(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월21일
(11) 등록번호 10-1940410
(24) 등록일자 2019년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/04 (2006.01) *B01J 20/18* (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 39/04 (2013.01)
B01J 20/186 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0102887
(22) 출원일자 2017년08월14일
심사청구일자 2017년08월14일
(56) 선행기술조사문헌
Chem. Commun. 2015, 51, 9965~9968

(73) 특허권자
전남대학교산학협력단
광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
조성준
광주광역시 북구 설죽로 595 롯데아파트 101동 1702호
이관영
서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 공과대학 화공생명공학과
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이상

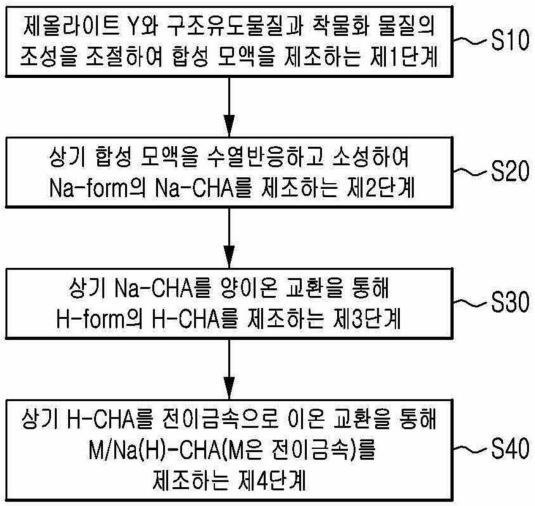
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **수열 안정성이 향상된 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법**

(57) 요 약

제올라이트의 수열 안정성 향상을 위해 합성 모액의 조성을 조절하여 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트를 합성하고, 양이온 교환 후 전이금속으로 이온 교환하여 전이금속이 이온 교환된 제올라이트를 제조하는 방법이 제공된다. 제공되는 제올라이트 제조방법으로 제조된 전이금속이 이온 교환된 제올라이트는 수열 안정성이 향상되어 다양한 분야에 적용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 29/7015 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
(72) 발명자
박순희
광주광역시 광산구 산월로 81 부영그린아파트 110
5호 901호

박진희
광주광역시 북구 문산로 40 모아아파트 102동 120
7호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016R1A5A1009592
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터지원사업
연구과제명 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2016.06.01 ~ 2022.12.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계;

상기 합성 모액을 수열반응하고 소성하여 Na-form의 Na-CHA를 제조하는 제2단계;

상기 Na-CHA를 양이온 교환을 통해 잔존하는 Na 이온을 제거하여 H-form의 H-CHA를 제조하는 제3단계; 및

상기 H-CHA를 전이금속으로 이온 교환을 통해 M/H-CHA(M은 전이금속)를 제조하는 제4단계를 포함하는 수열안정성이 향상된, 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하고 혼합하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서

상기 제올라이트 Y는 실리카와 알루미나 원료인 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하고 혼합하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서

상기 구조유도물질은 트리메틸아다만틸암모늄 하이드록사이드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH), 벤질암모늄 하이드록사이드(benzyl ammonium hydroxide), 벤질암모늄 클로라이드 (benzyl ammonium chloride) 또는 콜린 클로라이드(choline chloride)인 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서

상기 착물화 물질은 수산화나트륨을 포함한 수산화 알칼리 용액인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서

상기 합성 모액은 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 구조유도물질을 0.1 내지 0.4 몰농도로 첨가하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서

상기 합성 모액은 실리카 1 몰농도를 대비 착물화 물질을 0.1 내지 0.7 몰농도로 첨가하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 Na-CHA를 양이온 교환을 통해 잔존하는 Na 이온을 제거하여 H-form의 H-CHA를 제조하는 제3단계에서

상기 Na-form의 제올라이트를 질산암모늄 수용액에 침지시키고 80 ℃에서 3시간 이상 교반하여 NH_4^+ 형태로 이온 교환한 후 소성하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 H-CHA를 전이금속으로 이온 교환을 통해 M/H-CHA(M은 전이금속)를 제조하는 제4단계에서

상기 전이금속은 Cu, Fe, Co, Ti, Zn, Ag 및 Mn 중에서 어느 하나를 포함하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 H-CHA를 전이금속으로 이온 교환을 통해 M/H-CHA(M은 전이금속)를 제조하는 제4단계에서

상기 이온 교환은 25 내지 80℃ 에서 1 내지 24시간 동안 수행하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 제올라이트에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 수열 안정성 향상을 위해 착물화 물질의 함량을 조절하여 제올라이트를 합성하고 양이온 교환 후 전이금속으로 이온 교환하는 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 제올라이트는 독특하고 규칙적인 모양과 크기의 미세 세공이 발달되어 있는 다공성 물질이다. 골격 내에 존재하는 알루미늄의 함량을 달리하여 산성도를 폭넓게 조절할 수 있고 비표면적이 넓으며, 양이온을 교환할 수 있어 정밀화학 분야에서 촉매나 흡착제로 널리 이용되고 있다.

