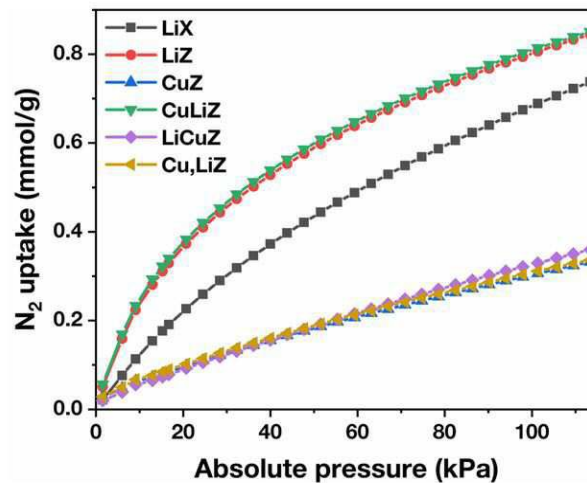
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 질소 선택적 흡착제의 제조방법 및 이로부터 제조된 흡착제

(57) 요약

본 발명은 질소 선택적 흡착제의 제조방법 및 이로부터 제조된 흡착제에 관한 것으로, 본 발명에 따른 질소 선택적 흡착제의 제조방법은 이온 교환 단계, 여과 단계를 거치고 상술한 위 단계를 반복하거나, 서로 다른 종류의 금속 전구체 수용액을 순차적으로 이온 교환 시키는 단계를 포함하여, 이온 교환에 필요한 금속 전구체 원료의 사용량을 줄이면서도 질소 선택적 흡착능이 우수한 흡착제를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/3234 (2013.01)

B01J 20/3236 (2013.01)

B01J 29/40 (2013.01)

(72) 발명자

우병훈

서울특별시 금천구 가산디지털1로 51 LG전자 특허
센터

이경범

서울특별시 금천구 가산디지털1로 51 LG전자 특허
센터

이기봉

서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호

김현욱

서울특별시 동대문구 왕산로 71 바인르미에르 100
4호

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 제올라이트를 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 이온 교환 단계;
- (b) (a) 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하여 흡착제를 수득하는, 흡착제 수득 단계; 및
- (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는 후속 이온 교환 단계;를 포함하는 질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 금속은 리튬(Li), 구리(Cu), 칼슘(Ca) 및 은(Ag) 가운데 1종 이상을 포함하고,
상기 금속 전구체 수용액은 상기 금속의 염화물 또는 질산염을 포함하는
질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 제올라이트는
ZSM-5 타입의 제올라이트를 포함하는
질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계는
20 ~ 100℃의 온도에서, 2 ~ 12시간 동안 수행되는
질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 금속 전구체 수용액의 농도는
0.1 M에서 1 M인
질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 금속 전구체 수용액에 도입되는 제올라이트는
1.25 ~ 25의 Si/Al 비율을 만족하는
질소 선택적 흡착제 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 (c) 단계 이후,
100 ~ 200 °C의 온도에서 10 ~ 20시간 동안 건조 공정이 수행되는
질소 선택적 흡착제 제조 방법.

청구항 8

(a') 제올라이트를 제1 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 제1 이온 교환 단계;
(b') (a') 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하는, 제1 이온 교환 제올라이트 수득 단계;
(c') 상기 제1 이온 교환 제올라이트를 제2 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 제2 이온 교환 단계; 및
(d') (c') 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하는, 흡착제 수득 단계;를 포함하는
질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 제1 금속 전구체에 포함된 금속은 리튬(Li), 구리(Cu), 칼슘(Ca) 및 은(Ag) 가운데 1종 이상을 포함하고,
상기 제2 금속 전구체에 포함된 금속은 상기 리튬(Li), 구리(Cu), 칼슘(Ca) 및 은(Ag) 가운데 1종 이상을 포함
하되, 상기 제1 금속 전구체에 포함된 금속과는 다른 종류의 금속을 포함하고,
상기 제1 금속 전구체 수용액 및 상기 제2 금속 전구체 수용액은 상기 금속의 염화물 또는 질산염을 포함하는
질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 제올라이트는
ZSM-5 타입의 제올라이트를 포함하는
질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 (a') 단계 및 상기 (c') 단계는

20 ~ 100℃의 온도에서, 2 ~ 12시간 동안 수행되는
질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,
상기 제1 금속 전구체 수용액 및 상기 제2 금속 전구체 수용액의 농도는
0.1 M에서 1 M인
질소 선택적 흡착제의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,
상기 제1 금속 전구체 수용액에 도입되는 제올라이트는
1.25 ~ 25의 Si/Al 비율을 만족하는
질소 선택적 흡착제 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,
상기 (d') 단계 이후
100 ~ 200 ℃의 온도에서 10 ~ 20시간 동안 건조 공정이 수행되는
질소 선택적 흡착제 제조 방법.

