



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월09일
(11) 등록번호 10-1220325
(24) 등록일자 2013년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
COIB 31/08 (2006.01) B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) COIB 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0132189
(22) 출원일자 2010년12월22일
심사청구일자 2010년12월22일
(65) 공개번호 10-2012-0070750
(43) 공개일자 2012년07월02일
(56) 선행기술조사문헌
JP63182209 A
KR1019990064712 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
진향교
대전광역시 유성구 어은로 57, 121동 1205호 (어은동, 한빛아파트)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

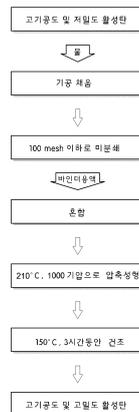
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 고기공도 및 고밀도를 갖는 활성탄의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고기공도 및 고밀도를 갖는 활성탄의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 원료로 사용된 고기공도 및 저밀도 활성탄의 기공을 증발성 액체로 채운 후에 바인더로 활성탄 입자를 결합하고 압축 성형하여 고기공도를 유지하면서 밀도가 증가된 활성탄 성형체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법으로 제조된 고기공도 및 고밀도 활성탄은 기체부피저장밀도가 커서 메탄가스저장 및 수소가스저장용 흡착제로 유용하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

원료로 사용된 활성탄의 기공에 증발성 액체를 흡착시켜 채우는 1 단계;
 상기 기공채운 활성탄을 분쇄기로 미분쇄시키는 2 단계;
 상기 미분쇄 활성탄에 바인더를 가하여 혼합시키는 3 단계;
 상기 활성탄과 바인더의 혼합물을 압축 성형하는 4 단계; 및
 상기 활성탄 성형물의 기공 내에 잔존하는 증발성 액체를 제거하기 위해 가열 건조하는 5 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 원료로 사용된 활성탄은 비표면적이 2,500 m²/g 이상이고, 총기공부피 1 ~ 2 g/cc 이고, 충전밀도가 0.2 ~ 0.4 g/cc인 고기공도 및 저밀도를 갖는 활성탄인 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 증발성 액체는 물(water)인 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 증발성 액체의 사용량은 원료로 사용된 활성탄의 총기공부피를 기준으로 80 ~ 150 부피% 범위인 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 미분쇄 활성탄은 입자의 평균직경이 0.001 내지 0.104 mm인 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 바인더는 폴리아크릴로니트릴, 메틸셀룰로오즈, 및 리그노설포네이트염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 바인더의 사용량은 원료로 사용된 활성탄의 중량을 기준으로 5 ~ 20 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 성형은 압력이 500 ~ 5,000 기압이고, 가열온도가 바인더의 용점보다 0 ~ 50℃ 높은 온도 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중에서 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 원료로 사용된 활성탄의 밀도 기준으로 밀도증가율이 65% 내지 140% 증가된 고밀도 활성탄을 제조하는 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중에서 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 저밀도 활성탄의 비표면적 기준으로 비표면적 감소율이 20% 이하인 고밀도 활성탄을 제조하는 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 6 항 중에서 선택된 어느 한 항에 있어서, 25℃ 및 35기압 조건에서의 메탄부피저장밀도가 최고 175 v/v인 고밀도 활성탄을 제조하는 것을 특징으로 하는 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고기공도 및 고밀도를 갖는 활성탄의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 원료로 사용된 고기공도 및 저밀도 활성탄의 기공을 증발성 액체로 채운 후에 바인더로 활성탄 입자를 코팅하고 압축 성형하여 고기공도를 유지하면서 밀도가 증가된 활성탄 성형체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 메탄(Methane; CH₄)은 재생산이 가능하고 가격이 저렴한 에너지원으로서 현재 사용되고 있는 석유나 석탄 등의 화석연료보다 환경오염을 적게 시키므로 천연가스의 형태로 1980년대 이후에 자동차 연료로서 사용이 급증하고 있다.

