



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월17일

(11) 등록번호 10-2398681

(24) 등록일자 2022년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)*B01J 20/06* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3007 (2013.01)*B01D 53/04* (2021.01)

(21) 출원번호 10-2020-0061113

(22) 출원일자 2020년05월21일

심사청구일자 2020년05월21일

(65) 공개번호 10-2021-0144169

(43) 공개일자 2021년11월30일

(56) 선행기술조사문헌

JP2019502534 A*

KR1020160035224 A*

KR1020200000750 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 글로벌스탠다드테크놀로지

경기도 화성시 동탄면 동탄산단6길 15-13

(72) 발명자

김재환

경기도 오산시 수청로50번길 14-6, 301호

오주형

경기도 오산시 원동 768-10, 미래로 빌딩 801호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 아이퍼스

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이소영

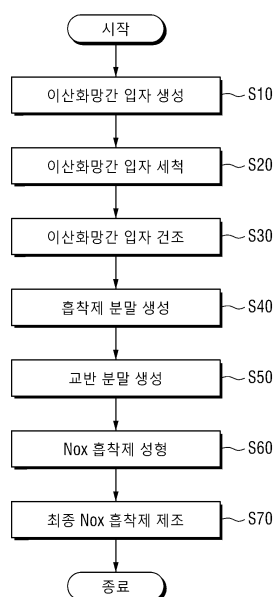
(54) 발명의 명칭 NOx 흡착제 제조방법

(57) 요약

본 발명은 종래의 NOx 제거 수단의 한계를 개선할 수 있는 NOx 흡착제를 제조하는 방법이 개시된다. 본 발명의 NOx 흡착제 제조방법은, 입자제조기(10)가 과망간산칼륨(KMnO₄)의 용액에 초산망간(Mn(CH₃COO)₂)을 적정하여 이산화망간(MnO₂) 입자와, 잔류이온인 아세트산칼륨(CH₃COOK) 및 아세트산(CH₃COOH)을 포함한 제조 용액을 생성하는

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



단계(S10); 세척기(20)가 고액분리로 잔류이온을 이산화망간 입자로부터 제거한 후, 이산화망간 입자를 증류수에 분산시키고, 고액분리를 다시 수행하여 남은 잔류이온을 제거하는 세척과정으로 이산화망간 입자를 세척하는 단계(S20); 제1 건조기(30)가 세척과정에 의해 웨트 케이크 상태인 이산화망간 입자를 기설정된 온도 및 시간의 건조과정에서 건조하는 단계(S30); 파쇄기(40)가 건조과정에 의해 건조된 이산화망간 입자를 파쇄하여 기설정된 크기의 이산화망간 입자로 이루어지는 흡착제 분말을 생성하는 단계(S40); 교반기(50)가 흡착제 분말에 기설정된 함량의 유-무기 바인더를 교반하여 교반 분말을 생성하는 단계(S50); 압출성형기(60)가 교반 분말에 수분을 첨가한 후 압출하여 교반 분말을 NOx 흡착제로 성형하는 단계(S60); 및 제2 건조기(70)가 NOx 흡착제를 기설정된 온도 및 시간의 건조과정에서 건조하여 최종 NOx 흡착제를 제조하는 단계(S70);를 포함한다.

(52) CPC특허분류

B01J 20/06 (2013.01)

B01J 20/3021 (2013.01)

B01J 20/3028 (2013.01)

B01J 20/3071 (2013.01)

(72) 발명자

정중국

경기도 오산시 운암로 14, 104동 1402호 (원동, 운암청구아파트)

이상준

경기도 용인시 기흥구 용구대로2394번길 27 (마북동, 삼성래미안1차아파트) 107-1703

명세서

청구범위

청구항 1

입자제조기(10)가 과망간산칼륨(KMnO_4)의 용액에 초산망간($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)을 적정하여 이산화망간(MnO_2) 입자와, 잔류이온인 아세트산칼륨(CH_3COOK) 및 아세트산(CH_3COOH)을 포함한 제조 용액을 생성하는 단계(S10);

세척기(20)가 고액분리로 상기 잔류이온을 상기 이산화망간 입자로부터 제거한 후, 상기 이산화망간 입자를 증류수에 분산시키고, 상기 고액분리를 다시 수행하여 이산화망간이 포함된 증류수에 여과되지 않은 잔류이온을 제거하는 세척과정으로 상기 이산화망간 입자를 세척하는 단계(S20);

제1 건조기(30)가 상기 세척과정에 의해 웨트 케이크 상태인 이산화망간 입자를 기설정된 온도 및 시간의 건조 과정에서 건조하는 단계(S30);

파쇄기(40)가 상기 건조과정에 의해 건조된 이산화망간 입자를 파쇄하여 기설정된 크기의 이산화망간 입자로 이루어지는 흡착제 분말을 생성하는 단계(S40);

교반기(50)가 상기 흡착제 분말에 기설정된 함량의 유-무기 바인더를 교반하여 교반 분말을 생성하는 단계(S50);

압출성형기(60)가 상기 교반 분말에 수분을 첨가한 후 압출하여 상기 교반 분말을 NO_x 흡착제로 성형하는 단계(S60); 및

제2 건조기(70)가 상기 NO_x 흡착제를 기설정된 온도 및 시간의 건조과정에서 건조하여 최종 NO_x 흡착제를 제조하는 단계(S70);를 포함하며,

상기 입자제조기(10)는,

상기 과망간산칼륨과 상기 초산망간의 몰비를 0.6:1로 설정하고, 상기 과망간산칼륨의 용액에 상기 초산망간과 함께 질산구리를 적정하여 상기 제조 용액을 생성하며, 상기 제조 용액에 수산화칼륨(KOH)을 더 적정하고, 상기 제조 용액의 교반 후 수산화구리($\text{Cu}(\text{OH})_2$)의 공침을 발생시켜 이산화망간 입자를 생성하고,

상기 세척기(20)는,

상기 이산화망간 입자와 상기 증류수의 부피 비를 1.6:2로 설정하며, 상기 잔류이온은 제거하면서 상기 NO_x 흡착제의 표면 OH 작용기가 용해되는 것을 방지하기 위해 상기 세척과정을 한 번 수행하는 것을 특징으로 하는 NO_x 흡착제 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 입자제조기(10)는,

상기 질산구리를 상기 제조 용액의 12~20 wt% 만큼 상기 과망간산칼륨의 용액에 적정하는 것을 특징으로 하는 NOx 흡착제 제조방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 입자제조기(10)는,

상기 제조 용액의 pH가 pH10 이하가 되도록, 상기 제조 용액에 상기 수산화칼륨을 적정하는 것을 특징으로 하는 NOx 흡착제 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 제1 건조기(30)는,

상기 웨트 케이크 상태인 이산화망간 입자를 100 ℃ 이상으로 20시간 이상 건조하는 것을 특징으로 하는 NOx 흡착제 제조방법.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 파쇄기(40)는,

상기 건조된 이산화망간 입자를 1~1.4 mm로 파쇄하는 것을 특징으로 하는 NOx 흡착제 제조방법.

청구항 11

제1 항에 있어서,

상기 교반기(50)는,

상기 유-무기 바인더의 함량을 1~3 wt%로 설정하는 것을 특징으로 하는 NOx 흡착제 제조방법.

청구항 12

제1 항에 있어서,

상기 제2 건조기(70)는,

상기 NOx 흡착제를 100 ℃ 이상으로 20시간 이상 건조하는 것을 특징으로 하는 NOx 흡착제 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 NOx 흡착제 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 종래의 NOx 제거 수단의 한계를 개선할 수 있는 NOx 흡착제를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 산업은 전자의 운동특성을 응용하는 기기나, 여기에 주로 사용되는 부품 또는 재료를 제조하는 산업으로서, 의료용기기/통신기기 및 방송장비/컴퓨터 및 사무용기기 등의 산업용기기, 가정용기기/방송수신 및 영상음향기기 등의 가정용기기 및 반도체/기타 전자부품 등의 전자부품을 생산하기 위한 산업을 의미한다.

[0003] 이러한 전자 산업의 공정에서는 기기나 부품 또는 재료를 제조하는 과정에서 대기오염물질인 질소산화물

(nitrogen oxide, 이하에서는 NOx)이 발생되며, NOx는 고농도로 배출될 수 있는 문제점이 있었다.

[0004] 또한, 스크러버는 난 분해성의 가스를 제거하기 위해 고온 및 다 에너지를 사용하게 됨에 따라, 스크러버의 후단에는 고농도의 NOx가 필연적으로 배출된다는 문제점이 있었다.

[0005] 이에 따라, 전자산업 및 스크러버에는 고농도의 NOx를 제거하기 위한 수단이 필수적으로 구성되어야 한다.

[0006] NOx를 제거하기 위한 수단으로는 연소가스 재순환, 다단 연소, SCR, SNCR, 용액 흡수 등의 일반적 산업에서 적용 가능한 기술이 채택되고 있는 실정이다.

