(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0084512
(43) 공개일자 2019년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/32 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01) *B01J 20/04* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 23/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3236 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0002345
(22) 출원일자 2018년01월08일
심사청구일자 2018년01월08일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이기봉
서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호 (돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)
김현욱
경기도 성남시 중원구 도촌남로 101, 712동 1202호 (도촌동, 휴먼시아섬마을)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이처영, 장제환

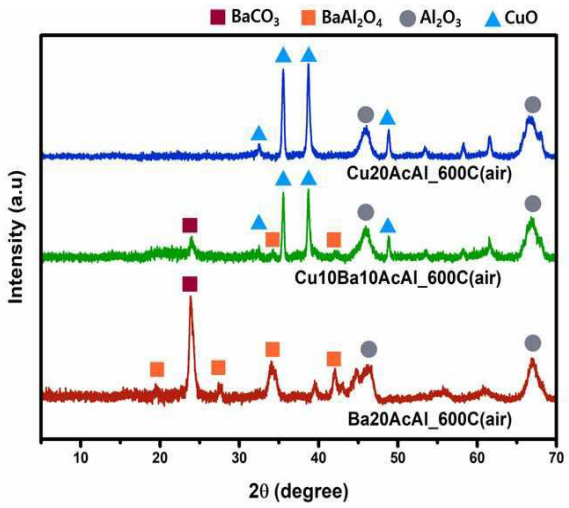
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 질소산화물 흡착제 및 이를 이용한 질소산화물의 제거방법**

(57) 요 약

본 발명은 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 질소산화물 흡착제 및 이를 이용한 질소산화물의 제거방법에 관한 것으로서, 담지체에 흡착활성물질로 구리산화물과 바륨산화물을 동시에 공함침시킨 질소산화물 흡착제를 제조함으로써 흡착된 질소산화물의 탈착온도가 감소하여 이미 흡착되어 있는 질소산화물에 대한 탈착성능이 우수한 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 질소산화물 흡착제 및 이를 이용한 질소산화물의 제거방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/0237 (2013.01)
B01J 20/041 (2013.01)
B01J 20/28059 (2013.01)
B01J 20/28073 (2013.01)
B01J 20/28083 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 23/04 (2013.01)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호 (한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017000444
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터지원사업
연구과제명 ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

담지체에 흡착활성물질로 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 흡착활성물질의 함량이 1~30중량%인 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 구리산화물과 바륨산화물의 질량비가 1:0.25~4인 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서, 흡착활성물질:담지체의 질량비가 1:2~99인 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서, 110~130m^2/g의 표면적, 0.6~0.7cm^3/g의 기공 부피 및 17~19㎚의 기공크기를 가지는 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 담지체는 알루미나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설폰, 폴리이미드, 실리카, 글래스 감마-알루미나, 멀라이트(mullite), 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸 및 카본으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제.

청구항 7

다음 단계를 포함하는 질소산화물 흡착제의 제조방법:

(a) 구리산화물 전구체 함유 수용액과 바륨산화물 전구체 함유 수용액을 담지체에 공함침시키고 건조시키는 단계;

(b) 상기 (a) 단계를 1회 내지 수회 반복하는 단계;

(c) 건조시키는 단계; 및

(d) 공기를 흘려주면서 소성시키는 단계.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 구리산화물 전구체는 초산구리 및 질산구리로 구성된 군에서 1종 이상 선택되고, 상기 바

륨산화물 전구체는 초산바륨 및 질산바륨으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 100~120℃에서 0.5~2시간 동안 건조시키는 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 100~120℃에서 12~24시간 동안 건조시키는 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 (d) 단계에서 500~800℃에서 1~8시간 동안 소성시키는 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 질소산화물 흡착제를 이용하여 일산화질소 또는 이산화질소의 질소산화물 함유 가스를 흡착 및 탈착시키는 것을 특징으로 하는 질소산화물의 제거방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 소듐, 포타슘, 리튬, 마그네슘, 아연 및 구리로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 촉매활성 물질을 추가로 포함하는 질소산화물의 제거방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 150~400℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 질소산화물의 제거방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 질소산화물 함유 가스는 He, CH_4, N_2, O_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 및 C_3H_8으로 구성된 군에서 선택되는 가스를 추가로 포함하는 질소산화물의 제거방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 질소산화물 흡착제 및 이를 이용한 질소산화물의 제거방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 담지체에 흡착활성물질로 구리산화물과 바륨산화물을 동시에 공함침시킨 질소산화물 흡착제를 제조함으로써 흡착된 질소산화물의 탈착온도가 감소하여 이미 흡착되어 있는 질소산화물에 대한 탈착성능이 우수한 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 질소산화물 흡착제 및 이를 이용한 질소산화물의 제거방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 전세계적으로 환경문제를 해결하고자 자동차 배출가스에 대한 규제가 점차 강화되고 있고, 이에 따라 가솔린 및 디젤 차량에서 발생하는 유해 가스 배출량을 줄이는 기술이 많이 개발되고 있다.

