



등록특허 10-2666616



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월20일

(11) 등록번호 10-2666616

(24) 등록일자 2024년05월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/20 (2018.01) **B01D 53/02** (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 20/20 (2018.01)
B01D 53/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7007741
- (22) 출원일자(국제) 2016년08월18일
 심사청구일자 2021년08월17일
- (85) 번역문제출일자 2018년03월19일
- (65) 공개번호 10-2018-0042339
- (43) 공개일자 2018년04월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/047445
- (87) 국제공개번호 WO 2017/031260
 국제공개일자 2017년02월23일
- (30) 우선권주장
 62/207,401 2015년08월20일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2003038953 A*
 KR1019980051228 A*
 US20060030483 A1*
 WO2014055473 A2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
알케마 인코포레이티드
 미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프리시아 퍼스트 애비뉴 900
- (72) 발명자
스테이블러 셴 엠.
 미국 펜실베이니아주 19464 포트타운 브린 레인 1651
르베르 III 로드리크
 미국 펜실베이니아주 19002 메이플 글렌 블레이 레인 1588
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 17 항

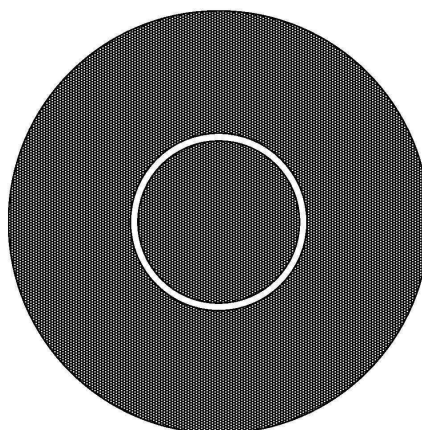
심사관 : 박애영

(54) 발명의 명칭 **가스 상 저장 장치를 위한 고성능 수착 결합제**

(57) 요약

본 발명은 가스 저장 장치에서 활성탄과 같은 흡착 물질을 고정화시키기 위한 고성능 열가소성 중합성 결합제 물질의 용도에 관한 것이다. 이들 결합제, 특히 폴리아미드 결합제 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 예를 들면 Kyblock™ 수지를 사용하면, 높은 흡착제 충전 밀도, 저장 공간의 체적에 대한 가스의 체적을 최대화시키는 낮은 오염성의 솔리드 구조물이 제공된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 20/2803 (2013.01)
B01J 20/28042 (2013.01)
B01J 20/28057 (2013.01)
B01D 2253/102 (2013.01)
B01D 2253/306 (2013.01)
B01D 2253/342 (2013.01)
B01D 2256/245 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 결합제 입자에 의해 함께 결합된 치밀하게 충전된 다공질 솔리드 흡착 매질(solid, porous adsorbent media)을 포함하는 블록 형태의 가스 저장 물품(gas storage article)으로서,

상기 결합제는 흡착제와 결합제의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 30중량%의 양이고, 폴리비닐리덴 플루오라이드 단독중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드 공중합체, 및 폴리아미드로부터 선택되고, 상기 결합제 입자가 5nm 내지 700nm 크기의 이산 입자를 갖고,

상기 흡착제가 활성탄, 탄소 섬유, 분자 체, 탄소 분자 체, 및 실리카 겔로 이루어진 그룹으로부터 선택되며,

상기 흡착 매질의 겉보기 밀도의 1.1배가 넘는 고정화 밀도를 갖는, 가스 저장 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 가스 저장 물품이 5000psi 이하의 압력에서 가압 가스를 보유할 수 있는 용기를 추가로 포함하고, 제1항의 열가소성 결합제 입자에 의해 함께 결합된 상기 다공질 흡착 매질이 상기 용기 내에 존재하는, 가스 저장 물품.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 결합제 입자가 50 내지 500nm의 평균 입자 크기를 갖는, 가스 저장 물품.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공질 흡착 매질이 0.5 내지 16중량%의 열가소성 결합제에 의해 함께 결합되는, 가스 저장 물품.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 물품이 압출법에 의해 형성되는, 가스 저장 물품.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 물품이 압축 성형법에 의해 형성되는, 가스 저장 물품.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 결합제가 상기 물품의 4 내지 12중량%를 구성하고, 상기 흡착 매질이 상기 물품의 88 내지 96중량%를 구성하는, 가스 저장 물품.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 흡착제가 활성탄 또는 탄소 섬유인, 가스 저장 물품.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 가스 저장 장치가 흡착된 비활성 가스, CO₂, N₂, 또는 탄화수소 가스를 추가로 포함하는, 가스 저장 물품.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 물품이 상기 흡착 매질과 결합제 입자 이외에도 물 0.001 내지 40중량%를 추가로 포함하는, 가스 저장 물품.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 활성탄이 2000m²/g 초과와 평균 N₂ BET 표면적을 갖는, 가스 저장 물품.

청구항 12

0.3 내지 30중량%의 열가소성 결합제 입자에 의해 함께 결합된 활성탄 매질을 포함하는 솔리드 블럭 물품(solid block article)으로서, 상기 결합제 입자가 5nm 내지 1 마이크로미터 크기의 이산 입자를 갖고, 상기 물품이 솔리드 상태(solid state) 압출 또는 압축 성형에 의해 제조된 2개 이상의 동심원 중첩 환형부(concentric nesting annulus)를 포함하는, 솔리드 블럭 물품.

청구항 13

0.3 내지 30중량%의 열가소성 결합제 입자에 의해 함께 결합된 활성탄 매질을 포함하는 솔리드 블럭 물품으로서, 상기 결합제 입자가 5nm 내지 1 마이크로미터 크기의 이산 입자를 갖고, 상기 활성탄이 85% 이하, 또는 80% 이하의 볼 펜 경도(ball pen hardness)를 갖는 1종 이상의 연질 활성탄(activated soft carbon) 10 내지 95중량%, 및 85% 초과, 또는 90% 이상의 볼 펜 경도를 갖는 1종 이상의 경질 활성탄(activated hard carbon) 5 내지 90중량%를 포함하는 블렌드인, 솔리드 블럭 물품.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 블렌드가 1400m²/g 미만의 낮은 N₂ BET 표면적을 갖는 40중량% 미만, 또는 20중량% 미만, 또는 0.1중량% 미만의 경질 활성탄 및 1400m²/g 초과와 높은 N₂ BET 표면적을 갖는 60중량% 초과, 또는 80중량% 초과와 연질 활성탄을 함유하는, 솔리드 블럭 물품.

청구항 15

제1항에 있어서, 적어도 하나의 가스를 저장하기 위한, 가스 저장 물품.

청구항 16

제1항에 있어서, 비활성 가스, CO₂, O₂, 및 N₂로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가스를 흡착하고 저장하기 위한, 가스 저장 물품.