[0003] 최근 환경 규제에 따른 자동차 배기가스의 질소산화물 제거를 위한 후처리 장치에 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR) 반응이 상용화되었다. 촉매로는 구리 이온이 교환된 Cu/CHA가 넓은 온도 범위에서 높은 활성을 보이고, 다른 제올라이트에 비해 수열 안정성도 우수해 큰 관심을 끌고 있다. 그러나 자동차 후처리 장치 특성상 SCR 촉매는 높은 수열 안정성이 필수이므로, CHA의 수열 안정성을 더욱 증대시키기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

[0004] 한편, 제올라이트 골격 내에 존재하는 알루미늄은 고온의 수증기에 노출되면 골격 밖으로 용출되어 제올라이트의 구조가 무너지므로 촉매 활성이 낮아진다. 또한, 제올라이트 내에 존재하는 다양한 종류의 양이온 역시 수열 안정성에 영향을 미치므로, 이러한 성분의 함량 조절은 제올라이트의 수열 안정성 증대를 위해 해결해야 할 문제점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 수열 안정성 향상을 위해 제올라이트의 알루미늄 함량을 조절하여 합성하고, 양이온 교환 후 전이금속으로 이온 교환하여 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 제공함에 있다.

[0006] 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계; 상기 합성 모액을 수열반응하고 소성하여 Na-form의 Na-CHA를 제조하는 제2단계; 상기 Na-form의 제올라이트를 양이온 교환을 통해 H-form의 H-CHA를 제조하는 제3단계; 및 상기 H-CHA를 전이금속으로 이온 교환을 통해 M/H-CHA(M은 전이금속)를 제조하는 제4단계를 포함하는 전이금속이 이온 교환된

제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0008] 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하고 혼합하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서 상기 제올라이트 Y는 실리카와 알루미나 원료인 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.

[0009] 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하고 혼합하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서 상기 구조유도물질은 트리메틸아다만틸암모늄 하이드록사이드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH), 벤질암모늄 하이드록사이드(benzyl ammonium hydroxide), 벤질암모늄 클로라이드 (benzyl ammonium chloride) 또는 콜린 클로라이드(choline chloride)인 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0010] 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서 상기 착물화 물질은 수산화나트륨을 포함한 수산화 알칼리 용액인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서 상기 합성 모액은 실리카(SiO2) 1 몰 농도를 기준으로 구조유도물질을 0.1 내지 0.4 몰농도로 첨가하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0012] 상기 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계에서 상기 합성 모액은 실리카 1 몰농도를 대비 착물화 물질을 0.1 내지 0.7 몰농도로 첨가하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 Na-form의 제올라이트를 양이온 교환을 통해 H-CHA를 제조하는 제3단계에서 상기 Na-form의 제올라이트를 질산암모늄 수용액에 침지시키고 80 ℃에서 3시간 이상 교반하여 NH_4^+ 형태로 이온 교환한 후 소성하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0014] 상기 H-CHA를 전이금속으로 이온 교환을 통해 M/H-CHA(M은 전이금속)를 제조하는 제4단계에서 상기 전이금속은 Cu, Fe, Co, Ti, Zn, Ag 및 Mn 중에서 어느 하나를 포함하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 H-CHA를 전이금속으로 이온 교환을 통해 M/H-CHA(M은 전이금속)를 제조하는 제4단계에서 상기 이온 교환은 25 내지 80℃ 에서 1 내지 24시간 동안 수행하는 것인 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0016] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 합성 모액의 함량을 조절하여 CHA의 알루미늄 함량을 조절하고, 양이온 교환 후 전이금속으로 교환함으로써 수열 안정성이 향상되어, 기존 M/CHA(M은 전이금속)의 낮은 수열 안정성으로 인해 촉매 활성이 낮아지는 문제점을 해결할 수 있다.

[0017] 다만, 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수열 안정성 향상을 위해 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 소성 전과 후의 XRD 그래프이다.