[0004] 그러나 연료 소비를 줄이기 위한 고연비 기술이 적용됨에 따라 질소산화물을 제거하는데 사용되던 기존의 삼원 촉매의 효율이 감소하는 문제가 발생하게 되었다. 이는 연소 시 공기의 투입량이 많아져 질소산화물 생성량 자체가 많아진 것과 더불어 배출가스의 온도가 낮아져 기존 촉매의 활성온도에 적합하지 않기 때문이다. 또한 조사에 따르면, 주행 중에 배출되는 질소산화물의 양을 측정해본 결과, 엔진이 충분히 가열되지 않은 상태로 주행할 때, 이른바 cold-start 구간에서 배출되는 질소산화물의 양이 더 많다는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 저온에서 질소산화물을 효율적으로 흡/탈착할 수 있는 흡착제를 개발한다면, 고연비 기술에 적용가능한 질소산화물 흡착제가 될 뿐만 아니라 탈착 공정에서도 에너지 소모를 낮추어 저에너지저배출 자동차를 구현하는데 도움이 될 것이다.

[0005] 질소산화물을 제거하기 위한 기술은 크게 두 가지로 나뉘어지는데 SCR (selective catalytic reaction)과 NSR (NOx storage and reduction) 혹은 LNT (lean-NO_x trap)이다. SCR은 질소산화물을 촉매 반응을 통하여 NH_3와 직접 반응시켜 질소와 산소로 환원시키는 방법이다. 이 기술에는 NH_3의 전구체로 사용되는 요소수를 사용하기 때문에 추가적인 저장 탱크가 필요하고 요소수를 지속적으로 충전해야 하는 문제점이 있다. 이와 비교하여 NSR은 환원 능력을 가진 흡착제 및 촉매를 사용하며 희박-연소(lean-burn) 조건에서는 질소산화물을 흡착하고, 농후-연소(rich-burn) 조건에서는 질소산화물을 환원시켜 탈착하는 방법이다. 이 기술은 별도의 장비가 필요하지 않아 비교적 설비가 저렴하나 질소산화물 제거 효율이 SCR에 비해 낮다는 단점이 있다.

[0006] 일본공개특허 제2007-319768A호는 알루미늄을 담지체로 사용하여 초산바륨을 함침시킨 바륨산화물 형태의 흡착제를 개시하고 있고, 대한민국 등록특허 제10-1018576호는 바륨 이외에도 세륨, 스트론튬 또는 이들의 조합물로 구성된 흡착제를 개시하고 있다.

[0007] 구리산화물을 사용하는 흡착제로는 SCR에 적용하는 예로서 제올라이트를 기반으로 하여 구리산화물을 포함하는 특허는 다수 공개되어 있고, 그 예로는 Cu-CHA 형태의 흡착제(미국공개특허 US 20110305614 A1) 및 Cu-ZSM34 흡착제(미국공개특허 US 201200148767 A1)가 공개되어 있다.

[0008] 상기 개발된 알루미나 기반 바륨산화물 흡착제는 흡탈착 온도가 비교적 높다(최적 흡착 온도: 300~400℃, 탈착 온도: 500~600℃). 그로 인해 연소 후 가스 온도가 비교적 낮은 고연비 기술에 해당 소재를 적용하기 어렵다는 문제점이 있다. 흡착제를 효율적으로 사용하기 위해서는 절대적인 흡착량뿐만 아니라 재생 에너지를 감소시키기 위해 탈착 온도가 비교적 낮은 흡착제의 개발이 절실하게 요구되고 있는 실정이다.

[0009] 상기 개발된 구리산화물을 사용하는 흡착제는 질소산화물에 대한 환원반응을 촉진시키는 데는 우수한 성능을 나타내고 있으나, 단순한 흡착 측면에서는 비교적 낮은 흡착능을 나타내는 문제점이 있다.