[0003] 하기 표 1에는 메탄의 저장방법에 따른 부피저장밀도를 정리하여 나타내었다.

표 1

구분	저장방법에 따른 메탄의 부피저장밀도			
	상온상압기체	냉각액화(LNG)	상온압축(CNG)	흡착(ANG, DOE 목표)
저장온도(℃)	25	-161	25	25
저장압력(기압)	1	1	250	35
부피저장밀도(v/v)	1	600	250	180

[0005] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상온 상압 조건에서 메탄은 기체 상태이고 단위부피당 연소열로 정의되는 부피 에너지밀도는 액체 상태인 휘발유의 0.11%에 불과할 정도로 매우 작기 때문에 자동차 연료탱크 등 한정된 부피 안에 효율적으로 저장을 하기 위해서는 부피에너지밀도를 증가시킬 필요가 있다. 메탄의 부피저장밀도는 상기 표 1에서 보듯이 액체 상태일 때가 가장 좋으나 메탄의 임계온도가 -82℃이므로 가압상태일지라도 -82℃ 이하의 온도로 냉각시켜야만 액화가 가능하다. 상압에서 메탄을 액화시키려면 -161℃의 극저온이 필요한 데, 이 경우 과량의 냉각동력이 필요하고 특수 단열용기설계의 어려움과 에너지 손실 등이 발생하여 현실적으로 자동차 등에 적용하기는 어려운 실정이다.