[0007] 그러나 상기 NOx 제거 수단은 구조적 한계 및 화학물질의 FAB 반입 제한 등의 사유로 인해 실질적으로 적용하기 어렵다는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2012003호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허 제2000-521306호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 종래 NOx 제거 수단의 구조적 한계 등을 개선하기 위해 과망간산칼륨의 용액에 초산망간을 적정하여 생성한 이산화망간 입자 기반의 NOx 흡착제를 제조하는 방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0010] 또한, 본 발명은 과망간산칼륨의 용액에 초산망간을 적정하여 제조 용액을 생성한 후, 아세트산구리 또는 질산구리를 제조 용액에 더 적정하여 생성한 이산화망간 입자 기반의 NOx 흡착제를 제조하는 방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0011] 그리고 본 발명은 과망간산칼륨의 용액에 초산망간 및 질산구리를 적정하여 생성한 제조 용액에 수산화칼륨을 제조 용액에 더 적정하고, 제조 용액을 교반시킨 후, 교반의 종료에 따라 수산화구리의 공침을 발생시켜 생성한 이산화망간 입자 기반의 NOx 흡착제를 제조하는 방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0012] 다만, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 기술적 방법으로서, 본 발명의 NOx 흡착제 제조방법은, 입자제조기(10)가 과망간산칼륨(KMnO₄)의 용액에 초산망간(Mn(CH₃COO)₂)을 적정하여 이산화망간(MnO₂) 입자와, 잔류이온인 아세트산칼륨(CH₃COOK) 및 아세트산(CH₃COOH)을 포함한 제조 용액을 생성하는 단계(S10); 세척기(20)가 고액분리로 잔류이온을 이산화망간 입자로부터 제거한 후, 이산화망간 입자를 증류수에 분산시키고, 고액분리를 다시 수행하여 남은 잔류이온을 제거하는 세척과정으로 이산화망간 입자를 세척하는 단계(S20); 제1 건조기(30)가 세척과정에 의해 웨트 케이크 상태인 이산화망간 입자를 기설정된 온도 및 시간의 건조과정에서 건조하는 단계(S30); 파쇄기(40)가 건조과정에 의해 건조된 이산화망간 입자를 파쇄하여 기설정된 크기의 이산화망간 입자로 이루어지는 흡착제 분말을 생성하는 단계(S40); 교반기(50)가 흡착제 분말에 기설정된 함량의 유-무기 바인더를 교반하여 교반 분말을 생성하는 단계(S50); 압출성형기(60)가 교반 분말에 수분을 첨가한 후 압출하여 교반 분말을 NOx 흡착제로 성형하는 단계(S60); 및 제2 건조기(70)가 NOx 흡착제를 기설정된 온도 및 시간의 건조과정에서 건조하여 최종 NOx 흡착제를 제조하는 단계(S70);를 포함한다.

[0014] 또한, 입자제조기(10)는, 과망간산칼륨과 초산망간의 몰비를 0.6:1로 설정할 수 있다.

- [0015] 그리고 입자제조기(10)는, 제조 용액에 아세트산구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 또는 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)를 더 적정하여 이산화망간 입자를 생성할 수 있다.
- [0016] 또한, 입자제조기(10)는, 아세트산구리를 제조 용액의 10~15 wt% 만큼 제조 용액에 적정할 수 있다.
- [0017] 그리고 입자제조기(10)는, 과망간산칼륨의 용액에 초산망간과 함께 질산구리를 적정하여 제조 용액을 생성하며, 제조 용액에 수산화칼륨(KOH)을 더 적정하고, 제조 용액의 교반 후 수산화구리($\text{Cu}(\text{OH})_2$)의 공침을 발생시켜 이산화망간 입자를 생성할 수 있다.
- [0018] 또한, 입자제조기(10)는, 질산구리를 제조 용액의 12~20 wt% 만큼 과망간산칼륨의 용액에 적정할 수 있다.
- [0019] 그리고 입자제조기(10)는, 제조 용액의 pH가 pH10 이하가 되도록, 제조 용액에 수산화칼륨을 적정할 수 있다.
- [0020] 또한, 세척기(20)는, 이산화망간 입자와 증류수의 부피 비를 1.6:2로 설정하며, 잔류이온은 제거하면서 NOx 흡착제의 표면 OH 작용기가 용해되는 것을 방지하기 위해 세척과정을 한 번 수행할 수 있다.
- [0021] 그리고 제1 건조기(30)는, 웨트 케이크 상태인 이산화망간 입자를 100 °C 이상으로 20시간 이상 건조할 수 있다.
- [0022] 또한, 파쇄기(40)는, 건조된 이산화망간 입자를 1~1.4 mm로 파쇄할 수 있다.
- [0023] 그리고 교반기(50)는, 유-무기 바인더의 함량을 1~3 wt%로 설정할 수 있다.
- [0024] 또한, 제2 건조기(70)는, NOx 흡착제를 100 °C 이상으로 20시간 이상 건조할 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따르면, 종래 NOx 흡착제의 흡착 성능을 개선한 이산화망간 입자 기반의 NOx 흡착제를 제조할 수 있다.
- [0026] 다만, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 NOx 흡착제 제조장치의 구성을 나타내는 블록도이다.
- 도 2는 제1 이산화망간 입자 제조과정에 따른 NOx 흡착제 제조방법의 과정을 나타내는 흐름도이다.
- 도 3은 제1 이산화망간 입자 제조과정의 이산화망간 입자 생성단계의 흐름도이다.
- 도 4는 제1 이산화망간 입자 제조과정의 이산화망간 입자 세척단계의 흐름도이다.
- 도 5는 제2 이산화망간 입자 제조과정의 이산화망간 입자 생성단계의 흐름도이다.
- 도 6은 제2 이산화망간 입자 제조과정의 NOx 흡착제와 종래 흡착제의 흡착 성능을 비교한 그래프이다.
- 도 7은 제3 이산화망간 입자 제조과정의 이산화망간 입자 생성단계의 흐름도이다.
- 도 8은 수산화구리 공침 여부에 따른 NOx 흡착제의 흡착 성능을 비교한 그래프이다.
- 도 9는 세척 횟수에 따른 NOx 흡착제 간의 흡착 성능을 비교한 그래프이다.
- 도 10은 구리 함량에 따른 NOx 흡착제 간의 흡착 성능을 비교한 그래프이다.
- 도 11은 유-무기 바인더 첨가 함량에 따른 NOx 흡착제 간의 흡착 성능을 비교한 그래프이다.
- 도 12는 수분 주입 여부에 따른 NOx 흡착제 간의 흡착 성능을 비교한 그래프이다.
- 도 13은 제3 이산화망간 입자 제조과정의 NOx 흡착제와 종래 흡착제들의 흡착 성능을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시 형태를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 첨부된 도면과 함께

이하에 개시될 상세한 설명은 본 발명의 예시적인 실시형태를 설명하고자 하는 것이며, 본 발명이 실시될 수 있는 유일한 실시형태를 나타내고자 하는 것이 아니다. 이하의 상세한 설명은 본 발명의 완전한 이해를 제공하기 위해서 구체적 세부사항을 포함한다. 그러나, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 이러한 구체적 세부사항 없이도 실시될 수 있음을 안다. 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함(comprising 또는 including)"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0029] **NOx 흡착제 제조장치**

[0030] 이하에서는, 도 1을 참조하여 바람직한 실시예의 NOx 흡착제 제조장치(1)에 대해 자세히 설명하도록 하겠다.

[0031] 도 1을 참조하면, 바람직한 실시예의 NOx 흡착제 제조장치(1)는 입자제조기(10), 세척기(20), 제1 건조기(30), 과쇄기(40), 교반기(50), 압출성형기(60) 및 제2 건조기(70)를 포함하도록 구성된다.

[0032] 입자제조기(10)는 NOx 흡착제를 구성하는 이산화망간 입자를 생성하기 위해, 과망간산칼륨(KMnO₄)의 용액에 초산망간(Mn(CH₃COO)₂)을 적정하여 제조 용액을 생성한다.

[0033] 제조 용액 생성 과정에서, 과망간산칼륨과 초산망간은 상기 초산망간의 적정에 의한 제조 용액 내에서 산화 반응을 일으키게 되며, 제조 용액에는 상기 산화 반응에 의해 잔류이온인 아세트산칼륨(CH₃COOK) 및 아세트산(CH₃COOH)이 생성된다.

[0034] 또한, 입자제조기(10)는 과망간산칼륨의 용액에 초산망간만을 적정하여 이산화망간 입자를 생성하는 제조과정(이하에서는, 제1 이산화망간 입자 제조과정)뿐만 아니라, 제1 이산화망간 입자 제조과정에서 과정을 추가한 추가 제조과정(이하에서는, 제2 이산화망간 입자 제조과정)을 통해 이산화망간 입자를 생성할 수 있다.

