

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 2월 16일 (16.02.2023)



(10) 국제공개번호

WO 2023/017933 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 20/32 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/001905

(22) 국제출원일:

2022년 2월 8일 (08.02.2022)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0105845 2021년 8월 11일 (11.08.2021) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)

[KR/KR]: 02841 서울시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가), Seoul (KR).

(72) 발명자: 이기봉 (LEE, Ki Bong); 02828 서울시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호(돈암동, 브라운스톤 돈암

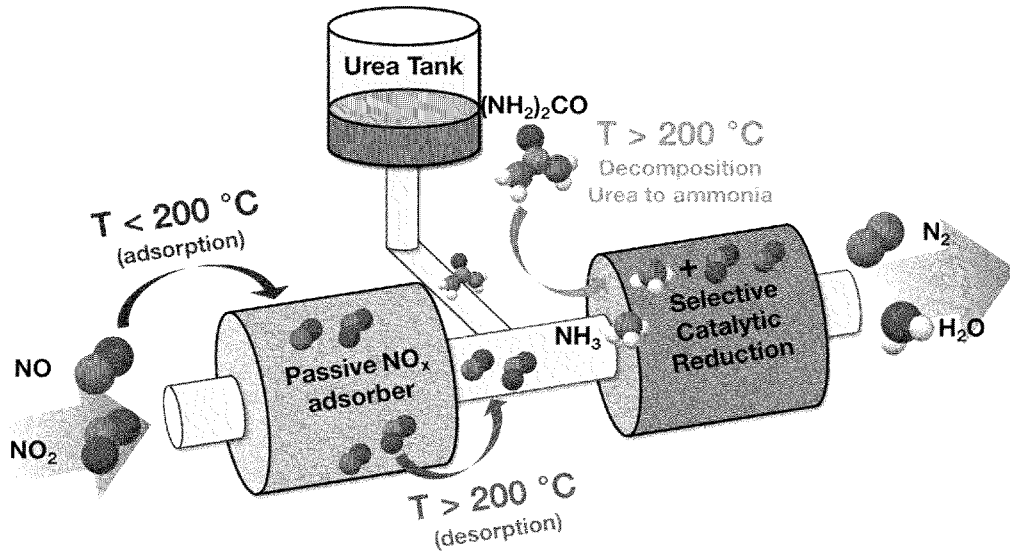
아파트), Seoul (KR). 이관영 (LEE, Kwan Young); 07034 서울시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호(상도동, 힐스테이트 상도 프레스티지), Seoul (KR). 김현욱 (KIM, Hyun Wook); 13423 경기도 성남시 중원구 도촌남로 101, 712동 1202호(도촌동, 휴먼시아 섬마을), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 송인호 (SONG, In-Ho); 06254 서울시 강남구 강남대로62길 38 (역삼동, 동림빌딩 5층), 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: LOW-TEMPERATURE NITROGEN OXIDE ADSORBER BASED ON METAL OXIDE-SUPPORTED PLATINUM/GAMMA-ALUMINA CATALYST AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 금속 산화물이 담지된 백금/감마-알루미나 촉매 기반 저온 질소 산화물 흡착제 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: Disclosed are a low-temperature nitrogen oxide adsorber based on a metal oxide-supported platinum/gamma-alumina catalyst and a method for preparing same. According to the present invention, provided is a method for preparing a passive nitrogen oxide adsorber for removing nitrogen oxides in diesel engines, the method comprising the steps of: (a) repeating impregnation of a gamma-alumina support with an aqueous precious metal catalyst precursor solution and drying thereof a preset number of times; (b) calcining at a predetermined temperature after step (a) is completed, to obtain a precious metal/gamma-alumina catalyst; (c) repeating impregnation of the precious metal/gamma-alumina catalyst with an aqueous metal oxide precursor solution and drying thereof a preset number of times; and (d) calcining at a predetermined temperature after step (c) is completed, to thereby prepare a passive nitrogen oxide adsorber comprising Ax-B/ γ -alumina, wherein A is a precious metal catalyst, x is mass% of the precious metal catalyst, and B is a metal.

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (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, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 금속 산화물이 담지된 백금/감마-알루미나 촉매 기반 저온 질소 산화물 흡착제 및 이의 제조 방법을
개시한다. 본 발명에 따르면, 디젤 엔진의 질소 산화물 제거를 위한 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법에 있어서, (a) 감마-
알루미나 지지체에 귀금속 촉매 전구체 수용액의 함침 및 건조를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는 단계; (b) 상기 (a)
단계를 완료된 이후 소정 온도에서 소성하여 귀금속/감마-알루미나 촉매를 획득하는 단계; (c) 상기 귀금속/감마-알루미나 촉
매에 금속 산화물 전구체 수용액의 함침 및 건조를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계가 완료된
이후 소정 온도에서 소성하여 Ax-B/ γ -alumina로 구성되는 수동적 질소 산화물 흡착제를 제조하는 단계를 포함하되, 상기 A
는 귀금속 촉매, x는 상기 귀금속 촉매의 질량 퍼센트, 상기 B는 금속인 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법이 제공된다.