도 3은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 질소 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 수열처리 온도에 따른 구조적 변화를 나타낸 XRD 그래프이다.

도 6은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 수열처리 온도에 따른 질소 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 제조예 4 내지 제조예 6에 따른 수열처리 온도에 따른 구조적 변화를 나타낸 XRD 그래프이다.

도 8은 본 발명의 제조예 4 내지 제조예 6에 따른 수열처리 온도에 따른 질소 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

도 9 내지 도 10은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 촉매 성능 특성(NH_3-SCR)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0020] 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당 기술 분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등을 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수열 안정성 향상을 위해 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도이다.

[0023] 도 1을 참조하면, 수열 안정성 향상을 위해 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조방법이 개시된다.

[0024] S10은 제올라이트 Y와 구조유도물질과 착물화 물질의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계이다. 상기 제올라이트 Y는 실리카와 알루미나 원료일 수 있다. 실리카의 공급원의 일 예로써, 제올라이트, 실리케이트, 실리카 하이드로겔, 규산, 콜로이달 실리카, 건식(fumed) 실리카, 테트라알킬 오르토실리케이트, 실리카 하이드록사이드 및 침전 실리카를 포함할 수 있다. 또한, 알루미나 공급원의 일 예로써, 알루민산 나트륨($NaAlO_2$), $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, 알루미늄 하이드록사이드($Al(OH)_3$), 카올린, 클레이 및 제올라이트를 포함할 수 있다.

[0025] 구조유도물질은 트리메틸아다만틸암모늄 하이드록사이드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH), 벤질암모늄 하이드록사이드(benzyl ammonium hydroxide), 벤질암모늄 클로라이드 (benzyl ammonium chloride) 또는 콜린 클로라이드(choline chloride)일 수 있으며, 이외에도 일반적으로 CHA의 제조에 사용하는 물질을 포함하는 것일 수 있다. 상기 착물화 물질은 수산화나트륨을 포함한 수산화 알칼리 용액일 수 있다.

[0026] 합성 모액은 구조유도물질과 착물화 물질의 몰농도를 조절하면서 수화젤 상태의 합성 모액을 제조한 것일 수 있다. 일 예로써, 합성 모액은 구조유도물질인 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 구조유도물질을 0.1 내지 0.4 몰농도 첨가한 것일 수 있으며, 실리카 1 몰농도 대비 착물화 물질은 0.1 내지 0.7 몰농도로 첨가하는 것일 수 있다. 합성 모액에 착물화 물질이 첨가되는 함량에 따라, 합성된 제올라이트 골격 내에 존재하는 알루미늄의 함량이 달라질 수 있으며, 이에 따라 수열 특성이 달라질 수 있다.

[0027] S20은 상기 합성 모액을 수열반응하고 소성하여 Na-form의 Na-CHA를 제조하는 제2단계이다.

[0028] 상기 합성 모액은 120 내지 140 ℃에서 0 내지 60 rpm으로 회전시키며 2 내지 6일간 수열 반응하고 그 후, 원심분리를 통해 분리, 세척한 후 550 ℃에서 12시간 소성하여 Na-form의 Na-CHA를 제조할 수 있다.

[0029] S30은 상기 Na-CHA를 양이온으로 교환하여 H-form의 H-CHA를 제조하는 제3단계이다.

[0030] 1.5 M 질산암모늄 수용액에 Na-form의 제올라이트를 침지시키고 80 ℃에서 3시간 이상 교반하는 과정을 3회 반복하여 NH_4^+ 형태로 이온교환 시킬 수 있으며, 세척, 건조, 소성을 거쳐 H-CHA를 제조할 수 있다.

[0031] S40은 상기 H-CHA를 전이금속으로 이온 교환을 통해 M/H-CHA(M은 전이금속)를 제조하는 제4단계이다.

[0032] 전이금속(M)은 Cu, Fe, Co, Ti, Zn, Ag 및 Mn 중에서 어느 하나를 포함할 수 있으며, 전이금속의 전구체는 질산염, 염산염 또는 황산염을 사용할 수 있다. 이온 교환은 전이금속의 종류와 교환하고자 하는 이온의 양에 따라 25 내지 80 에서 1 내지 24시간 동안 수행할 수 있으며, 이로써, M/H-CHA를 제조할 수 있다.

[0033] 제조된 M/H-CHA는 수열 안정성 테스트를 위해서 수열 처리할 수 있다. 상기 수열 처리는 10%의 물을 함유한 공기를 800 내지 900℃로 가열한 촉매층에 100 ml/min으로 흘리면서 12시간 동안 처리를 한 것일 수 있다.

