



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0068833
(43) 공개일자 2024년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) B01J 37/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/02 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0147751

(22) 출원일자 2022년11월08일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

강천용

경기도 용인시 기흥구 탑실로 15,107동 1502호
(공세동, 탑실마을대주피오레1단지아파트)

장은희

경기도 안양시 만안구 안양로 174, 103동 808호
(안양동, 안양 센트럴 헤센)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

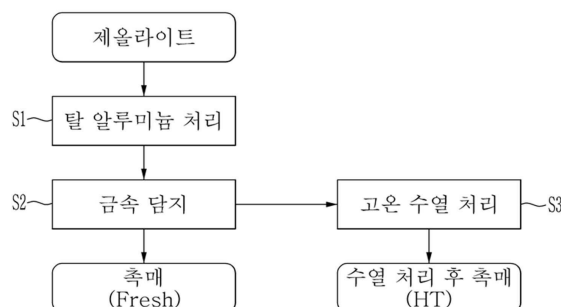
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 탄화수소 흡착 촉매, 및 이를 포함하는 탄화수소 트랩

(57) 요약

제올라이트를 제1 온도에서 수열 처리하여 탈 알루미늄화(dealumination)시키고, 탈 알루미늄화 제올라이트를 포함하는 담체에 금속을 담지하고, 금속이 담지된 담체를 제1 온도 보다 높은 제2 온도에서 수열 처리하는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/86 (2013.01)
B01J 20/18 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/3204 (2013.01)
B01J 20/3236 (2013.01)
B01J 29/76 (2013.01)
B01J 37/105 (2013.01)
B01D 2255/20761 (2013.01)
B01D 2255/50 (2013.01)

(72) 발명자

최정규

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 화공생명공학과

심재희

경기도 평택시 세교공원로 33, 308동 703호(세교동, 부영원앙아파트)

김진성

서울특별시 성북구 고려대로24가길 4-11(안암동5가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163099
과제번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제올라이트를 제1 온도에서 수열 처리하여 탈 알루미늄화(dealumination)시키고,
상기 탈 알루미늄화 제올라이트를 포함하는 담체에 금속을 담지하는,
탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에서,
상기 탈 알루미늄화 제올라이트는 Si/Al 몰 비율이 10 내지 200인, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제1항에서,
상기 탈 알루미늄화 제올라이트는 루이스 산점의 양(amount of Lewis acid site)이 $300 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 내지 $700 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 인, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제1항에서,
상기 제올라이트는 BEA형 제올라이트, MFI형 제올라이트(ZSM-5), FAU형 제올라이트(Y), A형 제올라이트, X형 제올라이트, CHA 제올라이트 또는 이들의 조합을 포함하는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제1항에서,
상기 제1 온도는 200°C 내지 500°C 인, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제5항에서,
상기 수열 처리는 상기 제1 온도에서 5 부피% 내지 15 부피%의 수분을 포함한 공기가 100 mL/min 내지 $2,000 \text{ mL/min}$ 로 공급되는 분위기 하에서 이루어지는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제5항에서,
상기 수열 처리의 승온 속도는 10°C/min 내지 20°C/min 이고, 공간 속도(Feed/ W_{zeolite})는 $10,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 내지 $200,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 인, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제1항에서,
상기 수열 처리는 6 시간 내지 36 시간 동안 이루어지는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제1항에서,

상기 금속은 Cu, Fe, Co, Ti, Zn, Ag, Mn, Ni, Ce, 또는 이들의 조합을 포함하는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제1항에서,

상기 금속의 담지는,

상기 금속의 전구체를 포함하는 용액에 상기 탈 알루미늄화 제올라이트를 함침시키고, 건조시킨 후, 소성시켜 이루어지는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제10항에서,

상기 건조는 70 °C 내지 150 °C에서 1 시간 내지 24 시간 동안 이루어지는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제10항에서,

상기 소성은 400 °C 내지 700 °C에서 1 시간 내지 24 시간 동안 이루어지는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제10항에서,

상기 소성은 공기가 100 cc/min 내지 500 cc/min로 공급되는 분위기 하에서 이루어지는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제1항에서,