명세서

발명의 명칭: 금속 산화물이 담지된 백금/감마-알루미나 촉매 기반 저온 질소 산화물 흡착제 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 금속 산화물이 담지된 백금/감마-알루미나 촉매 기반 저온 질소 산화물 흡착제 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 디젤 엔진의 냉 시동 구간에서 질소 산화물을 흡착할 수 있는 수동적 질소 산화물 흡착제 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 디젤 엔진에서 희박 연소 (lean-burn) 엔진을 적용함에 따라 배기가스 성분 중 특히 질소 산화물의 배출 제어에 어려움을 겪고 있다.
- [3] 질소 산화물이 대기 중으로 유입되는 것은 철저히 규제되고 있기 때문에 자동차에서는 배출 가스 정화 시스템을 구비하여 적합한 촉매를 사용해서 이를 저감하고 있다.
- [4] 일반적으로 디젤 엔진에서는 선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction, 이하 SCR)을 사용하여 배출되는 질소 산화물을 제어하고 있다.
- [5] 촉매 활성화에 적합한 온도(일반적으로 200 °C 이상)에서는 높은 효율로 질소 산화물을 환원시키지만 냉 시동(cold-start)으로 불리는 구간(일반적으로 200 °C 이하)에서는 질소 산화물 제거 능력이 현저히 떨어진다.
- [6] 냉 시동 구간은 시동 초기 단계를 뜻하며 배기가스 정화 장치의 온도가 충분하지 않은 주행 조건을 의미한다.
- [7] 일반적으로 주행 중에 배출되는 질소 산화물의 양보다 냉 시동 구간에서 배출되는 질소 산화물의 양이 더 많다고 보고되어 왔다.
- [8] 냉 시동 구간에서 배출되는 질소 산화물을 제어하기 위해 저온에서, 구체적으로는 200 °C 이하에서, 질소 산화물을 효과적으로 제거할 수 있는 촉매에 대한 개발이 이루어지고 있다.
- [9] 도 1은 종래의 PNA를 이용한 질소 산화물 제거 과정을 나타낸 도면이다.
- [10] 수동적 질소 산화물 흡착제(passive NO_x adsorber, 이하 PNA)로 불리는 시스템은 SCR의 작동 범위 이하의 온도에서는 질소 산화물을 저장하고, SCR의 작동 범위 온도에 다다르면 질소 산화물을 탈착시킨다.
- [11] 전형적인 수동적 질소 산화물 흡착제는 제올라이트 기반 담지체를 사용하여 백금 또는 팔라듐 귀금속 촉매를 담지한 형태를 사용한다.
- [12] 특히, 팔라듐을 제올라이트에 담지한 촉매가 저온(일반적으로 100 °C)에서의 질소 산화물 흡착 효율이 높고 탈착 또한 상대적으로 저온(일반적으로 200~400 °C)에서 이루어진다.
- [13] 그러나, 제올라이트는 수분에 대한 친화력이 높아 수분 조건에서 질소

산화물에 대한 흡착 효율이 현저히 떨어진다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 저온에서의 질소 산화물 흡착 효율이 우수하고 저온 탈착 비율을 증가시킬 수 있는 금속 산화물이 담지된 백금/감마-알루미나 촉매 기반 저온 질소 산화물 흡착제 및 이의 제조 방법을 제안하고자 한다.

과제 해결 수단

- [15] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 디젤 엔진의 질소 산화물 제거를 위한 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법에 있어서, (a) 감마-알루미나 지지체에 귀금속 촉매 전구체 수용액의 함침 및 건조를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는 단계; (b) 상기 (a) 단계가 완료된 이후 소정 온도에서 소성하여 귀금속/감마-알루미나 촉매를 획득하는 단계; (c) 상기 귀금속/감마-알루미나 촉매에 금속 산화물 전구체 수용액의 함침 및 건조를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계가 완료된 이후 소정 온도에서 소성하여 Ax-B/ γ -alumina로 구성되는 수동적 질소 산화물 흡착제를 제조하는 단계를 포함하되, 상기 A는 귀금속 촉매, x는 상기 귀금속 촉매의 질량 퍼센트, 상기 B는 금속인 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법이 제공된다.
- [16] 상기 귀금속 촉매는 백금 및 팔라듐 중 하나이며, 상기 귀금속 촉매 전구체 수용액은 $((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4)$ 또는 $(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 일 수 있다.
- [17] 상기 (b) 단계에서의 소성에 의해 상기 귀금속/감마-알루미나 촉매에 포함되는 귀금속은 상기 귀금속/감마-알루미나 촉매의 질량 대비 0.5 내지 2 중량 퍼센트 범위를 가질 수 있다.
- [18] 상기 금속 산화물 전구체 수용액은 구리 산화물 전구체 수용액 및 세륨 산화물 전구체 수용액 중 적어도 하나를 포함하며, 상기 구리 산화물 전구체 수용액은 질산구리 수화물 $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 이며, 상기 세륨 산화물 전구체 수용액은 염화세륨 (CeCl_3) , 황산세륨 $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$ 및 질산세륨 수화물 $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 중 하나일 수 있다.
- [19] 상기 구리와 세륨의 몰 비율은 4:6 내지 6:4 범위를 가질 수 있다.
- [20] 상기 (d) 단계에서의 소성에 의해 형성되는 금속 산화물의 질량비는 상기 감마-알루미나 지지체 대비 20:1 내지 5:1 범위를 가질 수 있다.
- [21] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 방법에 의해 제조된 수동적 질소 산화물 흡착제가 제공된다.

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따르면, 백금/감마-알루미나 촉매에 구리 산화물과 세륨 산화물을 공함침시켜 저온에서의 질소 산화물 흡착을 촉진시킬 수 있는 장점이 있다.

- [23] 또한, 본 발명에 따른 금속 산화물 도입을 통해 수동적 질소 산화물 흡착제 적용에 알맞은 탈착 온도 범위를 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 종래의 PNA를 이용한 질소 산화물 제거 과정을 나타낸 도면이다.
[25] 도 2는 본 실시예에 따른 금속 산화물이 담지된 백금/감마-알루미나 촉매 기반 저온 질소 산화물 흡착제의 합성 과정을 도시한 도면이다.
[26] 도 3은 수동적 질소 산화물 흡착제의 흡탈착 성능을 비교한 것을 나타낸 도면이다.
[27] 도 4는 도 3의 수동적 질소 산화물 흡착제의 질소 산화물 저장 효율(NO_x storage efficiency, NSE)를 비교한 것을 나타낸 도면이다.
[28] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리와 세륨의 몰 분율에 따른 흡착 성능을 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.
[30] 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.
[31]
[32] 본 발명에서는 백금/감마-알루미나 기반 촉매에 구리 산화물과 세륨 산화물과 같은 금속 산화물들을 담지한 신규의 수동적 질소 산화물 흡착제 소재를 제공한다.
[33] 본 실시예에 따른 촉매가 적용된 수동적 질소 산화물 흡착제는 저온에서의 질소 산화물 흡착 효율이 뛰어날 뿐만 아니라, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 낮은 온도에서 질소 산화물이 탈착되는 비율이 증가한다.
[34] 도 2는 본 실시예에 따른 금속 산화물이 담지된 백금/감마-알루미나 촉매 기반 저온 질소 산화물 흡착제의 합성 과정을 도시한 도면이다.
[35] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 실시예에 따른 질소 산화물 흡착제는 SCR의 전단에 배치되는 수동적 질소 산화물 흡착제로서, 감마-알루미나 지지체에 귀금속 촉매 전구체와 금속 산화물 전구체를 공함침하는 것이 아니라, 귀금속 촉매 전구체와 금속 산화물 전구체를 순차적으로 함침하여 제조된다.
[36] 도 2를 참조하면, 우선 감마-알루미나 지지체에 귀금속 촉매 전구체 수용액을 함침한다(단계 200).
[37] 감마-알루미나 지지체의 비표면적은 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 가지고, 기공 부피는 $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$ 의 값을 가지며 이는 합성된 촉매 및 흡착제의 표면적 특성 및 촉매 특성에 영향을 줄 수 있는 변수이다.
[38] 본 실시예에 따르면, 감마-알루미나 지지체와 귀금속 촉매 전구체의 질량비는