[0035] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0037] 하기 표 1은 CHA 합성 모액을 제조하는 조건을 정리한 것이다.

표 1

[0038]

	합성 모액 조성 (SiO_2:NaOH:AdaOH:H_2O)	합성 조건		
		온도(℃)	시간(d)	회전속도(rpm)
제조예 1	1.0 : 0.2 : 0.15 : 22	140	4	40
제조예 2	1.0 : 0.4 : 0.15 : 22			
제조예 3	1.0 : 0.6 : 0.15 : 22			

[0040] < 제조예 1 >

[0041] 조성이 1.0 SiO_2 : 0.2 NaOH : 0.15 AdaOH : 22 H_2O인 합성 모액을 혼합하여 autoclave에 넣고 120 내지 140℃에서 0 내지 40 rpm으로 회전시키며 2 내지 6일간 수열반응하고 그 후 원심분리를 통해 분리, 세척한 후 550℃에서 12시간 소성하여 Na-CHA를 제조했다.

[0043] <제조예 2 >

[0044] NaOH를 0.4 몰농도로 첨가한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 제조방법을 사용하여 CHA의 합성 모액을 제조했다.

[0046] <제조예 3 >

[0047] NaOH를 0.6 몰농도로 첨가한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 제조방법을 사용하여 CHA의 합성 모액을 제조했다.

[0049] <제조예 4 >

[0050] 제조예 1에 의해 제조된 Na-CHA를 1.5 M 질산암모늄 수용액에 넣고 80 ℃에서 3시간 이상 교반하는 과정을 3회 반복하여 NH_4^+ 형태로 이온 교환한 후 세척, 건조, 소성을 거쳐 H-form의 H-CHA를 제조하였다.

[0052] <제조예 5 >

[0053] 제조예 2에 의해 제조된 CHA를 사용한 것을 제외하고는 제조예 4과 동일한 제조방법을 사용하여 H-form의 H-CHA를 제조했다.

[0055] < 제조예 6 >

[0056] 제조예 3에 의해 제조된 CHA를 사용한 것을 제외하고는 제조예 4과 동일한 제조방법을 사용하여 H-form의 H-CHA를 제조했다.

[0058] 이 후, 제조예 1 내지 제조예 6에 의해 제조된 CHA는 1.0 M의 질산구리 (copper nitrate) 수용액에 넣고 25 ℃에서 24시간 동안 이온 교환한 후 세척, 건조 및 소성하여 구리 이온이 이온 교환된 Cu/Na(H)-CHA를 제조했다.

[0060] 도 2는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 소성 전과 후의 XRD 그래프이다.

[0061] 도 2를 참조하면, 합성 모액의 수산화 나트륨 농도와 상관없이 제조예 1 내지 제조예 6 모두 결정성이 우수한 CHA가 합성되었다. 또한 소성 후에도 CHA의 구조가 붕괴되지 않고 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 도 3은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 SEM 이미지이다.

[0064] 도 3을 참조하면, 수산화 나트륨이 0.2 몰농도 첨가된 합성 모액에서 제조한 CHA인 제조예 1, 수산화 나트륨이 0.4 몰농도 첨가된 합성 모액에서 제조한 CHA인 제조예 2 및 수산화 나트륨이 0.6 몰농도 첨가된 합성 모액에서 제조한 CHA인 제조예 3은 모두 균일한 입자 크기를 가지고 있지만, 그 크기는 합성 모액의 농도에 따라 달라졌다. 따라서, 합성 모액의 수산화 나트륨 농도를 조절하여 입자 크기를 0.1 내지 5.0 μm로 조절할 수 있다.

[0066] 도 4는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 질소 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

[0067] 도 4를 참조하면, 미세세공이 발달하여 표면적이 넓고 세공 부피가 큰 CHA가 제조된 것을 확인할 수 있다.

[0068] 하기 표 2는 도 4에 의해 산출된 값이다.

표 2

[0069]

	Si/Al 몰비	Na/Al 몰비	Na content (%)	BET 표면적 ($m^2 g^{-1}$)	세공 부피 ($cm^3 g^{-1}$)
제조예 1	14	0.40	1.1	609	0.371
제조예 2	9.3	0.48	1.9	610	0.406
제조예 3	4.5	0.67	5.0	504	0.282

[0071] 표 2를 참조하면, Si/Al 몰비, Na/Al 몰비 및 Na 함량은 EDX 결과로부터 얻은 값이며, 세공부피는 P/P_0 값이 0.99일 때 총 세공부피로부터 산출된 값이다.

