



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0043208
(43) 공개일자 2021년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) B01D 53/56 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3085 (2013.01)
B01D 53/56 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0126105
(22) 출원일자 2019년10월11일
심사청구일자 2019년10월11일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호(한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)
이기봉
서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호(돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)
(뒤편에 계속)
(74) 대리인
송인호, 윤형근, 최관락

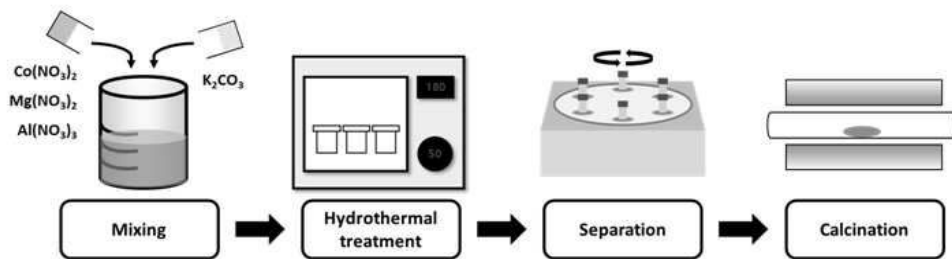
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **층상 이중 수산화물 기반 저온 질소산화물 흡착제 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 층상 이중 수산화물 기반 저온 질소산화물 흡착제 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명에 따르면, 금속 2가 이온 전구체, 금속 3가 이온 전구체 및 알칼리 금속 전구체를 혼합하는 단계, 상기 혼합 용액을 미리 설정된 온도에서 미리 설정된 시간 동안 수열 반응시키는 단계, 반응 종료 후의 혼합 용액의 원심 분리 후 남은 잔여물을 건조시켜 분말 형태의 층상 이중 수산화물을 수득하는 단계 및 상기 층상 이중 수산화물을 소성하여 알칼리 금속이 도입된 혼합 금속 산화물을 제조하는 단계를 포함하는 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/06 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01D 2253/112 (2013.01)

(72) 발명자

최예지

서울특별시 동대문구 왕산로 52, 102동 621호(용두동, 신설동역대우아이빌)

김수지

서울특별시 동작구 여의대방로 28, 102동 1909호(신대방동, 현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711081558
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 2가 이온 전구체, 금속 3가 이온 전구체 및 알칼리 금속 전구체를 혼합하는 단계;

상기 혼합 용액을 미리 설정된 온도에서 미리 설정된 시간 동안 수열 반응시키는 단계;

반응 종료 후의 혼합 용액의 원심 분리 후 남은 잔여물을 건조시켜 분말 형태의 층상 이중 수산화물을 획득하는 단계; 및

상기 층상 이중 수산화물을 소성하여 알칼리 금속이 도입된 혼합 금속 산화물을 제조하는 단계를 포함하는 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 2가 이온 전구체는 Co, Cu, Mn, Zn, Fe 중 적어도 하나의 전이금속과 알칼리 토금속이 미리 설정된 비율로 혼합된 것인 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 2가 이온 전구체는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 포함하는 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 금속 3가 이온 전구체는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 포함하는 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 중 Co를 포함하는 금속 이온 전구체가 나머지 금속 이온 전구체보다 많은 양을 갖는 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 알칼리 금속 전구체는 K_2CO_3 인 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 K/Al의 비율은 4 내지 6의 범위를 갖는 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 흡착제는 150 내지 250 ° C 범위에서 질소산화물을 흡착하는 흡착제 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수열 반응 온도는 150 내지 200 ° C 범위이며, 반응 시간은 18 내지 30 시간 범위를 갖는 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법.

청구항 10

제1항에 따른 방법으로 제조된 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 층상 이중 수산화물 기반 저온 질소산화물 흡착제 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 질소산화물(NOx)은 공기에 존재하는 질소와 산소가 고온에서 반응하여 생기는 NO 및 NO₂를 통틀어 일컫는 것으로 주로 고온의 내연기관에서 생성되어 배출된다. 질소산화물은 주로 NO의 형태로 배출된 후 산소와 반응하여 NO₂를 형성하는데, 이는 대기 중에서 반응하여 인체에 유해한 오염 물질(오존, 미세먼지, 산성비 등)의 원인이 되는 유해 물질이다.