[0035] 제2 이산화망간 입자 제조과정은 입자제조기(10)가 과망간산칼륨의 용액에 초산망간을 적정하여 제조 용액을 생성한 후, 상기 제조 용액에 아세트산구리(Cu(CH₃COO)₂) 또는 질산구리(Cu(NO₃)₂)를 더 적정하는 방식일 수 있다.

[0036] 더 나아가, 입자제조기(10)는 제1, 2 이산화망간 입자 제조과정을 변형한 제조과정(이하에서는, 제3 이산화망간 입자 제조과정)으로 이산화망간 입자를 생성할 수 있다.

[0037] 제3 이산화망간 입자 제조과정은 입자제조기(10)가 과망간산칼륨의 용액에 초산망간 및 질산구리를 함께 적정하여 제조 용액을 생성한 후, 제조 용액에 수산화칼륨(KOH)을 더 적정하며, 상기 제조 용액의 교반 후 수산화구리(Cu(OH)₂)의 공침(또는 침전)을 발생시켜 이산화망간 입자를 생성할 수 있다.

[0038] 상기 제3 이산화망간 제조과정에서, 입자제조기(10)는 이산화망간 입자를 생성하기 위해 제조 용액의 12~20 wt% 만큼 질산구리를 과망간산칼륨의 용액에 적정할 수 있으며, 제조 용액의 pH가 pH10 이하가 되도록 수산화칼륨을 제조 용액에 적정할 수 있다.

[0039] 또한, 입자제조기(10)는 상기 제3 이산화망간 입자 제조과정에서 교반을 수행하기 위해 교반 수단이 구비되는 것이 바람직하다.

[0040] 그리고 입자제조기(10)의 교반 수단은 제조 용액을 교반하여 반응을 일으키며, 제조 용액의 교반이 종료되면 교반 과정에서 생성된 수산화구리의 공침이 발생될 수 있다.

[0041] 여기서, 공침이란 어떠한 물질이 침전할 때, 아직 용해도에 이르지 않는 다른 물질이나 이온이 함께 침전되는 현상을 의미한다. 즉, 수산화구리의 공침은 과망간산칼륨의 용액에 초산망간 및 질산구리를 함께 적정하여 생성된 제조 용액에 수산화구리가 침전되는 현상으로 이해되는 것이 바람직하다.

[0042] 상기과 같이, 입자제조기(10)는 상기 제1, 2, 3 이산화망간 입자 제조과정을 수행할 수 있으나, 상기 제1, 2, 3 이산화망간 입자 제조과정 중 적어도 하나의 과정을 수행하는 것이 바람직하다. 다만, 상기 제3 이산화망간 입자 제조과정을 거쳐 최종 선별된 NOx 흡착제가 상기 제1, 2 이산화망간 입자 제조과정에서 최종 선별된 Nox 흡착제보다 흡착 성능이 상대적으로 향상되기 때문에, 입자제조기(10)는 상기 제3 이산화망간 입자 제조과정을 수

행하는 것이 더 바람직하다.

- [0043] 세척기(20)는 입자제조기(10)로부터 제조 용액을 전달받으며, 이산화망간 입자를 세척하여 잔류이온을 제거한다.
- [0044] 이러한 세척기(20)는 고액분리, 증류수 혼합 및 고액분리 순의 세척과정을 한 번 이상 수행하여 제조 용액에 포함된 이산화망간 입자를 세척하며, 상기 세척과정을 수행하기 위해 고액분리 수단과 증류수 혼합 수단이 구비되는 것이 바람직하다.
- [0045] 여기서, 세척기(20)가 고액분리, 증류수 세척 및 고액분리 순으로 세척과정을 수행하는 것은 한 번의 고액분리에서 이산화망간 입자와 잔류이온의 분리 효율이 떨어지며, 증류수 세척으로 세척과정을 끝내는 경우 이산화망간이 포함된 증류수에 여과되지 않은 잔류이온이 남아있을 수 있기 때문이다.
- [0046] 또한, 고액분리는 세척기(20)가 제조 용액을 이루는 고체의 이산화망간 입자와 액체의 잔류이온을 서로 분리하는 것을 의미하며, 증류수 혼합은 세척기(20)가 고액분리된 이산화망간 입자를 증류수를 혼합시켜 이산화망간 입자를 증류수에 분산시키는 것을 의미한다.
- [0047] 이와 같은, 세척기(20)는 입자제조기(10)에서 상기 제1, 2 이산화망간 입자 제조과정이 이루어지는 경우, 이산화망간 입자의 부피(L)의 2배 이상으로 증류수를 사용하여 이산화망간 입자를 세척할 수 있다.
- [0048] 더 나아가, 입자제조기(10)에서 상기 제3 이산화망간 입자 제조과정이 이루어지는 경우, 세척기(20)는 이산화망간 입자와 증류수의 부피(L) 비율 1.6:2 설정하여 잔류이온을 제거하되, 후에 제조될 NOx 흡착제의 표면 OH 작용기가 용해되는 것을 방지하기 위해 세척과정을 한 번 수행할 수 있다.
- [0049] 이와 같이, 세척기(20)에 의해 세척된 이산화망간 입자는 웨트 케이크(Wet cake) 상태일 수 있다.
- [0050] 제1 건조기(30)는 세척기(20)로부터 웨트 케이크의 이산화망간 입자를 전달받으며, 웨트 케이크 상태인 이산화망간 입자를 기설정된 온도 및 시간에서 건조하여 건조된 이산화망간 입자를 생성한다.
- [0051] 여기서, 제1 건조기(30)의 기설정된 온도는 100 ℃ 이상일 수 있으며, 기설정된 시간은 20시간 이상일 수 있다.
- [0052] 다만, 제1 건조기(30)는 웨트 케이크 상태의 이산화망간 입자를 완전히 건조하기 위해 기설정된 온도를 110 ℃, 기설정된 시간을 24시간으로 설정하여 웨트 케이크의 이산화망간 입자를 건조하는 것이 바람직하다.
- [0053] 파쇄기(40)는 제1 건조기(30)로부터 건조된 이산화망간 입자를 전달받으며, 건조된 이산화망간 입자를 파쇄하여 기설정된 크기의 이산화망간 입자로 이루어지는 흡착제 분말을 생성한다.
- [0054] 여기서, 파쇄기(40)는 건조된 이산화망간 입자를 파쇄하여 1~1.4 mm의 이산화망간 입자로 이루어지는 흡착제 분말을 생성할 수 있다.
- [0055] 교반기(50)는 파쇄기(40)로부터 흡착제 분말을 전달받으며, 흡착제 분말과 기설정된 함량의 유-무기 바인더를 교반하여 교반 분말을 생성한다.
- [0056] 여기서, 교반기(50)는 교반 분말이 NOx 흡착제로 성형되도록, 유-무기 바인더의 기설정 함량을 1~3 wt%로 설정할 수 있다.
- [0057] 또한, 유-무기 바인더는 유기 바인더와 무기 바인더의 비율이 3:7일 수 있다.
- [0058] 압출성형기(60)는 교반기(50)로부터 교반 분말을 전달받으며, 교반 분말에 수분을 첨가한 후 압출하여 교반 분말을 NOx 흡착제로 성형한다.
- [0059] 제2 건조기(70)는 압출성형기(60)로부터 NOx 흡착제를 전달받으며, NOx 흡착제를 기설정된 온도 및 시간에서 건조함으로써, 최종 NOx 흡착제를 제조한다.
- [0060] 여기서, 제2 건조기(70)의 기설정된 온도는 100 ℃ 이상일 수 있으며, 기설정된 시간은 20시간 이상일 수 있다.
- [0061] 다만, 제2 건조기(30)는 NOx 흡착제를 최종 NOx 흡착제로 제조하기 위해 기설정된 온도를 110 ℃, 기설정된 시간을 24시간으로 설정하여 최종 NOx 흡착제를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0062] 정리하면, 본 발명의 NOx 흡착제 제조장치(1)는 입자제조기(10)에서 상기 제3 이산화망간 입자 제조과정으로 이산화망간 입자를 생성하며, 세척부(20)에서 이산화망간 입자와 증류수의 부피 비율 1.6:2로 설정한 후 고액분리, 증류수 혼합, 고액 분리 순의 세척과정을 한 번 수행하고, 제1 건조기(30)에서 110 ℃에서 24시간동

안 웨트 케이크의 이산화망간 입자를 건조하며, 파쇄기(40)에서 1~1.4 mm의 이산화망간 입자로 이루어지는 흡착제 분말을 생성하고, 교반기(50)에서 교반 분말과 1~3%의 유-무기 반인더를 교반하여 교반 분말을 생성하며, 압출성형기(50)에서 상기 교반 분말을 NOx 흡착제로 성형하고, 제2 건조기(70)에서 110 °C에서 24시간동안 NOx 흡착제를 건조하여 최종 NOx 흡착제를 제조하는 것이 NOx 흡착제의 흡착 성능을 고려할 때 가장 바람직하다.