200:1 내지 20:1일 수 있으며, 바람직하게는 100:1 또는 50:1일 수 있다.

- [39] 여기서, 감마-알루미나에 함침되는 귀금속 촉매는 백금 또는 팔라듐을 포함할 수 있고, 백금 촉매 전구체는 $((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4)$ 일 수 있고, 팔라듐 촉매 전구체는 $(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 일 수 있다.
- [40] 귀금속 촉매는 전체 촉매의 질량 대비 0.5, 1, 2 wt% 등으로 조절이 가능하며 바람직하게는 2 wt%일 수 있다.
- [41] 귀금속 촉매 전구체는 미리 설정된 질량만큼 수용액 상태로 용해되고, 수용액의 총 부피는 지지체인 감마-알루미나 기공 부피의 4배에 해당할 수 있다.
- [42] 귀금속 촉매 전구체 수용액을 감마-알루미나에 함침시킬 때 감마-알루미나의 기공 부피에 해당하는 부피만큼만 함침시키고, 110 °C의 오븐에서 건조시킨다.
- [43] 상기한 함침 및 건조 과정을 4차례 반복한 후 600 °C의 공기 흐름 조건에서 3시간 동안 소성을 진행한다(단계 202).
- [44] 단계 200 내지 202를 통해 확보한 촉매는 A1/ γ -alumina와 A2/ γ -alumina이다. 여기서, A는 Pt 또는 Pd일 수 있고, A1은 귀금속 촉매의 함량이 1 중량 퍼센트이고, A2는 2 중량 퍼센트라는 점을 의미한다.
- [45] 바람직하게, A는 백금일 수 있으며, 이하에서는 단계 202에서 획득한 촉매가 백금/감마-알루미나 촉매인 것을 중심으로 설명한다.
- [46] 본 실시예에 따르면, 상기한 백금/감마-알루미나 촉매의 흡착 또는 탈착 성능의 증진을 위해 추가적으로 금속 산화물 전구체 수용액 함침을 진행한다(단계 204).
- [47] 백금/감마-알루미나 촉매와 금속 산화물 전구체의 질량비는 표면적 특성 및 촉매 특성에 영향을 줄 수 있는 변수이다.
- [48] 본 실시예에 따르면, 백금/감마-알루미나 촉매에 추가로 함침되는 금속 산화물은 구리 및 세륨 산화물 중 하나 또는 이들의 조합으로 선택될 수 있다.
- [49] 세륨 산화물 전구체 수용액은, 염화세륨 (CeCl_3), 황산세륨 ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) 및 질산세륨 수화물 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 중 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게 질산세륨 수화물일 수 있다.
- [50] 구리 산화물 전구체 수용액은 질산구리 수화물 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.
- [51] 백금/감마-알루미나에 추가로 함침된 금속 산화물의 질량비는 지지체인 감마-알루미나 대비 20:1 내지 5:1일 수 있으며, 바람직하게는 10:1 일 수 있다. 구리와 세륨의 금속 산화물이 동시에 함침될 때 두 금속 산화물의 질량비는 1:1일 수 있다.
- [52] 금속 산화물 전구체는 미리 설정된 질량만큼 수용액 상태로 용해된다. 수용액의 총 부피는 지지체인 감마-알루미나의 기공 부피의 6배에 해당하는 부피를 지닌다.
- [53] 금속 산화물 전구체 수용액을 백금/감마-알루미나에 함침시킬 때 감마-알루미나의 기공 부피에 해당하는 부피만큼만 함침시키고 110 °C의 오븐에서 건조시킨다. 위 과정을 6차례 반복한 뒤 600 °C의 공기 흐름 조건에서 3시간 동안 소성을 진행한다(단계 206).

- [54] 구리 산화물을 사용하여 합성한 수동적 질소 산화물 흡착제는 Pt1-Cu10/ γ -alumina와 Pt2-Cu10/ γ -alumina로 명명한다.
- [55] 세륨 산화물을 사용하여 합성한 수동적 질소 산화물 흡착제는 Pt1-Ce10/ γ -alumina와 Pt2-Ce10/ γ -alumina로, 구리 산화물과 세륨 산화물을 동시에 사용하여 합성한 수동적 질소 산화물 흡착제는 Pt1-Cu5Ce5/ γ -alumina와 Pt2-Cu5Ce5/ γ -alumina 명명한다.
- [56] 이하에서 상기한 바와 제조된 수동적 질소 산화물 흡착제의 표면적 특성을 설명한다.
- [57] 표 1은 본 실시예에 따른 수동적 질소 산화물 흡착제의 BET 표면적(m^2/g)와 기공 부피를 나타낸 것이다.
- [58] [표1]

	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)
Pt1/ γ - Al_2O_3	144.2	0.81
Pt2/ γ - Al_2O_3	150.6	0.87
Pt1-Cu10/ γ - Al_2O_3	122.5	0.65
Pt2-Cu10/ γ - Al_2O_3	127.9	0.70
Pt1-Ce10/ γ - Al_2O_3	127.9	0.63
Pt2-Ce10/ γ - Al_2O_3	134.8	0.70
Pt1-Cu5Ce5/ γ - Al_2O_3	120.3	0.55
Pt2-Cu5Ce5/ γ - Al_2O_3	120.1	0.60