청구항 17

제1항에 있어서, 액화 석유 가스(LPG), 스트랜디드 가스 플레어(stranded gas flares), 등유 버너(kerosene) 및 압축 천연 가스(CNG)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 가스를 흡착하고 저장하기 위한, 가스 저장 물품.

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스 저장 장치를 위한 흡착성 물질을 고정화(immobilization)시키기 위한 고성능 열가소성 중합성 결합제 물질의 용도에 관한 것이다. 이러한 신규한 결합제, 특히 불소중합체 또는 폴리아미드 결합제를 사용하면, 높은 흡착제 충전 밀도(packing density), 흡착제의 낮은 결합제 오염(fouling)을 갖는 다공질 솔리드(solid)가 제공되어, 저장 공간의 체적에 대한 가스의 체적이 최대화된다.

배경 기술

[0002] 흡착된 가스 저장(adsorbed gas storage)은, 오늘날 가스를 압축하기 위해 상업적으로 사용되는 고압 시스템과

관련된 장애를 극복하는, 가스 물질의 임시 저장을 향상시킨다.

- [0003] 비활성 가스(noble gas), O_2 , N_2 , 탄화수소 및 기타 소형 가스 분자와 같은 가스는 공업, 자동차, 제약, 식품, 음료, 전자장치 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는 다수의 시장에서 사용된다. 특정 적용분야로는, 농축된 의료용 산소, 공업용 건조제, 휴대용 및 주거용 액화 석유 가스(LPG), 스트랜드드 가스 플레어(stranded gas flares), 등유 버너(kerosene burner), 요리용 스토브, 압축 천연 가스(CNG) 및 기타 다수의 적용분야가 포함된다.
- [0004] 상기 가스의 저장 및 전달은 통상적으로, 고압을 사용하여 가스를 응축시키거나 심지어 액화시켜서 최대 농도를 점유된 체적 내에서 안전하게 이용할 수 있는 용기 내에서 수행된다. 가압 공정은 에너지 및 사회간접자본 요구사항으로 인한 원치 않는 과도한 비용을 발생시킨다. 또한, 가스를 안전하게 저장하고 전달하기 위한 저장 용기 기하구조(storage containment geometry)에는 한계가 있으며, 결과적으로 저장소 설계가 제한된다.
- [0005] 열가소성 결합제를 사용하여 낮은 벌크 밀도(bulk density)의 수착제(sorbent) 분말을 더 큰 밀도의 고정화된 블럭으로 전환시키는 기술이 여과 적용분야에 잘 알려져 있다. 고밀도 압축 구조물로 형성된 고표면적 수착 물질이 가스에 요구되는 경제적인 저장 체적을 달성할 수 있는 것으로 널리 간주되고 있다. 개발된 결합제 물질의 사용은 고정화 기술을 한층 더 취하여, 더 큰 충전 밀도와 더 우수한 제조 생산성을 제공하면서도 수착제를 최고의 성능으로 유지시킬 수 있다. 열가소성 결합제와 흡착 매질의 특정 제형에 의해 제조된 고정화 블럭의 조합으로부터 생성된 장치는, 오늘날 널리 사용되는 액화 및 압축 가스 기술에 비해 훨씬 낮은 요구 압력에서, 가스를 장치 체적당 매우 높은 체적으로 저장할 수 있게 한다.
- [0006] US 4,999,330은 ANG 시스템에서 사용되는 고밀도 흡착제에 대한 필요성 및 도전을 기술하고 있다. 시스템의 효율은 흡착제의 표면적 수준, 수착제의 충전 밀도, 3D 구조의 물리적 안정성, 및 흡착제의 오염 수준에 의존한다.
- [0007] 솔리드의 주어진 질량에 대해, 흡착은 솔리드의 표면에 비례한다. 이는 일반적으로, 활성탄에 대해 종종 기재되는 바와 같이, 매크로-, 마이크로- 및 나노-세공을 함유한 흡착제를 사용하여 최대화된다. 고표면적 활성탄은 고밀도 흡착제 구조물에서 통상적으로 사용되는 흡착제이다.
- [0008] 충전 밀도 또한 매우 중요하다. 주어진 체적 내에 흡착제가 많을수록 더 많은 가스가 흡착되어 저장될 수 있다. 저장 탱크에 충전된 느슨한 탄소(loose carbon)의 한 가지 단점은 이것이 다량의 빈 공간을 생성시킨다는 점이다. 적은 공간으로 가압되는 (치밀화되는 것으로 알려진) 흡착제 물질은 더 많은 흡착 잠재력을 제공한다.
- [0009] 느슨한 탄소는 또한 사용 중에 흡착 저장 시스템의 진동에 의해 이동 및 정착되어 분말화 및 흡착제 체적의 감소를 일으킬 수 있다는 단점이 있다.
- [0010] US 4,999,330 참조문헌은 메틸 셀룰로스 또는 폴리비닐 알코올 결합제 용매 용액을 형성하고, 고표면적 탄소 입자를 결합제 용액으로 코팅하고, 이어서 용매를 제거하고 결합제-코팅된 입자를 압축하여 벌크 체적을 50 내지 200% 저하시킴으로써 전술된 한계를 해결한다. US 4,999,330의 시스템은 이의 복잡성과 많은 단계들로 어려움을 겪는다. 또한, 이는 다수의 마이크로세공을 차단하는 활성탄 입자 전체를 코팅하여, 오염시키고, 흡착에 사용할 수 있는 표면적의 양을 줄이는 것을 수반한다. 세공들 중 일부는 용매로 미리 채워질 수 있으며, 이 용매는 추후 열에 의해 제거되어 다수의 세공을 차단 해제할 수 있지만, 전체 코팅의 최종 효과는, 활성 표면적이 크게 감소하는 것이다.
- [0011] 카본 블럭 필터(carbon block filter)가 US 5,019,311, US 5,147,722, 및 US 5,331,037에 기재되어 있으며, 압출법을 사용하여, 열가소성 결합제에 의해 함께 결합된 활성탄과 같은 결합된 활성 입자를 함유하는 다공질 물품을 제조한다. 카본 블럭 필터는, 물 정제에서와 같이, 유체 스트림으로부터 오염 물질을 제거하도록 설계된다. 일반적으로 폴리에틸렌 중합성 결합제가 높은 수준에서 사용된다.
- [0012] US 6,395,190에는 카본 필터, 및 열가소성 결합제 15 내지 25중량%를 갖는 카본 필터의 제조 방법이 기재되어 있다. 폴리에틸렌 및 기타 통상의 결합제의 문제점은 흡착제 물질들을 적절하게 함께 보유하기 위해 높은 부하량 퍼센티지가 요구된다는 점이다. 내오염성이 불량하다는 것도 문제이다.
- [0013] 다공질 블럭 물품을 위한 결합제로서의 폴리(비닐리덴 플루오라이드)는, 더 낮은 부하량에서 효과적인 결합을 제공하고(이는 활성 수착 제제의 보다 많은 표면적을 개방시킨다) 심지어 더 큰 효율을 제공함으로써, 카본 블럭 물품 성능을 개선시키는 것으로 밝혀졌다.