청구항 15

제1항 또는 제8항에 따른 방법에 의해 제조된
질소 선택적 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질소 선택적 흡착제의 제조방법 및 이로부터 제조된 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 산업 분야에서 공기 중 질소와 산소의 분리를 필요로 하고 있다. 건조 공기 중 질소와 산소의 비율은 각각 78.1%, 21%이며, 나머지 1%는 아르곤 등으로 구성된다. 그러나 일반 공기 조성에는 수분을 포함하고 있으며, 일반적으로 수분은 상대습도 60~80%로 대기 중에 존재한다.

[0003] 고순도의 질소와 산소를 얻기 위해서는 공기의 분리 공정 이전에 수분을 제거해주어야 한다.

[0004] 압력 순환식 흡착 공정 (pressure swing adsorption, 이하 PSA)은 흡착 분리 공정이고, 94% 이상의 상대적으로 높은 농도의 질소와 산소를 공급할 수 있으며, 에너지 소비와 자본 비용이 적다는 장점이 있어 소형과 중형 규

모의 공급 공정에서 주로 사용된다.

- [0005] 산소 농축기는 질소 선택적 흡착제를 사용하는 PSA 공정을 도입하여 고농도의 산소를 발생시키는 장치이다.
- [0006] 의료용으로 사용되는 산소 농축기는 폐 관련 질환을 보유한 환자들에게 필수적이기 때문에 소형화된 개인용 산소 농축기를 보급하려고 하는 추세이다.
- [0007] 종래의 산소 농축기는 X 타입 제올라이트에 리튬 양이온을 매우 높게 이온 교환한 LiX 제올라이트를 흡착제로 사용하고 있다.
- [0008] 그러나 리튬 이온 배터리의 수요가 폭발적으로 증가함에 따라 리튬의 전구체인 염화리튬(LiCl)의 가격이 크게 상승하였고, 합성 시 많은 양의 염화리튬이 필요한 LiX 흡착제 합성에 필요한 비용이 증가하였다.
- [0009] 또한, LiX 흡착제는 Si/Al ratio가 매우 낮은 X 타입 제올라이트를 사용하기 때문에 높은 수분 친화력을 보이며, 이는 흡착제의 수분으로 인한 오염을 유발하고 흡착제 성능 유지에 치명적이다.
- [0010] 이에 따라, 금속 전구체에 사용되는 원료의 양을 줄이면서도 질소 선택적 흡착능이 우수한 신규의 흡착제가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 이온 교환에 필요한 금속 전구체 원료의 사용량을 줄이면서도 질소 선택적 흡착능이 우수한 신규의 질소 선택적 흡착제의 제조방법 및 이를 통해 제조된 흡착제를 제공하는 것이다.
- [0012] 또한 본 발명은 수분 친화도가 낮고 낮은 압력 구간에서도 종래의 흡착제 대비 높은 수준의 질소 선택적 흡착능을 갖는 흡착제의 제조방법 및 이를 통해 제조된 흡착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한 본 발명은 흡착제의 합성 공정을 단순화하여 저비용으로 흡착제의 대량 생산이 가능한 신규의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상술한 바와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 제조방법은 이온 교환 단계, 여과 단계를 거치고 상술한 위 단계를 반복하는 단계를 포함한다.
- [0015] 아울러, 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 제조방법은 서로 다른 종류의 금속 전구체 수용액을 순차적으로 이온 교환 시키는 단계를 포함한다.
- [0016] 보다 구체적으로, 본 발명의 질소 선택적 흡착제의 제조방법은 (a) 제올라이트를 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 이온 교환 단계; (b) (a) 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하여 흡착제를 수득하는, 흡착제 수득 단계; 및 (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는, 후속 이온 교환 단계;를 포함한다.
- [0017] 아울러, 본 발명의 다른 실시예에 따른 제조방법은 (a') 제올라이트를 제1 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 제1 이온 교환 단계; (b') (a') 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하는, 제1 이온 교환 제올라이트 수득 단계; (c') 상기 제1 이온 교환 제올라이트를 제2 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 제2 이온 교환 단계; 및 (d') (c') 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하는, 흡착제 수득 단계;를 포함한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 질소 선택적 흡착제의 제조방법은 이온 교환에 필요한 금속 전구체 원료의 사용량을 줄이면서도 질소 선택적 흡착능이 우수한 흡착제를 제조할 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명에 따른 질소 선택적 흡착제의 제조방법은 수분 친화도가 낮고 낮은 압력 구간에서도 종래의 흡착제 대비 높은 수준의 질소 선택적 흡착능을 갖는 흡착제를 제조할 수 있다.
- [0020] 아울러, 본 발명에 따른 제조 방법은 흡착제의 합성 공정을 단순화하여 저비용으로 흡착제의 대량 생산이 가능 하다.

