



- (51) 국제특허분류:
C01F 7/14 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) B01J 19/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005524
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 12일 (12.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0070552 2011년 7월 15일 (15.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국
화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF
CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-343 대전
시 유성구 장동 100 번지, Daejeon (KR). 주식회사 제오
빌더 (ZEOBUILDER CO., LTD.) [KR/KR]; 137-952 서
울시 서초구 서초동 1500-10, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 서정권 (SUH, Jeong
Kwon) [KR/KR]; 305-333 대전시 유성구 지족동 반석
마을아파트 3 단지 301 동 801 호, Daejeon (KR). 김범식

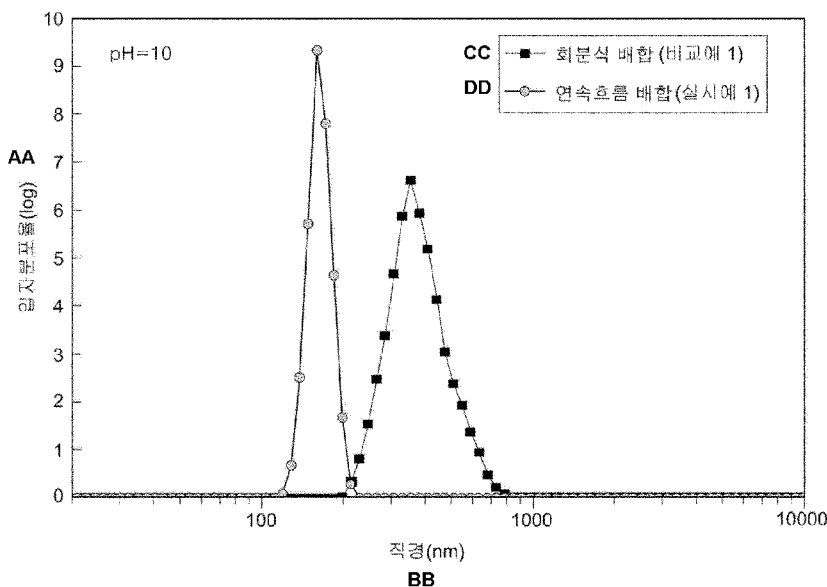
(KIM, Beom Sik) [KR/KR]; 305-755 대전시 유성구 어
은동 한빛아파트 115-206, Daejeon (KR). 박유인
(PARK, You In) [KR/KR]; 305-340 대전시 유성구 신성
동 160-1 한울아파트 106-1101, Daejeon (KR). 안홍찬
(AHN, Hong Chan) [KR/KR]; 305-755 대전시 유성구
어은동 한빛아파트 131-803, Daejeon (KR). 정윤호
(JEONG, Yun Ho) [KR/KR]; 302-757 대전시 서구 월평
동 전원아파트 101 동 1411 호, Daejeon (KR). 박병기
(PARK, Byung Ki) [KR/KR]; 305-755 대전시 유성구
어은동 한빛아파트 106 동 302 호, Daejeon (KR). 김학
준 (KIM, Hak Jun) [KR/KR]; 306-050 대전시 대덕구
중리동 중리주공아파트 105-303, Daejeon (KR). 김종안
(KIM, Jong An) [KR/KR]; 301-759 대전시 중구 사정동
우남스타원아파트 112 동 602 호, Daejeon (KR). 홍지숙
(HONG, Ji Sook) [KR/KR]; 363-941 충청북도 청원군
부용면 부강리 청연로 97, Chungcheongbuk-do (KR). 이
원영 (LEE, Won Young) [KR/KR]; 305-739 대전시 유
성구 관평동 대덕테크노밸리아파트 204 동 1702 호,
Daejeon (KR). 윤효상 (YUN, Hyo Sang) [KR/KR]; 461-
855 경기도 성남시 수정구 태평 1 동 7193-1 번지,
Gyeonggi-do (KR).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A POROUS ALUMINA

(54) 발명의 명칭 : 다공성 알루미나의 제조방법

[Fig. 4]



AA ... Particle distribution rate (log)
BB ... Diameter (nm)
CC ... Batch-type mixing (comparative example 1)
DD ... Continuous flow mixing (embodiment 1)

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a porous alumina which can be suitably used as a catalyst carrier, as an adsorbent, or as various agents for surface coating, and which has a boehmite or pseudoboehmite structure having a fine, uniform particle size distribution and a high pore volume.

(57) 요약서: 본 발명은 촉매 담체, 흡착제 및 각종 표면 코팅제로 적합하게 사용될 수 있는 미세하고 균일한 입도 분포와 큰 기공 부피를 가지는 뵈마이트(boehmite) 또는 의사뵈마이트(pseudoboehmite) 구조의 다공성 알루미나의 제조방법에 관한 것이다.



(74) **대리인: 한라특허법인 (HALLA PATENT & LAW FIRM);** 135-739 서울시 강남구 강남대로 262, 캠프양재타워 9층 (도곡동), Seoul (KR).

(81) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 다공성 알루미나의 제조방법

기술분야

[0001] 본 발명은 촉매 담체, 흡착제 및 각종 표면 코팅제로 적합하게 사용될 수 있는 미세하고 균일한 입도 분포와 큰 기공 부피를 가지는 보마이트(boehmite) 또는 의사보마이트(pseudoboehmite) 구조의 다공성 알루미나의 제조방법에 관한 것이다.

[0002]

배경기술

[0003] 알루미나는 화학적으로 안정하고 융점이 높고 전기 절연성, 기계적 강도 및 경도 등 물리적 성질이 우수하여 내화물, 연마재 및 고속 절삭공구 등 여러 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 특히, 고다공성 알루미나는 촉매 담체, 흡착제 및 각종 표면 코팅제 등 공업적으로 넓게 사용되고 있으며, 그 사용 목적에 따라 기공부피, 세공크기, 세공분포, 비표면적 등의 요구물성의 범위가 다르다. 산업의 다양화 추세에 맞추어 최근에는 큰 기공부피를 갖는 고다공성 알루미나에 대한 수요가 증가되는 추세에 있다. 알루미나는 그 제조방법에 따라 깁사이트(gibbsite), 베이어라이트(bayerite), 보마이트(boehmite)와 같은 결정형 알루미나를 제조할 수 있고, 또는 무정형 알루미나를 제조할 수 있다. 이들 중에서도 기공 제어에 가장 바람직한 구조는 보마이트(boehmite) 또는 의사보마이트(pseudoboehmite) 구조인 것으로 알려져 있다. 따라서 보마이트(boehmite) 또는 의사보마이트(pseudoboehmite) 구조의 다공성 알루미나의 제조방법에 대한 연구는 다각적으로 이루어져 있다.