[0014] 이러한 복합 다공질 솔리드 물품(solid article)의 예, 뿐만 아니라 이를 제조하는 방법은 예를 들면 WO 2014/055473 및 WO 2014/182861에 기재되어 있으며, 상기 문헌 각각의 전체 개시내용은 모든 목적을 위해 본원에 참조로 포함되어 있다. 이들 물품은 카본 블랙 여과 물품을 위해 이전에 사용된 폴리에틸렌 결합제 보다는 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 폴리아미드 결합제를 사용한다.

[0015] 이러한 기술의 경제성을 향상시키기 위해 주어진 체적의 용기 공간에 저장할 수 있는 가스의 체적(v/v_0)을 개선할 필요가 있다.

[0016] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 낮은 수준의 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 폴리아미드 결합제를 활성탄 또는 활성 탄소 섬유와 함께 사용하여 압출 또는 압축 성형법에 의해 형성된 가스 저장 물품에서 높은 v/v_0 가 얻어질 수 있는 것으로 밝혀졌다. 사용된 낮은 수준의 결합제는 용기 체적에 대한 활성 흡착제 체적의 비에 부정적인 영향을 거의 끼치지 않는다. 또한, 낮은 결합제 체적은 보다 낮은 밀도의 결합제에 비해 향상된 투과능을 초래한다. 향상된 투과능은 솔리드 다공질 저장 물품으로부터의 저장된 가스의 흡착 및 탈착 속도를 증가시킨다. 고밀도 충전, 저수준의 결합제 체적을 갖는 솔리드 흡착 물품을 제공하는 것 이외에도, 본 발명의 솔리드 다공질 흡착제 구조물은 또한 흡착제 표면적의 오염에 대해 뛰어난 내성을 나타낸다. 마지막으로, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 폴리아미드 결합제는 또한 가스 저장 환경에 대한 뛰어난 화학약품 내성을 제공한다. 추가로, 이들 중합체의 높은 상대 열 지수는 제품 수명 주기 동안 흡착 저장 모놀리스(monolith)가 접하게 되는 온도 범위에서 유용하다.

발명의 내용

[0017] 본 발명은 0.5 내지 30중량%의 열가소성 결합제 입자에 의해 함께 결합된 치밀한 다공질 솔리드 흡착 매질을 포함하는 가스 저장 물품으로서, 상기 결합제 입자는 5 내지 700 나노미터의 이산 입자(discrete particle) 크기 및 5 내지 150 마이크로미터의 응집체를 갖는 가스 저장 물품에 관한 것이다.

[0018] 본 발명은 또한 가스의 충전 및 배출을 위한 적어도 하나의 밸브 개구부를 갖는 가스 저장 블록 물품(gas storage block article)을 함유하며 가압 가스를 보유할 수 있는 밀봉 용기에 관한 것이다.

[0019] 본 발명은 또한 솔리드 흡착제를 보유하고 천연 가스(메탄)를 함유하는 가스 저장 용기에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 솔리드 가스 저장 물품의 단면도이다.

도 2는 중심부 로드(center rod) 및 중공 실린더(hollow cylinder)로서 압출되고 이어서 중첩되어(nested) 도 1과 유사한 직경을 갖는 유사한 크기의 동심원 솔리드 블록을 형성하는, 본 발명의 솔리드 가스 저장 물품의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 출원에 열거된 모든 참고문헌은 본원에 참조로 인용되어 포함된다. 조성에서 모든 퍼센티지는 달리 명시되지 않는 한 중량 퍼센티지이고, 모든 분자 중량은 달리 명시되지 않는 한 중량 평균 분자 중량으로서 제공된다. 본원에 기재된 상이한 구성성분들의 조합 또한 본 발명의 일부인 것으로 간주된다.

[0022] 본원에서 사용되는 "상호연결성(interconnectivity)"은 활성 입자 또는 섬유가 활성 입자 및 이차 입자 또는 기능성 입자 또는 섬유를 완전히 코팅하지 않으면서도 중합성 결합제 입자에 의해 함께 영구적으로 결합되는 것을 의미한다. 결합제는 특정한 별개의 지점들에서 수착제에 부착하여, 조직화된 다공질 구조물을 생성한다. 다공질 구조물은 가스가 상호연결된 입자 또는 섬유를 통과할 수 있도록 하며, 가스는 수착제 입자 또는 섬유의 표면(들)에 직접적으로 노출되어, 흡착제 물질로의 가스의 흡수를 유리(favor)하게 한다. 중합성 결합제는 오직 별개의 지점들에서만 흡착제 부착하므로, 흡착제 상에 코팅되는 결합제에 비해 더 적은 결합제가 완전한 연결에 사용된다.

[0023] 본 발명은 활성탄 또는 기타 가스 흡착제로 제조된 솔리드 다공질 가스 저장 물품에 관한 것으로, 흡착제 물질은 작은 열가소성 중합성 결합제 이산 입자에 의해 함께 결합되어 상호연결성을 제공한다. 솔리드 다공질 물품은 일반적으로 가압 가스를 보유할 수 있는 밀폐 용기 내에 존재한다. 흡착제 및 결합제는 가압하에 조합되어 치밀한 다공질 솔리드 가스-흡착제 구조를 생성시킨다.