[0021] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 298 K에서 질소 선택적 흡착제의 질소 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.
 도 2는 298 K에서 질소 선택적 흡착제의 산소 흡착 등온선과 공기 중 질소/산소의 선택도를 나타낸 그래프이다.
 도 3은 283 K와 313 K에서 질소 선택적 흡착제의 질소 흡착 등온선, 산소 흡착 등온선, 그리고 공기 중 질소/산소의 선택도를 나타낸 그래프이다.
 도 4는 298 K에서 질소 선택적 흡착제의 상대 습도에 따른 수분 흡착능을 나타낸 그래프이다.
 도 5는 298 K에서 질소 선택적 흡착제의 공기 중 수분/질소의 선택도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 전술한 목적, 특징 및 장점은 상세하게 후술되며, 이에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다. 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0024] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 이하, 본 발명에 따른 질소 선택적 흡착제의 제조방법 및 이로부터 제조된 흡착제에 대해 상세히 설명하기로 한다.

[0026] <질소 선택적 흡착제의 제조방법>

[0028] 본 발명에 따른 질소 선택적 흡착제의 제조방법은 (a) 제올라이트를 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 이온 교환 단계; (b) (a) 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하여 흡착제를 수득하는, 흡착제 수득 단계; 및 (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는, 후속 이온 교환 단계;를 포함한다.

[0030] (a) 단계 : 이온 교환 단계

[0031] 먼저, 본 발명의 제조방법은 제올라이트에 포함된 이온을 교환하는 이온 교환 단계를 포함한다.

[0032] 본 발명에서, 상기 제올라이트와 상기 금속 전구체 수용액의 비율 (수용액 부피 (mL): 제올라이트 질량 (g))은 200:1 내지 50:1일 수 있으며, 바람직하게는 약 100:1 (250 mL:2.5 g)일 수 있다.

[0033] 본 발명에서 상기 제올라이트는 여러 타입(예로서, FAU (13X, Y), MFI(ZSM-5), CHA, FER, MOR)이 이용될 수 있으나, 바람직하게는 ZSM-5 타입의 제올라이트를 포함할 수 있다. 또한, 상기 제올라이트는 1.25 ~ 25의 Si/Al 비율을 만족하는 것이 바람직하다.

[0034] 다음으로, 상기 금속 전구체 수용액에 포함된 금속은 리튬(Li), 구리(Cu), 칼슘(Ca) 및 은(Ag) 가운데 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 본 발명에서 상기 금속은 리튬(Li) 또는 구리(Cu)일 수 있다.

[0035] 또한, 상기 금속 전구체 수용액은 상기와 같이 열거한 금속의 염화물 또는 질산염을 포함할 수 있다.

[0036] 바람직한 예시로서, 상기 사용되는 금속 중 구리(Cu)와 리튬(Li)의 전구체는 각각 CuCl_2 또는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 그리고 LiCl 또는 LiNO_3 일 수 있다. 바람직하게는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 LiCl 이 사용될 수 있다.

[0037] 아울러, 상기 금속 전구체 수용액의 농도는 0.1 M에서 1 M일 수 있고, 금속 양이온의 경우에는 약 1 M, 2가 금속 양이온의 경우에는 약 0.5 M일 수 있다. 바람직하게는 LiCl 은 1 M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 는 0.5 M를 사용할 수 있다.