[0003] 내연기관에서 배출되는 질소산화물은 삼원촉매(Three-way catalyst)를 이용하여 탄화수소 및 일산화탄소와 함께 산화-환원 반응을 통해 효율적으로 제거되지만 모든 물질들이 양론비로 존재하는 경우에만 높은 효율을 보인다는 단점이 있다. 희박 연소 기술은 화석 연료의 사용량을 줄이기 위해 높은 공연비(Air-to-fuel ratio)를 이용하는 연소 방식으로 이산화탄소의 배출을 감축할 수 있지만, 배기가스의 온도가 낮아지고 탄화수소와 일산화탄소가 질소산화물이 아닌 과량으로 존재하는 산소와 반응하여 삼원촉매를 이용한 질소산화물의 분해 성능이 급격히 저하되는 문제가 발생한다.

[0004] 따라서 온도가 낮고 과량의 산소가 존재하는 희박 연소 조건에서 질소산화물을 효율적으로 제거하기 위해 흡착을 기반으로 하는 질소산화물 흡착 촉매(Lean NOx trap) 기술에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이는 산화 조건에서 질소산화물을 흡착시킨 후, 주기적으로 연료를 분사하여 흡착된 질소산화물을 탈착 후 환원시켜 분해하는 방식이다. 이를 위하여 저온의 산화 조건에서 질소산화물 흡착 성능이 우수한 흡착제 개발이 선행되어야 한다.

[0005] 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)라고도 불리는 층상 이중 수산화물은 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ 의 구조식을 가진다. 이는 다양한 2가 및 3가 금속을 이용하여 합성이 가능하며, 그 종류에 따라 다양한 물리화학적 특성을 갖는다. 하이드로탈사이트 구조는 500 ° C 이상 고온에서 소성하면 혼합 금속 산화물의 형태로 변한다.

[0006] 일반적으로 층상 이중 수산화물은 공침법으로 합성하며, 소재의 성능 증진을 위해 강한 염기성을 지녀 질소산화물에 대한 친화도가 좋은 알칼리 금속을 추가적으로 도입하는 방법이 이용되고 있다. 그러나 기존의 합성 방법은 각 과정이 별도로 이루어지기 때문에 다소 번거로우며 공침법을 통한 층상 이중 수산화물 합성 과정 중 미반응 물을 제거하기 위한 세척 과정에서 많은 양의 폐수가 발생한다는 단점이 있다.

[0007] 또한 종래의 층상 이중 수산화물은 대부분 250 ° C 이상의 고온에서 질소산화물의 흡착 성능을 보이고 있는 바, 저온 조건(예를 들어, 150 ° C)에서 개선된 흡착 성능을 보이는 흡착제가 요구되고 있다.

[0008] 흡착제의 성능 개선을 위한 알칼리 금속 도입 방법은 일반적으로 두 단계로 이루어진다. 우선 공침법으로 층상 이중 수산화물을 합성한 후 이를 소성하여 혼합 금속 산화물을 생성한다. 이후 혼합 금속 산화물에 함침법으로 알칼리 금속이 도입된 혼합 금속 산화물을 제조한다.

[0009] 그러나 공침법을 통한 층상 이중 수산화물 합성은 일정한 pH 하에서 이루어져야 하기 때문에 pH 조절을 위해 NaOH 용액을 다량으로 넣어주어야 한다.

[0010] 따라서 반응 후 생성물이 중성이 되도록 세척 과정이 필요하며, 이 과정에서 다량의 폐수가 발생한다. 또한 합

성 후 추가적인 알칼리 금속 함침 과정이 필요하기 때문에 번거롭다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 KR 10-1669242

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 친환경적이며 간단한 공정으로 저온에서 우수한 흡착 성능을 갖는 층상 이중 수산화물 기반 저온 질소산화물 흡착제 및 이의 제조 방법을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 2가 이온 전구체, 금속 3가 이온 전구체 및 알칼리 금속 전구체를 혼합하는 단계; 상기 혼합 용액을 미리 설정된 온도에서 미리 설정된 시간 동안 수열 반응시키는 단계; 반응 종료 후의 혼합 용액의 원심 분리 후 남은 잔여물을 건조시켜 분말 형태의 층상 이중 수산화물을 수득하는 단계; 및 상기 층상 이중 수산화물을 소성하여 알칼리 금속이 도입된 혼합 금속 산화물을 제조하는 단계를 포함하는 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제 제조 방법이 제공된다.