[0072] Si/Al 몰비(Molar ratio)를 살펴보면, 수산화 나트륨이 0.2 몰농도 첨가된 합성 모액에서 제조된 제조예 1이 14, 수산화 나트륨이 0.4 몰농도 첨가된 합성 모액에서 제조된 제조예 2가 9.3, 수산화 나트륨이 0.6 몰농도 첨가된 합성 모액에서 제조된 제조예 3이 4.5로 제조예 1이 가장 높으며, 그 다음 제조예 2, 제조예 3인 것을 확인할 수 있다. 따라서, 수산화 나트륨 농도를 조절하면 제조된 CHA의 알루미늄 함량을 조절할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0074] 도 5는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 수열처리 온도에 따른 구조적 변화를 나타낸 XRD 그래프이다.

[0075] 도 5를 참조하면, 알루미늄 함량에 따라 수열 안정성에 차이를 보이는 것을 확인할 수 있다. Si/Al 몰비가 14인 제조예 1은 850 ℃까지 결정 구조가 유지되는 반면에 Si/Al 몰비가 4.5인 제조예 3은 800 ℃ 수열 처리로도 결정 구조가 모두 무너져 회절 피크가 사라지는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 도 6은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 3에 따른 수 수열처리 온도에 따른 질소 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

[0078] 도 6을 참조하면, 알루미늄 함량에 따라 수열 처리 후 표면적 감소가 큰 것을 확인할 수 있다. 알루미늄 함량이 가장 적어 Si/Al 몰비가 14인 제조예 1은 850 ℃로 높은 온도의 수열 처리에도 상당량의 표면적이 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0079] 도 7은 본 발명의 제조예 4 내지 제조예 6에 따른 수열처리 온도에 따른 구조적 변화를 나타낸 XRD 그래프이다.

[0080] 도 7을 참조하면, Na^+ 이온을 H^+ 이온으로 교환한 H-CHA에 구리 이온을 교환한 제조예 4 내지 제조예 6은 알루미늄 함량이 많아지면 수열 안정성이 저하되기는 하지만, Na-CHA에서 구리 이온을 교환한 촉매(제조예 1 내지 제조예 3)에 비해서는 더 우수한 수열 안정성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0082] 도 8은 본 발명의 제조예 4 내지 제조예 6에 따른 수열처리 온도에 따른 질소 흡착등온선을 나타낸 그래프이다.

[0083] 도 8을 참조하면, 알루미늄 함량이 많아지면 수열 처리 후 미세세공이 붕괴되어 표면적이 크게 감소하지만 Na-form에서 제조한 촉매에 비하면 제조예 4 내지 제조예 6은 높은 온도의 수열 처리에도 표면적이 더 많이 유지되는 것을 알 수 있다.

[0085] 도 9 내지 도 10은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 촉매 성능 특성(NH_3-SCR)을 나타낸 그래프이다.

[0086] 도 9를 참조하면, 제조예 1 내지 제조예 3의 촉매 성능 특성(NH_3-SCR) 그래프가 게시된다.

[0087] 도 10을 참조하면, 제조예 4 내지 제조예 6의 성능 특성(NH_3-SCR) 그래프가 게시된다.

[0088] 하기의 표 3은 제조예 1 내지 제조예 6의 EDX 결과로부터 산출된 값이다.

표 3

[0089]

	Cu content (wt%)	Cu/Al 몰비	Na content (wt%)
제조예 1	2.7	0.41	-
제조예 2	4.1	0.41	-
제조예 3	3.7	0.21	3.1