실시예 1

실시예 1에서는 NOx 흡착제의 시료를 선정하기 위한 선별검사를 진행하기 위해 NOx 가스와 친화력을 갖는 상용 금속물질 및 상기 상용 금속물질을 대체할 수 있는 고비표면적 금속물질을 선정하였으며, 선별검사의 결과는 이하의 [표 1]과 같다.

표 1

시료	흡착시간
Fe ₂ O ₃	30초 이내 파과
Mg(OH) ₂	30초 이내 파과
Cr ₂ O ₃	30초 이내 파과
CuO	30초 이내 파과
FeO(OH)	1분 후 파과
Cu-Mg-Fe(OH)	1분 후 파과
Cu-Mg-Al(OH)	1분 후 파과
Mg-Al-Si(OH)	1분 후 파과
MnO ₂	7분 후 파과

상기 [표 1]에 도시된 바와 같이, 상용 금속물질은 산화철(Fe₂O₃), 수산화 마그네슘(Mg(OH)₂), 산화크롬(Cr₂O₃) 및 산화구리(CuO)를 선정하였으며, 고비표면적 금속 물질은 침철석(FeO(OH)), 구리-마그네슘-철계 합금(Cu-Mg-Fe(OH)), 구리-마그네슘-알루미늄계 합금(Cu-Mg-Al(OH)), 마그네슘-알루미늄-실리콘계 합금(Mg-Al-Si(OH)) 및 이산화망간(MnO₂)을 선정하였다.

이러한 선별검사에서 상용 금속물질은 흡착시간이 모두 30초 이내 파과된다는 결과를 얻은 반면, 고비표면적 금속물질은 1분 이상 후에 파과된다는 결과를 얻었으며, 특히 이산화망간은 다른 금속물질들과 비교하여 상대적으로 흡착 성능이 뛰어난 것으로 확인되었다.

이와 같은, 실시예 1의 선별검사의 결과를 기반으로 NOx 흡착제에 적용될 시료를 이산화망간으로 선정하였다.

실시예 2

실시예 2에서는, 입자제조기(10)가 상기 제1 이산화망간 입자 제조과정을 수행하여 NOx 흡착제를 제조하는 과정에 대해 자세히 설명하도록 하겠다.

도 2를 참조하면, 입자제조기(10)는 파망간산칼륨의 용액에 초산망간을 적정하여 이산화망간 입자를 생성할 수 있다(S10).

상기 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서는 도 3에 도시된 바와 같이, 입자제조기(10)가 파망간산칼륨의 용액에 초산망간을 적정함으로써(S11), 제조 용액을 생성할 수 있고(S12), 이에 의해 상기 제조 용액에는 이산화망간 입자가 생성될 수 있다(S13).

다시 도 2를 참조하면, 세척기(20)는 상기 이산화망간 입자 생성단계(S10) 후, 한 번 이상의 세척과정을 통해 이산화망간 입자를 세척할 수 있다(S20).

상기 세척기(20)의 세척과정은 도 4에 도시된 바와 같이, 세척기(20)가 고액분리를 통해 잔류이온인 아세트산칼륨 및 아세트산을 이산화망간 입자로부터 제거한 후(S21), 고액분리된 이산화망간 입자를 상기 이산화망간 입자의 부피 2배 이상의 증류수와 혼합하여 이산화망간 입자를 증류수에 분산시킬 수 있고(S22), 상기 고액분리를 제차 수행하여 이산화망간 입자로부터 잔류이온을 제거(S23)하는 과정일 수 있다.

- [0073] 상기 이산화망간 입자 세척단계(S20)에서는 웨트 케이크 상태인 이산화망간 입자가 생성될 수 있다.
- [0074] 다시 도 2를 참조하면, 제1 건조기(30)는 상기 이산화망간 입자 세척단계(S20) 후, 웨트 케이크 상태인 이산화망간 입자를 기설정된 온도 및 시간에서 건조할 수 있다(S30).
- [0075] 상기 이산화망간 입자 건조단계(S30)에서, 제1 건조기(30)는 110 ℃에서 24시간 동안 웨트 케이크 상태인 이산화망간 입자를 건조함으로써, 건조된 이산화망간 입자를 생성할 수 있다.
- [0076] 파쇄기(40)는 상기 이산화망간 입자 건조단계(S30) 후, 건조된 이산화망간 입자를 파쇄함으로써, 기설정된 크기의 이산화망간 입자로 이루어지는 흡착제 분말을 생성할 수 있다(S40).
- [0077] 상기 이산화망간 입자 파쇄단계(S40)에서, 파쇄기(40)는 건조된 이산화망간 입자를 1~1.4 mm의 이산화망간 입자로 파쇄할 수 있다.
- [0078] 교반기(50)는 상기 이산화망간 파쇄단계(S40) 후, 흡착제 분말과 기설정된 함량의 유-무기 바인더를 교반하여 교반 분말을 생성할 수 있다(S50).
- [0079] 상기 교반 분말 생성단계(S50)에서, 교반기(50)는 1~3 wt% 유-무기 바인더를 첨가하여 흡착제 분말과 교반할 수 있다.
- [0080] 압출성형기(60)는 상기 교반 분말 생성단계(S50) 후, 교반 분말에 수분을 첨가한 후 압출하여 교반 분말을 NOx 흡착제로 성형할 수 있다(S60).
- [0081] 제2 건조기(70)는 상기 NOx 흡착제 성형단계(S60) 후, NOx 흡착제를 기설정된 온도 및 시간에서 건조할 수 있다(S70).
- [0082] 상기 NOx 흡착제 건조단계(S70)에서, 제2 건조기(70)는 110 ℃에서 24시간 동안 NOx 흡착제를 건조함으로써, 최종 NOx 흡착제를 제조할 수 있다.

실시예 3

- [0083] 실시예 3에서는, 상기 실시예 2의 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서 과망간산칼륨의 용액에 초산망간을 적정하기 위해, 과망간산칼륨과 초산망간의 몰(mol)비에 따른 NOx 흡착제를 제조하여 흡착 성능을 평가하였으며, 흡착 성능 평가의 결과는 이하의 [표 2]와 같다.

표 2

KMnO ₄ (mol)	Mn(CH ₃ COO) ₂ (mol)	흡착 용량(mg/g)
1	1	X
0.7	1	X
0.6	1	4.5
0.3	1	4.9

- [0085] 상기 [표 2]를 참조하면, 실시예 3의 흡착 성능 평가에서 과망간산칼륨의 몰비가 0.7~1인 경우, 미반응의 과망간산칼륨의 용액이 발생되어 NOx 흡착제의 흡착 성능이 도출되지 않았다. 이와 달리, 과망간산칼륨의 몰비가 0.6 이하인 경우, NOx 흡착제의 흡착 용량이 확인되었다.
- [0086] 이러한 실시예 3의 흡착 성능 평가의 결과에 따라, 상기 실시예 2의 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서 입자제조기(10)가 과망간산칼륨과 초산망간의 몰비를 0.6:1로 설정하는 것이 바람직하다는 결과를 얻었다.
- [0087] 다만, 과망간산칼륨의 양이 적거나 많은 경우, 미반응의 과망간산칼륨의 용액이 발생되기 때문에, 실시예 3에서는 상기 실시예 2의 입자제조기(10)는 과망간산칼륨과 초산망간의 몰비를 0.6:1로 설정하는 것이 더 바람직하다는 결과를 얻었다.

실시예 4

- [0088] 실시예 4에서는, 입자제조기(10)가 상기 제2 이산화망간 입자 제조과정을 수행하여 NOx 흡착제를 제조하는 과정에 대해 자세히 설명하도록 하겠다.
- [0089] 더 나아가, 실시예 4의 NOx 흡착제 제조방법은 상기 실시예 2의 NOx 흡착제 제조방법과 비교하여 이산화망간 입

자 생성단계(S10)의 세부적인 과정이 차이가 있을 뿐, 나머지 제조단계(S20, S30, S40, S50, S60, S70)의 과정은 동일하므로, 편의상 나머지 제조단계(S20, S30, S40, S50, S60, S70)의 설명은 생략하도록 하겠다.

[0090] 도 5를 참조하면, 실시예 4의 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서는 입자제조기(10)가 과망간산칼륨의 용액에 초산망간을 적정하여(S110), 제조 용액이 생성되도록 하며(S111), 제조 용액에 아세트산구리 또는 질산구리를 더 적정함으로써(S112), 제조 용액에는 이산화망간 입자가 생성될 수 있다(S113).

실시예 5

[0091] 실시예 5에서는, 상기 실시예 4의 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서 제조 용액에 적정될 수 있는 아세트산구리의 첨가 영향성을 확인하기 위해, 아세트산구리의 함량에 따른 NOx 흡착제의 흡착 성능을 평가하였으며, 흡착 성능 평가의 결과는 이하의 [표 3]과 같다.