- [59] 표 1을 참조하면 단계 202와 같이 제조된 흡착제에 금속 산화물을 담지한 경우 표면적이 더욱 감소하고 백금의 질량비가 더 높은 흡착제에서 감소폭이 작아졌음을 알 수 있다.
- [60] 도 3은 질소 산화물 흡착 및 탈착 성능을 평가하기 위해서 100 °C에서 한 시간 동안 200 ppm NO + 10% O_2/N_2 조성의 혼합 가스를 흡착시키고 이후 600 °C까지 동일한 조성의 가스를 흘려주면서 승온시켰을 때의 가스 조성 변화를 비교해본 것이다.
- [61] 도 3a는 백금이 1 wt%만큼 담지된 백금/감마-알루미나와 이를 기반으로 금속 산화물 전구체 수용액이 추가 함침된 흡착제들, 도 3b는 백금이 2 wt%만큼 담지된 백금/감마-알루미나와 이를 기반으로 금속 산화물 전구체 수용액이 추가 함침된 흡착제들에 대하여 산소가 있는 조건에서 일산화질소 흡착 이후 승온을 통한 가스 조성 변화를 나타낸 것이다.
- [62] 도 3a에서 우선 100 °C에서 질소 산화물 흡착 구간(5분에서 65분)을 비교해보면, Pt1/ γ - Al_2O_3 와 Pt1-Ce10/ γ - Al_2O_3 에서는 질소 산화물의 농도가 빠르게

회복되는 것을 통해 흡착이 거의 이루어지지 않은 것을 알 수 있다.

- [63] 반면에, Pt1-Cu10/ γ -Al₂O₃와 Pt1-Cu5Ce5/ γ -Al₂O₃에서는 질소 산화물의 농도가 천천히 회복되는 것을 통해 앞선 두 흡착제에 비해 질소 산화물이 더 많이 흡착된 것을 알 수 있다. 이는 구리가 저온에서의 질소 산화물 흡착 능력이 우수함에 근거한 결과이며 특히, 구리와 세륨 산화물이 공함침된 흡착제에서는 세륨의 질소 산화물 산화 능력이 더해진 결과라고 예상할 수 있다.

- [64] 도 3b에서 질소 산화물 흡착 구간(5분에서 65분)을 비교해보면, 네 종류의 흡착제 중에서 Pt2-Cu5Ce5/ γ -Al₂O₃가 가장 높은 질소 산화물 흡착 능력을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 백금 전구체 수용액의 함침량이 적을 때와 많을 때 모두에서 구리와 세륨의 공함침이 저온 질소 산화물 흡착 성능을 증진시켰음을 알 수 있다.

- [65] 수동적 질소 산화물 흡착제의 흡착 성능 비교는 질소 산화물 저장 효율(이하 NSE, 유입 질소 산화물 대비 유입 질소 산화물과 배출 질소 산화물의 차이)을 비교한 것이며 질소 산화물 저장 효율을 계산하는 식은 다음과 같다.

- [66] [수식1]

$$NO_x \text{ storage efficiency} = \frac{\int NO_{x \text{ inlet}} - \int NO_{x \text{ outlet}}}{\int NO_{x \text{ inlet}}}$$

- [67] 도 4는 수학적 1의 계산 방법을 통해 도 3의 흡착 구간(5분에서 65분)에서 수동적 질소 산화물 흡착제의 NSE를 비교한 것을 나타낸 도면이다.

- [68] 도 4를 참조하면, 백금의 함침량과 무관하게 구리와 세륨 전구체 수용액이 공함침된 흡착제가 가장 높은 질소 산화물 흡착 효율을 보이는 것을 알 수 있다. 특히, 10분 이상 질소 산화물 흡착 효율이 90%를 넘는 결과를 보여주었다.

- [69] 이후 질소 산화물 탈착 구간(65분에서 150분)을 비교해보면, 모든 흡착제에서 저온(200도 부근)과 고온(400도 부근)에서 두 번에 걸쳐 탈착이 진행되는 것을 알 수 있다. 수동적 질소 산화물 흡착제는 선택적 환원 촉매의 작동 범위에서 탈착이 원활히 이루어져야 하기 때문에 저온에서의 탈착 비율이 높을수록 유리하다. 이에 따라 흡착제 별 400°C 이하의 온도에서 질소 산화물을 탈착하는 비율을 표 2에 계산하여 나타냈다.

[70] [표2]

	400 °C 이하에서 탈착된 질소 산화물 비율 (%)
Pt1/ γ -Al ₂ O ₃	74.4
Pt2/ γ -Al ₂ O ₃	75.2
Pt1-Cu10/ γ -Al ₂ O ₃	88.9
Pt2-Cu10/ γ -Al ₂ O ₃	89.4
Pt1-Ce10/ γ -Al ₂ O ₃	85.4
Pt2-Ce10/ γ -Al ₂ O ₃	77.4
Pt1-Cu5Ce5/ γ -Al ₂ O ₃	88.4
Pt2-Cu5Ce5/ γ -Al ₂ O ₃	92.0