[0004] 현재까지 알려진 보마이트(boehmite) 또는 의사보마이트(pseudoboehmite) 구조의 다공성 알루미나의 제조방법은 다음과 같다.

[0005] 미국등록특허 제7,442,361호에서는 평균 직경이 20 내지 150 nm인 결정핵과 알칼리금속 또는 알루미늄 황산염과 같은 침전제를 사용하고 pH를 6 내지 8로 조절하는 방법을 수행하여 보마이트(boehmite) 또는 의사보마이트(pseudoboehmite) 구조의 알루미나를 제조하였다. 상기 미국등록특허 제7,442,361호는 알루미나의 요구 물성에 따라 적용되는 결정핵(seed)이 달라서 이에 따른 공정의 변화를 감수하여야 한다. 즉, 원료물질의 제한과 그에 따른 공정 설비의 다양화가 뒤따르게 된다.

[0006] 또한, 일본공개특허 제2003-313027호에는 염화알루미늄 용액에 알루미늄산나트륨 용액을 pH 10 이상 될 때까지 실온에서 서서히 첨가하여 회분식으로 알루미나 수화물 슬러리를 얻고, 알루미나 수화물 슬러리를 수열 합성하여 보마이트(boehmite) 슬러리를 제조하고, 이를 여과 세척한 후 pH가 4가 되도록 질산 수용액을 이용하여 해교하여 보마이트 졸을 제조하는 방법이

개시되어 있다. 상기 일본공개특허 제2003-313027호는 pH 10 이상으로 조절하면서 회분식 처리공정을 수행하므로 생성물의 균질성이 떨어지게 되고, 또한 해교과정에서 강산을 사용하므로 공정 설비와 공정 안정성의 문제가 있다.

[0007] 또한, 미국등록특허 제6,048,470호에는 pH가 7 내지 12이며 고형물 함량이 1 내지 40 중량%인 알루미늄 수화물의 분산액을 유효 소모 전력 0.5 kW/m 이상으로 교반하여 응집시키고, 이어서 해교를 위해서 산을 첨가하여 알루미늄 졸을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 미국등록특허 제6,048,470호는 알칼리 금속수산화물을 이용하여 알루미늄 수화물 분산액의 pH를 일정한 범위로 조절하는 내용을 포함하고 있고, 그리고 5 중량%의 질산알루미늄 용액을 이용하여 pH를 3.5로 조절하고, 다시 알루미늄나트륨 용액을 이용하여 pH를 9.5로 조절하는 공정을 8회 반복하여 작은 입자의 알루미늄을 얻는 과정을 포함하고 있다. 따라서, 미국등록특허 제6,048,470호는 pH 조절 과정이 반복되는 공정의 복잡함을 가지고 있어 상용화하기는 경제성이 낮다.

[0008] 또한, 유럽등록특허 제0934905호에는 알루미늄 수화물을 pH 약 3 내지 4의 산성 용액에 분산한 후, 알칼리 시약을 사용하여 pH를 10 내지 11로 조절하는 과정과, 상기 분산액을 80°C 이상의 온도에서 최소 4시간 이상 숙성(aging)하고 산성시약을 사용하여 pH 8로 조정하여 콜로이드성 졸을 얻는 과정과, 상기 콜로이드성 졸을 해교하여 뵈마이트 구조의 알루미늄을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 유럽등록특허 제0934905호는 알루미늄의 세공 크기, 부피 및 표면적을 조절하는 수단으로서 숙성(aging) 과정을 수행하는데, 상기 숙성이 35시간의 장시간이 소요되어 공정시간이 길어지므로, 이로 인해 생산성 저하 및 공정비용의 상승이라는 문제를 안고 있다. 이와 유사한 숙성방법이 개시된 발명으로, 일본공개특허 소53-19000호에서는 비정질 알루미늄 수화물을 pH 8 내지 12 및 50°C 이상의 온도에서 숙성(aging)시켜, 세공용적이 0.6 mL/g 보다 크고 평균 기공크기가 600 Å 이하인 의사뵈마이트(pseudoboehmite) 구조의 알루미늄으로 성장시키는 방법이 개시되어 있다. 상기 일본공개특허 소53-19000호는 낮은 온도로 오랜 시간 숙성시키는 공정으로 인해 생산성이 저하되는 문제가 있다.

[0009] 또한, 일본공개특허 소58-190823호에는 수산화알루미늄 함유 슬러리에 pH 6 내지 11 및 50°C 이상의 온도를 유지시키면서 pH 조절제와 알루미늄염 용액을 일정한 속도로 가하여 알루미늄 겔을 형성시키고, 제조된 알루미늄 겔을 뵈마이트 구조의 알루미늄으로 전환시키는 방법이 개시되어 있다. 상기 일본공개특허 소58-190823호는 수산화알루미늄 함유 슬러리 내에서 알루미늄 수화물의 침전이 발생하여 반응물 전체의 혼합 상태가 불균일하여 균일한 입도분포를 가지는 알루미늄을 안정하게 생성시키기가 어렵고, 또한 제조된 알루미늄 생성물의 조성도 불균일한 문제가 있다.

[0010] 이상에서 살펴본 바와 같이, 뵈마이트(boehmite) 또는 의사뵈마이트(pseudoboehmite) 구조의 알루미늄 제조방법에 대한 연구는

다각적으로 이루어져 있으나, 상업적으로 이용하기에는 여전히 한계가 있다.

[0011]

발명의 요약

기술적 과제

[0012] 본 발명은 미세하고 균일한 입도 분포와 큰 기공 부피를 가지는
뵈마이트(boehmite) 또는 의사뵈마이트(pseudoboehmite) 구조의 다공성
알루미나의 개선된 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013]

과제 해결 수단

[0014] 상기 과제 해결을 위하여, 본 발명은

[0015] 알루미늄산나트륨 용액과 질산 또는 폴리염화알루미늄 용액을 20°C 내지 95°C
온도범위에서 항온을 유지시키면서 정량펌프를 이용하여 일정한 유량으로
연속흐름 배합기에 동시에 주입하며, 상기 알루미늄산나트륨 용액과 질산 또는
폴리염화알루미늄 용액이 배합기 내에서 접촉하여 pH 9 내지 10으로 중화됨과
동시에 하이드로 겔을 형성하는 단계;

[0016] 상기 배합기내에서 형성된 하이드로 겔은 토크(torque)를 주면서 5~20초 동안
배합기내에 체류시켜 콜로이드알 졸로 전환시키는 단계; 및

[0017] 상기 콜로이드알 졸을 수열합성 반응기에 투입하고 90°C 내지 150°C 온도에서
결정화시켜 뵈마이트 또는 의사뵈마이트 구조의 다공성 알루미나를 제조하는
단계;

[0018] 를 포함하는 다공성 알루미나의 제조방법을 그 특징으로 한다.