제조예 4	2.0	0.32	-
제조예 5	2.4	0.24	-
제조예 6	2.0	0.10	0.02

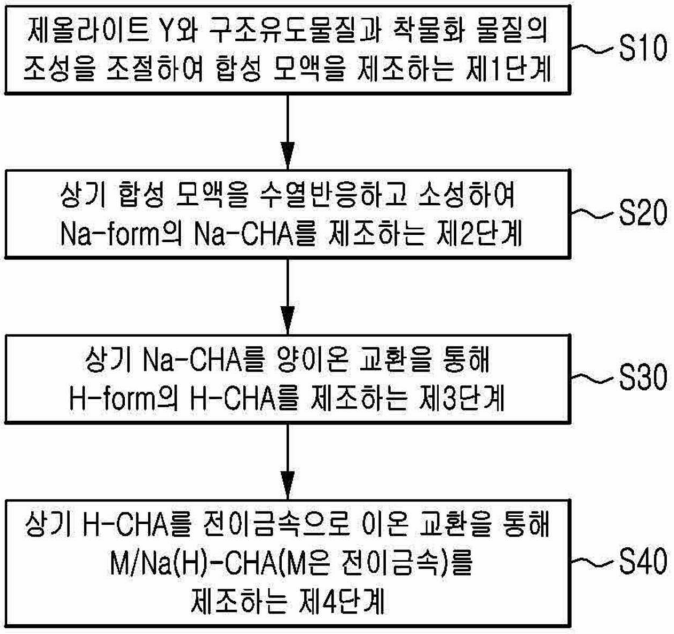
[0091] 표 3을 참조하면, 알루미늄 함량이 적어 Na 함량도 적은 제조예 1과 제조예 2는 구리로 이온 교환 하면 EDX로는 검출되지 않을 정도로 Na 이온이 제거되지만, 상대적으로 알루미늄 함량이 많아 Na 함량도 많은 제조예 3은 구리 이온으로 교환한 후에도 Na이 3.1 wt%나 남아 있다. 이에 비해 H-form으로 이온 교환한 후 제조한 제조예 4 내지 제조예 6에는 Na가 거의 남아있지 않았다.

[0092] 도 9 내지 도 10을 참조하면, 수열 처리 전에는 알루미늄 함량에 따른 반응 활성 차이가 크지 않지만, 고온에서 수열 처리하면 알루미늄 함량이 많을수록 촉매의 반응 활성이 급격히 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이 때 H-CHA에서 구리 이온을 교환한 촉매인 제조예 4 내지 제조예 6은 Na-CHA에서 구리 이온을 교환한 촉매인 제조예 1 내지 제조예 3에 비해 수열 안정성이 크게 향상된다. 특히, Si/Al 몰비가 4.5(제조예 6)로 알루미늄 함량이 많은 촉매의 경우에도 850 ℃의 수열 처리 후 활성이 상당히 유지되는 것을 즉, 수열 안정성이 매우 우수해진 것을 알 수 있다.

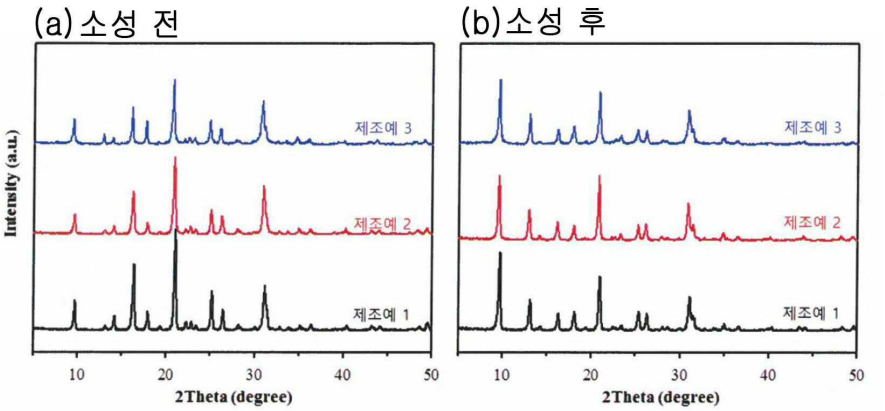
[0093] 따라서, 본 발명은 합성모액의 조성을 조절하여 CHA의 알루미늄 함량을 조절하는 한편, 양이온 교환을 통해 수열 안정성이 향상되어 고온의 수열 처리로 CHA의 구조가 파괴되는 문제점을 해결할 수 있다.