상기 금속은 상기 촉매 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 20 중량%로 포함되는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 15

제1항에서,

상기 금속이 담지된 담체를 상기 제1 온도 보다 높은 제2 온도에서 수열 처리하는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 16

제15항에서,

상기 제2 온도는 600 °C 내지 900 °C인, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 17

제16항에서,

상기 수열 처리는 상기 제2 온도에서 5 부피% 내지 15 부피%의 수분을 포함한 공기가 100 mL/min 내지 2,000 mL/min로 공급되는 분위기 하에서 이루어지는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 18

제16항에서,

상기 수열 처리의 승온 속도는 20 ℃/min 내지 30 ℃/min이고, 공간 속도(Feed/W_{zeolite})는 10,000 mL · h⁻¹ · g⁻¹ 내지 200,000 mL · h⁻¹ · g⁻¹인, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 19

제1항에 따른 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법에 의해 제조되며,
탈 알루미늄화 제올라이트를 포함하는 담체, 그리고
상기 담체에 담지된 금속을 포함하는, 탄화수소 흡착 촉매.

청구항 20

기재, 그리고
상기 기재 위에 코팅되는 촉매층을 포함하며,
상기 촉매층은 상기 제19항에 따른 탄화수소 흡착 촉매를 포함하는, 탄화수소 트랩.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 탈 알루미늄 처리를 통하여 냉시동 구간에서 탄화수소(hydrocarbon, HC) 저감 성능을 개선한 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 탄화수소 흡착 촉매, 및 이를 포함하는 탄화수소 트랩에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가솔린 차량의 배기 가스는 삼원 촉매에 의해 정화되며, 촉매의 온도가 400 ℃ 이상인 경우 거의 100 %에 가까운 정화 성능을 가진다. 그러나, 엔진 시동 직후의 냉시동 구간(Cold-Start)에서는 삼원 촉매가 정상 작동되지 못해 배기 가스가 정화되지 못하고 대기 중으로 배출된다. 특히, 탄화수소(hydrocarbon, HC)는 전체 EM의 약 70 %가 냉시동 구간에서 배출되는 것으로 알려져 있다.

[0003] 이에 대한 대처 방안으로서, 배기 가스 시스템에 제올라이트(zeolite)계의 탄화수소 흡착 촉매(HC Trap)를 도입하여, 삼원 촉매의 워업(Warm-up) 완료 시점까지는 냉시동 구간에 배출되는 탄화수소를 탄화수소 흡착 촉매에서 일시적으로 흡착한 뒤, 삼원 촉매의 워업(Warm-up)이 끝나는 시점에 탄화수소 흡착 촉매에서 탈착되었을 때 삼원 촉매를 통해 정화시키는 기술이다.

[0004] 현재까지 보고된 대부분의 연구에서 제올라이트계의 탄화수소 흡착 촉매는 고온 내열성이 부족하여 850 ℃ 이상에서 구조가 붕괴하기 때문에, 언더플로어(Underfloor)에 설치하여 사용하는 방안에 대해서만 검토되었다. 그러나, 언더플로어(Underfloor)에서는 삼원 촉매의 워업(Warm-up) 속도가 늦어 삼원 촉매의 활성화 이전에 탄화수소 흡착 촉매로부터 탄화수소 슬립(Slip)이 일어남으로써 탄화수소 흡착 촉매 기술을 적용하는 것이 어렵다.

[0005] 또한, 전이 금속을 포함하는 제올라이트는 불포화 탄화수소의 흡착 및 산화 성능을 가져 효과적인 탄화수소 트랩(HC trap)으로 활용 가능성이 있지만, 수분(H₂O)이 있는 고온 환경에 노출될 경우 구조가 붕괴되는 문제가 있으며, 실제 배기 가스에는 수분이 포함되어 있기 때문에, 이 환경에서 전이 금속을 포함하는 제올라이트를 활용하기 위해 내열성을 증대시킬 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 측면은 수열 처리시 금속이 담지된 제올라이트의 구조 붕괴를 방지하여 촉매의 내구성 및 내열성을 강화시키고, 촉매의 탄화수소 흡착 성능을 향상시켜 탄화수소 저장량을 증가시킴으로써, 냉시동 구간에서 탄화수소의 저감 성능을 개선시킬 수 있는 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0007] 다른 측면은 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법에 의해 제조된 탄화수소 흡착 촉매를 제공할 수 있다.