[0019]

발명의 효과

[0020] 본 발명은 연속흐름 배합방법을 이용하여 알루미늄산나트륨의 알칼리 용액과
질산 또는 폴리염화알루미늄의 산 용액을 동시에 주입하여 순간적인
중화반응에 의해 하이드로 겔(hydrogel)을 형성시키고, 또한 짧은 체류시간
동안에 하이드로 겔을 콜로이드알 졸로 전환시킴으로써, 종래 회분(Batch)식
방법으로 제조된 하이드로 겔(hydrogel)에 비하여 그리트(grit: 과립상 고화물)의
혼재가 적고 유동성이 우수한 다공성 알루미나를 제조하는 것이 가능한 효과가
있다.

[0021] 또한, 본 발명은 미세하고 균일한 입도 분포를 갖는 뵈마이트(boehmite) 또는
의사뵈마이트(pseudoboehmite) 구조의 다공성 알루미나를 상업적으로 제조하는
것이 가능한 효과가 있다.

[0022]

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 다공성 알루미나의 제조 공정에 대한 절차도이다.

[0024] 도 2는 리더형 연속흐름 배합기의 평면도이다.

- [0025] 도 3은 리더형 연속흐름 배합기의 정면도이다.
 [0026] 도 4는 연속흐름 배합방법과 회분식 방법에 의해 제조된 다공성 알루미나 입도 분포를 비교하여 나타낸 그래프이다.
 [0027] 도 5는 연속흐름 배합방법에 의해 제조된 다공성 알루미나의 투과 전자현미경 사진이다.

[0028]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [0029] 도 1의 공정 절차도에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 다공성 알루미나의 제조방법은, 알루미늄산나트륨의 알카리 용액과 질산 또는 폴리염화알루미늄의 산 용액을 원료물질로 사용하여 하이드로 겔을 형성하는 과정; 하이드로 겔을 콜로이달 졸로 전환하는 과정; 콜로이달 졸을 결정화하는 과정; 및 생성된 결정을 분산, 여과, 수세, 건조하는 일련의 후처리를 거쳐 회수하는 과정;을 포함하여 이루어진다.
- [0030] 상기한 본 발명에 따른 다공성 알루미나의 제조방법을 과정별로 좀 더 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0031] 먼저, 알루미늄산나트륨의 알카리 용액과 질산 또는 폴리염화알루미늄의 산 용액을 중화반응하여 하이드로 겔을 제조한다.
- [0032] 상기 알루미늄산나트륨 용액은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 수산화알루미늄에 가성소다 용액과 물을 가하고 100°C 내지 150°C에서 용해시켜 알루미늄산나트륨 용액을 제조한다.
- [0033] [반응식 1]
- [0034] $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- [0035] 본 발명이 알카리 용액으로 사용하는 알루미늄산나트륨 용액은 10 내지 30 중량% 농도범위로 제조하여 사용할 수 있다. 또한, 본 발명이 산 용액으로서 사용하는 질산 용액은 10 내지 30 중량% 농도범위로 제조하여 사용할 수 있고, 폴리염화알루미늄 용액은 5 내지 20 중량% 농도범위가 되도록 제조하여 사용할 수 있다.
- [0036] 그리고, 준비된 알카리 용액과 산 용액을 반응시켜 하이드로 겔을 제조한다. 하기 반응식 2의 (1)은 알루미늄산나트륨 용액과 질산 용액의 반응을 나타낸 반응식이고, (2)는 알루미늄산나트륨 용액과 폴리염화알루미늄(polyaluminumchloride, PAC) 용액의 반응을 나타낸 반응식이다.
- [0037] [반응식 2]
- [0038] $\text{NaAlO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AlO}(\text{OH}) + \text{NaNO}_3$ (1)
- [0039] $3\text{NaAlO}_2 + \text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{AlO}(\text{OH}) + 3\text{NaCl}$ (2)
- [0040] 본 발명에서는 알카리 용액과 산 용액을 동시에 연속흐름 배합기에 주입하는 방법을 채택함으로써, 순간적인 접촉에 의해 중화반응을 진행하여 균일한

물성과 입자크기를 가지는 하이드로 겔을 제조할 수 있었다. 종래의 회분식(batch type) 배합방법에 의해 알칼리 용액에 산 용액을 주입하거나, 또는 산 용액에 알칼리 용액을 주입하게 되면 반응초기 내지 말기의 조건이 일정하게 유지되지 못하여 균일한 배합이 사실상 불가하므로, 제조된 하이드로 겔의 물성과 입자크기가 균일하지 못하였다. 하지만, 본 발명에서는 연속흐름 배합방법으로 알칼리 용액과 산 용액을 동시에 일정 속도로 주입하므로 반응초기 내지 말기의 조건이 거의 일정하게 유지되어 균일한 배합이 가능하게 되었다. 또한, 본 발명에 따른 연속흐름 배합법에 의한 하이드로 겔의 제조과정은 원료 용액의 주입온도, 주입속도, 겔 형성시의 pH 조건 역시 하이드로 겔의 물성과 입자크기를 조절하는 주요한 인자로 작용한다.

[0041] 바람직하기로는, 원료로서 알칼리 용액과 산 용액을 20°C 내지 95°C 온도, 바람직하기로는 40°C 내지 70°C 온도범위에서 항온으로 유지시키고, 정량펌프를 통하여 일정한 유속으로 알칼리 용액과 산 용액을 연속흐름 배합기내로 동시에 주입하고, 알칼리 용액과 산 용액의 유량 조절에 의해 배합기내의 반응물 pH를 9.0 내지 10.0 범위로 일정하게 유지하면서 하이드로 겔화 반응을 진행한다. 하이드로 겔이 생성되는 과정 중에 있는 반응물의 점도는 대략 6,500 내지 18,200 cp 범위를 유지하는 것이 연속공정을 수행하기에 바람직하다.