- [0038] 여기서, 상기 (a) 단계는 상기 제올라이트의 효율적 이온 교환을 위해서 20 ~ 100℃의 온도에서 2 ~ 12시간 동안 수행될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 (a) 단계는 50 ~ 70 ℃의 온도에서 5 ~ 7 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 (a) 단계에서 교반 조건이 특별히 제한되는 것은 아니지만, 200 ~ 300 rpm의 조건으로 교반되는 것이 바람직하다.
- [0041] **(b) 단계 : 흡착제 수득 단계**
- [0042] 다음으로, 본 발명의 제조방법은 (b) (a) 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하여 흡착제를 수득하는, 흡착제 수득 단계를 포함한다.
- [0043] 상기 (a) 단계를 통해서 이온 교환이 끝난 후 제올라이트가 포함된 졸 상태의 액체를 이용하여 (b) 단계가 수행된다.
- [0044] 상기 졸 상태의 액체를 이용하여 이온 교환이 완료된 제올라이트를 여과한다. 여기서 상기 여과 단계는 바람직하게는 진공 조건에서 수행될 수 있다.
- [0046] **(c) 단계 : 후속 이온 교환 단계**
- [0047] 다음으로, 본 발명의 제조방법은 상기 (a) 및 (b) 단계를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는, 후속 이온 교환 단계;를 포함한다.
- [0048] 본 발명은 후속 이온 교환 단계를 이용하여 높은 이온 교환율을 달성하고 흡착제의 질소 선택적 흡착능을 높일 수 있다.
- [0049] 바람직하게는, 본 발명에서 리튬 단독 이온 교환 제올라이트의 경우 상술한 (a) 및 (b) 단계를 4차례 이상 반복할 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에서 구리 단독 이온 교환 제올라이트의 경우 상술한 (a) 및 (b) 단계를 1차례 이상 반복할 수 있고, 필요에 따라 (c) 단계를 수행하지 않을 수 있다.
- [0052] 다음으로, 바람직하게는 본 발명은 이온 교환이 모두 완료되고 여과된 제올라이트를 세척하고 건조하는 공정을 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 건조 공정은 100 ~ 200 ℃의 온도에서 10 ~ 20시간 동안 수행될 수 있다.
- [0055] 다음으로, 본 발명의 다른 실시예에 따른 질소 선택적 흡착제의 제조방법은 (a') 제올라이트를 제1 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 제1 이온 교환 단계; (b') (a') 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하는, 제1 이온 교환 제올라이트 수득 단계; (c') 상기 제1 이온 교환 제올라이트를 제2 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 제2 이온 교환 단계; 및 (d') (c') 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하는, 흡착제 수득 단계;를 포함한다.
- [0057] **(a') 단계 : 이온 교환 단계**
- [0058] 먼저, 본 발명의 다른 실시예에 따른 제조방법은 제올라이트에 포함된 이온을 교환하는 이온 교환 단계를 포함하며, 제1 금속 전구체 수용액이 사용된다.
- [0059] 상술한 것처럼, 본 발명에서 상기 제올라이트는 여러 타입(예로서, FAU (13X, Y), MFI(ZSM-5), CHA, FER, MOR)이 이용될 수 있으나, 바람직하게는 ZSM-5 타입의 제올라이트를 포함할 수 있다. 또한, 상기 제올라이트는 1.25 ~ 25의 Si/Al 비율을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0060] 다음으로, 상기 제1 금속 전구체 수용액에 포함된 금속은 리튬(Li), 구리(Cu), 칼슘(Ca) 및 은(Ag) 가운데 1종

이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 본 발명에서 상기 금속은 리튬(Li) 또는 구리(Cu)일 수 있다.

[0061] 또한, 상기 제1 금속 전구체 수용액은 상기와 같이 열거한 금속의 염화물 또는 질산염을 포함할 수 있다.

[0062] 바람직한 예시로서, 상기 사용되는 금속 중 구리(Cu)와 리튬(Li)의 전구체는 각각 CuCl_2 또는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 그리고 LiCl 또는 LiNO_3 일 수 있다. 바람직하게는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 LiCl 이 사용될 수 있다.

[0063] 아울러, 상기 제1 금속 전구체 수용액의 농도는 0.1 M에서 1 M일 수 있고, 금속 양이온의 경우에는 약 1 M, 2가 금속 양이온의 경우에는 약 0.5 M일 수 있다. 바람직하게는 LiCl 은 1 M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 는 0.5 M를 사용할 수 있다.