[0011] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 구리산화물에서 질소산화물에 대한 탈착 온도가 낮게 형성된다는 점에 착안하여 구리산화물과 바륨산화물을 적절한 비율로 동시에 흡착 활성물질로 공함침시킬 경우, 흡착된 질소산화물의 탈착온도가 감소하여 이미 흡착되어 있는 질소산화물에 대한 탈착성능이 획기적으로 증가된 흡착제를 제조할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 탈착 온도가 낮아 이미 흡착된 질소산화물에 대한 탈착능이 우수한 질소산화물 흡착제 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 상기 질소산화물 흡착제를 이용하여 저온에서의 질소산화물의 제거방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 담지체에 흡착활성물질로 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제를 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한, (a) 구리산화물 전구체 함유 수용액과 바륨산화물 전구체 함유 수용액을 담지체에 공함침시키고 건조시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계를 1회 내지 수회 반복하는 단계; (c) 건조시키는 단계; 및 (d) 공기를 흘려주면서 소성시키는 단계를 포함하는 질소산화물 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명은 또한, 상기 질소산화물 흡착제를 이용하여 일산화질소(NO) 또는 이산화질소(NO_2)의 질소산화물 함유 가스를 흡착 및 탈착시키는 것을 특징으로 하는 질소산화물의 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 기존 알루미나 기반 질소산화물 흡착제와 달리 구리산화물과 바륨산화물을 동시에 흡착활성물질로 공함침함으로써 흡착 대상 가스인 일산화질소와 이산화질소의 질소산화물 단독뿐만 아니라 고연비 시스템에서의 배출 가스인 일산화질소와 산소를 혼합한 기체에서도 낮은 온도에서 질소산화물을 흡착 및 탈착시킬 수 있으며, 기존 흡착제 보다 낮은 온도에서 탈착이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 흡착활성물질을 달리한 소재의 XRD 스펙트럼이다(아래에서부터 바륨산화물 단독 함침, 바륨산화물과 구리산화물 공함침, 구리산화물 단독 함침 소재).

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착활성물질에 따른 소재의 질소 흡탈착 곡선이다.

도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 조성에 따른 소재별 TPD 분석결과이다((a) NO 10%/He (b) NO 10%/O_2 10%/He (c) NO_2 10%/He).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에서는 흡착제의 흡탈착 온도를 낮추기 위해 바륨산화물과 더불어 구리산화물을 공함침함으로써 낮은 온도(150℃)에서 질소산화물을 흡착 시켰을 때, 바륨산화물을 단독적으로 함침시킨 소재보다 구리산화물과 바륨산화물이 공함침되어 있는 소재의 탈착 온도가 기존 흡착제와 비교했을 때 400℃ 이하로 낮아지는 것을 확인하였다.

[0026] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 담지체에 흡착활성물질로 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 것을 특징으로 하는 질소산화물 흡착제에 관한 것이다.

[0027] 본 발명은 저온에서의 질소화합물 포집을 위해 공침법을 통한 알루미나 등과 같은 담지체 기반 흡착제 제조 방법에 있어 구리산화물과 바륨산화물의 공침 효과와 최적 질량비를 분석한 것이다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 흡착활성물질의 함량은 1~30중량%, 바람직하게는 3~20중량%일 수 있다. 상기 흡착활성물질의 함량이 1~30중량%일 때 흡착활성물질이 지지체에 고르게 잘 분포할 수 있는 효과가 있다. 1중량% 미만일 때는 흡착활성물질의 질량 대비 흡착량의 차이를 관찰하기 힘든 문제점이 있고, 30중량%를 초과할 경우에는 흡착활성물질이 지지체에 다 올라가지 못하여 고르게 분포하지 못하는 문제점이 있다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 구리산화물과 바륨산화물의 질량비가 1:0.25~4, 바람직하게는 1:0.5~2일 수 있다. 상기

구리산화물과 바륨산화물의 질량비가 1:0.25~4일 때 구리산화물과 바륨산화물이 공존하여 구리산화물이 바륨산화물의 탈착 온도를 낮출 수 있는 효과가 있다. 1:0.25 미만일 때는 흡착량 및 탈착량이 크게 감소하는 문제점이 있고, 1:4를 초과할 경우에는 구리산화물로 인한 탈착온도 감소 효과가 줄어드는 문제점이 있다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 흡착활성물질:담지체의 질량비가 1:2~99, 바람직하게는 1:4~33일 수 있다. 상기 흡착활성물질:담지체의 질량비가 1:2~99일 때 흡착활성물질이 지지체에 고르게 잘 분포할 수 있는 효과가 있다. 1:2 미만일 때는 흡착활성물질이 지지체에 다 올라가지 못하여 고르게 분호하지 못하는 문제점이 있고, 1:99를 초과할 경우에는 흡착활성물질의 질량 대비 흡착량의 차이를 관찰하기 힘든 문제점이 있다.