[0042] 상기한 하이드로 겔을 생성하는 과정에서는 원료 용액의 온도가 낮을수록 하이드로 겔화 반응시간이 커지는 경향이 있는데, 지나치게 낮은 온도를 유지하면 겔화 반응시간이 너무 길어짐으로써 불균일한 크기의 하이드로 겔이 형성되는 반면에, 지나치게 높은 온도를 유지하면 겔화 반응시간이 너무 짧아짐으로써 고점도의 하이드로 겔이 형성된다. 또한, 겔화가 진행되는 반응물의 pH 조건에 따라 제조되는 알루미나의 결정형태가 변화될 수 있는 바, 본 발명에서는 pH를 9.0 내지 10.0 범위로 일정하게 유지하면서 하이드로 겔화 반응을 진행하여 베타마이트 또는 의사베타마이트 구조의 알루미나를 제조할 수 있었다. 즉, 연속흐름 배합방법에 있어 알칼리 용액과 산 용액의 상대적인 유량 조절에 의해 하이드로 겔을 형성하는 반응물의 pH가 변화되는 바, 베타마이트 또는 의사베타마이트 구조의 알루미나 제조를 위해 반응물의 pH가 9.0 내지 10.0 범위로 유지되도록 각각의 원료 용액의 유량을 조절하되, 유량이 결정되면 일정하게 유량을 유지시켜 반응초기 내지 반응말기까지 동일한 반응조건을 유지하도록 하여 균일한 물성과 입자크기를 가지는 하이드로 겔을 형성하도록 한다.

[0043] 다음으로, 상기에서 제조된 하이드로 겔을 콜로이달 졸로 전환한다.

[0044] 상기 하이드로 겔이 형성되면서 반응액은 급격히 점도가 증가하고 고화응집 현상이 발생하게 되어 콜로이드 졸로 전환이 용이하지 않게 된다. 이에 본 발명에서는 점도 증가 또는 고화응집이 발생되기 이전에 하이드로 겔에 토크(torque)를 주면서 짧은 시간 동안 배합기 내에서 체류시켜 콜로이달 졸로 전환한다. 이러한 과정은 연속흐름 배합기를 사용함으로써 가능하게 되었다.

- [0045] 바람직하기로는 연속흐름 배합기에 동시에 주입된 알칼리 용액과 산 용액의 순간적인 접촉으로 하이드로 겔이 형성되고, 이 하이드로 겔을 배합기내에 장착된 스크루형 니더(screw type kneader)를 이용하여 토크(torque)를 주면서 5초 내지 20초의 짧은 시간동안 체류시켜 콜로이달 졸로 전환한다. 연속흐름 배합기내에서의 체류시간이 너무 짧으면 콜로이달 졸로 전환율이 저조하므로 바람직하지 못하고, 체류시간이 너무 길면 하이드로 겔이 완전히 겔화하여 급격한 점도상승 및 고화응집 현상이 일어나서 배합기의 출구가 막히는 현상이 발생하여 연속공정을 수행하기 어렵게 될 수 있다. 따라서 최종 생성물의 물성에 영향을 미치는 하이드로 겔 형성에 있어서의 적당한 체류시간 조절이 중요한 요인으로 작용할 수 있다.
- [0046] 또한, 콜로이달 졸로의 전환이 보다 효율적으로 이루어지기 위해서는 연속흐름 배합기내의 체류시간 이외에도 배합기의 크기, 스크루형 니더의 회전속도 역시 중요한 인자로 작용할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 분당 회전수가 10 내지 600 범위인 복식스크루형 니더(double screw type kneader)가 장착되어 있고, 길이 : 지름의 비가 1 : 0.02~0.35 인 연속흐름 배합기를 사용하고 있다. 배합기의 크기 또는 니더의 회전속도에 따라 체류시간은 상기 범위 내에서 적절히 조절될 수도 있다. 상기한 체류단계를 거쳐 연속흐름 배합기의 하단부를 통해 배출되는 콜로이달 졸의 점도는 300 내지 1,800 cp 범위이다.
- [0047] 다음으로, 상기 콜로이달 졸을 수열합성에 의한 결정화를 수행하여 뽕마이트 또는 의사뽕마이트 구조의 다공성 알루미나를 제조한다.
- [0048] 즉, 연속흐름 배합기를 통해 배출되는 콜로이달 졸을 수열합성 반응기로 이송하여 90°C 내지 150°C 온도에서 2 내지 120시간 동안 수열합성을 진행하여 알루미나 결정을 얻는다. 수열합성 반응기는 교반기가 부착되어 있어 결정화가 진행되는 동안 60 내지 600 rpm의 교반속도로 계속 교반한다.
- [0049] 상기 수열합성 반응이 종료되면, 반응물의 온도를 상온으로 냉각한 후에 초산 등의 산을 첨가하여 pH 6.0 내지 8.0으로 조절하여 다공성 알루미나 입자를 분산시킨다. 그리고, 다공성 알루미나 입자가 분산된 반응물을 여과하여 고형분을 수득하고, 이 여과된 고형분은 물로 수차례 수세한 후에 분무건조(spray drying)하여 다공성 알루미나 분말을 얻는다.
- [0050] 이상의 제조방법을 수행하여 얻어진 다공성 알루미나 분말은 직경이 10 내지 30 nm 범위의 균일한 입경을 가지는 미세 분말로서, 비표면적은 100 내지 200 m²/g 범위이고, 기공부피는 1.0 내지 1.4 ml/g 범위를 갖는다. 그리고, XRD를 통해 뽕마이트 또는 의사뽕마이트 구조를 가지는 것으로 확인되었다.
- [0051] 이와 같은 본 발명은 하기의 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052]
- [0053] [실시예] 다공성 알루미나의 제조
- [0054]