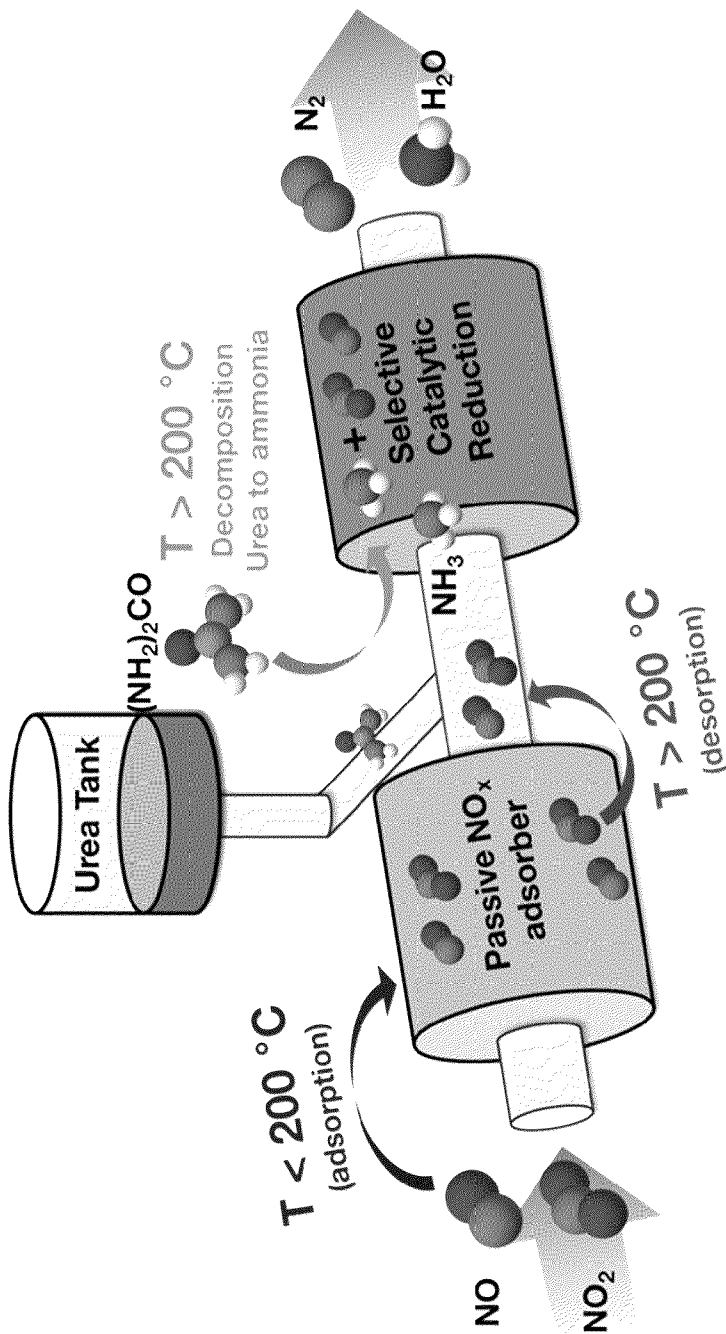
- [71] 표 2에 따르면, 구리와 세륨 전구체 수용액을 공함침하였을 때 400 °C 이하에서 탈착된 질소 산화물의 비율이 다른 흡착제들과 비교했을 때 더 높은 값을 나타낸다. 특히, Pt2-Cu5Ce5/ γ -Al₂O₃은 90% 이상의 질소 산화물을 400 °C 이하에서 탈착하는 것을 알 수 있다. 따라서 백금/감마-알루미나 기반 금속 산화물 포함 흡착제 중 Pt2-Cu5Ce5/ γ -Al₂O₃ 흡착제가 질소 산화물 흡착 효율이 가장 높으면서 저온 탈착 비율도 가장 높은 흡착제라는 것을 확인할 수 있다.
- [72] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 금속 산화물을 포함하는 백금/감마-알루미나 기반 질소 산화물 흡착제에서 구리와 세륨의 몰 분율은 4:6 내지 6:4일 수 있고, 보다 바람직하게는 5:5일 수 있다.
- [73] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리와 세륨의 몰 분율에 따른 흡착 성능을 나타낸 도면이다.
- [74] 도 5에 도시된 바와 같이, 구리와 세륨이 2:8 내지 8:2와 같이 비대칭적인 몰 분율을 갖는 경우보다 5:5와 같이 대칭적인 몰 분율을 갖는 경우 가장 높은 질소 산화물 흡착 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [75] 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.

청구범위

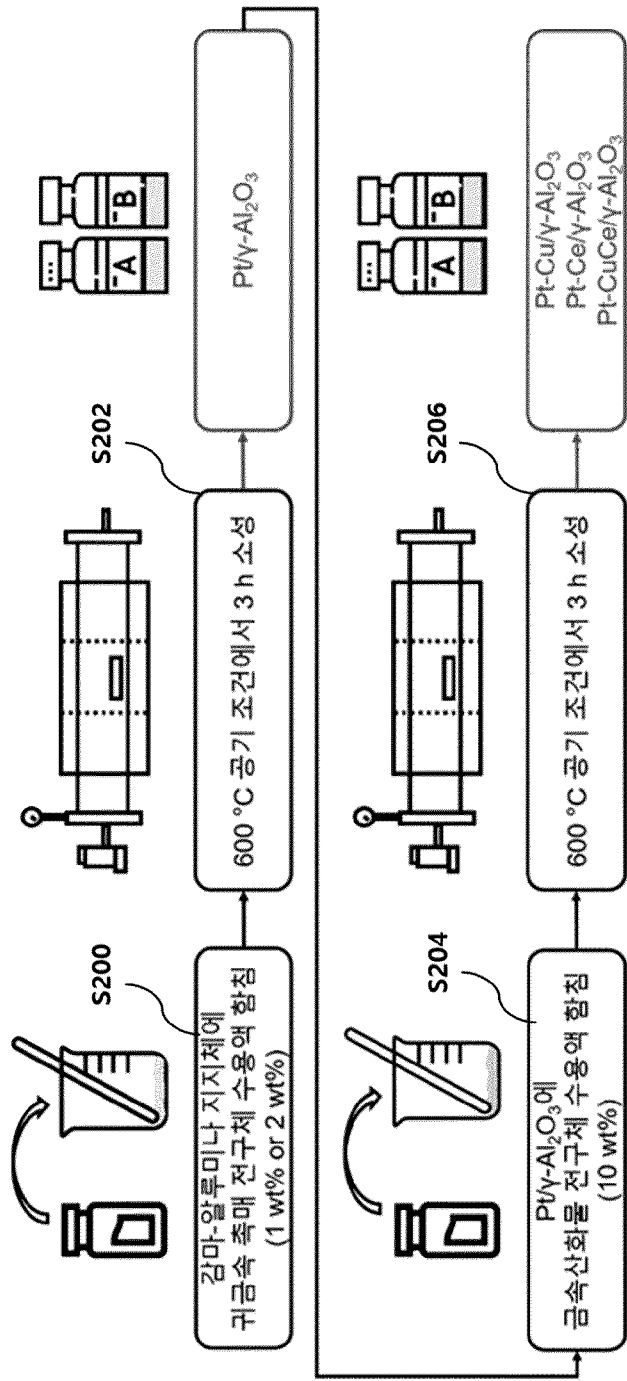
- [청구항 1] 디젤 엔진의 질소 산화물 제거를 위한 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법에 있어서,
 (a) 감마-알루미나 지지체에 귀금속 촉매 전구체 수용액의 함침 및 건조를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는 단계;
 (b) 상기 (a) 단계가 완료된 이후 소정 온도에서 소성하여 귀금속/감마-알루미나 촉매를 획득하는 단계;
 (c) 상기 귀금속/감마-알루미나 촉매에 금속 산화물 전구체 수용액의 함침 및 건조를 미리 설정된 횟수만큼 반복 수행하는 단계; 및
 (d) 상기 (c) 단계가 완료된 이후 소정 온도에서 소성하여 Ax-B/ γ -alumina로 구성되는 수동적 질소 산화물 흡착제를 제조하는 단계를 포함하되,
 상기 A는 귀금속 촉매, x는 상기 귀금속 촉매의 질량 퍼센트, 상기 B는 금속인 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 귀금속 촉매는 백금 및 팔라듐 중 하나이며,
 상기 귀금속 촉매 전구체 수용액은 $((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4)$ 또는 $(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 인 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 (b) 단계에서의 소성에 의해 상기 귀금속/감마-알루미나 촉매에 포함되는 귀금속은 상기 귀금속/감마-알루미나 촉매의 질량 대비 0.5 내지 2 중량 퍼센트 범위를 갖는 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 금속 산화물 전구체 수용액은 구리 산화물 전구체 수용액 및 세륨 산화물 전구체 수용액 중 적어도 하나를 포함하며,
 상기 구리 산화물 전구체 수용액은 질산구리 수화물 $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 이며,
 상기 세륨 산화물 전구체 수용액은 염화세륨 (CeCl_3) , 황산세륨 $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$ 및 질산세륨 수화물 $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 중 하나인 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법.
- [청구항 5] 제5항에 있어서,
 상기 구리와 세륨의 몰 비율은 4:6 내지 6:4 범위를 갖는 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 (d) 단계에서의 소성에 의해 형성되는 금속 산화물의 질량비는 상기 감마-알루미나 지지체 대비 20:1 내지 5:1 범위를 갖는 수동적 질소 산화물 흡착제 제조 방법.