- [0006] 현재 천연가스 자동차에 사용되고 있는 메탄의 저장방법은 상온압축(CNG; Compressed Natural Gas)방법으로, 상온에서 메탄을 가압하여 보통 250 기압 정도의 초임계 상태로 저장한다. 이에 폭발의 위험성과 함께 내압구조상 실린더 형태의 벽이 두꺼운 고압용기를 사용해야 하므로 과도한 용기 중량, 자동차 설계상의 어려움, 연비 감소 등을 감수해야만 한다. 그리고 250 기압 정도로 압축을 하려면 압축에너지가 다량 소비되는 고비용의 다단압축을 하여야 한다. 따라서 보다 안전하고 효율적인 메탄 저장방법에 대한 연구가 요구된다.
- [0007] 메탄 저장방법으로서 흡착천연가스(adsorbed natural gas, ANG로 약칭)를 이용하는 방법이 부상되고 있다. ANG는 메탄을 물리 흡착력에 의해 흡착제에 흡착시켜 저장하는 방법으로, 상온에서도 액체 상태로 저장이 가능하다. 흡착저장방법은 메탄가스를 임계온도인 -82℃ 이상의 온도에서도 액체 상태로 저장할 수 있으며, 적절한 흡착제를 이용하면 이론적으로는 부피저장밀도를 액체상태의 경우인 600 v/v 까지 증가시킬 수 있다. 미국 에너지성(DOE)에서는 ANG 방법의 목표를 상온(25℃) 및 35 기압에서의 부피저장밀도를 180 v/v로 정하였는데 이 수치는 상온압축방법의 250 기압에 해당된다. 즉, 동일한 부피의 연료통을 사용한다고 가정했을 때 상온압축(CNG) 방법에서는 250 기압까지 압력을 높여야 하나 DOE 목표를 만족하는 ANG 방법에서는 35 기압으로 압축하여도 동일한 양의 메탄을 저장할 수 있으므로 사용압력의 감소효과를 볼 수 있다. 즉, 폭발위험성이 감소되어 안전성이 높아지고 실린더 형태를 탈피하여 다양한 형태의 연료통을 사용할 수 있으므로 자동차 설계가 용이해지고 용기중량이 감소하여 연비를 증가시키는 등 여러 장점이 있다.
- [0008] 메탄흡착저장(ANG) 방법시 부피저장밀도는 흡착제의 기공도와 충전밀도에 비례하는 경향을 보이므로 고기공도 및 고밀도를 가지는 흡착제를 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 활성탄의 기공도와 밀도는 서로 반비례하는 경향이 있다. 흡착제의 기공도가 높다고 하여도 밀도가 작으면 높은 부피에너지밀도를 기대하기는 어렵고, 이와 반대로 밀도가 높다 하여도 기공도가 낮으면 근본적으로 흡착량이 작아 부피에너지밀도가 높기 어렵다. 따라서 고기공도와 고밀도를 동시에 만족시키는 흡착제의 개발이 메탄흡착저장의 가능성을 결정짓는 열쇠가 된다.
- [0009] 현재 메탄흡착저장(ANG) 방법에 적용될 수 있는 흡착제를 개발하기 위하여 다각적인 연구가 진행되어 왔으며, 구체적인 연구내용은 하기와 같다.
- [0010] 미국등록특허 제5,972,826호에는 인산으로 활성화한 리그노셀룰로오즈계 활성탄을 수산화칼륨(KOH)으로 다시 활성화하여 천연가스저장에 적합한 고미세기공 활성탄을 제조하는 방법이 제시되어 있다. 이때 원료로 사용된 리그노셀룰로오즈계 활성탄은 총기공부피의 50% 이상이 미세기공부피이고, 총기공부피의 95% 이상이 기공직경 50Å 이하인 것을 사용하였다. 상기 방법으로 제조된 고미세기공 활성탄은 총기공부피의 25% 이상이 10~16Å의 기공직경을 가지며, 70% 이상이 20Å 이하의 기공직경을 가지며 98% 이상이 50Å 이하의 기공직경을 가졌다. 그러나 제조된 고미세기공 활성탄은 비표면적이 2,300 m²/g 정도로 높은 편이긴 하지만 기공도와 밀도가 작아서 메탄저장용 흡착제로 사용하기에는 한계가 있다.
- [0011] 미국등록특허 제5,972,826호에는 카본블랙을 압축하여 밀도를 100%에서 500% 까지 증가시켜 최대밀도를 1.33 g/cc까지 증가시켰고 비표면적도 증가되는 효과를 얻었음이 보고되어 있다. 그런데 압축 카본블랙의 밀도는 상당히 증가시켰으나 비표면적이 최대 1,300 m²/g으로 기공도가 너무 작아 메탄저장용 흡착제로 사용하기에는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 활성탄이 충전밀도가 낮아서 메탄부피저장밀도가 저조하여 메탄흡착저장용 흡착제로 사용하기 부적당한 문제를 해결하고자 하는 것을 발명의 목적으로 한다.
- [0013] 즉, 본 발명은 메탄흡착저장용 흡착제로 유용한 고기공도 및 고밀도를 가지는 활성탄의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기의 과제해결을 위하여, 본 발명은 원료로 사용된 고기공도 및 저밀도 활성탄의 기공에 증발성 액체를 흡착

시켜 채우는 1 단계; 상기 기공채운 활성탄을 분쇄기로 미분쇄시키는 2 단계; 상기 미분쇄 활성탄에 바인더를 가하여 혼합시키는 3 단계; 상기 활성탄과 바인더의 혼합물을 압축 성형하는 4 단계; 및 상기 활성탄 성형물의 기공 내에 잔존하는 증발성 액체를 제거하기 위해 가열 건조하는 5 단계; 로 이루어진 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법을 그 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 제조방법을 통하여 제조된 고기공도 및 고밀도 활성탄은 높은 기체부피저장용량을 가지므로, 저압천연가스자동차, 수소연료전지자동차, 연료전지 등의 실용화 촉진에 유용한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 메탄가스 흡착제로서 주로 사용되고 있는 활성탄은 기공의 직경이 0.5 ~ 2.0 nm인 미세기공을 가지며 비표면적이 2,500 m²/g 이상으로 고기공도를 갖고 있지만, 충전밀도가 0.2 ~ 0.4 g/cc 정도로 낮다. 이에, 고기공도 활성탄의 밀도를 증가시키기 위하여 바인더를 이용하여 활성탄 입자사이의 빈 공간을 채워줌으로써 입자들을 서로 결합시켜 충전밀도를 증가시키는 방법이 이용되고 있다.