- [0055] 실시예 1. 연속흐름 배합기를 이용한 다공성 알루미나의 제조
- [0056] 본 실시예에서 사용된 연속흐름 배합기의 모식도를 도 2와 도 3으로 첨부하였는 바, 도 2는 연속흐름 배합기의 평면도이고, 도 3은 연속흐름 배합기의 정면도이다.
- [0057] 연속흐름 배합기를 이용한 다공성 알루미나의 제조과정은 다음과 같다.
- [0058] 먼저, 수산화알루미늄 2.10 kg에 50 중량% 농도의 가성소다 수용액 2.15 kg과 물 5.80 kg을 가하고 130°C에서 용해시켜, 22.0 중량% 농도의 알루미늄산나트륨 용액 10.05 kg을 제조하였다. 제조된 알루미늄산나트륨 용액은 폴리에틸렌 용기에 저장하여 60°C 온도로 유지시켰다.
- [0059] 그리고, 60 중량% 농도의 질산 용액 2.99 kg에 물 7.06 kg을 가하여, 17.85 중량% 농도의 질산용액 10.05 kg을 제조하였다. 제조된 질산 용액은 폴리에틸렌 용기에 저장하여 60°C 온도로 유지시켰다.
- [0060] 상기에서 제조된 알루미늄산나트륨 용액과 질산 용액은 60°C 온도를 유지시키면서 정량펌프를 통해 연속흐름 배합기내로 동시에 주입하여 겔화 반응을 수행하였다. 즉, 겔화 반응이 일어나는 반응물의 pH가 9.5 되도록, 알루미늄산나트륨 용액의 유량은 50 g/min로 유지하고, 질산 용액의 유량은 50 g/min로 유지하면서 동시에 배합기내로 주입하였다. 이때 사용된 연속흐름 배합기는 복식스크루형 니더(double screw type kneader)가 장착되어 있으며, 길이가 180 mm이고, 지름이 42 mm이고, 배합기의 길이:지름의 비는 대략 1:0.12 이었다. 연속흐름 배합기를 이용한 초기 배합과정에서 형성된 하이드로 겔의 점도는 12,500 cp 이었다.
- [0061] 니더(kneader)의 분당 회전수가 150으로 유지되도록 하면서, 하이드로 겔을 연속흐름 배합기내에서 10초 정도 체류하여 콜로이달 졸로 전환하여 배합기의 하단부를 통해 배출하였다. 배합기의 하단부를 통해 배출되는 콜로이달 졸의 점도는 960 cp 이었다.
- [0062] 상기에서 제조된 콜로이달 졸은 수열합성 반응기에 투입하고, 130°C 온도 및 250 rpm 조건으로 교반하면서 5시간 동안 결정화시켰다.
- [0063] 결정화가 종료되면 반응물을 상온으로 냉각한 후에 초산 용액 824 mL를 첨가하여 반응물의 pH를 7.0으로 조절하여 줌으로써 다공성 알루미나 입자를 고루 분산시켰다. 상기 분산액을 여과하여 잔류 염성분을 분리 제거하고 고형분을 수득하였고, 여과된 고형분은 50배수의 탈염수를 가하여 수세하고 분무건조(spray drying)시켜 다공성 알루미나 분말을 얻었다.
- [0064] 상기의 방법으로 제조된 다공성 알루미나의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0065]
- [0066] 실시예 2. 연속흐름 배합기를 이용한 다공성 알루미나의 제조
- [0067] 수산화알루미늄 1.71 kg에 50 중량% 농도의 가성소다 수용액 1.75 kg과 물 6.59 kg을 가하고 130°C에서 용해시켜, 17.8 중량% 농도의 알루미늄산나트륨 용액 10.05

kg을 제조하였다. 제조된 알루미늄산나트륨 용액은 폴리에틸렌 용기에 저장하여 60°C 온도로 유지시켰다.

[0068] 36 중량% 농도의 폴리염화알루미늄(PAC) 용액 (KG 케미칼, Hi-Pax) 2.37 kg에 H₂O 7.68 kg을 가하여, 8.49 중량% 농도의 폴리염화알루미늄 용액 10.05 kg을 제조하였다. 제조된 PAC 용액은 폴리에틸렌 용기에 저장하여 60°C 온도로 유지시켰다.

[0069] 이하의 겔화, 졸화, 결정화, 및 결정 회수 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 그리고, 제조된 다공성 알루미늄의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0070]

[0071] 비교예 1. 회분식 배합기를 이용한 다공성 알루미늄의 제조

[0072] 상기 실시예 1에서 제조된 22.0 중량% 농도의 알루미늄산나트륨 용액 10.05 kg과 17.85 중량% 농도의 질산 용액 10.05 kg을 사용하여 하이드로 겔화를 진행하되, 연속흐름 배합기를 대신하여 회분식(batch type) 배합기를 사용하였다.

[0073] 이하의 졸화, 결정화, 및 결정 회수 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 그리고, 제조된 다공성 알루미늄의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0074]

[0075] 비교예 2. 회분식 배합기를 이용한 다공성 알루미늄의 제조

[0076] 상기 실시예 2에서 제조된 17.8 중량% 농도의 알루미늄산나트륨 용액 10.05 kg과 8.49 중량% 농도의 폴리염화알루미늄 용액 10.05 kg을 사용하여 하이드로 겔화를 진행하되, 연속흐름 배합기를 대신하여 회분식(batch type) 배합기를 사용하였다.

[0077] 이하의 졸화, 결정화, 및 결정 회수 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 그리고, 제조된 다공성 알루미늄의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0078] 하기 표 1에는 상기 실시예 1 내지 2의 연속흐름 배합기와 상기 비교예 1 내지 2의 회분식 배합기를 사용하여 다공성 알루미늄을 제조한 결과를 비교하였다.

[0079]

[Table 1]

구 분	pH	점도(cp)		다공성 알루미나			
		하이드로 겔	콜로이드 졸	비표면적 (m ² /g)	기공부피 (mℓ/g)	평균직경 (nm)	결정구조
실시예 1 (HNO ₃ + NaAlO ₂)	9.5	12,500	960	158	1.38	21	외마이트
실시예 2 (PAC + NaAlO ₂)	9.5	13,800	1,050	154	1.38	23	외마이트
비교예 1 (HNO ₃ + NaAlO ₂)	9.5	35,300	2,500	168	0.62	53	외마이트
비교예 2 (PAC + NaAlO ₂)	9.5	43,200	2,930	163	0.69	62	외마이트

[0080]

[0081] 상기 표 1에 의하면, 하이드로 겔 형성 과정에서의 연속흐름 배합기를 사용하는 실시예 1과 2는 1.0 mL/g 이상의 큰 기공부피를 가지는 다공성 알루미나를 제조할 수 있었다. 이에 반하여, 회분식 배합기를 사용한 비교예 1과 2는 0.7 mL/g 이하의 작은 기공부피를 가지는 알루미나가 제조되었다.

[0082]

[0083] 실시예 3. 연속흐름 배합기를 이용한 다공성 알루미나의 제조

[0084] 상기 실시예 1과 동일하게 원료로 알루미늄나트륨 용액과 질산 용액을 사용하였고, 배합기로 연속흐름 배합기를 사용하여 하이드로 겔화 및 콜로이드 졸 전환과정을 연속적으로 진행하였다. 다만, pH 9.5 조건에서 하이드로 겔을 형성한 후에 니더(kneader)의 분당 회전수가 10에서 600으로 조절하여 토크(torque)를 주면서, 배합기내 하이드로 겔의 체류시간을 변화시켰다.