도면

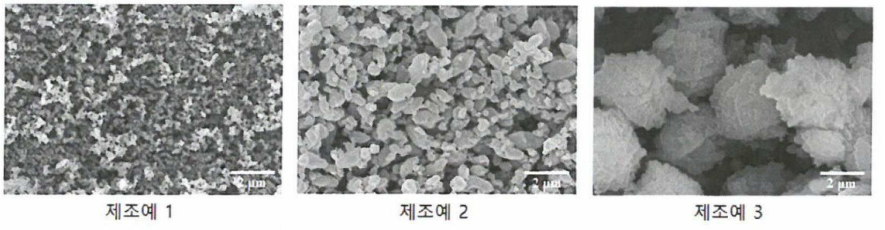
도면1



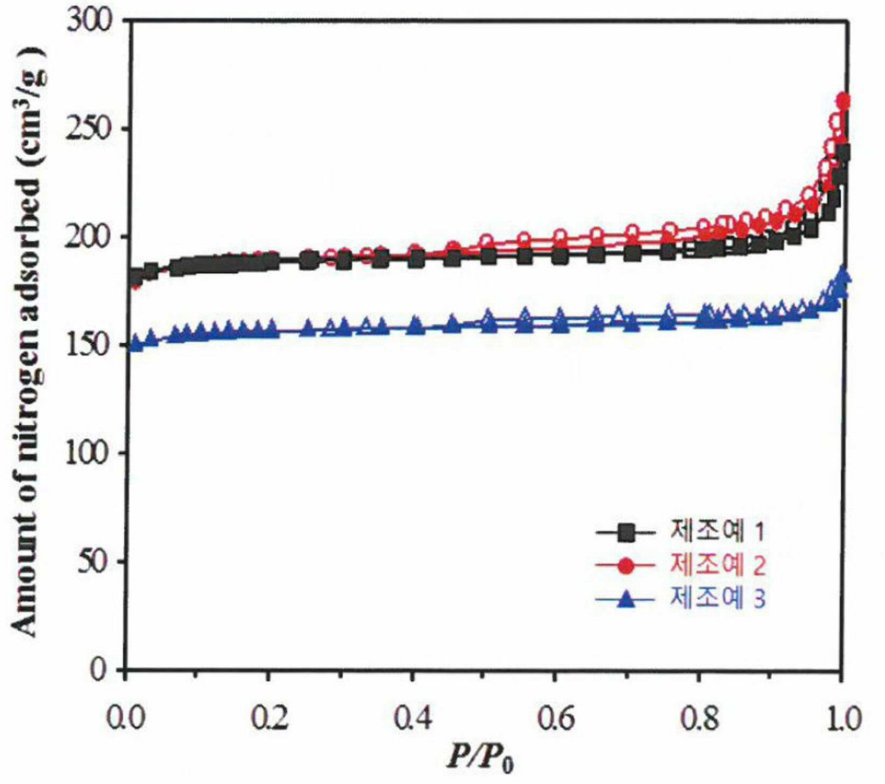
도면2


(a) 소성 전
(b) 소성 후
Intensity (a.u.)
제조예 3
제조예 2
제조예 1
10
20
30
40
50
2Theta (degree)

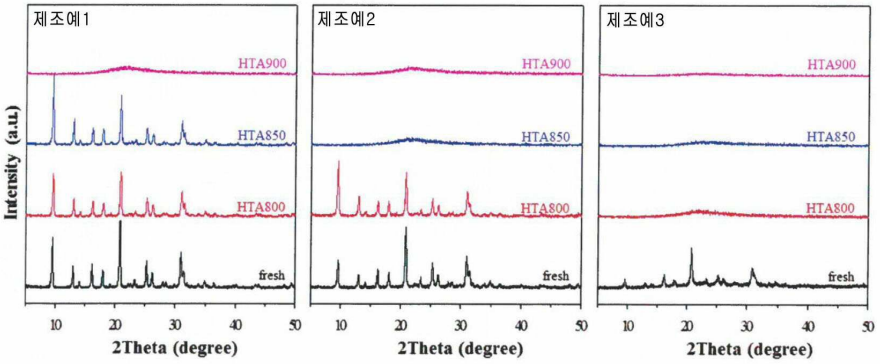
도면3


제조예 1
제조예 2
제조예 3

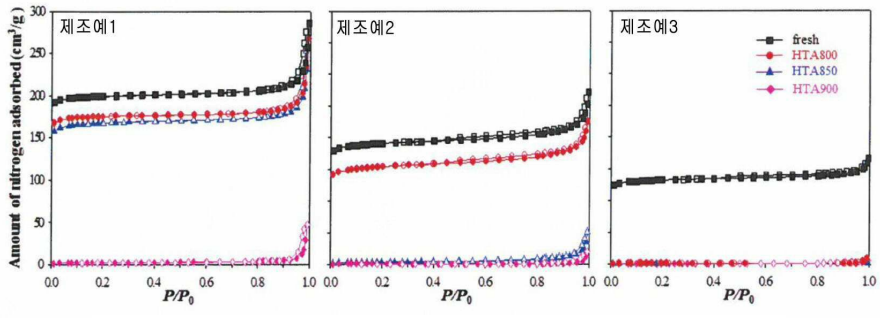
도면4


Amount of nitrogen adsorbed (cm³/g)
300
250
200
150
100
50
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
P/P0
제조예 1
제조예 2
제조예 3