[0031] 본 발명에 있어서, 질소산화물 흡착제는 110~130m^2/g의 표면적, 0.6~0.7cm^3/g의 기공 부피 및 17~19nm의 기공 크기를 가질 수 있다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 담지체는 알루미나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리설폰, 폴리이미드, 실리카, 글래스 감마-알루미나, 멀라이트(mullite), 지르코니아(zirconia), 티타니아(titania), 이트리아(yttria), 세리아(ceria), 바나디아(vanadia), 실리콘, 스테인레스 스틸 및 카본으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 알파-알루미나, 베타-알루미나 또는 감마-알루미나 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명의 다른 관점은 (a) 구리산화물 전구체와 바륨산화물 전구체를 함유하는 수용액을 담지체에 공함침시키고 건조시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계를 1회 내지 수회 반복하는 단계; 및 (c) 공기를 흘려주면서 소성시키는 단계를 포함하는 질소산화물 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

[0034] 본 발명의 다른 관점은 (a) 구리산화물 전구체 함유 수용액과 바륨 산화물 전구체를 함유 수용액을 담지체에 공함침시키고 건조시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계를 1회 내지 수회 반복하는 단계; (c) 상기 (b) 단계를 마친 후 장시간 건조시키는 단계; 및 (d) 공기를 흘려주면서 소성시키는 단계를 포함하는 질소산화물 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

[0035] 본 발명에 있어서, 상기 구리산화물 전구체는 초산구리 및 질산구리로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있고, 바람직하게는 초산구리를 사용하나, 이에 한정된 것은 아니다. 상기 바륨산화물 전구체는 초산바륨 및 질산바륨으로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있고, 바람직하게는 초산바륨을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서 100~120℃에서 0.5~2시간 동안 건조시킬 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서, 상기 (c) 단계에서 100~120℃에서 12~24시간 동안 건조시킬 수 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, 상기 (d) 단계에서 500~800℃에서 1~8시간 동안 소성시킬 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 실시예에서는 본 발명에 의한 구리산화물과 바륨산화물을 동시에 흡착활성물질로 공함침한 흡착제를 이용하여 일산화질소 또는 이산화질소의 질소산화물 단독 또는 고연비 시스템에서의 배출 가스 조성에 해당하는 일산화질소와 산소를 혼합한 기체에서 흡착 및 탈착을 수행한 결과, 낮은 온도에서 질소산화물을 흡착시켰을 때 탈착온도가 감소하여 저온에서의 질소산화물에 대한 흡착능이 우수한 것을 확인하였다.

[0040] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서 상기 질소산화물 흡착제를 이용하여 일산화질소 또는 이산화질소의 질소산화물 함유 가스를 흡착 및 탈착시키는 것을 특징으로 하는 질소산화물의 제거방법에 관한 것이다.

[0041] 본 발명에 의하여 질소산화물을 제거하는 방법은 NSR (NOx storage and reduction) 방식을 적용한다. NSR은 환원 능력을 가진 흡착제 및 촉매를 사용하며 희박-연소(lean-burn) 조건에서는 질소산화물을 흡착하고, 농후-연소(rich-burn) 조건에서는 질소산화물을 환원시켜 탈착하는 방법이다. 이 기술은 별도의 장비가 필요하지 않아 비교적 설비가 저렴하나 질소산화물 제거 효율이 SCR에 비해 낮다는 단점이 있다.

[0042] 본 발명의 질소산화물의 제거방법에 있어서, 소듐, 포타슘, 리튬, 마그네슘, 아연 및 구리로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 촉매활성물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 질소산화물의 제거방법은 150~400℃의 저온에서 수행할 수 있다. 특히 탈착을 저온에서 수행할 수 있다.

[0044] 본 발명에 있어서, 상기 질소산화물 함유 가스는 He, CH_4, N_2, O_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 및 C_3H_8으로 구성된 군에서 선택되는 가스를 추가로 포함할 수 있다.

[0045] 이와 같이 자동차 배기가스의 NOx를 감소시키는 데에도 적용 가능하여 대기 정화 기술에 매우 높은 가능성을 보일 것으로 기대된다.