[0018] 본 발명에 따른 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법 역시 단위체적당 흡착되는 메탄가스의 에너지 밀도를 증가시키기 위하여 활성탄을 바인더와 혼합하여 활성탄 입자사이의 틈새공간(void volume)을 채워준 후 압축 성형하여 활성탄 성형체를 제조하는 공정으로 이루어진다. 특히 본 발명에서는 활성탄 입자사이의 틈새공간(void volume)을 채우기 위해 사용된 바인더가 활성탄의 기공(pore)내로 흘러들어가 기공도를 감소시키는 역효과를 최소화하기 위하여, 바인더를 혼합하기에 앞서 활성탄에 잘 흡착되면서 가온 건조과정에서 쉽게 탈리될 수 있는 증발성 액체로 미리 활성탄의 기공을 채우는 전처리 과정을 수행한다. 이로써 바인더가 활성탄의 기공속으로 침투하지 못하고 활성탄의 외부표면을 코팅하게 되고, 나중에 수행하게 되는 가온 건조과정에서 기공내의 증발성 액체가 증발 팽창되면서 바인더 막을 뚫어 활성탄의 기공이 열리게 되어, 활성탄의 기공도 감소없이 충전밀도를 증가시키는 효과를 얻었다.

[0019] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 고기공도 및 고밀도 활성탄의 제조방법을 과정별로 좀 더 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[0020] 1 단계과정은, 원료로 사용된 고기공도 및 저밀도 활성탄의 기공에 증발성 액체를 흡착시켜 채우는 과정이다.

[0021] 본 발명이 원료로 사용하는 활성탄은 고기공도를 갖지만 밀도가 낮은 고기공도 및 저밀도 활성탄이다. 고기공도를 갖는 활성탄이라 함은 기공의 직경이 0.5 ~ 2.0 nm인 미세기공으로 주로 구성되어 있으며, 총기공부피 1 ~ 2 g/cc 이며, 비표면적이 2,500 m²/g 이상 구체적으로는 2,500 ~ 3,500 m²/g을 의미한다. 본 발명이 원료로 사용하는 활성탄의 충전밀도는 0.4 g/cc 이상으로 높을 수도 있지만 활성탄의 밀도증가라는 발명의 목적달성을 위해서는 충전밀도가 0.4 g/cc 이하, 구체적으로는 0.2 ~ 0.4 g/cc의 충전밀도를 가지는 저밀도 활성탄을 사용하는 것이 좋다.

[0022] 본 과정에서는 원료로 사용된 고기공도 및 저밀도 활성탄을 바인더와 혼합하기 이전에 활성탄의 기공을 증발성 액체로 흡착시켜 채우는 전처리 과정을 수행한다. 본 발명이 사용하는 증발성 액체는 원칙적으로는 활성탄에 잘 흡착될 수 있고 가온 증발조건에서 쉽게 탈리될 수 있는 용매이면 모두 사용이 가능하다. 이러한 증발성 액체를 구체적으로 예시하면 물 또는 탄소수 1 내지 6의 알콜 등 다양한 유기용매 등이 적용될 수 있고, 그 중에서도 취급안전성이 높고 환경오염이 작은 물(water)을 사용하는 것이 선호된다. 활성탄의 기공을 채우기 위해 사용하는 증발성 액체의 사용량은 활성탄의 총기공부피의 80~150 부피%, 더욱 바람직하기는 100~110 부피%가 바람직하다. 이때 증발성 액체의 사용량이 활성탄의 총기공부피의 80 부피% 미만이면 바인더가 기공내로 확산되어 활성탄의 기공도가 감소될 수 있고, 150 부피%를 초과하여 사용하면 바인더용액이 희석되고 상분리가 일어나 활성탄 성형체의 기계적 강도가 감소할 수 있다. 활성탄 기공에 증발성 액체를 흡착시켜 채우는 공정은 활성탄을 교반하면서 증발성 액체를 균일하게 살포하는 과정으로 이루어지는데, 다양한 종류의

믹서기, 니더기 등을 이용하여 회분식 또는 연속식으로 수행할 수 있다.