- [0024] 결합제
- [0025] 본 발명의 복합체의 중합체 입자는 서브-마이크로미터 범위의 열가소성 중합체 입자이다. 중량 평균 입자 크기는 150 마이크로미터 미만, 바람직하게는 10 마이크로미터 미만, 보다 바람직하게는 1 마이크로미터 미만, 바람직하게는 500nm 미만, 바람직하게는 400nm 미만, 보다 바람직하게는 300nm 미만이다. 중량 평균 입자 크기는 일반적으로 적어도 20nm, 바람직하게는 적어도 50nm이다.
- [0026] 유용한 중합체로는 불소중합체, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 아크릴 중합체, 예를 들면 폴리메틸 메타크릴레이트 중합체 및 공중합체, 폴리우레탄, 스티렌 중합체, 폴리아미드, 폴리올레핀(폴리에틸렌, 및 폴리프로필렌 및 이의 공중합체를 포함함), 폴리에스테르(폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함함), 폴리비닐 클로라이드, 폴리카보네이트 및 열가소성 폴리우레탄(TPU)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 유용한 작은 중합체 입자 크기를 얻기 위해, 열가소성 중합체가 에멀전(또는 역 에멀전) 중합에 의해 제조되는 것이 바람직하다.
- [0027] 바람직한 중합체는 폴리아미드 및 불소중합체이며, 폴리비닐리덴 플루오라이드의 단독중합체 및 공중합체가 특히 유용하다.
- [0028] 바람직하게는 결합제는 불소중합체이다. 유용한 불소중합체로는 50중량% 초과 불소단량체 단위, 바람직하게는 65중량% 초과, 보다 바람직하게는 75중량% 초과, 가장 바람직하게는 90중량% 초과 1종 이상의 불소단량체를 갖는 열가소성 단독중합체 및 공중합체가 있다. 불소중합체를 형성하기 위한 유용한 불소단량체로는 비닐리덴 플루오라이드(VDF 또는 VF_2), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 트리플루오로에틸렌(TrFE), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로펜(HFP), 비닐 플루오라이드(VF), 헥사플루오로이소부틸렌(HFIB), 퍼플루오로부틸 에틸렌(PFBE), 펜타플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜, 2-트리플루오로메틸-3,3,3-트리플루오로프로펜, 플루오르화된 비닐 에테르(퍼플루오로메틸 에테르(PMVE), 퍼플루오로에틸비닐 에테르(PEVE), 퍼플루오로프로필비닐 에테르(PPVE), 퍼플루오로부틸비닐 에테르(PBVE)를 포함함), 장쇄 퍼플루오르화된 비닐 에테르, 플루오르화된 디옥솔, C_4 및 그 이상의 부분적으로- 또는 퍼-플루오르화된 알파 올레핀, C_3 및 그 이상의 부분적으로- 또는 퍼-플루오르화된 사이클릭 알켄, 및 이들의 조합이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0029] 특히 바람직한 불소중합체로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 단독중합체, 및 공중합체, 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 단독중합체 및 공중합체가 있다. 본 발명은 모든 열가소성 중합체에 적용되지만, 특히 모든 불소중합체 및 공중합체, 및 폴리아미드, 비닐리덴 플루오라이드 중합체가 본 발명을 예시하는데 사용될 것이며, 이들은 바람직한 중합체이다. 당업자는, PVDF에 대한 특정 언급을 본 발명의 범주 내에 있고 본 발명으로 구현되는 것으로 여겨지는 이들 다른 열가소성 중합체에 적용하는 것을 이해하고 적용할 수 있을 것이다.
- [0030] 하나의 양태에서, 비닐리덴 플루오라이드 공중합체는, 이의 더 낮은 결정화도(또는 결정화도 없음)로 인해 반-결정질 PVDF 단독중합체보다 더 가요성이 되기 때문에 바람직하다. 결합제의 가요성은 이것이 제조 공정을 더 잘 견딜 수 있게할 뿐만 아니라 증가된 풀-스루 강도(pull-through strength) 및 보다 우수한 접착 특성을 제공한다. 바람직한 공중합체는, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 비닐 플루오라이드, 펜타플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 트리플루오로프로펜, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르, 및 비닐리덴 플루오라이드와 쉽게 공중합할 수 있는 임의의 다른 단량체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 공단량체와 공중합된 비닐리덴 플루오라이드를 적어도 50몰%, 바람직하게는 적어도 75몰%, 보다 바람직하게는 적어도 80몰%, 보다 더 바람직하게는 적어도 85몰% 함유하는 것들을 포함한다.
- [0031] 하나의 양태에서, 30중량% 이하, 바람직하게는 25중량% 이하, 보다 바람직하게는 15중량% 이하의 헥사플루오로프로펜(HFP) 단위 및 70중량% 이상, 바람직하게는 75중량% 이상, 보다 바람직하게는 85중량% 이상의 VDF 단위가 비닐리덴 플루오라이드 중합체에 존재한다. 최종 사용 환경에서 뛰어난 치수 안정성을 갖는 PVDF-HFP 공중합체를 제공하기 위해서는 가능한 한 균질하게 HFP 단위가 분포되는 것이 요망된다.
- [0032] 본 발명에 사용되는 PVDF는, 현탁액, 용액 및 초임계 CO_2 중합 공정도 또한 사용될 수 있지만, 일반적으로 수성 자유-라디칼 에멀전 중합을 사용하여 당업계에 공지된 수단에 의해 제조될 수 있다. 일반적인 에멀전 중합 공정에서, 반응기는 탈이온수, 중합 동안 반응물 매스(mass)를 에멀전화시킬 수 있는 수용성 표면활성제, 및 임의의 파라핀 왁스 방오제(antifoulant)로 충전된다. 혼합물을 교반하고 탈산소화시킨다. 이어서 소정량의 쇠 이동제(chain transfer agent)(CTA)를 반응기로 도입하고, 반응기 온도를 목적하는 수준까지 상승시키고, 비닐리

텐 플루오라이드(및 가능하게는 1종 이상의 공단량체)를 반응기로 공급한다. 초기 충전량의 비닐리덴 플루오라이드를 도입하여 반응기내 압력이 목적하는 수준에 도달하면, 개시제 에멀전 또는 용액을 도입하여 중합 반응을 개시한다. 반응 온도는 사용되는 개시제의 특성에 따라 달라질 것이며, 당업자는 그렇게 하는 방법을 알 것이다. 통상적으로 온도는 약 30 내지 150℃, 바람직하게는 약 60 내지 120℃일 것이다. 반응기에서 중합체의 목적하는 양에 도달하면 단량체 공급을 중단할 것이지만, 잔류 단량체를 소비하기 위해 개시제 공급을 임의로 계속한다. (미반응 단량체를 함유하는) 잔류 가스를 배출시키고, 반응기로부터 라텍스(latex)를 회수한다.

[0033] 중합에 사용되는 표면활성제는 퍼플루오르화된, 부분적으로 플루오르화된, 및 플루오르화되지 않은 표면활성제를 포함하는, PVDF 에멀전 중합에 유용한 것으로 당업계에 공지된 임의의 표면활성제일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 PVDF 에멀전은 플루오로표면활성제(fluorosurfactant)를 함유하지 않으며, 플루오로표면활성제는 중합의 어느 부분에서도 사용되지 않는다. PVDF 중합에 유용한 플루오르화되지 않은 표면활성제는 3-알콕시-2-하이드록시-1-프로판 설포산 염, 폴리비닐포스폰산, 폴리아크릴산, 폴리비닐 설포산, 및 이들의 염, 폴리에틸렌 글리콜 및/또는 폴리프로필렌 글리콜 및 이들의 블록 공중합체, 알킬 포스포네이트 및 실록산계 표면활성제를 포함하지만 이에 한정되지 않는, 사실상 이온성 및 비-이온성 둘 다일 수 있다.

[0034] PVDF 중합은 10 내지 60중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%의 솔리드 수준을 갖는 라텍스를 초래한다.

[0035] 라텍스 결합제는 일반적으로 분무 건조, 응고, 또는 기타 공지된 공정에 의해 분말 형태로 환원되어, 무수 분말을 형성한다.