[0047] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0049] [실시예]

[0050] **실시예 1: 구리산화물과 바륨산화물이 공함침된 흡착제의 합성**

[0051] 흡착활성 물질로 적용할 구리산화물과 바륨산화물의 전구체로는 초산구리와 초산바륨을 각각 사용하였다. 담지체로 사용할 알루미나는 감마 상의 알루미나를 사용하였고 초기습식함침법(incipient wetness impregnation)을 사용하여 함침시켰다.

[0052] 사용된 초산구리와 초산바륨의 질량은 각각 1.14g과 0.83g이며, 담지체로 사용된 감마 상의 알루미나의 질량은 4g이다.

[0053] 합성비율은 흡착활성물질 대비 담지체 질량비는 1:4이며, 구리산화물과 바륨산화물의 질량비는 1:1이다. 수용액 상태의 초산 구리나 초산 바륨을 6번에 걸쳐서 같은 부피로 담지체에 나누어 함침시키고 1회 함침 후 110℃를 유지하는 오븐에서 건조시켰다. 6번의 함침이 끝난 상태의 합성물을 24시간 동안 110℃의 오븐에서 건조시킨 후 600℃에서 8시간 동안 공기를 흘려주면서 소성시켰다.

[0054] 도 1은 합성한 흡착제의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 담지체로 사용된 알루미나 구조는 모든 소재에서 발견되었고, 바륨산화물 또는 구리산화물만 사용한 소재는 각각 활성물질에 대한 구조를 확인할 수 있었다. 그러나 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 소재의 경우에는 구리산화물에 대한 특성 피크(peak)는 크기가 소폭 감소하고, 바륨산화물에 대한 특성 피크는 작게 나온 것을 볼 수 있다. 초산 구리와 초산 바륨이 산화물 형태로 소성되는 과정에서 구리의 원자 크기가 작다는 점과 초산 구리의 열분해 온도가 낮다는 점을 고려해볼 때 구리산화물이 우세하게 결정형태를 이루고 있을 것이라 판단할 수 있다. 합성한 소재는 함침된 활성물질의 원소기호와 함께 질량 퍼센트를 숫자로 표현하였으며, Ac는 초산형태의 전구체가 사용되었음을, Al은 알루미나가 담지체로 사용되었음을 각각 나타낸다. 그 뒤에는 소성조건(온도, 분위기)을 나타낸다.

[0055] 표 1과 도 2는 각각 합성한 소재들의 77K 온도에서의 질소 흡착 분석 결과와 흡탈착 곡선을 나타낸 것이다. 결과값은 BET 식과 BJH 탈착식을 통하여 계산한 결과이다.

[0056] 표 1을 보면 함침을 진행한 소재들은 전부 함침을 하지 않고 소성 조건만 동일하게 진행한 알루미늄에 비해 표면특성이 감소한 것을 확인할 수 있다. 추가적으로 흡착활성물질을 달리하여 함침을 진행한 것을 비교해보면 각각의 표면특성이 크게 달라지지 않은 것을 알 수 있다. 다만, 원자 크기가 큰 바륨을 사용했을 때가 구리를 사용했을 때보다 조금 더 작은 것을 확인할 수 있다.

표 1

[0057] 흡착활성물질에 따른 소재의 BET 표면적, 기공 부피, 기공 크기

Sample	Textural property		
	BET Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
γ-Al_2O_3_600C(air)	155.5	1.04	19.3
Ba20AcAl_600C(air)	118.7	0.63	18.3
Cu10Ba10AcAl_600C(air)	124.4	0.67	18.6
Cu20AcAl_600C(air)	127.1	0.65	17.8

[0059] 도 2의 흡탈착 곡선에서는 순수한 알루미늄에 대한 곡선이 함침시킨 다른 소재들의 곡선보다 질소의 총 흡착량

이 높은 것을 확인할 수 있고 흡탈착을 통한 히스테리시스(hysteresis)는 전체적으로 유사한 추세를 갖고 있는 것을 알 수 있다.

[0061] **실시예 2: 질소산화물 흡탈착 성능**

[0062] 도 3은 소재별로 질소산화물의 조성을 달리하였을 때 TPD (Temperature programmed desorption) 분석 결과를 나타낸다. 실험은 전처리를 600℃에서 1시간 동안 실시한 후 150℃에서 질소산화물을 흡착시키고 난 후 3℃/min으로 승온시키면서 측정하였다. 이에 따라 흡착된 질소산화물의 온도에 따른 탈착량과 함께 피크의 면적을 통해 흡착량을 간접적으로 비교할 수 있다. 위에서부터 차례로 NO, NO+O_2, NO_2 기체를 흡착시켜 주었다.