[0064] 여기서, 상기 (a') 단계는 상기 제올라이트의 효율적 이온 교환을 위해서 20 ~ 100℃의 온도에서 2 ~ 12시간 동안 수행될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 (a) 단계는 50 ~ 70 °C의 온도에서 5 ~ 7 시간 동안 수행될 수 있다.

[0065] 또한, 상기 (a') 단계에서 교반 조건이 특별히 제한되는 것은 아니지만, 200 ~ 300 rpm의 조건으로 교반되는 것이 바람직하다.

[0067] (b') 단계 : 제1 이온 교환 제올라이트 수득 단계

[0068] 다음으로, 본 발명의 제조방법은 (b') (a') 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하는, 제1 이온 교환 제올라이트 수득 단계를 포함한다.

[0069] 상기 (a') 단계를 통해서 이온 교환이 끝난 후 제올라이트가 포함된 졸 상태의 액체를 이용하여 (b') 단계가 수행된다.

[0070] 상기 졸 상태의 액체를 이용하여 이온 교환이 완료된 제1 이온 교환 제올라이트를 여과한다. 여기서 상기 여과 단계는 바람직하게는 진공 조건에서 수행될 수 있다.

[0072] (c') 단계 : 제2 이온 교환 단계

[0073] 본 발명의 다른 실시예에 따른 제조방법은, 상술한 (a') 및 (b') 단계를 거친 후, 상기 제1 이온 교환 제올라이트를 제2 금속 전구체 수용액에 도입하고 교반하는, 제2 이온 교환 단계를 포함한다.

[0074] 여기서, 상기 제2 금속 전구체에 포함된 금속은 상기 리튬(Li), 구리(Cu), 칼슘(Ca) 및 은(Ag) 가운데 1종 이상을 포함하되, 상기 제1 금속 전구체에 포함된 금속과는 다른 종류의 금속을 포함할 수 있다.

[0075] 예를 들어, 상기 제1 금속 전구체에 포함된 금속이 리튬(Li)인 경우, 제2 금속 전구체에 포함된 금속은 구리(Cu)일 수 있다.

[0076] 아울러, (c') 단계의 수행 방법은 상술한 (a') 단계와 같다.

[0078] (d') 단계 : 흡착제 수득 단계

[0079] 다음으로, 본 발명의 제조방법은 (c') 단계로부터 이온 교환된 제올라이트를 여과하는, 흡착제 수득 단계를 포함한다.

[0080] 상기 (c') 단계를 통해서 이온 교환이 끝난 후 제올라이트가 포함된 졸 상태의 액체를 이용하여 (d') 단계가 수행된다.

[0081] 상기 졸 상태의 액체를 이용하여 이온 교환이 모두 완료된 흡착제를 여과한다. 여기서 상기 여과 단계는 바람직하게는 진공 조건에서 수행될 수 있다.

[0083] 다음으로, 바람직하게는 본 발명은 이온 교환이 모두 완료되고 여과된 제올라이트를 세척하고 건조하는 공정을 포함할 수 있다.

[0084] 상기 건조 공정은 100 ~ 200 °C의 온도에서 10 ~ 20시간 동안 수행될 수 있다.

[0086] 이하, 실시예를 통해 본 발명의 구체적인 태양을 살펴보기로 한다.

[0088] <실시예>

[0090] <흡착제의 제조 및 물성 평가>

[0092] 1. 흡착제의 제조

[0093] 아래와 같이, 종류가 상이한 제올라이트를 이용하여 흡착제들을 제조하였다.

[0094] 제조된 흡착제들은 아래와 같이 서로 다른 이온 교환 횟수에 따라 제조되었다.

[0095] 이온 교환 시, 제올라이트와 금속 전구체 수용액의 비율은 100:1 (250 mL:2.5 g)이다.

[0096] 구리와 리튬의 전구체는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 LiCl를 사용한다. LiCl은 1 M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 는 0.5 M를 사용한다.

[0097] 이온 교환은 250 rpm의 교반 속도 조건에서 60 °C, 6시간 동안 진행되었다.

[0098] 이온 교환이 끝난 후 제올라이트가 포함된 졸 상태의 액체는 진공 조건 여과 후 250 mL의 증류수로 세척을 거쳐 회수된다.

[0099] 리튬 단독 이온 교환 제올라이트의 경우 상기한 이온 교환 및 여과 과정을 4차례 반복한 110 °C 조건에서 12시간 동안 건조를 진행한다.