[0014] 상기 금속 2가 이온 전구체는 Co, Cu, Mn, Zn, Fe 중 적어도 하나의 전이금속과 알칼리 토금속이 미리 설정된 비율로 혼합된 것일 수 있다.

[0015] 상기 금속 2가 이온 전구체는 $Co(OH)_2$ 및 $Mg(OH)_2$ 를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 금속 3가 이온 전구체는 $Al(OH)_3$ 를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 중 Co를 포함하는 금속 이온 전구체가 나머지 금속 이온 전구체보다 많은 양을 가질 수 있다.

[0018] 상기 알칼리 금속 전구체는 K_2CO_3 일 수 있다.

[0019] 상기 K/Al의 비율은 4 내지 6의 범위를 가질 수 있다.

[0020] 상기 흡착제는 150 내지 250 ° C 범위에서 질소산화물을 흡착할 수 있다.

[0021] 상기 수열 반응 온도는 150 내지 200 ° C 범위이며, 반응 시간은 18 내지 30 시간 범위를 가질 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 방법으로 제조된 층상 이중 수산화물 기반 질소산화물 흡착제가 제공된다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따르면, 수열 처리를 통해 별도의 알칼리 금속 함침 과정과 세척 과정을 생략하여 간단하며 친환경적이라는 장점이 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 따른 흡착제는 K/Al 비율 조절을 통해 저온에서 우수한 질소산화물 흡착 성능을 가지는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 질소산화물 흡착제 제조 과정을 도시한 도면이다.

도 2는 소성 전 알칼리 금속이 도입된 층상 이중 수산화물의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 알칼리 금속이 도입된 층상 이중 수산화물을 550 ° C 소성 후 생성된 혼합 금속 산화물의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 K/Al 비율 및 흡착 온도에 따른 질소산화물의 흡착 성능 및 일산화질소 산화 성능을 나타낸 것이다.

도 5는 K/Al 비율 및 흡착 온도에 따른 질소산화물 흡착 in-situ DRIFTS 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.
- [0027] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 본 발명은 수열 반응을 통해 알칼리 금속이 도입된 층상 이중 수산화물 기반 흡착제 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 저온에서 우수한 성능을 갖는 흡착제를 제공하며, 흡착제의 성능은 일산화질소에 대한 산화 능력과 질소산화물에 대한 흡착 성능을 모두 포함한다.
- [0030] 이를 위해, 본 발명은 금속 수산화염과 알칼리 탄산염이 포함된 혼합 용액을 제조한 후 수열 반응을 진행한다.
- [0031] 층상 이중 수산화물에 포함되는 금속 2가 이온으로는 Co, Cu, Mn, Zn, Fe 등의 전이 금속과 Mg, Ca 등의 알칼리 토금속이 적절한 비율로 조합되고, 3가 이온으로는 Al, Ga 등이 사용될 수 있다.
- [0032] 또한, 알칼리 금속 이온으로는 K 및 Na이 사용 가능하다.
- [0033] 이를 통해 별도의 알칼리 금속 도입 과정이 없어 간단하며 세척 과정이 생략되어 폐수가 발생하지 않아 친환경적이고 우수한 성능의 질소산화물 흡착제 합성이 가능하다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 질소산화물 흡착제 제조 과정을 도시한 도면이다.
- [0036] 도 1을 참조하면, 금속 2가 이온 전구체, 금속 3가 이온 전구체 및 알칼리 금속 전구체를 혼합하고, 혼합 용액을 미리 설정된 온도에서 미리 설정된 시간 동안 수열 반응시키고, 반응 종료 후의 혼합 용액의 원심 분리 후 남은 잔여물을 건조시켜 분말 형태의 층상 이중 수산화물을 수득하고, 층상 이중 수산화물을 소성하여 알칼리 금속이 도입된 혼합 금속 산화물을 제조한다.
- [0037] 여기서, 금속 2가 이온 전구체와 금속 3가 이온 전구체는 금속 수산화염이며, 금속 수산화염은 $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 일 수 있고, 알칼리 금속 전구체는 K_2CO_3 일 수 있다.
- [0038] 혼합 용액 제조에 있어서, 금속 수산화염을 미리 설정된 비율로 유지하면서 K/Al의 비율이 1 내지 6이 되도록 K_2CO_3 의 양을 변화시키며 층상 이중 수산화물을 합성한다.
- [0039] 본 실시예에 따른 금속 수산화염 혼합에 있어서 Co를 포함하는 금속 이온 전구체가 나머지 금속 이온 전구체보다 많은 양을 가질 수 있다.
- [0040] 또한, 저온, 150 내지 250 ° C 범위에서 질소산화물의 우수한 흡착 성능을 가지는 K/Al 비율은 4 내지 6의 범위를 가질 수 있다.
- [0041] 본 실시예에 따른 수열 반응 온도는 150 내지 200 ° C 범위이며, 반응 시간은 18 내지 30 시간 범위일 수 있고, 바람직하게는 180 ° C, 24시간일 수 있다.
- [0042] 또한, 본 실시예에 따른 소성 온도는 500 내지 600 ° C 범위를 가질 수 있고, 바람직하게는 550 ° C일 수 있다.
- [0044] **실시예: 층상 이중 수산화물 기반 흡착제 제조**
- [0045] 층상 이중 수산화물에 포함되는 금속 이온의 전구체로 수산화염($\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$)을, 알칼리 금속의 전구체로는 K_2CO_3 를 사용하였다. 금속 수산화염의 비율은 Co:Mg:Al=2.5:0.5:1로 일정하게 유지하면서 K/Al의 비율이 1~6이 되도록 K_2CO_3 의 양을 변화시키며 층상 이중 수산화물을 합성하였다.