표 3

KMnO ₄ (mol)	Mn(CH ₃ COO) ₂ (mol)	Cu(CH ₃ COO) ₂ (wt%)	흡착 용량(mg/g)
0.6	1	5	5.911
0.6	1	10	13.266
0.6	1	15	10.044

[0093] 상기 [표 3]을 참조하면, 실시예 5의 흡착 성능 평가는 과망간산칼륨과 초산망간의 물비를 0.6:1로 고정하였으며, 아세트산구리의 함량을 5 wt%씩 증가시키는 과정으로 진행되었다.

[0094] 또한, 실시예 5의 흡착 성능 평가에서는 아세트산구리의 함량이 5 wt%인 경우 NOx 흡착제의 흡착 용량이 5.911 mg/g, 아세트산구리의 함량이 10 wt%인 경우 NOx 흡착제의 흡착 용량이 13.266 mg/g, 아세트산구리의 함량이 15 wt%인 경우 NOx 흡착제의 흡착 용량이 10.044 mg/g인 것으로 확인되었다. 또한, 아세트산구리의 함량이 5 wt%에서 10 wt%로 증가될 때, NOx 흡착제의 흡착 성능이 대폭 향상되는 것으로 확인되었다.

[0095] 이와 같은, 실시예 5에서는 흡착 성능 평가의 결과를 통해 NOx 흡착제의 흡착 성능을 고려할 때, 상기 실시예 4의 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서 입자제조기(10)는 아세트산구리의 함량을 제조 용액의 10~15 wt%로 설정하되, NOx 흡착제의 흡착 성능을 극대화하기 위해, 아세트산구리의 함량을 제조 용액의 10 wt%로 설정하는 것이 바람직하다는 결과를 얻었다.

실시예 6

[0096] 실시예 6에서는, 상기 실시예 5의 흡착 성능 평가를 반영하여 입자제조기(10)가 제조 용액에 아세트산구리의 함량을 제조 용액의 10 wt%로 적정한 NOx 흡착제와 종래 흡착제(예: carulite)의 흡착 성능을 비교하였으며, 흡착 성능 실험 결과는 도 6 및 이하의 [표 4]에 도시된 바와 같다.

표 4

[0097]

시료	KMnO ₄ (mol)	Mn(CH ₃ COO) ₂ (mol)	Cu(CH ₃ COO) ₂ (wt%)	입자크기 (mm)	흡착 용량 (mg/g)
아세트산구리 10 wt%	0.6	1	10	1 mm 내외	13.266
종래 흡착제	-				10.311

[0098] 도 6 을 참조하면, 실시예 6의 흡착 성능 실험은 초기 NO 농도 2,000 ppm, 초기온도 21 °C, 유량 500 ml/min, 충전 부피 10 ml, 공간속도 3,000 hr⁻¹, 파괴점 1 ppm 유출 시작점, 흡착제의 크기 1 mm 내외, 분석장비 NDIR로 설정된 실험조건에서 진행되었다.

[0099] 상기 [표 4]를 참조하면, 상기 실험조건에서의 흡착 성능 실험에서 아세트산구리의 함량을 10 wt%로 적용한 NOx 흡착제의 흡착 용량은 13.266 mg/g, 종래 흡착제의 흡착 용량은 10.311 mg/g인 것으로 확인되었다.

[0100] 이에 따라, 실시예 6에서는 입자제조기(10)가 제조 용액에 아세트산구리의 함량을 제조 용액의 10 wt%로 적정한 NOx 흡착제가 종래 흡착제보다 흡착 성능이 향상되었다는 결과를 얻었다.

실시예 7

[0101] 실시예 7에서는, 상기 실시예 4의 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서 제조 용액에 적정될 수 있는 질산구리의 첨가 영향성을 확인하기 위해, 질산구리의 함량에 따른 NOx 흡착제의 흡착 성능을 평가하였으며, 흡착 성능 평가의 결과는 이하의 [표 5]와 같다.

표 5

[0102]	KMnO ₄ (mol)	Mn(CH ₃ COO) ₂ (mol)	Cu(NO ₃) ₂ (wt%)	흡착 용량(mg/g)
	0.6	1	4	6.289
	0.6	1	6	6.861
	0.6	1	8	7.434
	0.6	1	10	6.443
	0.6	1	15	6.948
	0.6	1	20	7.760

[0103] 상기 [표 5]를 참조하면, 실시예 7의 흡착 성능 평가는 과망간산칼륨과 초산망간의 몰비를 0.6:1로 고정하면서 질산구리의 함량을 4, 6, 8, 10, 15, 20 wt% 순으로 증가시키는 과정으로 진행되었다.

[0104] 또한, 실시예 7의 흡착 성능 평가에서는 질산구리의 함량이 4 wt%인 경우 NOx 흡착제의 흡착 용량이 6.289 mg/g, 질산구리의 함량이 6 wt%인 경우 NOx 흡착제의 흡착 용량이 6.861 mg/g, 질산구리의 함량이 8 wt%인 경우 NOx 흡착제의 흡착 용량이 7.434 mg/g, 질산구리의 함량이 10 wt%인 경우 NOx 흡착제의 흡착 용량이 6.443 mg/g, 질산구리의 함량이 15 wt%인 경우 NOx 흡착제의 흡착 용량이 6.948 mg/g, 질산구리의 함량이 20 wt%인 경우 NOx 흡착제의 흡착 용량이 7.760 mg/g인 것으로 확인되었다.

[0105] 이와 같은, 실시예 7의 흡착 성능 평가에서는 질산구리의 적정 여부가 NOx 흡착제의 흡착 성능 향상과 상관관계가 없다는 결과를 얻었다.

[0106] 더 나아가, 실시예 7에서는 흡착 성능 평가의 결과에 따라, 상기 실시예 4의 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서는 Nox의 흡착 성능을 고려할 때, 입자제조기(10)가 제조 용액에 아세트산구리를 제조 용액의 10 wt%만큼 더 적정하는 가장 바람직하다는 결과를 얻었다.

실시예 8

[0107] 실시예 8에서는, 입자제조기(10)가 상기 제3 이산화망간 입자 제조과정을 수행하여 NOx 흡착제를 제조하는 과정에 대해 자세히 설명하도록 하겠다.

[0108] 더 나아가, 실시예 8의 NOx 흡착제 제조방법은 상기 실시예 2 및 4의 NOx 흡착제 제조방법과 비교하여 이산화망간 입자 생성단계(S10)의 세부적인 과정이 차이가 있을 뿐, 나머지 제조단계(S20, S30, S40, S50, S60, S70)의 과정은 동일하므로, 편의상 나머지 제조단계(S20, S30, S40, S50, S60, S70)의 설명은 생략하도록 하겠다.

[0109] 도 7을 참조하면, 실시예 8의 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서는 입자제조기(10)가 과망간산칼륨의 용액에 초산망간 및 질산구리를 함께 적정하여(S1110), 제조 용액이 생성되도록 하며(S1111), 제조 용액에 수산화칼륨을 더 적정하고(S1112), 상기 제조 용액을 교반함으로써(S1113), 상기 제조 용액에는 이산화망간 입자가 생성될 수 있다(S1114).

[0110] 또한, 제조 용액의 교반 단계(S1113)와 이산화망간 입자 생성단계(S1114)의 사이에서는 입자제조기(10)가 제조 용액의 교반을 종료함에 따라, 수산화구리의 공침이 발생할 수 있다.

실시예 9

[0111] 실시예 9에서는, 상기 실시예 8에서 발생하는 수산화구리의 공침에 따른 영향성을 확인하기 위해 상기 실시예 8의 NOx 흡착제, 상기 실시예 4의 NOx 흡착제 및 종래 흡착제의 흡착 성능을 비교하였으며, 흡착 성능 실험 결과는 이하의 [표 6]과 같다.

표 6

흡착제	KMnO ₄ (mol)	Mn(CH ₃ COO) ₂ (mol)	CU 원료첨가량 (wt%)	Cu(OH) ₂ 공침여부	입자크기 (mm)	흡착 용량 (mg/g)
종래 흡착제	0.6	1	10	-	1~1.4	16.61
실시예 2	0.6	1	10	X	pellet	16.53
실시예 3	0.6	1	10	0	pellet	33.83

도 8을 참조하면, 실시예 9의 흡착 성능 실험은 초기 NO 농도 2,000 ppm, 초기온도 21 °C, 유량 500 ml/min, 충전 부피 10 ml, 공간속도 3,000 hr⁻¹, 파과점 1 ppm 유출 시작점, 흡착제의 크기 pellet, 분석장비 NDIR로 설정된 실험조건에서 진행되었다.

상기 [표 6]을 참조하면, 상기 실험조건에서의 실시예 9의 흡착 성능 실험은 과망간산칼륨과 초산망간의 몰비를 0.6:1로 고정하면서 구리(질산구리)의 첨가량을 제조 용액의 10 wt%로 고정하는 조건에서 진행되었고, 상기 실시예 8의 NOx 흡착제는 유일하게 수산화구리의 공침이 발생되었다.