[청구항 7] 제1항에 따른 방법에 의해 제조된 수동적 질소 산화물 흡착제.

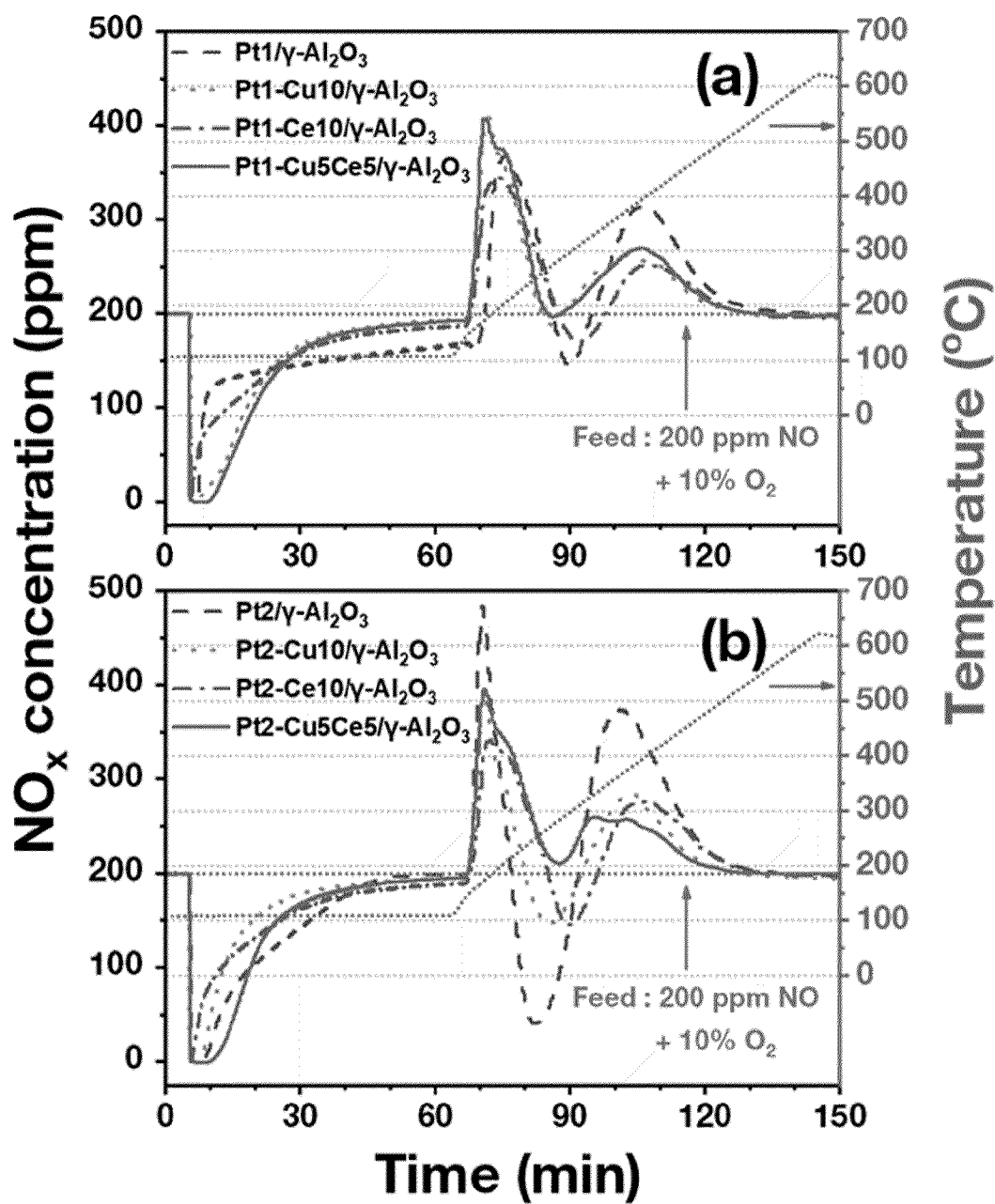
[도 1]