- [0046] 준비한 물질을 증류수 30 mL에 넣어준 후 반응물들끼리 고루 섞이도록 상온에서 한 시간 동안 교반시켜 주었다. 생성된 혼합 용액을 오토클레이브로 옮겨 180 ° C에서 24시간동안 반응시켰다. 반응 종료 후의 혼합 용액에서 원심 분리 후 남은 잔여물을 110 ° C에서 건조시켜 분말 형태의 층상 이중 수산화물을 수득하였다.
- [0047] 이때 생성된 잔여물에 대해 추가적인 세척은 거치지 않아 반응물에 포함되어있던 알칼리 금속 성분이 구조 내에 잔존하도록 하였다. 마지막으로 합성한 층상 이중 수산화물을 질소 기체를 흘려주며 550 ° C 에서 소성하여 알칼리 금속이 도입된 혼합 금속 산화물을 제조하였다
- [0048] 도 2는 소성 전 알칼리 금속이 도입된 층상 이중 수산화물의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 3은 550 ° C 소성 후 생성된 알칼리 금속이 도입된 혼합 금속 산화물의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0049] 도 2 및 3에서, K/Al 비율 (a) 1 (washing) (b) 1 (c) 2 (d) 4 (e) 6. ●: Hydrotalcite ◇: Mg(OH)₂ ▼: Al(OH)₃ △: K₂CO₃ ⊙: Spinel (Co₃O₄, Co₂AlO₄, CoAl₂O₄) ○: MgO ★: K₂O이다.
- [0051] 도 2 및 도 3의 (a)는 구조 내에 남아 있는 알칼리 금속의 영향을 비교하기 위한 대조군으로 분리 단계에서 증류수를 이용하여 추가적으로 세척을 진행한 것이다.
- [0052] 세척을 진행한 소재에서는 K₂CO₃가 완전히 제거되었으며 세척을 진행하지 않은 소재들에서는 넣어준 K₂CO₃가 구조에 남아있는 것을 확인하였다.
- [0053] 또한 초기 반응 용액에 존재하는 양이 증가할수록 소재에 남아있는 양 또한 증가했다. 하이드로탈사이트 구조는 550 ° C에서 소성 후 모두 혼합 금속 산화물 형태로 변화되었으며 넣어준 K₂CO₃ 또한 열처리 과정에서 대부분 분해되었다. 표 1은 소성 후 혼합 금속 화합물의 조성 분석 결과이다. ICP-AES 및 XPS 분석을 통해 소성 이후에도 potassium 성분이 구조 내에 남아있는 것을 확인하였다.
- [0054] 표 1은 K₂CO₃ 양에 따른 혼합 금속 산화물 내 K/Al 비율 변화를 나타낸 것이다.