이러한 실시예 9의 흡착 성능 실험에서는 종래 흡착제의 흡착 용량이 16.61 mg/g, 상기 실시예 4의 NOx 흡착제의 흡착 용량이 16.53 mg/g, 상기 실시예 8의 NOx 흡착제의 흡착 용량이 33.83 mg/g인 것으로 확인되었다.

이에 따라, 실시예 9에서는 상기 실시예 8의 NOx 흡착제가 상기 실시예 4의 NOx 흡착제 및 종래 흡착제보다 흡착 성능이 2배 이상 향상된다는 결과를 얻었다.

실시예 10

실시예 10에서는, 상기 실시예 9의 수산화구리 공침 후, 상기 실시예 8의 이산화망간 입자 세척단계(S20)의 세척에 의한 영향성을 확인하기 위해 이산화망간 입자의 세척 횟수를 변경하면서 NOx 흡착제의 흡착 성능을 평가하였으며, 흡착 성능 평가의 결과는 도 9 및 이하의 [표 7]과 같다.

표 7

CU 원료 함량 (%)	세척 횟수	최종 여과액 (pH)	총 물사용량 (L)	흡착 용량 (mg/g)
10	0	7.89	0	3.69
	1	7.89	2	39.90
	3	8.12	6	33.27
	5	8.50	10	34.16
	7	8.78	14	34.59
	9	9.47	18	34.34

도 9를 참조하면, 실시예 10의 흡착 성능 평가는 초기 NO 농도 2,000 ppm, 초기온도 21 °C, 유량 500 ml/min, 충전 부피는 10 ml, 공간속도 3,000 hr⁻¹, 파과점 1 ppm 유출 시작점, 흡착제의 크기 pellet, 분석장비 NDIR로 설정된 실험조건에서 진행되었다.

상기 [표 7]을 참조하면, 실시예 10의 흡착 성능 평가에서는 세척 횟수 1회당 물(증류수)의 사용량을 2L로 설정하였으며, 세척 횟수가 1회씩 증가할 때마다 물의 사용량은 2L씩 증가시켰다.

또한, 실시예 10의 흡착 성능 평가에서는 이산화망간 입자와 증류수 간의 부피 비를 1.6:2로 설정한 NOx 흡착제를 이용하였다.

이러한 실시예 10의 흡착 성능 평가에서는 세척 횟수가 0회일 때 NOx 흡착제의 흡착 용량이 3.689 mg/g, 세척 횟수가 1회일 때 NOx 흡착제의 흡착 용량이 39.90 mg/g, 세척 횟수가 3회일 때 NOx 흡착제의 흡착 용량이 33.27 mg/g, 세척 횟수가 5회일 때 NOx 흡착제의 흡착 용량이 34.16 mg/g, 세척 횟수가 7회일 때 NOx 흡착제의 흡착 용량이 34.59 mg/g, 세척 횟수가 9회일 때 NOx 흡착제의 흡착 용량이 34.34 mg/g인 것으로 확인되었다.

더 나아가, 실시예 10의 흡착 성능 평가에서는 세척 횟수가 2회 이상일 때, NOx 흡착제 표면의 OH 작용기가 용

해되는 것이 확인되었다.

[0124] 이에 따라, 실시예 10에서는 흡착 성능 평가의 결과에 기반으로 상기 실시예 8의 이산화망간 입자 세척단계 (S20)에서 세척 횟수가 1회일 때, NOx 흡착제의 성능이 가장 뛰어나다는 결과를 얻었다.

실시예 11

[0125] 실시예 11에서는, 상기 실시예 8의 이산화망간 입자 생성단계(S10)에서 과망간산칼륨의 용액에 적정되는 질산구리의 영향성을 확인하기 위해, 질산구리의 함량에 따른 NOx 흡착제의 흡착 성능을 평가하였으며, 흡착 성능 평가의 결과는 도 10 및 이하의 [표 8]과 같다.

표 8

[0126]

Cu 원료 함량 (%)	흡착제 (g)	입자크기 (mm)	흡착시간 (min)	흡착 용량 (mg/g)
12	3.841	pellet	125	39.90
14	4.257		168	48.39
15	4.178		166	48.72
17	3.592		163	47.31
20	4.302		132	40.15

[0127] 도 10을 참조하면, 실시예 11의 흡착 성능 평가는 초기 NO 농도 2,000 ppm, 초기온도 21 °C, 유량 500 ml/min, 충전 부피 10 ml, 공간속도 3,000 hr⁻¹, 파과점 1 ppm 유출 시작점, 흡착제의 크기 pellet, 분석장비 NDIR로 설정된 실험조건에서 진행되었다.

[0128] 상기 [표 8]을 참조하면, 실시예 11의 흡착 성능 평가에서는 질산구리의 함량이 14 %일 때 NOx 흡착제의 흡착 용량이 48.39 mg/g, 질산구리의 함량이 15 %일 때 NOx 흡착제의 흡착 용량이 48.72 mg/g로써, 질산구리의 함량이 14, 15 %일 때 NOx 흡착제의 흡착 성능이 가장 뛰어나다는 결과를 얻었다.

[0129] 다만, 질산구리의 함량에 따른 비용 및 성능을 고려하였을 때, 실시예 11에서는 질산구리의 함량이 14 %로 설정하는 것이 NOx 흡착제를 제조하는데 적합하다는 결과를 얻었다.

실시예 12

[0130] 실시예 12에서는, 상기 실시예 8의 교반 분말 생성단계(S50)에서 첨가되는 유-무기 바인더의 영향성을 확인하기 위해, 유-무기 바인더의 함량에 따른 NOx 흡착제의 흡착 성능을 평가하였으며, 흡착 성능 평가의 결과는 도 11 및 이하의 [표 9]와 같다.

표 9

[0131]

Cu 원료량 (%)	바인더 함량 (%)	흡착제 무게 (g)	흡착시간 (mm)	NO 흡착 용량 (mg/g)
15	0	3.569	137	49.57
	1	4.486	187	44.92
	3	4.474	128	41.23
	5	4.223	122	39.80
	10	4.531	108	30.69

[0132] 도 11을 참조하면, 실시예 12의 흡착 성능 평가는 초기 NO 농도 2,000 ppm, 초기온도 21 °C, 유량 500 ml/min, 충전 부피 10 ml, 공간속도 3,000 hr⁻¹, 파과점 1 ppm 유출 시작점, 흡착제의 크기 pellet, 분석장비 NDIR로 설정된 실험조건에서 진행되었다.

[0133] 상기 [표 9]를 참조하면, 실시예 12의 흡착 성능 평가에서는 질산구리의 함량을 15 %로 고정하였으며, 유-무기 바인더는 유기 바인더와 무기 바인더의 비율을 3:7로 설정하였고, 유-무기 바인더의 함량을 0, 1, 3, 5, 10 % 순으로 변경하면서 NOx 흡착제의 흡착 성능을 평가하였다.

[0134] 이러한 실시예 12의 흡착 성능 평가에서는 유-무기 바인더의 함량이 0% 일 때 흡착제의 무게가 3.569 g, 흡착시

간이 137 min, NO 가스의 흡착 용량이 49.57 mg/g로써, NOx 흡착제의 흡착 성능이 가장 뛰어난 것으로 확인되었다. 그러나 유-무기 바인더의 함량이 0%인 경우, NOx 흡착제의 대량 생산이 불가능하였다.

[0135] 이에 따라, 실시예 12에서는 흡착 성능 평가의 결과에 기반으로 유-무기 바인더의 함량이 0%인 경우를 제외한 나머지 중 유-무기 바인더의 함량이 1, 3 %인 경우 NOx 흡착제의 흡착 성능이 뛰어나다는 결과를 얻었다.

실시예 13

[0136] 실시예 13에서는, NOx 가스 흡착 과정에서 수분의 영향성을 확인하기 위해, 일정 조건에서 상기 실시예 8의 NOx 흡착제의 흡착 성능을 평가하였으며, 흡착 성능 평가의 결과는 도 12 및 이하의 [표 10]과 같다.

표 10

[0137]

NO gas (ppm)	NO ₂ gas (ppm)	O ₂ (%)	수분주입 여부	흡착시간 (min)	NO 흡착 용량(mg/g)	NO ₂ 흡착 용량(mg/g)	NOx 흡착 용량(mg/g)
1,935	676	4.7	X	1,307	36.92	19.76	56.67
1,935	676	4.7	O	1,073	30.29	16.21	46/69
1,935	119	4.5	X	1,411	39.72	3.68	43.40
1,935	119	4.5	O	1,137	32.09	3.00	35.09

[0138] 도 12를 참조하면, 실시예 13의 흡착 성능 평가는 초기 NO 농도 1,935 ppm, 초기온도 21 °C, 유량 1,100 ml/min, 충전 부피 200 ml, 공간속도 3,30 hr⁻¹, 파과점 1 ppm 유출 시작점, 흡착제의 크기 pellet, 분석장비 NDIR로 설정된 실험조건에서 진행되었다.