[0023] 다음으로 수행하게 되는 2 단계과정은, 상기 증발성 액체로 기공을 채운 활성탄을 분쇄기로 미분쇄하는 과정이다.

[0024] 본 과정에서는 활성탄의 입자를 타일러 표준체 100 mesh(대략 0.104 mm 크기)를 통과하는 입자직경이 0.104 mm 미만인 입자로 미분쇄하였으며, 미분쇄된 활성탄 입자의 평균입자직경은 0.001 내지 0.08 mm가 되도록 하였다.

미분쇄된 활성탄 입자의 평균입자직경이 너무 작으면 불필요한 분쇄동력이 소모되며 제조공정에서 활성탄 분진이 다량 발생하여 환경오염 가능성이 높아질 수 있고, 평균입자직경이 너무 크면 활성탄 성형물의 밀도 및 기계적 강도가 감소하며 메탄의 부피저장밀도 역시 감소하게 된다. 상기 활성탄의 미분쇄 공정은 상업용 공정으로 볼밀, 진동밀, 햄머밀, 크러셔 등의 분쇄기를 사용하여 연속식 또는 회분식으로 수행할 수 있다.

[0025] 다음으로 수행하게 되는 3 단계과정은, 상기 미분쇄된 활성탄에 바인더를 가하여 혼합하는 과정이다.

[0026] 바인더로는 일반적으로 타르, 당밀, 물유리, 리그닌, 리그노설포네이트염, 카복시메틸셀룰로오즈(CMC), 메틸셀룰로오즈, 셀룰로오즈, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리아크릴로니트릴 등이 사용될 수 있다. 본 발명에서는 바인더로서 폴리아크릴로니트릴, 메틸셀룰로오즈, 리그노설포네이트염을 사용하는 것이 바람직하며, 그 이유는 상기 바인더는 접착강도가 우수하면서도 기공도 손실이 적기 때문이다. 상기한 바인더 중에서도 특히 바람직하기로는 폴리아크릴로니트릴을 사용하는 것이다. 바인더의 사용량은 원료로 사용된 활성탄 중량을 기준으로 5 ~ 20 중량%가 바람직하다. 바인더의 사용량이 5 중량% 미만일 경우 활성탄 입자간의 결합력이 부족하여 활성탄의 성형이 어려워지고 또한 제조된 활성탄 성형체의 메탄부피저장밀도 증가율이 저조할 수 있고, 바인더의 사용량이 20 중량%를 초과하여 과량으로 사용되면 활성탄 성형체의 기계적 강도는 증가하나 기공도 및 메탄부피저장밀도가 감소하여 본 발명의 목적을 달성할 수 없게 된다. 바인더는 고체 분말상태로 활성탄 입자와 혼합되어 사용될 수도 있으나, 바인더 사용량을 줄이고 보다 균일한 혼합을 위하여 용액상태로 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 바인더 용액 제조를 위해 사용될 수 있는 용매는 바인더의 용해도에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 폴리아크릴로니트릴을 바인더로 사용할 경우 디메틸설폭사이드, 디메틸아세트아마이드 등의 유기용매가 사용될 수 있고, 메틸셀룰로오즈를 바인더로 사용할 경우 물과 같은 극성용매가 사용될 수 있고, 타르를 바인더로 사용할 경우 톨루엔 등의 비극성 탄화수소계 유기용매가 사용될 수 있고, 리그닌설포네이트염을 바인더로 사용할 경우 물과 같은 극성용매가 사용될 수 있다. 따라서 바인더 종류에 따라 적당한 용매를 선택 사용하며, 상기 적절한 용매는 당업자 수준에서 용이하게 선택 사용될 수 있다. 또한, 용매의 사용량은 용매에 대한 바인더 용해도에 따라 다소 차이가 있으며, 통상적으로 바인더 1 중량부를 기준으로 용매는 10 ~ 100 중량부 범위내에서 적절히 사용될 수 있다. 그러나, 용매의 사용량이 지나치게 많으면 활성탄 성형체의 기계적 강도가 약해지고 활성탄성형체의 밀도가 감소하여 결과적으로 메탄부피저장밀도가 감소될 수 있다. 활성탄과 바인더의 혼합은 다양한 종류의 믹서기, 니더기 등을 이용하여 회분식 또는 연속식으로 수행할 수 있으며, 충분히 균일하게 혼합시켜야만 활성탄 입자 표면에 바인더가 고루 코팅되어 활성탄 성형물의 기계적 강도를 높일 수 있다.