[0008] 또 다른 측면은 탄화수소 흡착 촉매를 포함하는 탄화수소 트랩을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 측면에 따르면, 제올라이트를 제1 온도에서 수열 처리하여 탈 알루미늄화(dealumination)시키고, 탈 알루미늄화 제올라이트를 포함하는 담체에 금속을 담지하는, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 탈 알루미늄화 제올라이트는 Si/Al 몰 비율이 10 내지 200일 수 있다.

[0011] 탈 알루미늄화 제올라이트는 루이스 산점의 양(amount of Lewis acid site)이 $300 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 내지 $700 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 일 수 있다.

[0012] 제올라이트는 BEA형 제올라이트, MFI형 제올라이트(ZSM-5), FAU형 제올라이트(Y), A형 제올라이트, X형 제올라이트, CHA 제올라이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0013] 제1 온도는 200°C 내지 500°C 일 수 있다.

[0014] 수열 처리는 제1 온도에서 5 부피% 내지 15 부피%의 수분을 포함한 공기가 100 mL/min 내지 $2,000 \text{ mL/min}$ 로 공급되는 분위기 하에서 이루어질 수 있다.

[0015] 제1 온도에서의 수열 처리의 승온 속도는 10°C/min 내지 20°C/min 이고, 공간 속도(Feed/ W_{zeolite})는 $10,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 내지 $200,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 일 수 있다.

[0016] 제1 온도에서의 수열 처리는 6 시간 내지 36 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0017] 금속은 Cu, Fe, Co, Ti, Zn, Ag, Mn, Ni, Ce, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0018] 금속의 담지는, 금속의 전구체를 포함하는 용액에 탈 알루미늄화 제올라이트를 함침시키고, 건조시킨 후, 소성시켜 이루어질 수 있다.

[0019] 건조는 70°C 내지 150°C 에서 1 시간 내지 24 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0020] 소성은 400°C 내지 700°C 에서 1 시간 내지 24 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0021] 소성은 공기가 100 cc/min 내지 500 cc/min 로 공급되는 분위기 하에서 이루어질 수 있다.

[0022] 금속은 촉매 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[0023] 금속이 담지된 담체를 제1 온도 보다 높은 제2 온도에서 수열 처리할 수 있다.

[0024] 제2 온도는 600°C 내지 900°C 일 수 있다.

[0025] 수열 처리는 제2 온도에서 5 부피% 내지 15 부피%의 수분을 포함한 공기가 100 mL/min 내지 $2,000 \text{ mL/min}$ 로 공급되는 분위기 하에서 이루어질 수 있다.

[0026] 제2 온도에서의 수열 처리의 승온 속도는 20°C/min 내지 30°C/min 이고, 공간 속도(Feed/ W_{zeolite})는 $10,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 내지 $200,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 일 수 있다.

[0027] 제2 온도에서의 수열 처리는 6 시간 내지 36 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0028] 다른 측면에 따르면, 상기 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법에 의해 제조되며, 탈 알루미늄화 제올라이트를 포함하는 담체, 그리고 담체에 담지된 금속을 포함하는, 탄화수소 흡착 촉매를 제공한다.

[0029] 또 다른 측면에 따르면, 기재, 그리고 기재 위에 코팅되는 촉매층을 포함하며, 촉매층은 상기 탄화수소 흡착 촉매를 포함하는, 탄화수소 트랩을 제공한다.