표 1

[0055]

반응 용액 내 K/Al 비율	제조한 혼합 금속 산화물 내 K/Al 비율	
	전체 ^a	표면 ^b
1(washing)	0.01	0.00
1	0.34	0.19
2	0.58	0.28
4	1.35	0.77
6	2.06	0.73

[0056] ^a 소재 전체 조성 분석은 ICP-AES를 이용하고, ^b 소재 표면의 조성 분석은 XPS를 이용함

[0058] 도 4는 K/Al 비율에 따른 질소산화물의 흡착 성능 및 일산화질소 산화 성능을 나타낸 것이다.

[0059] 여기서, 반응 기체는 400 ppm NO + 10% O₂ (balanced N₂)이고 반응 온도는 150 ° C와 250 ° C이다.

[0060] 도 4에서 NO 전환율은 아래의 수식과 같다.

수학식 1

$$\text{NO conversion} = \frac{\text{Outlet concentration of NO}_2}{\text{Inlet concentration of NO}} \times 100(\%)$$

[0061]

[0062] 표 2는 K/Al 비율에 따른 활성 산소종의 비율, 일산화질소 산화 성능 및 질소산화물 흡착 성능을 나타낸

것이다.

표 2

반응 용액 내 K/Al 비율	O _{ads} (%) ^a	NO conversion at 250 ° C (%)	질소산화물 흡착능 (mmol/g)	
			150 ° C	250 ° C
1(washing)	36.9	74.5	0.087	0.100
1	80.6	77.3	0.362	0.541
2	86.1	83.9	0.464	0.920
4	92.3	85.4	0.566	1.91
6	91.3	84.2	0.505	2.63

[0063] ^a O 1s XPS 결과를 surface adsorbed oxygen species와 lattice oxygen species에 해당하는 두 개의 peak로 deconvolution하여 활성 산소종 (surface adsorbed oxygen, O_{ads}) peak의 상대적인 넓이를 계산하여 그 함량을 계산하였음.

[0066] 도 4 및 표 2를 참조하면, 150 ° C와 250 ° C 에서 모두 세척을 진행한 소재에 비해 potassium 성분이 남아있는 소재들에서 흡착능이 크게 증진되었으며 넣어준 K₂CO₃의 양이 증가할수록 흡착능이 증가하였다.

[0067] 이를 통해 소재에 도입된 알칼리 금속이 흡착능에 긍정적인 영향을 미친 것을 알 수 있다. 또한 XPS 분석 결과 K₂CO₃가 도입된 이후 소재에 존재하는 활성 산소종의 비율이 증가하며 이에 따라 일산화질소에 대한 산화 성능이 향상된 것을 확인하였다. 이를 통해 알칼리 금속은 강한 염기성으로 질소산화물에 대한 흡착능을 증진시키며 표면 개질 효과를 통해 활성 산소종 생성을 촉진하여 소재의 산화 능력 또한 증진시키는 것을 알 수 있다.

[0068] 도 5는 K/Al 비율 및 흡착 온도에 따른 질소산화물 흡착 in-situ DRIFTS 결과를 나타낸 도면이다.

[0069] 여기서, 반응 기체(Feed gas)는 400 ppm NO + 10% O₂ (balanced N₂)이다.

[0070] 질소산화물은 다양한 종류의 아질산염(nitrite species, NO₂⁻) 또는 질산염(nitrate species, NO₃²⁻) 화합물을 형성하며 금속 산화물에 흡착된다고 알려져 있으며, 이는 본 실험에서도 확인할 수 있다.

[0071] 도 5를 참조하면, 우선 흡착제의 potassium 성분을 세척하여 제거한 소재가 150 ° C에서 질소산화물을 흡착하는 경우, 흡착 초기 아질산염(1214, 1235 cm⁻¹)이 생성되었다가 시간이 흐르며 질산염(1046, 1328, 1462 cm⁻¹)으로 산화된다.

[0072] 이러한 산화 반응의 활성점은 코발트 이온으로 알려져 있다. 반면 K/Al의 비율이 4로 증가한 경우에는 생성된 아질산염이 질산염으로 산화되는 현상을 관찰할 수 없다. 이는 potassium의 양이 많아지면서 bulk 상태로 존재하는 K₂CO₃ 결정이 산화반응의 활성점을 막기 때문으로 추측된다. 그러나 potassium의 강한 염기성으로 인해 흡착 성능은 증가하였다.