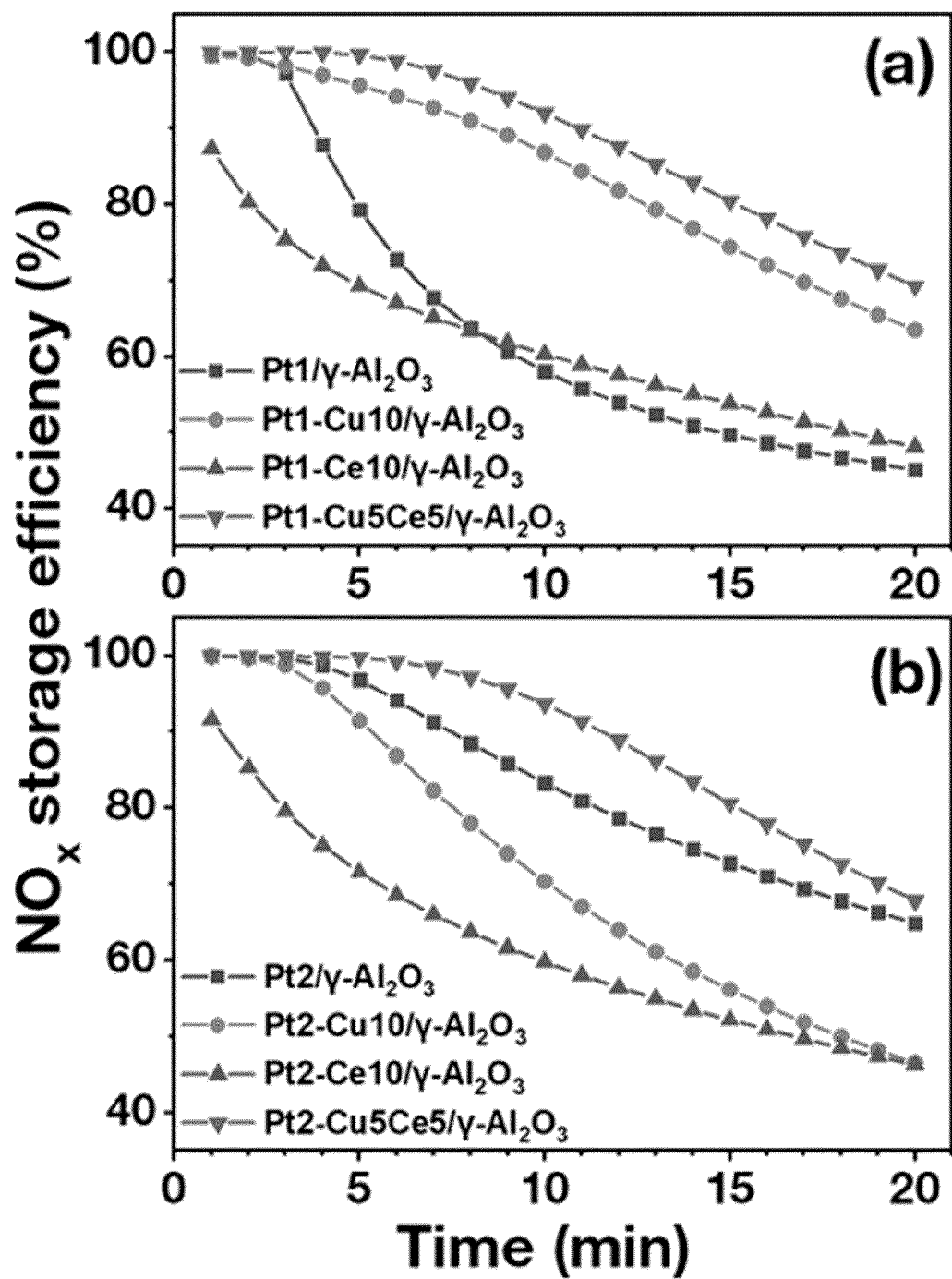
[도2]



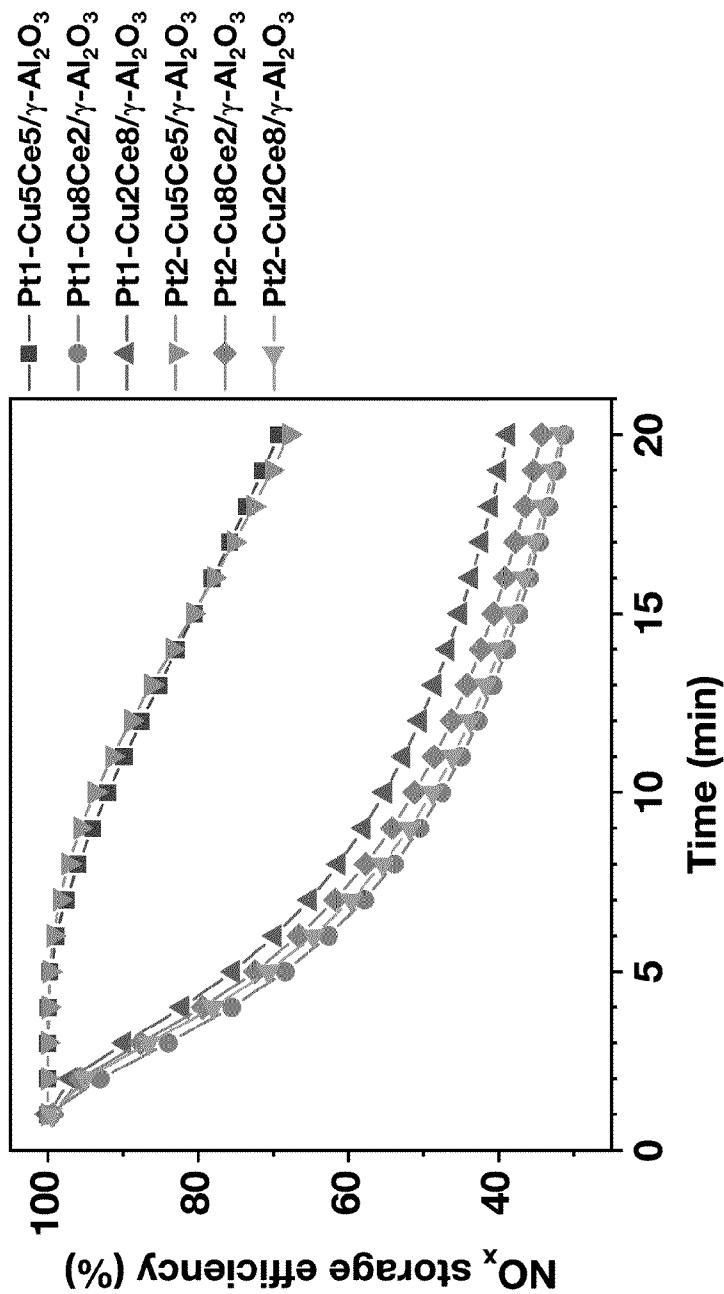
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/001905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/32(2006.01)i; **B01J 20/30**(2006.01)i; **B01J 23/42**(2006.01)i; **B01J 23/44**(2006.01)i; **B01J 21/04**(2006.01)i;
B01D 53/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 20/32(2006.01); B01D 53/94(2006.01); B01J 23/10(2006.01); B01J 23/40(2006.01); B01J 23/89(2006.01);
 B01J 35/00(2006.01); B01J 37/02(2006.01); F01N 3/20(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
 Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 질소 산화물 흡착제(NOx adsorbent), 알루미늄 나(alumina), 귀금속(noble metal), 구리(copper), 세륨(cerium)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0066259 A (BASF CORPORATION) 18 June 2018 (2018-06-18) See paragraphs [0003], [0019]-[0022], [0072], [0075] and [0109]-[0118].	1-7
Y	김현옥 등. Pt/γ-Al ₂ O ₃ 기반 PNA의 NO _x 저장 효율 비교와 흡착 성능 증진 인자 파악. 한국화학공학회 21년도 봄 총회 및 학술대회. 21-23 April 2021, P Energy Environment Thursday-25 (inner pp. 1-3), non-official translation (KIM, Hyeonuk et al. Comparison of NO _x Storage Efficiency of Pt/γ-Al ₂ O ₃ -based PNA and Identification of Adsorption Performance Enhancing Factors. 2021 KICe Spring Meeting.) See abstract; and Results and discussion.	1-7
A	KR 10-2021-0041998 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 16 April 2021 (2021-04-16) See paragraphs [0002], [0016], [0062] and [0072]-[0080].	1-7
A	US 2021-0178380 A1 (BASF CORPORATION) 17 June 2021 (2021-06-17) See entire document.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 June 2022