발명의 효과

[0030] 일 측면의 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법은 수열 처리시 금속이 담지된 제올라이트의 구조 붕괴를 방지하여 촉매의 내구성 및 내열성을 강화시키고, 촉매의 탄화수소 흡착 성능을 향상시켜 탄화수소 저장량을 증가시킴으로써, 냉시동 구간에서 탄화수소의 저감 성능을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 일 측면에 따른 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법을 나타낸 공정 순서도이다.
- 도 2는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 전 프로펜(propene) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 전 톨루엔(toluene) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 전 전체 탄화수소(total HCs) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 후 프로펜(propene) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 후 톨루엔(toluene) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 후 전체 탄화수소(total HCs) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 전/후 흡착/탈착 평가 결과를 정리한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이후 설명하는 기술의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 구현되는 형태는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 할 수 있다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로, 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0033] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0034] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0035] 일 측면에 따른 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법은 탈 알루미늄화(dealumination) 처리 단계(S1) 및 금속 담지 단계(S2)를 포함한다.
- [0036] 도 1은 일 측면에 따른 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법을 나타낸 공정 순서도이다. 이하, 도 1을 참조하여, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법을 상세하게 설명한다.
- [0037] 탈 알루미늄화 처리 단계(S1)에서는 제올라이트를 제1 온도에서 수열 처리하여 탈 알루미늄화시킨다.
- [0038] 제올라이트를 탈 알루미늄화시키면 제올라이트 구조 내에서 일부 알루미늄이 제거된다. 이를 통해, 제올라이트의 화학적 성질, 예를 들어 루이스 산점의 양(amount of Lewis acid site)이 등이 변화되어, 금속이 담지된 제올라이트의 수열 처리시 제올라이트의 구조가 붕괴되어 결정 구조가 무너지는 것을 방지할 수 있다.
- [0039] 따라서, 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법은 수열 처리시 금속이 담지된 제올라이트의 구조 붕괴를 방지하여 촉매의 내구성 및 내열성을 강화시키고, 촉매의 탄화수소 흡착 성능을 향상시켜 탄화수소 저장량을 증가시킴으로써, 냉시동 구간에서 탄화수소의 저감 성능을 개선시킬 수 있다.
- [0040] 탈 알루미늄화 제올라이트는 Si/Al 몰 비율이 10 내지 200일 수 있고, 예를 들어 10 내지 70 일 수 있다. 탈 알루미늄화 제올라이트의 Si/Al 몰 비율이 10 미만인 경우 제올라이트의 구조가 붕괴될 수 있고, 200을 초과하는 경우 탄화수소 흡착량이 적을 수 있다.
- [0041] 탈 알루미늄화 제올라이트는 루이스 산점의 양(amount of Lewis acid site)이 $300 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 내지 $700 \mu\text{mol} \cdot$

g^{-1} 일 수 있고, 예를 들어 $400 \mu mol \cdot g^{-1}$ 내지 $600 \mu mol \cdot g^{-1}$ 일 수 있다. 탈 알루미늄화 제올라이트의 루이스 산 접의 양이 $300 \mu mol \cdot g^{-1}$ 미만인 경우 탄화수소 흡착 성능이 저하될 수 있다.

[0042] 일 예로, 제올라이트는 BEA형 제올라이트, MFI형 제올라이트(ZSM-5), FAU형 제올라이트(Y), A형 제올라이트, X형 제올라이트, CHA 제올라이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 예를 들어 H-BEA를 포함하는 경우 긴 사슬 탄화수소의 흡착 효율이 증가할 수 있다.

[0043] 제1 온도는 $200^{\circ}C$ 내지 $500^{\circ}C$ 일 수 있고, 예를 들어 $350^{\circ}C$ 내지 $500^{\circ}C$ 일 수 있다. 제1 온도가 $200^{\circ}C$ 미만인 경우 수열 처리 중 수증기가 응축되어 탈 알루미늄 처리가 어려울 수 있고, $500^{\circ}C$ 를 초과하는 경우 탈 알루미늄이 심하게 일어나 제올라이트의 구조가 붕괴될 수 있다.

[0044] 수열 처리는 제1 온도에서 5 부피% 내지 15 부피%의 수분을 포함한 공기가 $100 mL/min$ 내지 $2,000 mL/min$ 로 공급되는 분위기 하에서 이루어질 수 있다.