[0100] 구리 단독 이온 교환 제올라이트의 경우 상기한 이온 교환 및 여과 과정을 1회만 진행한 후 110 °C 조건에서 12시간 동안 건조를 진행한다.

[0101] 구리, 리튬 순차적 이온 교환 제올라이트의 경우 상기한 이온 교환 및 여과 과정을 구리에 대해서 1회 진행하고 리튬에 대해서 1회 진행한 후 110 °C 조건에서 12시간 동안 건조를 진행한다.

[0103] 13X 제올라이트에 리튬을 단독 이온 교환하여 합성한 질소 선택적 흡착제는 LiX로 명명한다.

[0104] ZSM-5 제올라이트에 리튬을 단독 이온 교환하여 합성한 질소 선택적 흡착제는 LiZ로 명명한다.

[0105] ZSM-5 제올라이트에 구리를 단독 이온 교환하여 합성한 질소 선택적 흡착제는 CuZ로 명명한다.

[0106] ZSM-5 제올라이트에 구리, 리튬을 순차적으로 이온 교환하여 합성한 질소 선택적 흡착제는 CuLiZ로 명명한다.

[0107] LiX 중 리튬 이온 교환 횟수를 1회 진행한 것을 LiX-1로 명명한다.

[0108] LiX 중 리튬 이온 교환 횟수를 4회 진행한 것을 LiX-4로 명명한다.

[0109] LiZ 중 리튬 이온 교환 횟수를 1회 진행한 것을 LiZ-1로 명명한다.

[0110] LiZ 중 리튬 이온 교환 횟수를 4회 진행한 것을 LiZ-4로 명명한다.

[0111] CuZ 중 구리 이온 교환 횟수를 1회 진행한 것을 CuZ-1로 명명한다.

[0112] CuZ 중 리튬 이온 교환 횟수를 4회 진행한 것을 CuZ-4로 명명한다.

[0114] 2. 흡착제의 물성 평가

[0115] 표 1은 101.3 kPa, 298 K조건에서 질소 선택적 흡착제의 질소 흡착능을 나타낸 것이다.

표 1

	101.3 kPa, 298 K에서의 질소 흡착능 (mmol/g)
LiX-1	0.30
LiX-4	0.69
LiZ-1	0.71
LiZ-4	0.81
CuZ-1	0.31
CuZ-4	0.32

[0118] 표 1을 참조하면 이온 교환 횟수에 따른 질소 흡착능을 비교할 수 있다. LiX와 LiZ는 리튬 이온 교환 횟수를 1회만 진행했을 때보다, 4회 진행했을 때 질소 흡착능이 더 높았음을 알 수 있다.

[0119] CuZ는 구리 이온 교환 횟수를 1회 진행했을 때와 4회 진행했을 때 거의 차이가 없음을 알 수 있다.

[0121] 이하에서 상기한 바와 제조된 질소 선택적 흡착제의 원소 구성비를 설명한다.

[0122] 표 2는 본 실시예에 따른 질소 선택적 흡착제와 기반이 되는 제올라이트를 구성하는 원소의 비율을 나타낸 것이다.

표 2

	Si/Al	Li/Al	2XCu/Al
13X	1.10	-	-
LiX	1.09	0.95	-
ZSM-5	10.37	-	-
LiZ	10.1	1.00	-
CuZ	10.33	-	0.94
CuLiZ	10.15	0.84	0.16

[0125] 표 2를 참조하면, 제올라이트의 알루미늄 사이트에 구리 또는 리튬이 이온 교환된 정도를 비교할 수 있다. LiX와 LiZ는 4번의 리튬 이온 교환을 통해 100%에 가까운 정도로 이온 교환이 된 것을 알 수 있다.

[0126] CuZ는 1번의 이온 교환으로도 높은 이온 교환율을 보인 것을 알 수 있다.

[0127] CuLiZ는 구리를 1회 이온 교환한 뒤 리튬을 1회 이온 교환하여 리튬의 비율이 84%, 구리의 비율이 16%로 혼재되어 있음을 알 수 있다.

[0129] 다음으로, 도 1은 질소 흡착능을 평가하기 위해서 298 K에서 측정한 등온 흡착선을 나타낸 것이다.

[0130] 도 1을 참조하면, 종래의 LiX에 비해서 LiZ는 더 높은 질소 흡착능을 보인 것을 알 수 있다.