[0036] 결합제 입자는 평균 입자 크기로서 일반적으로 5 내지 700nm, 바람직하게는 50 내지 500nm, 보다 바람직하게는 100 내지 300nm이다. 일부 경우, 중합체 입자는 1 내지 150 마이크로미터의 그룹, 3 내지 50 마이크로미터, 5 내지 15 마이크로미터, 바람직하게는 6 내지 8 마이크로미터의 응집체로 응집될 수 있지만, 이들 응집체는 일반적으로 물품으로의 가공 동안 개별 입자들로 파괴되는 것으로 밝혀졌다. 결합제 입자는 이산 입자이며, 형성된 솔리드 다공질 흡착제 물품 내에 이산 입자로서 남아있다. 물품으로의 가공 동안, 본질적으로 구형으로 시작하는 입자는 압력에 의해 얇은 장타원형 입자로 변형되며, 이는 인접한 흡착제 물질을 함께 결합시키고 상호 연결성을 제공한다.

[0037] 흡수재를 함께 유지하기 위해 더 적은 결합제가 필요에 따라 사용되는 것이 중요한데, 이는 더 많은 표면적이 노출되어 가스 흡수시 활성이 되도록 하기 때문이다. PVDF 결합제의 하나의 이점은 약 1.78g/cc의 매우 높은 밀도를 갖는다는 점이다. 따라서 필요한 결합제의 낮은 중량 퍼센트는 심지어 더 낮은 체적 퍼센트를 나타낸다.

[0038] 결합제의 입자 크기는 고정화된 솔리드 다공질 매질 블럭을 제조하는데 필요한 보다 낮은 중량 퍼센트 부하량에서 역할을 한다.

[0039] 추가로, 바람직하게는 200,000 내지 1,250,000g/mol, 바람직하게는 300,000 내지 900,000g/mol의 높은 분자량에 기초한 PVDF 수지의 레올로지(rheology)는, 탄소로 유입되지 않고 고표면적의 활성탄 수착 매질을 오염시키지 않는 결합제를 보조한다.

[0040] 흡착제

[0041] 본 발명의 흡착제는 특정 가스 분자를 흡착 및 탈착할 수 있는 흡착제이다. 본 발명의 하나의 중요한 양태에서, 활성탄이 천연 가스(메탄)의 흡착에 사용되지만, 다른 가스들에 대한 흡착 특이성을 갖는 다른 흡착제가 또한 본 발명에 의해 고려된다. 활성탄, 탄소 섬유 및 분자 체(molecular sieves)가 본 발명의 특히 유용한 흡착제이다. 흡착제의 표면적을 최대화하기 위해서는 나노 탄소 섬유와 같이 표면적이 큰 활성탄이 특히 바람직하다. 다른 유용한 흡착제는 탄소 분자 체, 분자 체, 실리카 겔, 금속 유기 프레임워크, 등과 같이 특정 가스 흡착에 대해 특별한 친화력을 갖는 것들을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0042] 본 발명의 일차 활성 입자는 일반적으로 직경이 0.1 내지 3,000 마이크로미터, 바람직하게는 1 내지 500 마이크로미터의 크기 범위이며, 본질적으로 무제한의 길이 대 폭 비를 갖는 직경이 0.1 내지 250 마이크로미터인 섬유이다. 섬유는 바람직하게는 5mm 이하의 길이로 절단된다. 흡착제 섬유 또는 분말은 분말 혼합물의 가열을 가능하게 하기에 충분한 열 전도도를 가져야 한다. 또한, 압출법에서, 입자 및 섬유는, 두 가지 물질이 용융되어 통상적으로 요구되는 다중 상 시스템이 아닌 연속적인 용융 상을 생성하는 것을 방지하기 위해, 불소중합성 결합제 수지의 용점보다 충분히 높은 용점을 가져야 한다.

[0043] 다수의 활성탄 공급원 및 적용분야에 따른 활성탄 각각의 성능을 구분하기 위한 다양한 기술이 존재한다. 활성

탄 공급원은 코코넛 껍질, 역청, 석탄, 잔디, 유기 중합체, 경질 목재, 연질 목재를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 각각의 제품은 가스 수축 및 탈착 성능에 영향을 줄 수 있는 자체 특징들을 갖고 있다. 활성탄 상으로 가스 수축하는 경우, 이는, 가스 분자를 끌어 당겨서 탈착이 발생할 때까지 일시적으로 저장하는 반 데르 발스 힘으로 결합된 표면적 접촉에 가까운 근접성에 의존하는 것으로 알려져 있다. 가스 수축의 체적에 영향을 주는 활성탄의 핵심적인 특징은 탄소 표면적의 매크로-, 마이크로-, 메소-다공도이다. 다공도는 N_2 BET 표면적 곡선에 의해 추가로 특징지어진다. 일반적으로, 메소 체적당 높은 N_2 BET 표면적이 바람직하지만, 제조 현실은 항상 그러하지는 않다. 솔리드 상태(solid state) 압출 또는 압축 성형법으로의 제조와 관련된 핵심적인 특성은 물질 전달의 경우에는 ASTM D2854로 측정된 겉보기 밀도이고, 치밀화되는 경우에는 ASTM D3802로 측정된 경도이다.

[0044] 경질 탄소는 치밀화된 블록을 공지된 최신 제조 기술로 경제적으로 제조하는 데에 바람직한 것으로 밝혀졌다. 그러나, BET 표면적이 낮은 경질 탄소는 가스 수축 성능에 바람직하지 않고, BET 표면적이 높은 연질 탄소가 바람직하다. 연질 탄소는 고도로 치밀화될 수 없거나 솔리드 상태 압출 또는 압축 성형을 사용하여 경제적인 속도로 제조될 수 없다. 놀랍게도, 연질 탄소와 경질 탄소의 고유한 블렌드가 경제적인 제조 공정을 달성할 수 있고 또한 고성능 가스 수축 특성을 달성할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0045] 솔리드 상태 압출법에 있어서, 최소 5중량%, 바람직하게는 10중량%, 바람직하게는 10 내지 60중량% 범위의 경질 탄소가 압출기의 압력에 저항하거나 블록 구조물을 압축하는데 사용된다. 최대 100중량%의 고수준의 경질 탄소가 양호하게 형성된 솔리드 상태 압출 블록을 생성시킬 것이지만, 경질 탄소의 더 큰 비용 및 더 낮은 BET 표면적은 성능 및 경제성을 저하시킨다. 연질 탄소를 전적으로 함유하는 블록을 제조할 수는 있지만 이의 압축능으로 인해 압출 속도가 제한될 수 있다. 연질 탄소를 전적으로 함유하는 블록은 압축 성형법으로 제조할 수 있다.

[0046] 경질 탄소는 ASTM D 3802에 따른 볼 펜 경도(ball pan hardness)가 80%를 초과하는 것으로 간주되며 연질 탄소는 동일 방법으로 측정할 때 80% 이하인 것으로 간주된다. 낮은 N_2 BET 표면적은 $1400m^2/g$ 미만으로 간주되고 높은 N_2 BET 표면적은 $1400m^2/g$ 이상으로 간주된다.