[0045] 수열 처리시 공기 중 수분의 함량이 5 부피% 미만인 경우 탈 알루미늄이 효과적으로 일어나지 않을 수 있고, 15 부피%를 초과하는 경우 제올라이트의 구조가 과도하게 붕괴되어 성능이 확연히 저하될 수 있다.

[0046] 수열 처리시 공기의 공급 속도가 $100 mL/min$ 미만인 경우 탈 알루미늄이 효과적으로 일어나지 않을 수 있고, $2,000 mL/min$ 를 초과하는 경우 탈 알루미늄이 과도하게 일어나서 제올라이트의 구조가 붕괴될 수 있다.

[0047] 수열 처리의 승온 속도는 $10^{\circ}C/min$ 내지 $20^{\circ}C/min$ 일 수 있다.

[0048] 수열 처리의 공간 속도(Feed/ $W_{zeolite}$)는 $10,000 mL \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ 내지 $200,000 mL \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ 일 수 있다. 수열 처리시 공간 속도가 $10,000 mL \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ 미만인 경우 탈 알루미늄이 효과적으로 일어나지 않을 수 있고, $200,000 mL \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ 를 초과하는 경우 탈 알루미늄이 과도하게 일어나서 제올라이트의 구조가 붕괴될 수 있다.

[0049] 수열 처리는 6 시간 내지 36 시간 동안 이루어질 수 있다. 수열 처리 시간이 6 시간 미만인 경우 탈 알루미늄이 효과적으로 일어나지 않을 수 있고, 36 시간을 초과하는 경우 제올라이트의 구조가 과도하게 붕괴되어 성능이 저하될 수 있다.

[0050] 금속 담지 단계(S2)에서는, 탈 알루미늄화 제올라이트를 포함하는 담체에 금속을 담지시켜 촉매를 제조한다.

[0051] 일 예로, 금속의 담지는, 금속의 전구체를 포함하는 용액에 탈 알루미늄화 제올라이트를 함침시키고, 건조시킨 후, 소성시켜 이루어지는, 습식 함침법(wet impregnation)을 이용할 수 있다.

[0052] 금속은 Cu, Fe, Co, Ti, Zn, Ag, Mn, Ni, Ce, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 금속의 전구체는 금속의 질산염, 염산염, 초산염, 황산염, 또는 수산화물을 이용할 수 있고, 예를 들어, 금속이 Cu인 경우, 전구체는 질산구리(II)($Cu(NO_3)_2$), 초산구리(Cu acetate), 또는 이들의 수산화물일 수 있다.

[0053] 금속의 전구체를 포함하는 용액은 금속의 전구체를 용매에 첨가하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 용매는 증류수, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 아이소프로필알코올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0054] 일 예로, 건조는 탈 알루미늄화 제올라이트 및 금속의 전구체를 포함하는 용액을 회전식 증발기에 넣어 수분을 제거한 후, $70^{\circ}C$ 내지 $150^{\circ}C$ 에서 1 시간 내지 24 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0055] 소성은 $400^{\circ}C$ 내지 $700^{\circ}C$ 에서 1 시간 내지 24 시간 동안 이루어질 수 있다. 소성은 공기가 $100 cc/min$ 내지 $500 cc/min$ 로 공급되는 분위기 하에서 이루어질 수 있다. 소성시 승온 속도는 $0.5^{\circ}C/min$ 내지 $5^{\circ}C/min$ 일 수 있다.

[0056] 금속은 촉매 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 금속의 함량이 1 중량% 미만인 경우 짧은 사슬 불포화 탄화수소의 흡착 성능이 떨어질 수 있고, 20 중량%를 초과하는 경우 금속 산화물이 너무 많이 생성되어 수열안정성이 취약해질 수 있다.

[0057] 선택적으로, 제조된 촉매를 제1 온도 보다 높은 제2 온도에서 수열 처리할 수 있다(S3). 제조된 촉매를 제1 온도보다 높은 제2 온도에서 수열 처리하여, 수열 처리된 탄화수소 흡착 촉매를 제조하여 촉매의 내구성 및 내열성을 강화할 수 있다. 일 예로, 제조된 촉매를 수열 처리하는 경우 자동차를 장기간 운용하였을 때와 흡사한 가

혹한 조건에서 촉매의 내구성을 테스트할 수 있다.