[0027] 다음으로 수행하게 되는 4 단계과정은, 상기 활성탄과 바인더의 혼합물을 압축 성형하는 과정이다.

[0028] 본 과정에서는 바인더로 코팅된 활성탄 입자를 압축에 의하여 고밀도로 성형하는 과정으로, 예를 들면 실린더 형태의 주형에 활성탄과 바인더의 혼합물을 넣고 유압프레스로 압력을 가하면 실린더 형태로 성형이 된다. 이때 가하는 압력은 유압프레스의 성능에 따라 가변적일 수 있으나, 일반적으로 500 ~ 5,000 기압의 압력을 가할 수 있다. 이때 실린더형 주형은 바인더 종류에 따라서 가압 기간 동안 바인더의 용점보다 약간 높은 온도로 가열되면서 바인더의 균일한 용융을 시도하여 결합력을 증가시킬 수 있다. 이때 가열온도는 바인더의 용점보다 0 ~ 50℃ 높은 온도, 바람직하게는 10 ~ 30℃ 높은 온도를 유지하는 것이 선호된다. 가열온도가 바인더 용점보다 낮으면 바인더가 용융되지 않아 결합력이 감소될 수 있고, 가열온도가 바인더 용점보다 50℃를 초과하여 지나치면 높으면 바인더가 열분해되어 결합력이 감소되고 타르가 생성되어 기공이 막히는 문제가 발생하게 된다. 활성탄의 성형은 고압압축프레스, 펠릿타이저, 익스트루더 등을 사용하여 회분식 또는 연속식으로 수행할 수 있다.

[0029] 다음으로 수행하게 되는 5 단계과정은, 상기 활성탄 성형물의 기공 내에 잔존하는 증발성 액체를 제거하기 위해 가열 건조하는 과정이다.

[0030] 본 과정은 100℃ 내지 200℃의 온도로 1 내지 10시간 정도 가열하는 과정으로, 그 결과 활성탄 기공을 채우고 있는 증발성 액체가 부피팽창되어 바인더 코팅막을 뚫고 증발되어 나오으로써 활성탄 성형물의 기공이 열리게

되어 고기공도를 유지하는 것이 가능하다.