[0063] 모든 그래프에서 바륨산화물을 함침시킨 소재의 경우에는 높은 온도에서 질소산화물이 탈착되는 것을 확인할 수 있다. 고연비 기술에 적용하기 위해 탈착 온도를 낮춰서 400℃까지의 탈착되는 양을 비교해보면 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 소재가 단독적으로 사용한 소재에 비해서 탈착되는 양이 더 많고 탈착이 일어나는 피크 또한 400℃보다 낮은 온도에서 형성되는 것을 확인할 수 있었다. NO_2 기체를 흘려주었을 때는 NO나 NO+O_2를 흘려주었을 때보다 구리산화물을 함침시킨 소재의 탈착량이 더 많아진 것을 볼 수 있지만 여전히 구리산화물과 바륨산화물을 공함침시킨 소재에서 탈착량이 더 우세한 것을 확인할 수 있다.

표 2

[0064] TPD 결과를 통해 도출한 소재별 400℃ 이하에서 탈착된 질소산화물의 양

Sample	Desorbed quantity until 400℃			
	NO 10%/He ($mmol/g_{cat}$)	NO 10%/O_2 10%/He ($mmol/g_{cat}$)	NO_2 10%/He ($mmol/g_{cat}$)	
Ba20AcAl_600C(air)	0.437		0.536	0.449
Cu10Ba10AcAl_600C(air)	0.855		0.817	0.833
Cu20AcAl_600C(air)	0.175		0.298	0.524

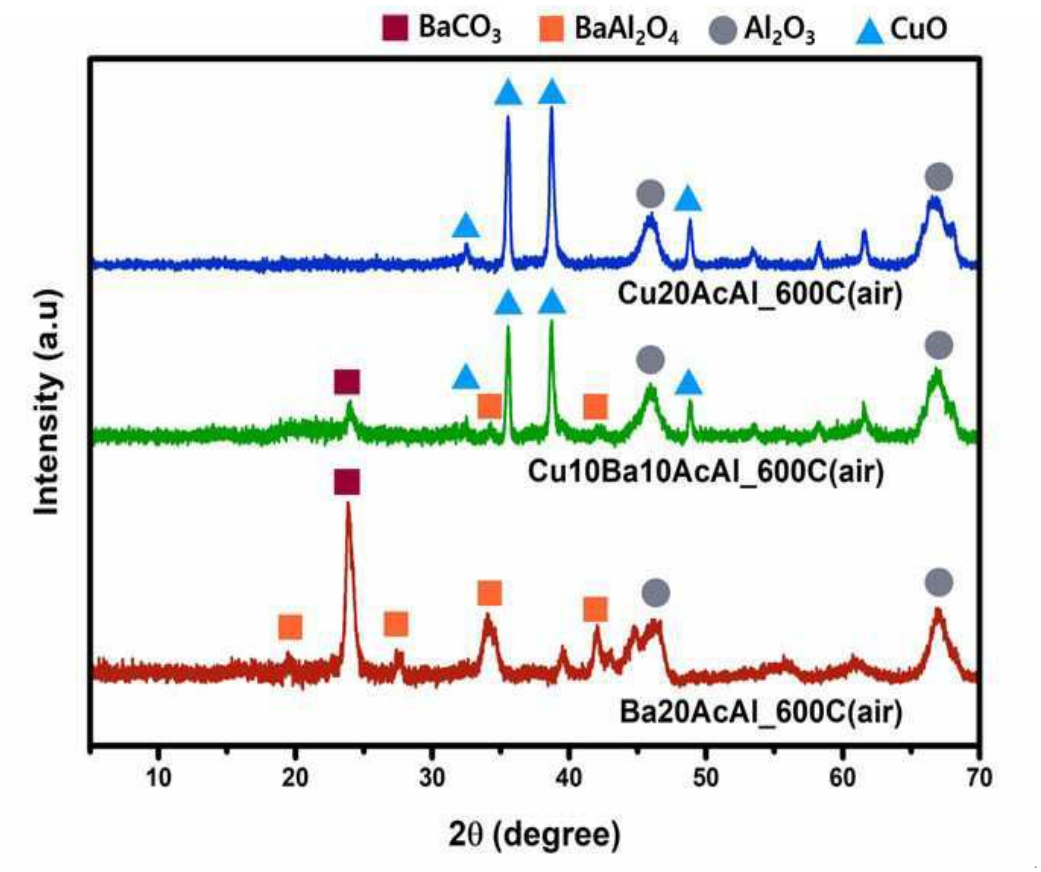
[0066] 표 2에 나타낸 바와 같이, 400℃ 이하에서 탈착된 질소산화물의 양을 TPD 분석기와 연동되는 'ChemMaster' 소프트웨어(software)를 통해 계산하여 각 소재별로 분석하였다.