- [0058] 제2 온도는 600 °C 내지 900 °C일 수 있고, 예를 들어 700 °C 내지 800 °C일 수 있다. 제2 온도가 600 °C 미만인 경우 자동차를 장기간 운용하였을 때와 같은 혹사한 조건이라고 할 수 없고, 900 °C를 초과하는 경우 제올라이트 구조가 완전히 붕괴될 수 있다.
- [0059] 수열 처리는 제2 온도에서 5 부피% 내지 15 부피%의 수분을 포함한 공기가 100 mL/min 내지 2,000 mL/min로 공급되는 분위기 하에서 이루어질 수 있다.
- [0060] 수열 처리시 공기 중 수분의 함량이 5 부피% 미만인 경우 고온에서의 수열 처리가 제대로 일어나지 않을 수 있고, 15 부피%를 초과하는 경우 고온에서의 수열 처리가 과도하게 일어나 제올라이트의 구조가 완전히 망가질 수 있다.
- [0061] 수열 처리시 공기의 공급 속도가 100 mL/min 미만인 경우 고온에서의 수열 처리가 제대로 일어나지 않을 수 있고, 2,000 mL/min를 초과하는 경우 고온에서의 수열 처리가 과도하게 일어나 제올라이트의 구조가 완전히 망가질 수 있다.
- [0062] 수열 처리의 승온 속도는 20 °C/min 내지 30 °C/min일 수 있다.
- [0063] 수열 처리의 공간 속도(Feed/ $W_{zeolite}$)는 $10,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 내지 $200,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 일 수 있다. 수열 처리시 공간 속도가 $10,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 미만인 경우 고온에서의 수열 처리가 제대로 일어나지 않을 수 있고, $200,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 를 초과하는 경우 고온에서의 수열 처리가 과도하게 일어나 제올라이트의 구조가 완전히 망가질 수 있다.
- [0064] 수열 처리는 6 시간 내지 36 시간 동안 이루어질 수 있다. 수열 처리 시간이 6 시간 미만인 경우 자동차를 장기간 운용하였을 때와 같은 혹사한 조건이라고 할 수 없고, 36 시간을 초과하는 경우 제올라이트 구조가 완전히 붕괴될 수 있다.
- [0065] 다른 측면에 따른 탄화수소 흡착 촉매는 상술한 탄화수소 흡착 촉매의 제조 방법에 의해 제조된다.
- [0066] 이에 따라, 탄화수소 흡착 촉매는 탈 알루미늄화 제올라이트를 포함하는 담체, 및 담체에 담지된 금속을 포함한다.
- [0067] 탈 알루미늄화 제올라이트 및 금속에 대한 설명은 상술한 바와 동일하므로, 반복적인 설명은 생략한다.
- [0068] 또 다른 측면에 따른 탄화수소 트랩은 기재, 그리고 기재 위에 코팅된 촉매층을 포함하며, 촉매층은 상술한 탄화수소 흡착 촉매를 포함한다.
- [0069] 기재는 자동차 배기 가스 정화용 촉매 물건에 사용되는 것이면 제한 없이 사용 가능하고, 일 예로 금속 또는 세라믹 허니콤 구조체일 수 있고, 기재의 유입구에서 배출구 측으로 다수의 미세하고 평행한 가스 유동 통로가 이어져, 통로가 유체 흐름에 개방되어 있는 모노리스형 관통 기재일 수 있다.
- [0070] 기재의 통로의 벽에는 촉매 물질이 워시코팅(washcoating)으로 코팅되어 통로를 통해 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉하게 된다. 모노리스형 기재의 유동로는 임의의 적당한 단면 형상, 예컨대 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인파형, 육각형, 달걀형, 원형 등으로 될 수 있는 얇은 벽의 채널이다. 그러한 구조체는 단면적 1 제곱인치(cpsi) 당 약 60 개 내지 약 1200 개 이상의 가스 유입 개구(즉, 셀)를 함유할 수 있다. 대표적인 상업적으로 입수가능한 기재는 Corning 400/6 코디어라이트 물질인데, 이것은 코디어라이트로 구성되고, 셀 밀도가 400 cpsi이고, 벽 두께가 6 mm이다.
- [0071] 세라믹 기재는 임의의 적당한 내화 물질, 예컨대 코디어라이트, 코디어라이트- α 알루미나, 질화규소, 지르콘멀라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페달라이트, α 알루미나, 알루미늄노규산염 등으로 제조될 수 있다.
- [0072] 금속 기재는 티타늄 및 스테인레스 스틸과 같은 내열성 금속 및 금속 합금뿐 아니라 철이 실질적이거나 주된 성분인 다른 합금이 포함될 수 있다. 합금은 니켈, 크롬, 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있으며, 이들 금속의 총량은 합금의 15 중량% 이상을 차지할 수 있다. 일 예로, 10 중량% 내지 25 중량%의 크롬, 3 중량% 내지 8 중량%의 알루미늄 및 최대 20 중량%의 니켈을 포함할 수 있다. 합금은 1 종 이상의 다른 금속, 예를 들어 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 소량 또는 미량 함유할 수도 있다. 금속 기재는 골판형 또는 모노리스형