- [0031] 이상의 제조방법을 통해 제조된 고기공도 및 고밀도 활성탄은 35기압, 25℃ 흡착조건하에서 메탄을 흡착저장하면 최대 175 v/v 에 해당하는 메탄부피저장밀도를 얻을 수 있었으며, 이 수치는 CNG의 243 기압에 해당한다.
즉, 동일한 부피의 메탄저장용기에 동일한 양의 메탄을 저장한다고 가정할 때 기존 CNG 차량의 메탄저장압력 243 기압을 신규 ANG 차량의 경우 35 기압으로 대폭 낮출 수 있다는 것을 의미한다.
- [0032] 이와 같은 본 발명은 하기의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠으나, 본 발명이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0033] [실시예]
- [0034] 실시예 1
- [0035] 첨부도면 도 1에 나타난 제조공정도에 의거하여 고기공도 및 고밀도 활성탄을 제조하였으며, 구체적인 제조방법은 하기와 같다.
- [0036] 원료 활성탄으로는 비표면적 3,200 m²/g, 총기공부피 1.85 g/cc, 충전밀도 0.25 g/cc인 저밀도 활성탄을 사용하였다. 저밀도 활성탄 100.0 g을 교반하면서 활성탄 기공을 채울 증류수 185.0 g을 넣고 골고루 혼합한 후, 상기 혼합물을 진동볼밀에 넣고 30분간 분쇄하여 타일리포준체 100 메쉬를 통과하는 입자직경의 증발성 액체가 흡착된 활성탄 분말을 제조하였다.
- [0037] 별도의 플라스크에서 바인더로서 폴리아크릴로니트릴(Mw 36,000, 융점 195℃) 2.0 g을 디메틸설폭사이드 40 g에 넣고 교반하여 바인더 용액을 제조하였다. 그리고, 상기에서 제조된 증발성 액체가 흡착된 활성탄 분말 2.0 g과 바인더 용액 3.0 g을 진탕혼합기에 넣고 균일하게 혼합한 후, 이 혼합물을 직경 30 mm의 실린더형 몰드에 넣고 1,000 기압의 압력을 가하면서 210℃로 2시간 가열한 후 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 후 서서히 압축 압력을 해제하여 활성탄 성형물을 실린더 몰드에서 분리하였다. 활성탄 성형물을 150℃에서 3시간 건조하여 활성탄 기공 속에 흡착된 물을 증발시켜 고밀도 활성탄 성형체를 얻었다.
- [0038] 실시예 2
- [0039] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 활성탄 성형체를 제조하되, 상기 원료 활성탄으로서 비표면적 2,556 m²/g, 총기공부피 1.17 g/cc, 충전밀도 0.35 g/cc 인 저밀도 활성탄 100.0 g을 사용하였고, 상기 활성탄 기공을 채울 수 있는 증발성 액체로서 증류수 117.0 g을 사용하였다.
- [0040] 실시예 3
- [0041] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 활성탄 성형체를 제조하되, 상기 바인더로는 폴리아크릴로니트릴 대신에 메틸셀룰로오즈(Mw 86,000) 5.0 g을 물 95.0 g에 넣고 교반하여 바인더 용액을 제조하여 사용하였다.
- [0042] 비교예 1
- [0043] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 활성탄 성형체를 제조하되, 다만 활성탄을 분쇄하는 공정을 생략하였다.
- [0044] 비교예 2
- [0045] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 활성탄 성형체를 제조하되, 다만 활성탄 기공에 증발성 액체로서 증류수를 채우는 공정을 생략하였다.
- [0046] 비교예 3

[0047] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 활성탄 성형체를 제조하되, 상기 원료 활성탄으로서 비표면적 2,167 m²/g, 총기공부피 0.96 g/cc, 충전밀도 0.42 g/cc 인 고밀도 활성탄 100.0 g을 사용하였고, 상기 활성탄 기공을 채우는 증발성 액체로 증류수 96.0 g을 사용하였다.

[0048] 비교예 4

[0049] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 활성탄 성형체를 제조하되, 상기 원료 활성탄으로서 비표면적 1,089 m²/g, 총기공부피 0.50 g/cc, 충전밀도 0.54 g/cc 인 고밀도 활성탄 100.0 g을 사용하였고, 상기 활성탄 기공을 채우는 증발성 액체로 증류수 50.0 g을 사용하였다.