[0131] CuZ의 질소 흡착능은 낮았지만 이후 1회의 리튬 이온 교환을 통해 얻은 CuLiZ는 LiZ와 비슷한 수준의 높은 질소 흡착능을 보인 것을 알 수 있다.

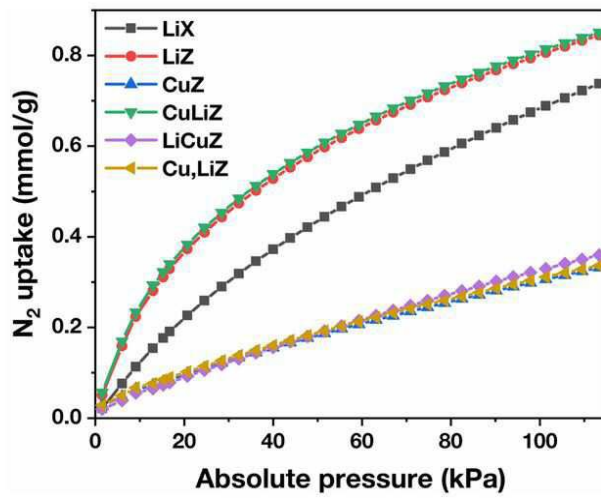
[0132] 이는 CuLiZ가 LiZ나 종래의 LiX에 비해서 리튬 전구체 사용량을 1/4 수준으로 낮췄음에도 불구하고 높은 질소 흡착능을 보인 것을 알 수 있다.

[0133] 또한 구리와 리튬의 이온 교환 순서에 변화를 주었을 때의 결과를 비교해보면, 리튬을 먼저 이온 교환한 뒤 구리를 이온 교환한 LiCuZ와 리튬과 구리를 동시에 이온 교환한 Cu, LiZ의 질소 흡착 성능은 CuZ와 유사한 것을 확인할 수 있다. 따라서 구리와 리튬을 이온 교환할 때에는 이온 교환 순서가 질소 흡착 성능에 영향을 준다는 점을 알 수 있다.

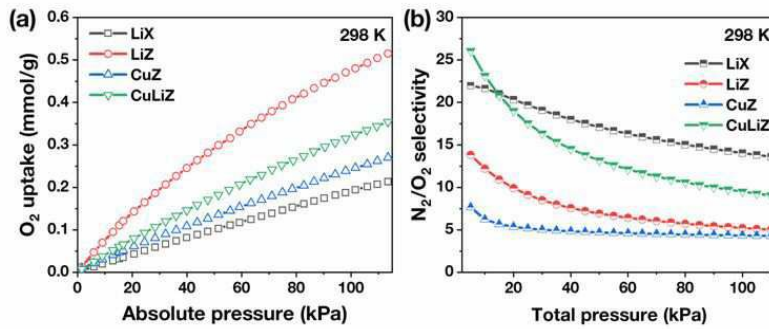
- [0135] 다음으로, 도 2의 (a)는 298 K에서의 산소 흡착 등온선을 도시한다.
- [0136] 종래의 LiX 흡착제의 산소 흡착능이 가장 낮았고, LiZ는 산소 흡착능이 높은 반면에 CuLiZ는 산소 흡착능이 비교적 낮은 것을 알 수 있다.
- [0137] 이는 CuLiZ가 구리를 이온 교환함으로써 LiZ보다 산소에 대한 흡착능을 더 낮출 수 있었음을 알 수 있다.
- [0138] 도 2의 (b)는 흡착제의 질소 흡착 등온선과 산소 흡착 등온선 결과를 이용하여 대기 중 공기의 질소, 산소 비율을 80:20으로 상정하였을 때의 질소/산소 선택도를 도시한다.
- [0139] 도 2의 (b)를 참조하면, LiX가 비교적 높은 질소/산소 선택도를 보였다. CuLiZ는 낮은 압력 구간에서는 LiX보다 높은 질소/산소 선택도를 보였으며, ZSM-5 기반 흡착제 중에서는 가장 높은 질소/산소 선택도를 보였다.
- [0140] 도 3의 (a), (b) 및 (c)는 283 K에서의 질소 흡착 등온선, 산소 흡착 등온선, 그리고 질소/산소 선택도를 순서대로 도시한다. 도 3의 (d), (e) 및 (f)는 313 K에서의 질소 흡착 등온선, 산소 흡착 등온선, 그리고 질소/산소 선택도를 순서대로 도시한다.
- [0141] 도 3을 참조하면, 모든 온도대에서 CuLiZ가 ZSM-5 기반 흡착제 중 가장 높은 질소 흡착능과 LiZ 대비 낮은 산소 흡착능을 보였고, 이에 따른 질소/산소 선택도 또한 ZSM-5 기반 흡착제 중 가장 높은 값을 기록했다.
- [0142] 특히 도 3의 (c), (f)를 참조하면, 종래의 LiX 흡착제와의 질소/산소 선택도를 비교해볼 때, CuLiZ가 LiX보다 낮은 압력구간에서 더 높은 선택도를 보인 것을 알 수 있다.
- [0144] 다음으로, 도 4는 흡착제의 298 K에서의 상대 습도에 따른 수분 흡착능을 도시한다.
- [0145] 도 4를 참조하면, ZSM-5 기반 흡착제는 종래의 LiX 흡착제보다 1/3 수준으로 낮은 수분 흡착능을 보인 것을 알 수 있다.
- [0147] 도 5는 298 K에서 대기 중의 상대습도를 60%로 상정하고 질소와 산소의 비율을 4:1로 상정하였을 때의 수분/질소 선택도를 도시한다.
- [0148] 도 5를 참조하면, 질소 흡착능이 높고 수분 흡착능이 낮았던 LiZ와 CuLiZ 흡착제는 종래의 LiX 흡착제 대비 매우 낮은 수분/질소 선택도를 보인 것을 알 수 있다.
- [0149] 따라서 산소 농축기에 사용되는 질소 선택적 흡착제의 주된 흡착 특성인 질소 흡착능, 질소/산소 선택도, 그리고 수분/질소 선택도를 고려할 때, CuLiZ는 높은 질소 흡착능, 비교적 높은 질소/산소 선택도, 그리고 낮은 수분/질소 선택도를 보여 수분이 포함된 공기 중의 질소-산소 분리를 위한 PSA 공정에 사용되는 질소 선택적 흡착제로써 우수한 흡착 특성을 보인다고 할 수 있다.
- [0151] 이상과 같이 본 발명에 대해 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을 지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