[0073] Potassium 성분이 존재하지 않는 소재의 250 ° C에서의 흡착 반응에서는 아질산염이 아닌 질산염(1033, 1307, 1473 cm⁻¹)이 곧바로 형성되었다. 이는 반응 온도가 올라가면서 일산화질소가 이산화질소로 산화된 후 흡착되었거나, 아질산염이 형성된 직후 곧바로 질산염으로 산화된 것으로 추측된다. 즉, 흡착 온도가 올라가면서 산화반응이 촉진되었음을 알 수 있다. K/Al의 비율이 4로 증가하면 흡착 초기 아질산염(1239 cm⁻¹)이 생성되었다가 질산염(1063, 1352, 1426 cm⁻¹ 및 1063, 1379 cm⁻¹)으로 산화된다. 150 ° C에서와 마찬가지로 bulk 상태의 K₂CO₃가 흡착된 아질산염의 산화반응을 방해하기 때문에 potassium이 존재할 때 아질산염의 산화가 느리게 일어난 것으로 추측된다. 이때 질산염 및 아질산염의 형성과 동시에 탄산염의 분해(865, 997, 1098 cm⁻¹)가 일어나는 것을 확인할 수 있는데 이는 bulk 상태의 K₂CO₃가 분해되면서 나타나는 결과로 이를 통해 250 ° C에서는 bulk 상태의 K₂CO₃가 직접 흡착 반응에 참여한다는 것을 간접적으로 알 수 있다.

[0074] 상기 서술된 K/Al의 비율 및 온도에 따른 질소산화물 흡착 성능 및 메커니즘을 비교해보면 다음과 같은 결과를

얻을 수 있다.

[0075] 우선 도입된 K₂CO₃는 1) 강한 염기성으로 인해 산성 기체인 질소산화물에 대한 친화도를 증가시키고 2) 표면 개질을 통해 산화반응에 유리한 활성 산소종 형성을 촉진하여 질소산화물 흡착 성능을 증진시키는데 도움을 준다. 그러나 그 양이 많아지면 bulk 상태로 존재하며 이는 흡착 온도에 따라 다른 영향을 미친다.

[0076] 150 ° C에서는 활성점을 막아 흡착을 방해하지만 250 ° C에서는 직접 흡착에 참여하며 흡착에 도움을 준다. K₂CO₃의 양이 증가할 때 흡착 성능에 미치는 상충된 영향과 제조한 흡착제의 주요 적용 범위가 150 ° C 이하의 저온임을 고려하면 K/Al의 비율이 4내지 6인 경우가 최적의 합성 조건이라고 여겨진다.

[0077] 본 발명에서 제조한 흡착제의 성능을 선행 문헌들의 결과와 비교해보면 표 3에 나타난 바와 같이, 그 성능이 매우 우수한 것을 알 수 있다.

[0078] 일반적으로 본 실험을 진행한 온도를 포함한 구간 (100~400 ° C) 에서 온도가 낮을수록 질소산화물의 흡착 성능이 감소한다는 점을 고려하면 본 실시예에 따른 흡착제가 0~250 ° C 에서 보인 흡착 성능은 매우 우수한 수준이다. 또한 대다수의 기존 문헌들은 성능 증진을 위해 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd) 등의 귀금속을 사용한 반면 본 발명에서는 비귀금속 혼합 금속 산화물을 합성하여 경제성도 뛰어난 소재임을 알 수 있다.

표 3

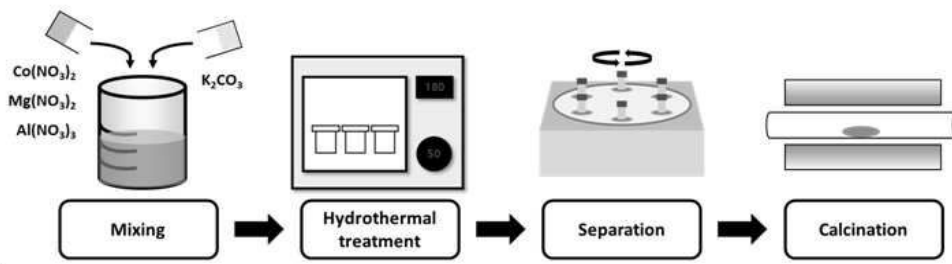
[0079]