[0050] 실험예. 활성탄 성형체의 물성 측정

[0051] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 각각의 활성탄 성형체는 하기의 방법으로 비표면적, 총기공부피, 밀도, 및 메탄부피저장밀도를 측정하였다. 그 결과는 하기 표 2에 정리하여 나타내었다.

[0052] 1) 비표면적: 액체질소온도에서 측정된 질소흡착자료를 BET식에 적용하여 산출하였다.

[0053] 2) 총기공부피: 액체질소온도, 상대압력 0.995에서 측정된 질소흡착량을 Gurvitch 법칙을 적용하여 산출하였다.

[0054] 3) 메탄부피저장밀도는 고압기체흡착장치를 이용하여 메탄흡착량을 측정하고 활성탄 성형체의 충전밀도와 활성탄의 진밀도와와의 차이로부터 틈새공간(void volume)을 산출하여 하기 수학식 1에 의해 산출하였다.

[0055] [수학식 1]

[0056] 메탄부피저장밀도 = {(활성탄성형체에 흡착된 메탄의 표준상태 기체부피 + 틈새공간에 존재하는 메탄의 표준상태 기체부피)}/(활성탄성형체의 부피)

[0057] 상기 수학식 1에서, 표준상태 기체부피는 0℃, 1기압 조건으로 환산한 기체부피를 의미한다.

표 2

구 분	저밀도 원료 활성탄			고밀도 활성탄 성형체					메탄부피저장밀도 (v/v, 25℃ 에서)		
	비표면적 (m ² /g)	총기공부피 (cc/g)	밀도 (g/cc)	비표면적 (m ² /g)	비표면적감소율 (%)	총기공부피 (cc/g)	밀도 (g/cc)	밀도 증가율 (%)	20 기압	35 기압	60 기압
실시예 1	3,200	1.85	0.25	2,978	6.9	1.70	0.60	140	142	175	202
실시예 2	2,556	1.17	0.35	2,121	17.0	0.97	0.57	63	112	135	154
실시예 3	3,200	1.85	0.25	2,576	19.5	1.41	0.49	96	119	147	170
비교예 1	3,200	1.85	0.25	2,951	7.8	1.70	0.36	44	92	112	127
비교예 2	3,200	1.85	0.25	1,850	42.2	0.81	0.61	144	110	131	147
비교예 3	2,167	0.96	0.42	1,720	20.6	0.77	0.59	48	108	129	142
비교예 4	1,089	0.50	0.54	817	25.0	0.38	0.60	11	52	61	66

[0059] 상기 표 2에 나타난 실시예 1 내지 3의 결과에 의하면, 사용된 저밀도 활성탄 대비하여 제조된 활성탄의 밀도 증가율이 63 ~ 140% 정도로 크게 증가되었음을 확인할 수 있었다. 실시예 1에서 제조된 활성탄 성형체는 25℃, 35기압에서 메탄부피저장밀도를 175 v/v 까지 얻을 수 있었으며, 이는 DOE 목표인 180에 근접한 수준의 흡착제이다.

[0060] 이에 반하여, 활성탄의 분쇄과정을 생략하고 제조된 비교예 1의 활성탄 성형체는 활성탄의 입자가 너무 커서 과도하게 존재하는 틈새공간(void volume)의 영향으로 밀도증가율이 44% 정도로 작았다. 증발성 액체로 활성탄 기공을 채우는 전처리 과정을 생략하고 제조된 비교예 2의 활성탄 성형체는 바인더 용액이 활성탄의 기공 속으로 침투하여 기공을 막음으로써 비표면적 감소율이 42.2%로 크게 감소되어 활성탄의 기공도가 현저하게 감소되었음을 알 수 있다. 비교예 3과 비교예 4는 고밀도 활성탄을 원료로 사용하여 제조된 예로서, 저밀도 활성

탄 대비하여 제조된 활성탄의 밀도증가율이 50 % 미만으로 작으며 기공도도 원료의 기공도에 기인하여 낮았다.

도면

도면1