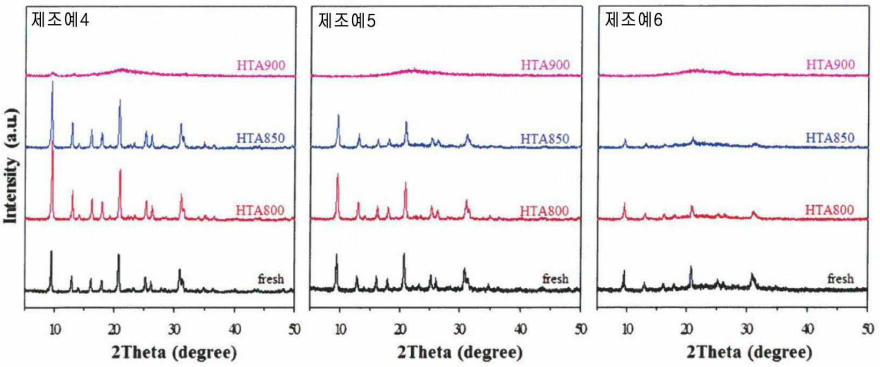
도면5



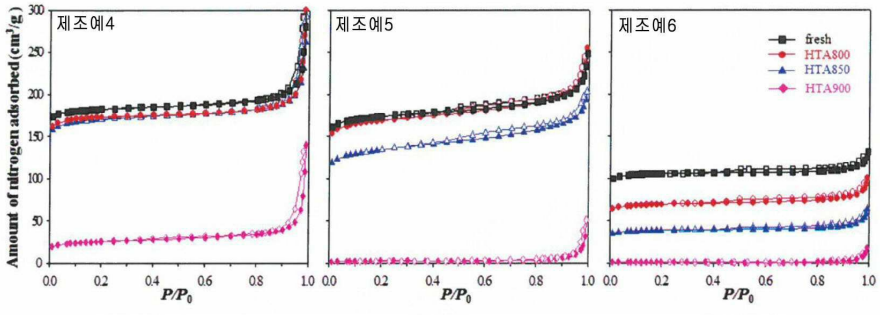
도면6



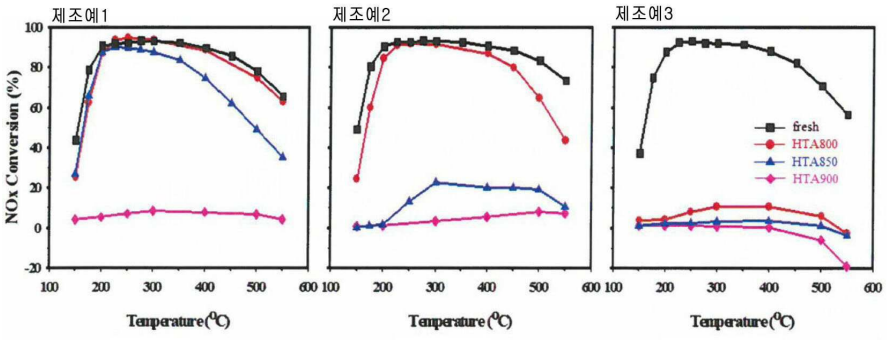
도면7



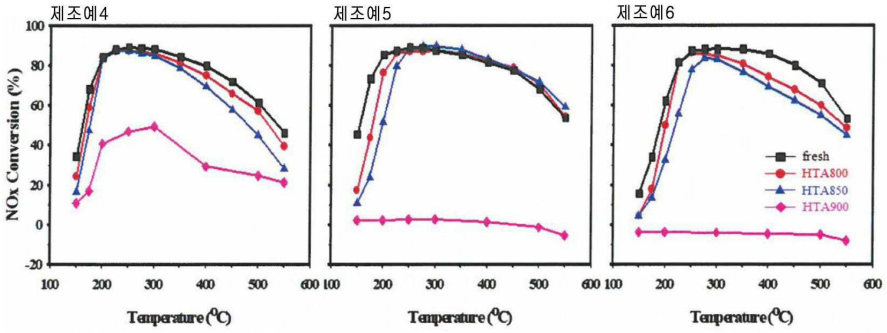
도면8



도면9


제조예1
제조예2
제조예3
NOx Conversion (%)
Temperature(°C)
fresh
HTA800
HTA850
HTA900

도면10


제조예4
제조예5
제조예6
NOx Conversion (%)
Temperature(°C)
fresh
HTA800
HTA850
HTA900