[0047] 공정

[0048] 결합제 및 흡수제 입자는 여러 방법으로 블렌드되어 가공될 수 있다. 일반적으로 결합제 입자는 수축 물질들과 건식 블렌드될 수 있는 분말 형태이다. 용매 또는 수성 블렌드가 또한 공지된 수단에 의해 형성될 수 있다. 바람직하게는 0.3 내지 30중량%, 바람직하게는 0.5 내지 25중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 16중량%의 결합제가 84 내지 99.5중량%의 흡수제 물질 각각에 대해 사용된다. 결합제의 수준은 바람직하게는 4 내지 12중량%, 보다 더 바람직하게는 약 5 내지 10중량%이다.

[0049] 일반적으로, 흡착제와 결합제의 균질 혼합물로부터 솔리드 다공질 흡수 물품을 형성하기 위한 세 가지 방법이 존재한다: 1) 압축 성형된 무수 분말 균질 블렌드, 2) 압출된 무수 분말 균질 블렌드, 및 3) 캐스팅 및 건조된 용매 또는 수성 블렌드. 매우 치밀한 솔리드 흡수 물품이 요망되기 때문에, 더 높은 압력에서의 압축 성형 및 압출 가공이 사용될 수 있다. 압축 성형 및 압출법은, 중합성 결합제 입자를 연화시키지만, 이들 입자가 용융하여, 다른 중합체 입자들과의 접촉으로 응집체 또는 연속 층을 형성하는 지점으로 유동하지는 않는 방식으로 실행된다. 고려되는 최종 용도에서 효과적이기 위해서는, 중합성 결합제는 우수한 투과능을 위해 흡착제 물질을 상호연결된 웹에 결합시키는 이산 중합체 입자로서 잔류한다. 용매 시스템에서, 개별 중합체 입자들은, 이들이 용해되어 흡착제 입자 상에 연속 코팅을 형성함에 따라, 더 이상 존재하지 않게 된다. 연속 코팅은 입자 상으로의 흡착을 가능하게 하는 활성화된 표면적의 양을 감소시키며, 이의 전반적인 효율을 저하시킬 수 있다.

[0050] 고품질 및 고출력을 위한 가장 경제적인 해법은 고도로 충전되고 고정화된 균일한 다공질 매질을 제조하는 압출법을 이용하는 것이다.

[0051] 압출의 장점은, 흡수 밀도가 물품에 걸쳐 상당히 일정한 반면 압축 성형품은 밀도 구배를 나타내는 경향이 있다는 점이다. 특히 종횡비(길이/직경 비)가 증가함에 따라 압축 성형품이 균일한 충전 밀도 구배를 갖는 것이 점점 어려워지고 있다. 압축 성형법의 장점은 매우 다양한 형상이 가능하다는 것이다.

[0052] 중합성 결합제 입자는 US 5,331,037에 기재된 바와 같은 압출법에서 다공질 블록 물품으로 형성될 수 있다. 본 발명의 중합성 결합제/흡착 물질 복합체는 임의로 가공 조제와 같은 다른 첨가제와 건식 블렌딩되고, 물품으로 압출, 성형 또는 형성된다. 열, 압력 및 전단 하에서의 연속 압출은 무한한 길이의 3차원 다중 상 프로파일 구

조물(multi phase profile structure)을 생성시킬 수 있다. 흡착제 물질에 대한 결합제의 강제된 점 결합(forced-point bonding)의 연속 웹을 형성하기 위해, 인가된 압력, 온도 및 전단의 중요한 조합이 사용된다. 복합 블렌드에는, 연화 온도보다 높고 용점보다 낮은 온도, 물질들을 강화시키기 위해 인가되는 상당한 압력, 및 결합제가 도포되어 연속 웹을 형성하기에 충분한 전단이 가해진다.

[0053] 압출법은 연속 블럭 구조물을 원하는 임의의 직경과 길이로 생성시킬 수 있다. 적합한 제조 장비에 의해 1cm로부터 수백 미터까지의 길이가 가능하다. 이어서 연속 솔리드 블럭을 원하는 최종 길이로 절단할 수 있다. 솔리드 블럭의 통상의 직경은 15cm 이하, 보다 바람직하게는 15cm 이하이지만, 적절한 크기의 다이(들)에 의해 1.5미터 이하 및 그 이상의 더 큰 직경의 구조물이 제조될 수 있다.

[0054] 싱글 솔리드 구조물(single solid structure)의 대안은, 더 큰 구조를 형성하기 위해 중첩되도록 설계된 두 개 이상의 구조물들인 솔리드 로드(solid rod) 및 하나 이상의 중공 블럭 실린더를 형성하는 것이다. 각각의 환형 또는 로드 형상의 블럭 부재가 형성되면, 부재들을 중첩시켜 더 큰 구조물을 제조할 수 있다. 이 공정은 단일 대형 구조물의 압출에 비해 몇 가지 장점을 제공할 수 있다. 단면 직경이 작은 블럭은 큰 솔리드 단일 패스 블럭(solid single-pass block)을 제조하는 것보다 빠른 속도로 제조될 수 있다. 냉각 프로파일은 더 작은 단면을 갖는 조각들 각각에서 더 잘 제어될 수 있다. 이 개념의 추가의 이점은 동심원 블럭들 사이의 공간이 가스의 급속 유동을 위한 채널로서 작용할 수 있기 때문에 모놀리스를 통과하는 가스 확산 경로 길이가 줄어들 수 있다는 점이다.

[0055] 특성

[0056] 본 발명에 의해 형성된 물품은, 용기 비의 체적에 대한 흡착제의 체적을 최대화하는 고밀도 다공질 솔리드 물품이다.

[0057] 형성된 물품은 5000psi 이하의 가압 가스를 보유할 수 있는 밀폐 용기 내에서 사용된다. 흡착제 복합 물품은 용기 체적 당 흡착제의 양을 최대화하기 위해 용기 내부의 좁은 허용 오차(narrow tolerance)와 부합해야 한다. 용기는, 용기를 가스(메탄)로 채우는 데 사용될 유입구를 갖고 가스가 용기를 떠날 수 있는 배출 말단을 갖는다. 흡착제 물질은 결합제 입자에 의해 상호연결되기 때문에 예를 들면 차량에 동력을 공급하기 위해 사용 중에 정착되거나 이동하지 않는다. 가스는 가압하여 용기 내로 제공되고, 수작 물질에 의해 흡착되어 저장된다. 압력이 해제되어 용기가 더 낮은 압력 환경으로 개방되면 가스는 흡착제 물질로부터 탈착되어 적용 분야에서 사용된다.

[0058] 가스 저장 물품은 상기 수작 매질의 겉보기 밀도의 1.1배가 넘는, 바람직하게는 1.5배가 넘는 고정화 밀도를 갖는다. 치밀화는 단위 체적당 더 많은 저장 용량을 허용하므로, 주어진 가스 저장 물품에서 가능한 v/v_0 를 증가시킨다.