[0068] 표 2 및 도 3에 나타낸 바와 같이, 구리산화물과 바륨산화물을 공함침한 경우, 400℃ 이하에서 탈착되는 양이 훨씬 더 많은 것을 알 수 있다. 이에 따라 구리산화물과 바륨산화물을 알루미나에 공함침하여 사용할 때 저온에서의 흡착량을 증가시키고 재생에 드는 에너지를 감축시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

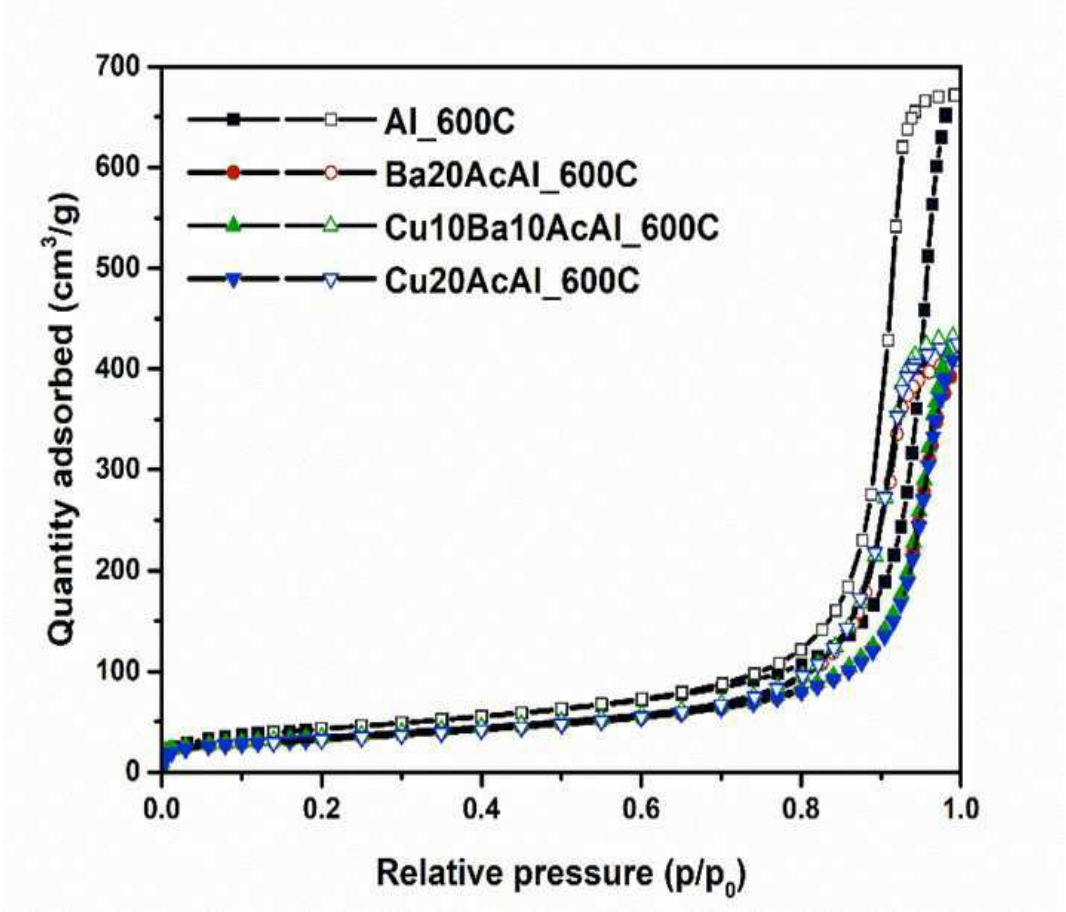
[0070] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