[0085] 이하의 결정화, 및 결정 회수 과정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 그리고, 제조된 다공성 알루미나의 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0086]

[Table 2]

구 분	체류시간 (초)	점도(cp)		다공성 알루미나		
		하이드로 겔	콜로이달 졸	비표면적 (m ² /g)	기공부피 (mL/g)	평균직경 (nm)
실시예 3 (HNO ₃ + NaAlO ₂)	1	650	82	256	0.63	53
	5	6,500	300	169	1.13	23
	10	12,500	960	158	1.38	21
	20	18,200	1,800	162	1.15	25
	30	75,300	16,900	195	0.72	72

[0087]

[0088] 상기 표 2에 의하면, 체류시간 5 내지 20초 이내를 유지하는 경우 점도가 300 내지 1800 cp를 유지하는 콜로이달 졸을 제조할 수 있었고, 최종적으로 제조되는 다공성 알루미나는 입경이 균일한 분말로 얻어졌다.

[0089] 이에 반하여, 체류시간이 1초로 짧은 경우 균일한 혼합이 이루어지기 전에 하이드로 겔이 배출되므로 목적하는 다공성 알루미나의 수율이 현저히 떨어져 생산성이 낮은 단점을 보였으며, 입자 크기가 불균일한 뾰마이트 구조의 알루미나가 생성되었다. 또한, 체류시간이 20초를 경과하여 길게 유지되는 경우 급격한 점도 상승이 야기되었고 이로 인하여 생성물의 흐름이 원활하지 못할 뿐만 아니라 출구가 막히는 현상이 발생하여 더 이상의 연속반응을 진행할 수 없었다.

[0090]

[0091] 실시예 4. 연속흐름 배합기를 이용한 다공성 알루미나의 제조

[0092] 상기 실시예 1과 동일하게 원료로 알루미늄산나트륨 용액과 질산 용액을 사용하였고, 배합기로 연속흐름 배합기를 사용하여 하이드로 겔화 및 콜로이달 졸 전환과정을 연속적으로 진행하였다.

[0093] 그리고, 배합기로부터 배출되는 콜로이달 졸을 수열합성 반응기에 투입하고, 90°C 온도 조건으로 교반하면서 결정화시켰다. 결정화를 개시한 시점으로부터 24시간, 48시간, 72시간, 96시간, 120시간 경과 후에 슬러리를 각각 100 mL씩 채취하여 결정화 진행여부를 확인하였다.

[0094] 이하의 결정 회수공정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 뾰마이트 구조의 다공성 알루미나를 제조하였다. 그리고, 제조된 다공성 알루미나의 물성을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0095]

[0096] 실시예 5. 연속흐름 배합기를 이용한 다공성 알루미나의 제조

[0097] 상기 실시예 1과 동일하게 원료로 알루미늄산나트륨 용액과 질산 용액을

사용하고, 배합기로 연속흐름 배합기를 사용하여 하이드로 겔화 및 콜로이달 졸 전환과정을 연속적으로 진행하였다.

[0098] 그리고, 배합기로부터 배출되는 콜로이달 졸을 수열합성 반응기에 투입하고, 130°C 온도 조건으로 교반하면서 결정화시켰다. 결정화를 개시한 시점으로부터 2시간, 3시간, 4시간, 5시간, 6시간 경과 후에 슬러리를 각각 100 ml씩 채취하여 결정화 진행여부를 확인하였다.

[0099] 이하 결정의 회수공정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 뽕마이트 구조의 다공성 알루미나를 제조하였다. 그리고, 제조된 다공성 알루미나의 물성을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0100]

[0101] 실시예 6. 연속흐름 배합기를 이용한 다공성 알루미나의 제조

[0102] 상기 실시예 1과 동일하게 원료로 알루미늄나트륨 용액과 질산 용액을 사용하고, 배합기로 연속흐름 배합기를 사용하여 하이드로 겔화 및 콜로이달 졸 전환과정을 연속적으로 진행하였다.

[0103] 그리고, 배합기로부터 배출되는 콜로이달 졸을 수열합성 반응기에 투입하고, 150°C 온도 조건으로 교반하면서 결정화시켰다. 결정화를 개시한 시점으로부터 2시간, 3시간, 4시간, 5시간, 6시간 경과 후에 슬러리를 각각 100 ml씩 채취하여 결정화 진행여부를 확인하였다.

[0104] 이하의 결정 회수공정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 뽕마이트 구조의 다공성 알루미나를 제조하였다. 그리고, 제조된 다공성 알루미나의 물성을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0105]

[0106]

[Table 3]

구 분	결정화 조건		다공성 알루미나	
	온도(°C)	시간(hr)	비표면적(m ² /g)	기공부피(ml/g)
실시예 4 (HNO ₃ + NaAlO ₂)	90	24	237	0.62
		48	201	0.75
		72	177	0.82
		96	165	0.94
		120	152	0.89
실시예 5 (HNO ₃ + NaAlO ₂)	130	2	184	1.02
		3	168	1.12
		4	162	1.20
		5	158	1.38
		6	156	1.36
실시예 6 (HNO ₃ + NaAlO ₂)	150	2	153	1.05
		3	138	1.29
		4	112	0.96
		5	108	0.91
		6	101	0.85

[0107]

[0108] 상기 표 3에 의하면, 90°C 온도에서 결정화를 진행시키면 결정화 시간이 증가할수록 비표면적은 줄어들고 기공부피는 증가하는 경향은 보였으나, 1.0 ml/g 이상의 큰 기공부피를 나타내는 결과는 보이지 않았다. 즉, 실시예 4는 90°C의 비교적 낮은 온도조건에서 결정화를 진행시킴으로써 목적하는 큰 기공부피를 가지는 다공성 알루미나를 얻기 위하여 장시간이 소요되므로 공정시간이 길어지고 많은 결정화 반응기가 필요하게 되는 등의 생산성 저하 및 공정 비용의 상승이라는 문제점이 있음을 암시하고 있으므로 90°C 미만의 낮은 결정화 온도는 바람직하지 않음을 확인할 수 있다.

[0109] 또한, 130°C 온도에서 결정화를 진행시키면 결정화 시간이 증가할수록 비표면적은 줄어들고 기공부피는 증가하는 경향은 보였으며, 5시간 결정화를 진행했을 때 기공부피는 최고치를 보여주었고 그 이후에는 기공부피도 줄어들었다. 즉, 실시예 5는 결정화 온도를 130°C로 상승시킴으로써 공정시간을 단축시키는 효과를 얻고 있다.