[0059] 하나의 양태에서, 복합 솔리드 흡착제 물품을 보유하는 용기는 차량에 동력을 공급하는데 사용된다. 다른 양태에서, 복합체를 보유하는 용기는 그릴 및 스토브 버너, 냉장고, 냉동고, 노, 발전기, 응급 장비 등에 연료를 공급하기 위한 저장 목적을 위한 것이다.

[0060] 실시예

[0061] 실시예 1:

[0062] 무수 분말 블렌드를, 알케마(Arkema)로부터의 Kyblock™ FG-81 폴리비닐리덴 플루오라이드 단독중합성 결합제 15중량% 및 Oxbow 8325C-AW/70 코코넛 껍질 활성탄 85중량%를 건식 블렌딩하여 제조한다. 활성탄은 공칭 80×325 메쉬 탄소이지만, 입자 충전 밀도를 최대화하도록 고안된 입도 분포를 갖는 325 메쉬(44 마이크로미터)보다 작고 80 메쉬(177 마이크로미터)보다 큰 입자를 또한 포함한다. 두 가지 무수 분말 물질들을 이들이 균질 블렌드가 될 때까지 혼합한다. 이어서 블렌드를 100psi 초과 압력에 최소 180℃로 가열되는 다이로 도입하여, 자체 지지 다공질 구조물을 형성한다. 이어서 이 구조물을 실온으로 냉각시킨다. 활성탄의 밀도는 최초에는 0.49g/cc이며, 결합제와 조합되어 압출되면 이 밀도는 0.71g/cc로 증가한다. 더 높은 조율 압력 부하(pacing pressure loading)에서 밀도가 한층 더 증가할 수 있다.

[0063] 실시예 2:

[0064] 실시예 1에서 사용된 동일한 활성탄을 MICROTHENE FN510-00 (리온델바젤 (LyondellBassell)) 선형 저밀도 폴리에틸렌(PE) 결합제 16중량%와 조합한다. 비슷한 솔리드 상태 압출법에 의해 동일한 밀도의 블럭이 제조된다.

- [0065] 실시예 3:
- [0066] Kyblock[®] FG-42 폴리비닐리덴 플루오라이드 공중합체 14중량% 및 실시예 1과 동일한 활성탄 86중량%의 무수 분말 블렌드를 제조하여, 외경 2.5" 및 내경 1.25"의 10" 높이의 스틸 환형 금형으로 채워 넣었다. 분말을 함유하는 금형을 400°F로 1시간 동안 가열하고 유압 램(hydraulic ram)으로 압축하여 0.7g/cc의 블럭 밀도를 달성하였다.
- [0067] 실시예 4:
- [0068] Microthene FN510-00 30중량% 및 실시예 1과 동일한 활성탄 70중량%의 무수 분말 블렌드를 실시예 3과 동일한 치수와 밀도의 환형 모놀리스로 압축 성형하였다. 압축 성형에 의해 적절한 강도를 갖는 블럭을 제조하는 데에는 더 큰 수준의 Microthene FN510-00 결합제가 요구되었다.
- [0069] 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 압축 샘플들을 브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller)(BET) 질소 흡착법을 사용하여 분석하여 탄소 수작 매질의 이용 가능한 표면적을 특성화하였다. 순수한 탄소 분말은 1150의 표면 BET(m²/g)를 갖는다. 15중량%의 Kyblock[™] FG-81은 973m²/g의 표면 BET를 갖고 PE 샘플은 674m²/g의 표면 BET를 갖는다. 중량 퍼센트로 표준화한 후, Kyblock[™] FG-81은 활성탄 표면의 0.37% 오염을 초래한다. PE는 활성탄 표면의 30.17% 오염을 초래한다. Kyblock[™] 수지 샘플은 PE 샘플보다 80배 이상 내오염성이 우수하다. 폴리에틸렌 결합제는 두 가지 결점을 갖는다: 1) 높은 점유 체적 및 2) 높은 오염 수준. Kyblock[™] FG-81 수지는 1kg 탄소 블럭 내에 점유된 결합제의 체적을 84.18cc로 나타내는 반면 PE 결합제 체적은 동일한 매스의 블럭 내에서 공간의 173.14cc를 점유한다. Kyblock[™] 결합제는 복합체 모놀리스 내에 점유된 체적이 2배 이상으로 적다.
- [0070] 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 압축 성형된 샘플들을 BET법을 사용하여 분석하였다. 실시예 3에서 제조된 모놀리스는 953m²/g의 BET 표면적을 갖고 실시예 4로부터의 모놀리스는 600m²/g의 BET 표면적을 갖는다. 상이한 결합제 함량들에 대해 표준화하면, 실시예 3의 블럭은 표면이 3.6% 감소하고, 실시예 4의 블럭은 24.5% 감소한다. 비슷한 강도를 갖는 활성탄 모놀리스는 종래의 결합제로 제조된 블럭의 흡착성 표면적의 적어도 150%인 흡착성 표면적을 가질 수 있다.
- [0071] 실시예 5:
- [0072] 외경이 10cm인 압출된 솔리드 모놀리스를 실시예 1의 조성을 사용하여 제조하였다. 가공 온도를 250℃로 설정하였다. 출력 속도는 Kyblock[®] 결합제의 용융 온도 이상으로 모놀리스의 코어를 올리는데 요구되는 시간 때문에 분당 1cm로 제한한다. 도 1을 참조한다.
- [0073] 실시예 6:
- [0074] 실시예 5에서 제조된 것과 동등한 모놀리스를 두 개의 압출기로 제조하여, 하나는 외경 10cm 및 내경 5cm의 환형체를 제조하고 다른 하나는 외경 4.9cm의 솔리드 로드를 제조하였다. 형성되면, 로드를 환형체 안쪽에 위치시켜, 동심원 모놀리스를 형성하였다. 이들 압출기 각각의 출력 속도는 대략 5cm/min이며, 대략 동일한 체적의 모놀리스의 제조 속도를 두 배 이상으로 증가시킨다. 이러한 개념은, 임의의 원하는 직경의 동등한 솔리드 모놀리스를 제조하기 위해, 다수의 중첩 동심원 블럭(nesting concentric block)들로 확장될 수 있다. 이러한 개념의 또 다른 이점은, 동심원 블럭들 사이의 공간이 가스의 급속 유동을 위한 채널로서 작용할 수 있기 때문에 모놀리스를 통과하는 가스 확산 경로 길이가 줄어들 수 있다는 점이다. 도 2를 참조한다.
- [0075] 실시예 7:
- [0076] 분쇄되어 -120 메쉬(125 마이크로미터)로 체질된(sieved), 표면적 1400m²/g의 FX1184 (야코비 카본스(Jacobi Carbons)) 목질 탄소 20중량%, 실시예 1에 기재된 80×325 메쉬 탄소 70중량%, 및 Kyblock[®] FG-81 결합제 10중량%를 함유하는 무수 분말 블렌드를 우선 제조함으로써, 압출된 환형 모놀리스를 제조하였다. 1.9" 외경×1.19" 내경을 갖는 환형체를 230℃의 가공 온도 및 2cm/min의 속도를 사용하여 압출하였다. 생성된 블럭의 밀도는 0.62g/cc였다. 압출된 블럭의 BET 표면적은 1176m²/g이었다.
- [0077] 실시예 8:
- [0078] FX1184 (야코비 카본스) 90중량% 및 Kyblock[®] FG-42 10중량%의 무수 블렌드를 제조하였으며 실시예 7과 동일한 환형체로 형성하고자 시도하였다. 흡착제 물질의 극도의 압축능(extreme compressibility)으로 인해 마찰력이