[0139] 상기 [표 10]을 참조하면, 실시예 13의 흡착 성능 평가에서는 NO 가스와 NO₂ 가스의 비율을 7:3과 9:1로 설정하였으며, 7:3과 9:1의 조건에서 수분을 주입하였다.

[0140] 이러한 실시예 13의 흡착 성능 평가에서는 NO 가스와 NO₂ 가스의 비율이 7:3일 때 수분이 주입되지 않는 경우와 수분이 주입된 경우를 비교하면 수분 주입 시 NOx 흡착제의 흡착 용량이 9.98 mg/g(17.61 %)만큼 감소되었다는 결과를 얻었다.

[0141] 또한, NO 가스와 NO₂ 가스의 비율이 9:1일 때 수분이 주입되지 않는 경우와 수분이 주입된 경우를 비교하면 수분 주입 시 NOx 흡착제의 흡착 용량이 8.31 mg/g(19.14%)만큼 감소되었다는 결과를 얻었다.

[0142] 이에 따라, 실시예 13에서는 NOx 흡착제가 NOx 가스를 흡착하는 과정에 있어, 수분의 주입 여부가 흡착 성능에 영향을 준다는 결과를 얻었다.

실시예 14

[0143] 실시예 14에서는, 상기 실시예 8의 NOx 흡착제와 종래 흡착제 1~1.4 mm, 종래 흡착제 4~5 mm의 성능을 비교하였으며, 흡착 성능을 비교하였으며, 흡착 성능 실험 결과는 도 13 및 이하의 [표 11]에 도시된 바와 같다.

표 11

[0144]

시료	흡착제 (g)	흡착시간 (min)	입자크기 (mm)	흡착 용량 (mg/g)
실시예 8	4.178	166	pellet	48.72
종래 흡착제 1~1.4 mm	8.17	114	1~1.4	16.60
종래 흡착제 4~5 mm	7.046	12	4~5	2.09

[0145] 도 13을 참조하면, 실시예 14의 흡착 성능 실험은 초기 NO 농도 2,000 ppm, 초기온도 21 °C, 유량 500 ml/min, 충전 부피 10 ml, 공간속도 3,000 hr⁻¹, 파과점 1 ppm 유출 시작점, 흡착제의 크기 pellet, 분석장비 NDIR로 설정된 실험조건에서 진행되었다.

[0146] 상기 [표 11]을 참조하면, 실시예 14의 흡착 성능 실험에서는 상기 실시예 8의 NOx 흡착제가 흡착 용량이 48.72

mg/g, 종래의 흡착제가 16.60 mg/g, 2.09 mg/g인 것으로 확인되었다.

[0147] 이에 따라, 실시예 14에서는 상기 실시예 8의 NOx 흡착제가 종래의 흡착제보다 흡착 성능이 뛰어나다는 결과를 얻었다.

[0148] 정리하면, 상기 실시예 1 내지 14를 통해, 상기 실시예 8의 NOx 흡착제 제조방법에 의해 제조된 최종 NOx 흡착제가 흡착 성능이 가장 뛰어남에 따라, 본 발명의 최종 NOx 흡착제는 상기 실시예 8의 NOx 흡착제 제조방법에 의해 제조되는 것이 바람직하다는 결과를 얻었다.

[0149] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0150] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

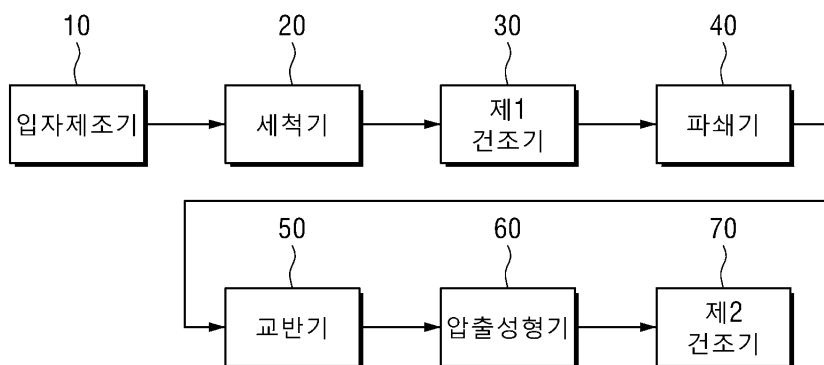
부호의 설명

- [0151] 1: NOx 흡착제 제조장치,
10: 입자제조기,
20: 세척기,
30: 제1 건조기,
40: 파쇄기,
50: 교반기,
60: 압출성형기,
70: 제2 건조기.