흡착제	흡착 온도 (° C)	흡착능 (mmol/g)	참고 문헌
15wt% K ₂ CO ₃ /Co ₁ Mg ₂ AlO _x	300	1.04	Yang, Ruoyan, et al. Chemical Engineering Journal 326 (2017): 656-666.
PtK/Al ₂ O ₃	350	0.57	Castoldi, Lidia, et al. Chemical Engineering Journal 161.3 (2010): 416-423.
PtK/Al ₂ O ₃	350	2.68	Zhang, Yuxia, et al. The Journal of Physical Chemistry C 117.45 (2013): 23691-23700.
Pt-15%K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	350	2.16	Hou, Nana, Yuxia Zhang, and Ming Meng. The Journal of Physical Chemistry C 117.8 (2013): 4089-4097.
2wt% Pt/10wt% K ₂ CO ₃ /MgAlO _x -rGO	350	1.12	Mei, Xueyi, et al. Scientific reports 7 (2017): 42862.
Pt/Co/Ba/Al	200	0.28	Bai, Zhifeng, et al. Chemical Engineering Journal 314 (2017): 688-699.
	300	0.64	
Pt-Ba/γ-Al ₂ O ₃ (1/20/100 w/w)	200	0.177	Lietti, Luca, et al. Journal of catalysis 204.1 (2001): 175-191.
	250	0.379	
	300	0.581	
CoMn-K+PBA	300	0.604	Bai, Zhifeng, et al. Applied Catalysis B: Environmental 249 (2019): 333-345.

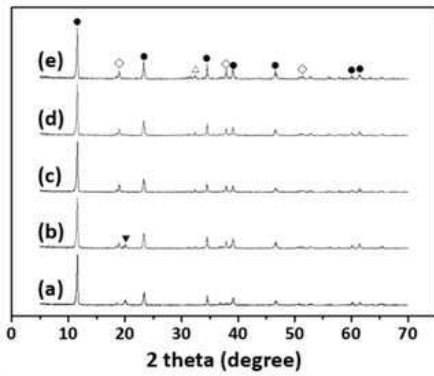
[0080] 상기한 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

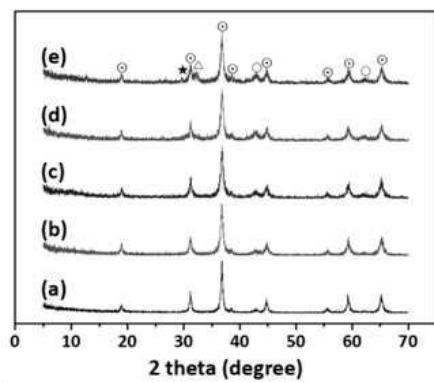
도면1



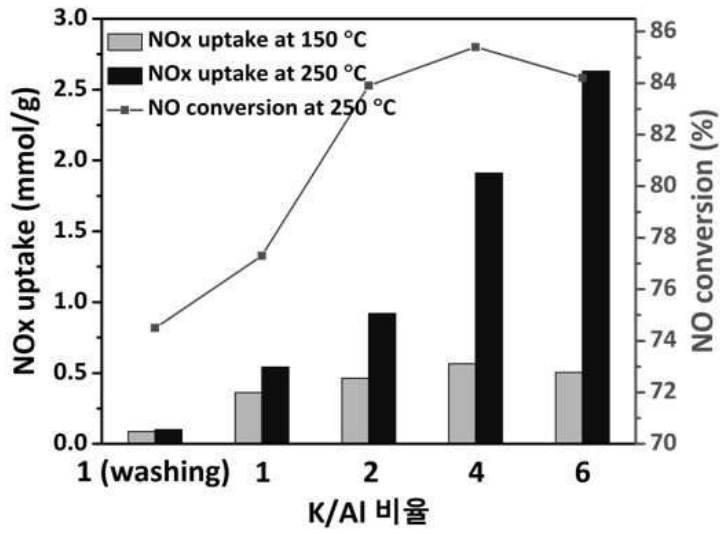
도면2



도면3



도면4



도면5