[0110] 또한, 150°C의 비교적 높은 온도에서 3시간 결정화를 진행했을 때 기공부피는

최고치를 보여주었고 그 이후에는 기공부피도 줄어들었다. 즉, 실시예 6은 결정화 온도를 150°C까지 높게 유지함으로써 결정화 반응이 지나치게 빨라서 오히려 기공부피가 작아짐을 암시하고 있으므로 150°C를 초과하는 높은 결정화 온도는 바람직하지 않음을 확인할 수 있다.

[0111]

[0112] [참고예]

[0113] 상기 실시예 1(연속흐름 배합)과 비교예 1(회분식 배합)의 방법으로 제조된 다공성 알루미나 1 g을 취하여 증류수 99 g에 분산시켜, 고형분 함량이 1%인 알루미나 슬러리를 제조하였다.

[0114] 상기 제조된 알루미나 슬러리 각각에 대하여 입도분포를 비교한 결과를 도 4의 그래프에 나타냈다. 도 4의 그래프로부터 확인되듯이 회분식(batch type) 배합기를 사용한 비교예 1의 알루미나는 230 내지 720 nm의 넓은 입도분포를 보인데 반하여, 연속흐름 배합기를 사용한 실시예 1의 알루미나는 133 내지 176 nm의 좁은 입도분포를 가지는 결정의 누적율이 90% 이상임을 알 수 있다.

[0115] 또한, 도 5에는 상기 실시예 1에서 제조된 다공성 알루미나의 투과 전자현미경 사진으로 입자크기가 균일한 미세입자임을 알 수 있다.

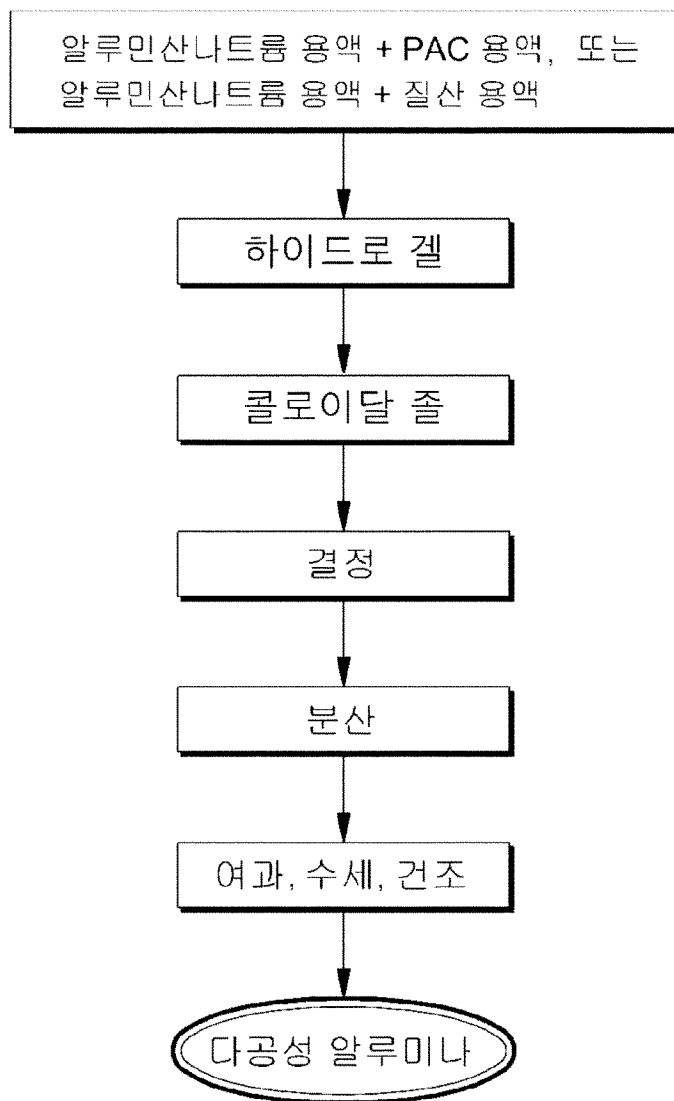
청구범위

- [청구항 1] 알루미늄산나트륨 용액과 질산 또는 폴리염화알루미늄 용액을 20°C 내지 95°C 온도범위에서 항온을 유지시키면서 정량펌프를 이용하여 일정한 유량으로 연속흐름 배합기에 동시에 주입하며, 상기 알루미늄산나트륨 용액과 질산 또는 폴리염화알루미늄 용액이 배합기 내에서 접촉하여 pH 9 내지 10으로 중화됨과 동시에 하이드로 겔을 형성하는 단계;
상기 배합기내에서 형성된 하이드로 겔은 토크(torque)를 주면서 5~20초 동안 배합기내에 체류시켜 콜로이달 졸로 전환하는 단계;
및
상기 콜로이달 졸을 수열합성 반응기에 투입하고 90°C 내지 150°C 온도에서 결정화시켜 뽕마이트 또는 의사뽕마이트 구조의 다공성 알루미늄아를 제조하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 알루미늄아의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 하이드로 겔의 점도가 6,500 내지 18,200 cp 범위를 유지하는 것을 특징으로 하는 다공성 알루미늄아의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 콜로이달 졸의 점도가 300 내지 1,800 cp 범위를 유지하는 것을 특징으로 하는 다공성 알루미늄아의 제조방법
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 알루미늄산나트륨 용액과 질산 또는 폴리염화알루미늄 용액의 유량에 의해 배합기내의 pH가 결정되는 것을 특징으로 하는 다공성 알루미늄아의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 알루미늄산나트륨 용액과 질산 용액의 농도가 각각 10 내지 30 중량% 범위이고, 상기 폴리염화알루미늄 용액의 농도는 5 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 다공성 알루미늄아의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 연속흐름 배합기는 길이 : 지름의 비가 1 : 0.02~0.35이고, 분당 회전수가 10 내지 600 범위인 복식스크루형 니더(double screw type kneader)가 장착되어 있는 것을 특징으로 하는 다공성 알루미늄아의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
제조된 결정은 평균직경이 10 내지 30 nm인 뽕마이트 또는 의사뽕마이트 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 다공성 알루미늄아의 제조방법.