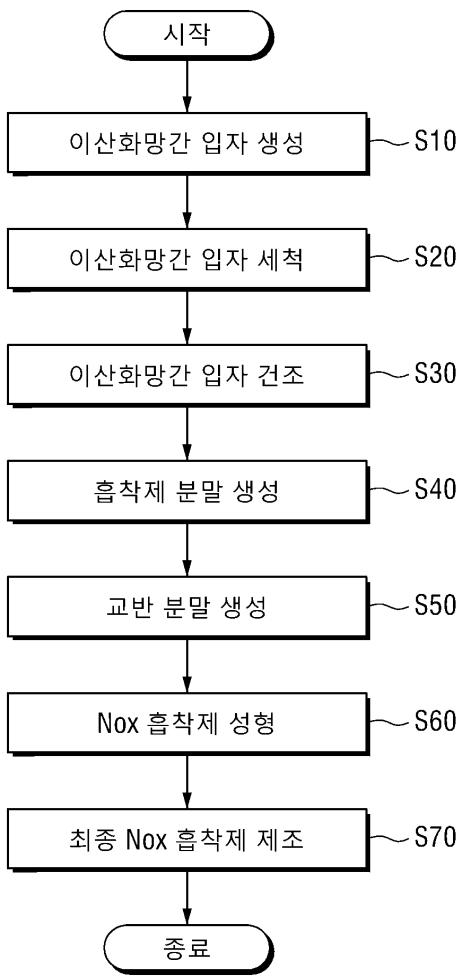
도면

도면1

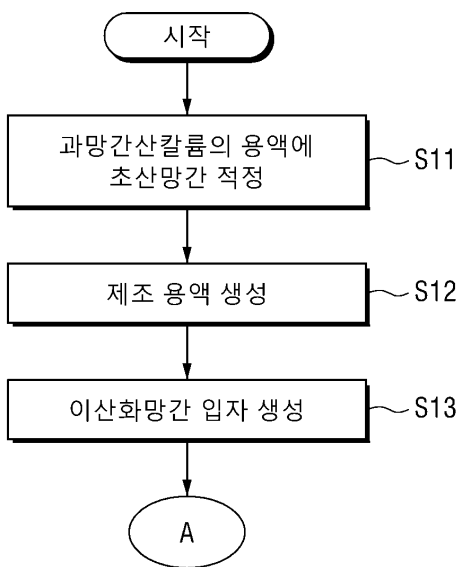
1



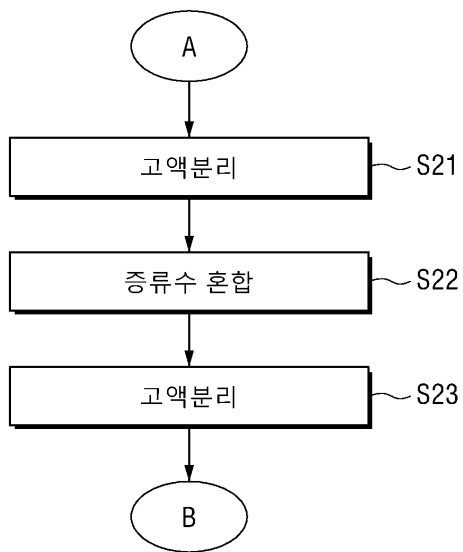
도면2



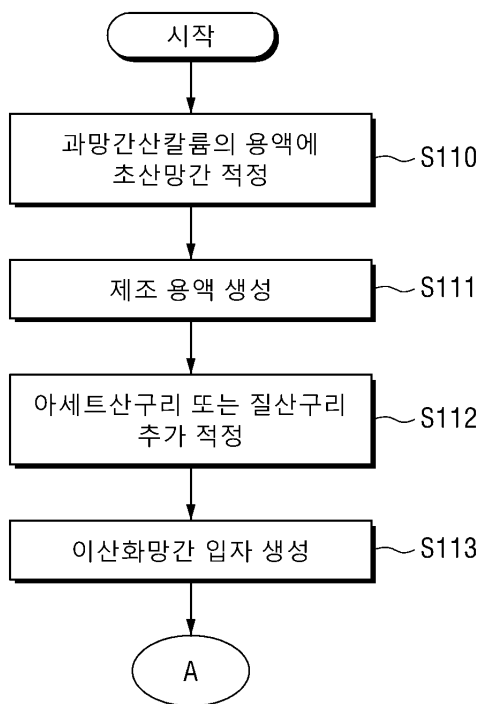
도면3



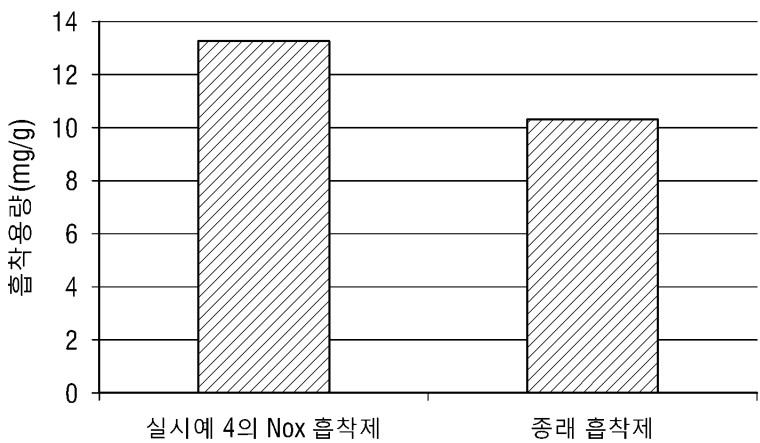
도면4



도면5



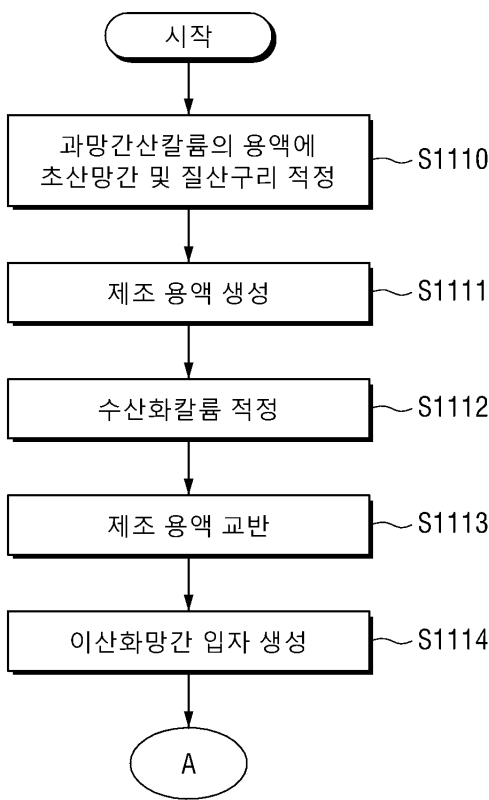
도면6



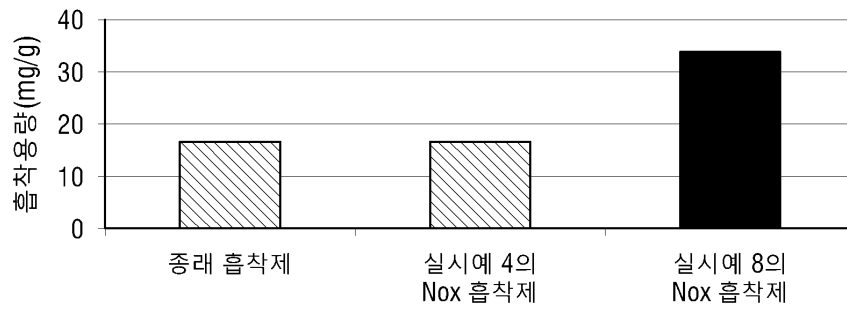
실험조건

- 초기 NO 농도: 2,000ppm
- 초기 온도: 21℃
- 유량: 500ml/min
- 충진부피: 10ml
- 공간속도: 3,000hr⁻¹
- 파과점: 1ppm 유출 시작점
- 흡착제 크기: 1mm 내외
- 분석장비: NDIR

도면7



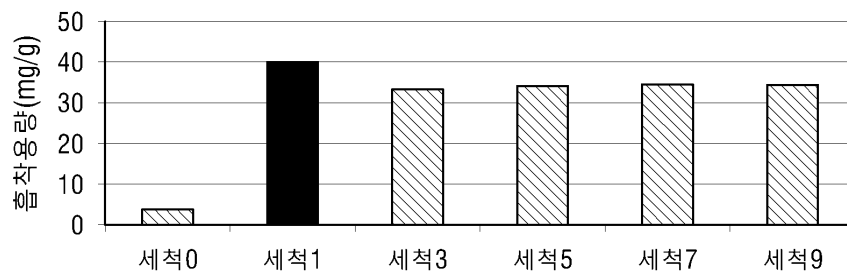
도면8



실험조건

- 초기 NO 농도: 2,000ppm
- 초기 온도: 21°C
- 유량: 500ml/min
- 충진부피: 10ml
- 공간속도: 3,000hr⁻¹
- 파과점: 1ppm 유출 시작점
- 흡착제 크기: pellet
- 분석장비: NDIR

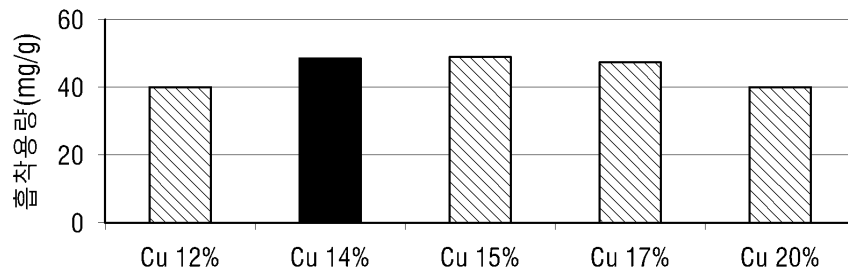
도면9



실험조건

- 초기 NO 농도: 2,000ppm
- 초기 온도: 21°C
- 유량: 500ml/min
- 충진부피: 10ml
- 공간속도: 3,000hr⁻¹
- 파과점: 1ppm 유출 시작점
- 흡착제 크기: pellet
- 분석장비: NDIR

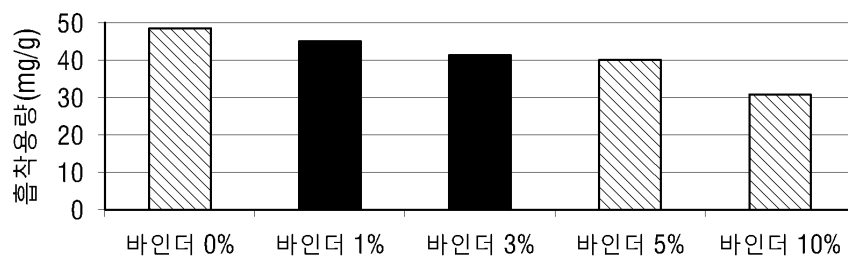
도면10



실험조건

- 초기 NO 농도: 2,000ppm
- 초기 온도: 21°C
- 유량: 500ml/min
- 충진부피: 10ml
- 공간속도: 3,000hr⁻¹
- 파과점: 1ppm 유출 시작점
- 흡착제 크기: pellet
- 분석장비: NDIR

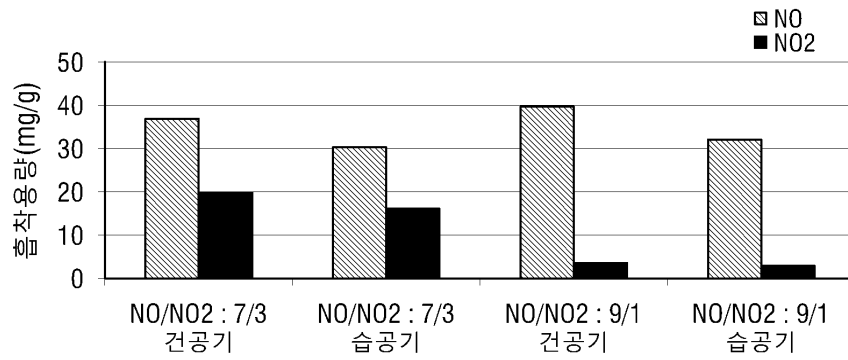
도면11



실험조건

- 초기 NO 농도: 2,000ppm
- 초기 온도: 21°C
- 유량: 500ml/min
- 충진부피: 10ml
- 공간속도: 3,000hr⁻¹
- 파과점: 1ppm 유출 시작점
- 흡착제 크기: pellet
- 분석장비: NDIR

도면12



실험조건

- 초기 NO 농도: 1,935ppm
- 초기 온도: 21°C
- 유량: 1,100ml/min
- 충진부피: 200ml
- 공간속도: 330hr⁻¹
- 파과점: 1ppm 유출 시작점
- 흡착제 크기: pellet
- 분석장비: NDIR

도면13