Date of mailing of the international search report

03 June 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/001905

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0047488 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 30 April 2021 (2021-04-30) See entire document.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/001905

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
KR	10-2018-0066259	A	18 June 2018	BR	112018009112	A2	06 November 2018
				BR	112018009112	A8	26 February 2019
				CA	3004226	A1	11 May 2017
				CN	108472634	A	31 August 2018
				EP	3370864	A1	12 September 2018
				EP	3370864	A4	24 July 2019
				JP	2019-503837	A	14 February 2019
				JP	6910353	B2	28 July 2021
				RU	2018-120715	A	09 December 2019
				US	10821423	B2	03 November 2020
				US	2018-0318805	A1	08 November 2018
				WO	2017-077479	A1	11 May 2017
KR	10-2021-0041998	A	16 April 2021	KR	10-2332047	B1	29 November 2021
				US	2021-0101140	A1	08 April 2021
US	2021-0178380	A1	17 June 2021	BR	112021003005	A2	11 May 2021
				CN	112638526	A	09 April 2021
				EP	3840877	A1	30 June 2021
				JP	2021-533992	A	09 December 2021
				KR	10-2021-0035228	A	31 March 2021
				WO	2020-040944	A1	27 February 2020
KR	10-2021-0047488	A	30 April 2021	DE	102020117432	A1	22 April 2021
				US	2021-0113995	A1	22 April 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 20/32(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; B01J 23/44(2006.01)i; B01J 21/04(2006.01)i; B01D 53/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 20/32(2006.01); B01D 53/94(2006.01); B01J 23/10(2006.01); B01J 23/40(2006.01); B01J 23/89(2006.01); B01J 35/00(2006.01); B01J 37/02(2006.01); F01N 3/20(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 질소 산화물 흡착제(NOX absorbent) 알루미늄(alumina), 귀금속(noble metal), 구리(copper), 세륨(cerium)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0066259 A (바스프 코퍼레이션) 2018.06.18 단락 [0003], [0019]-[0022], [0072], [0075], [0109]-[0118] 참조.	1-7
Y	김현옥 등, 'Pt/γ-Al ₂ O ₃ 기반 PNA의 NO _x 저장 효율 비교와 흡착 성능 증진 인자 파악', 한국화학공학회 21년도 봄 총회 및 학술대회, 2021.04.21-23, P에환목-25(내부 페이지 1-3) 요약; 및 결과 및 논의 참조.	1-7
A	KR 10-2021-0041998 A (고려대학교 산학협력단) 2021.04.16 단락 [0002], [0016], [0062], [0072]-[0080] 참조.	1-7
A	US 2021-0178380 A1 (BASF CORPORATION) 2021.06.17 전체 문헌 참조.	1-7
A	KR 10-2021-0047488 A (현대자동차주식회사 등) 2021.04.30 전체 문헌 참조.	1-7
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년06월03일(03.06.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년06월03일(03.06.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0066259 A	2018/06/18	BR 112018009112 A2	2018/11/06
		BR 112018009112 A8	2019/02/26
		CA 3004226 A1	2017/05/11
		CN 108472634 A	2018/08/31
		EP 3370864 A1	2018/09/12
		EP 3370864 A4	2019/07/24
		JP 2019-503837 A	2019/02/14
		JP 6910353 B2	2021/07/28
		RU 2018-120715 A	2019/12/09
		US 10821423 B2	2020/11/03
		US 2018-0318805 A1	2018/11/08
		WO 2017-077479 A1	2017/05/11
KR 10-2021-0041998 A	2021/04/16	KR 10-2332047 B1	2021/11/29
		US 2021-0101140 A1	2021/04/08
US 2021-0178380 A1	2021/06/17	BR 112021003005 A2	2021/05/11
		CN 112638526 A	2021/04/09
		EP 3840877 A1	2021/06/30
		JP 2021-533992 A	2021/12/09
		KR 10-2021-0035228 A	2021/03/31
		WO 2020-040944 A1	2020/02/27
KR 10-2021-0047488 A	2021/04/30	DE 102020117432 A1	2021/04/22
		US 2021-0113995 A1	2021/04/22