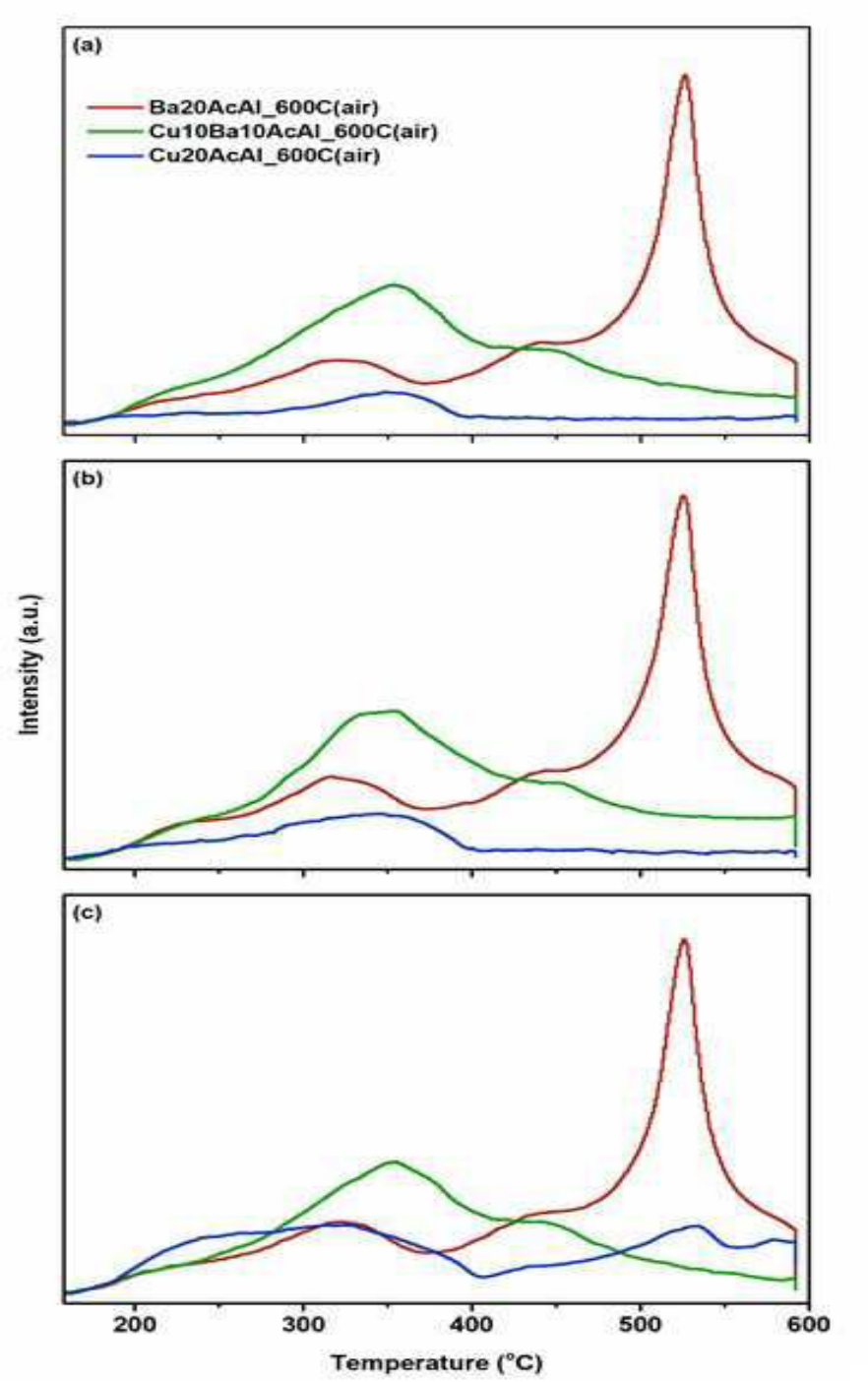
도면1


BaCO3
BaAl2O4
Al2O3
CuO
Cu20AcAl_600C(air)
Cu10Ba10AcAl_600C(air)
Ba20AcAl_600C(air)
Intensity (a.u)
10
20
30
40
50
60
70
2θ (degree)

도면2


Al_600C
Ba20AcAl_600C
Cu10Ba10AcAl_600C
Cu20AcAl_600C
Quantity adsorbed (cm³/g)
Relative pressure (p/p0)
0
100
200
300
400
500
600
700
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

도면3


(a)
Ba20AcAl_600C(air)
Cu10Ba10AcAl_600C(air)
Cu20AcAl_600C(air)
(b)
(c)
Intensity (a.u.)
200
300
400
500
600
Temperature (°C)