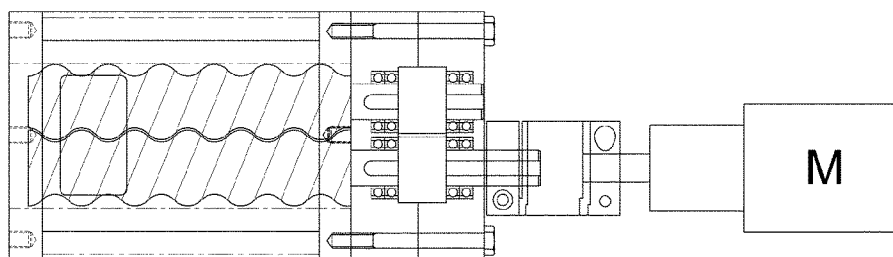
[청구항 8]

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서,
제조된 결정을 고형분 함량이 1 중량%인 슬러리로 제조하여
측정하였을 때, 입도분포 133 내지 176 nm 범위인 결정의 누적율이
90% 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 알루미나의 제조방법.

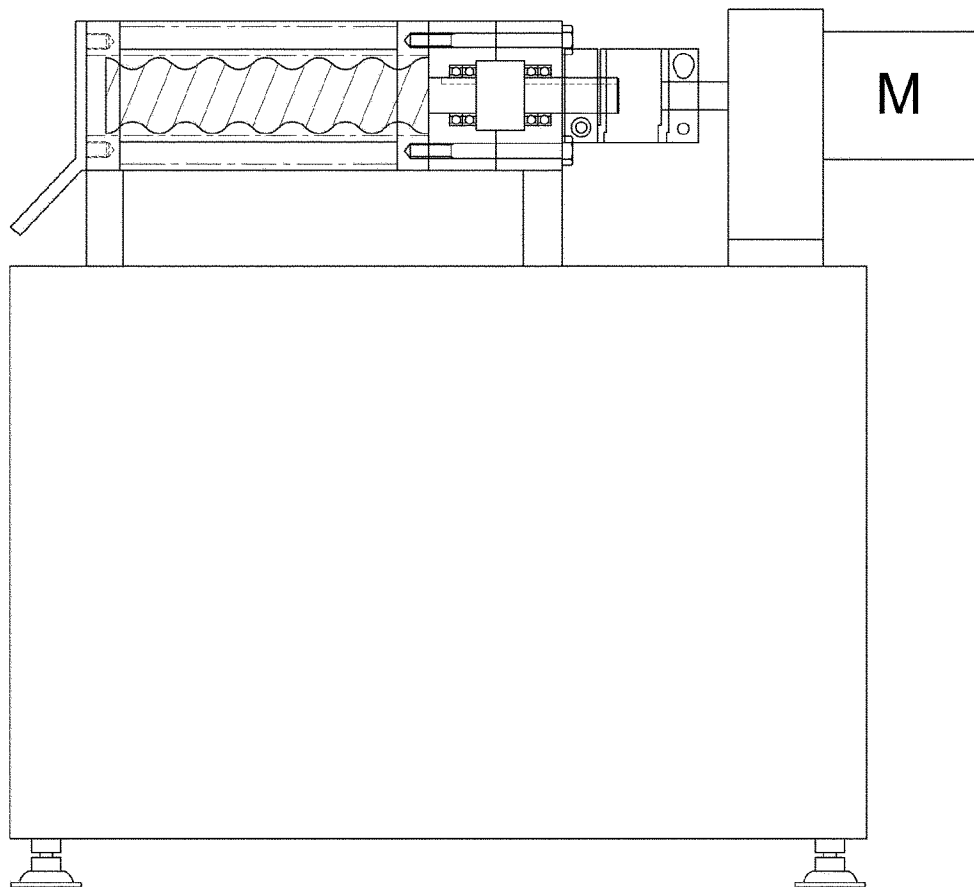
[Fig. 1]



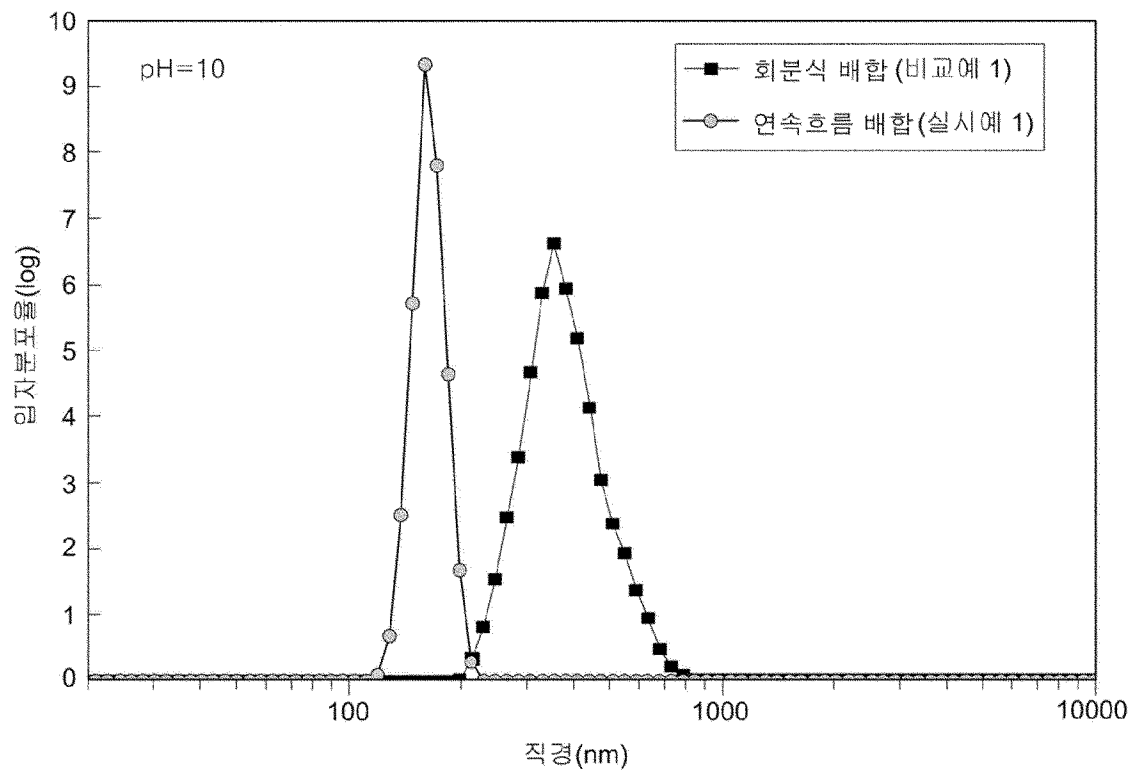
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