도면

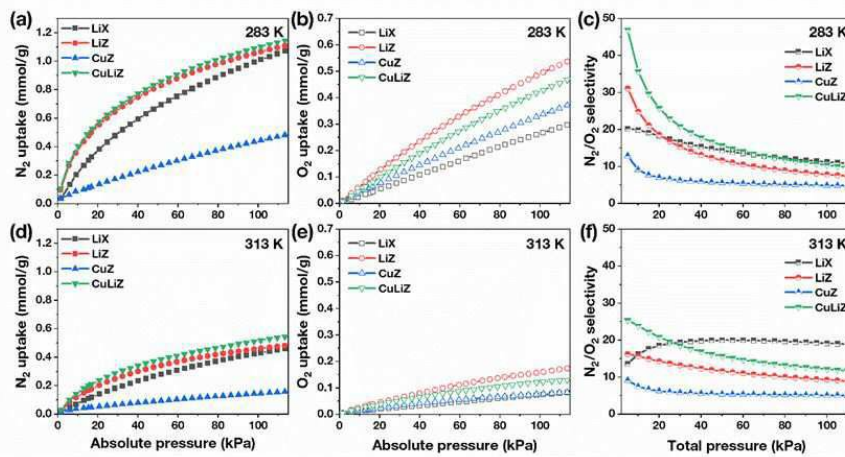
도면1



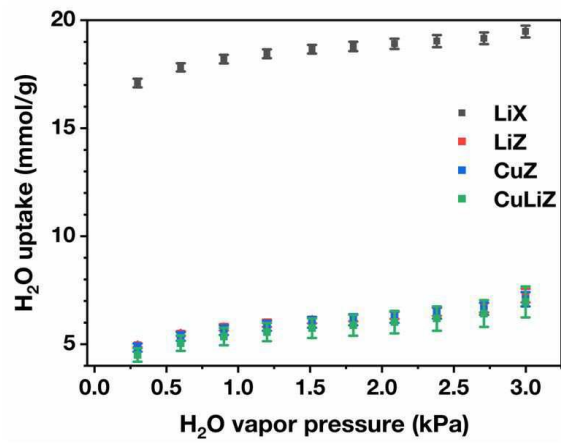
도면2



도면3



도면4



도면5