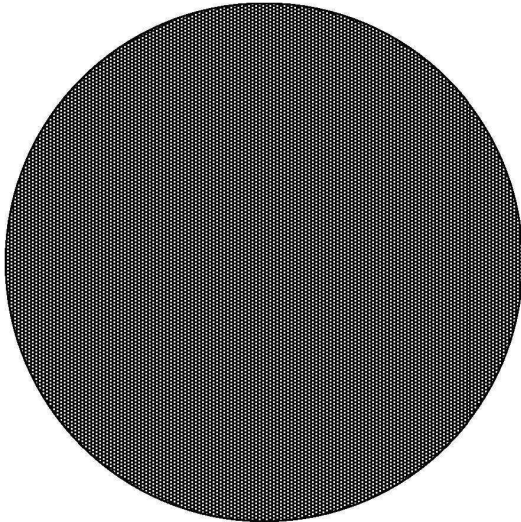
발생하여, 종래의 솔리드 상태 압출을 통해 블럭을 제조하는 것은 불가능하였다.

- [0079] 본 명세서 내에서, 명료하고 간결한 명세서가 작성될 수 있게 하는 방식으로 양태들이 기재되었지만, 양태들은 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서도 다양하게 조합되거나 분리될 수 있는 것으로 의도되고 이해될 것이다. 예를 들면, 본원에 기재된 모든 바람직한 특징은 본원에 기재된 본 발명의 모든 측면들에 적용될 수 있는 것으로 인식될 것이다.
- [0080] 본 발명의 측면:
- [0081] 1. 0.3 내지 30중량%, 바람직하게는 0.5 내지 16중량%의 열가소성 결합제 입자에 의해 함께 결합된 치밀한 다공질 솔리드 흡착 매질을 포함하는 가스 저장 물품으로서, 상기 결합제 입자가 5nm 내지 150 마이크로미터, 바람직하게는 50nm 내지 500nm의 이산 입자 크기 및 5 내지 50 마이크로미터의 응집체를 갖는, 가스 저장 물품.
- [0082] 2. 제1항에 있어서, 상기 열가소성 결합제가 불소중합체, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 아크릴 중합체, 폴리메틸 메타크릴레이트 중합체 및 공중합체, 폴리우레탄, 스티렌 중합체, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리에틸렌 및 이의 공중합체, 폴리프로필렌 및 이의 공중합체, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리카보네이트 및 열가소성 폴리우레탄(TPU)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 가스 저장 물품.
- [0083] 3. 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 열가소성 결합제가 폴리비닐리덴 플루오라이드 단독중합체 및 공중합체, 및 폴리아미드로부터 선택되는, 가스 저장 물품.
- [0084] 4. 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가스 저장 물품이 5000psi 이하의 압력에서 가압 가스를 보유할 수 있는 용기 내에 존재하는, 가스 저장 물품.
- [0085] 5. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물품이 압출법 또는 압축 성형법에 의해 형성되는, 가스 저장 물품.
- [0086] 6. 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합제가 상기 물품의 4 내지 12중량%를 구성하고, 상기 흡착제가 상기 물품의 88 내지 96중량%를 구성하는, 가스 저장 물품.
- [0087] 7. 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흡착제가 활성탄, 탄소 섬유, 분자 체, 탄소 분자 체, 분자 체, 실리카 겔, 및 금속 유기 프레임워크로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 가스 저장 물품.
- [0088] 8. 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흡착제가 활성탄 또는 탄소 섬유인, 가스 저장 물품.
- [0089] 9. 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가스 저장 장치가 흡착된 비활성 가스, CO₂, N₂, 또는 탄화수소 가스를 추가로 포함하는, 가스 저장 물품.
- [0090] 10. 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수작 매질의 겉보기 밀도의 1.1배가 넘는 고정화 밀도를 갖는, 가스 저장 물품.
- [0091] 11. 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물품이 상기 흡착 매질과 결합제 입자 이외에도 물 0.001 내지 40중량%를 추가로 포함하는, 가스 저장 물품.
- [0092] 12. 제8항에 있어서, 상기 활성탄이 1000m²/g 초과, 바람직하게는 1400m²/g 초과, 보다 바람직하게는 2000 m²/g 초과, 평균 N₂ BET 표면적을 갖는, 가스 저장 물품.
- [0093] 13. 0.3 내지 30중량%의 열가소성 결합제 입자에 의해 함께 결합된 활성탄 매질을 포함하는 솔리드 블럭 물품(solid block article)으로서, 상기 결합제 입자가 5nm 내지 150 마이크로미터의 이산 입자 크기 및 5 내지 50 마이크로미터의 응집체를 갖고, 상기 물품이 솔리드 상태 압출 또는 압축 성형에 의해 제조된 2개 이상의 동심원 중첩 환형부(concentric nesting annulus)를 포함하는, 솔리드 블럭 물품.
- [0094] 14. 0.3 내지 30중량%의 열가소성 결합제 입자에 의해 함께 결합된 활성탄 매질을 포함하는 솔리드 블럭 물품으로서, 상기 결합제 입자가 5nm 내지 150 마이크로미터의 이산 입자 크기 및 5 내지 50 마이크로미터의 응집체를 갖고, 상기 활성탄이 85% 이하, 보다 바람직하게는 80% 이하의 볼 펜 정도를 갖는 1종 이상의 연질 활성탄(activated soft carbon) 10 내지 95중량%, 및 85% 초과, 보다 바람직하게는 90% 이상의 볼 펜 정도를 갖는 1종 이상의 경질 활성탄(activated hard carbon) 5 내지 90중량%를 포함하는 블렌드인, 솔리드 블럭 물품.
- [0095] 15. 제14항에 있어서, 상기 블렌드가 1400m²/g 미만의 낮은 N₂ BET 표면적을 갖는 40중량% 미만, 바람직하

게는 20중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.1중량% 미만의 경질 활성탄 및 $1400\text{m}^2/\text{g}$ 초과와 높은 N_2 BET 표면적을 갖는 60중량% 초과, 바람직하게는 80중량% 초과, 가장 바람직하게는 99.9중량% 초과와 연질 활성탄을 함유하는, 솔리드 블록 물질.

도면

도면1



도면2