등과 같은 다양한 형상일 수 있다. 대표적인 상업적으로 입수할 수 있는 금속 기체는 에미텍(Emitec)사에서 제조한 것이다.

이하에서는 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 발명의 범위가 제한되어서는 아니된다.

[제조예: 탄화수소 흡착 촉매의 제조]

(실시예 1)

H-BEA(Si/Al=12.5) 0.6 g을 350 °C의 온도에서 24 시간 동안 10 부피%의 수분을 포함한 1000 mL/min 공기를 흘려주며 탈 알루미늄화(dealumination)시킨다. 이때, 승온 시간은 30 min이고 Feed/W_{zeolite}는 100,000 mL · h⁻¹ · g⁻¹이다.

0.029 M의 구리 전구체 용액(구리 전구체: Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Sigma-Aldrich사 61197 제품) 16.6 mL에 1 g의 탈 알루미늄화 H-BEA를 섞고 회전식 증발기에 넣어 수분을 모두 제거한 후, Cu가 함침된 탈 알루미늄화 H-BEA를 회수하여, 100 °C에서 3 시간 동안 건조시킨다. 이후 550 °C에서 6 시간 동안 500 cc/min의 공기를 흘려주며 소성시켜 촉매를 제조한다. 이때, 승온 속도(ramp rate)는 1 °C/min이고, 함침된 Cu의 함량은 3 중량%이다.

이후, 수열안정성 비교를 위해 추가적으로 수열 처리를 진행한다. 제조된 Cu가 담지된 탈 알루미늄화 H-BEA(fresh) 0.6 g을 800 °C에서 24 시간 동안 10 부피%의 수분이 포함된 공기를 1000 mL/min로 흘려주며 수열 처리(hydrothermal treatment)를 진행하여 촉매를 제조한다. 이때, 승온 속도는 25.7 °C/min이고 Feed/W_{zeolite}는 100,000 mL · h⁻¹ · g⁻¹이다.

(실시예 2)

실시예 1에서 탈 알루미늄화 온도를 400 °C로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 촉매를 제조한다.

(실시예 3)

실시예 1에서 탈 알루미늄화 온도를 450 °C로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 촉매를 제조한다.

(실시예 4)

실시예 1에서 탈 알루미늄화 온도를 500 °C로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 촉매를 제조한다.

(비교예 1)

실시예 1에서 H-BEA를 탈 알루미늄화시키지 않고 그대로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 촉매를 제조한다.

[실험예 1: 촉매의 NMR 및 FT-IR 측정]

실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서, 구리(Cu)를 담지시키기 전의 베어 샘플(bare sample)에 대해 Al NMR을 측정하고, Tetrahedral Al의 면적비를 비교예 1의 샘플을 기준으로 계산하여, 표 1에 정리한다.

표 1

	Tetrahedral Al Area(%)
비교예 1	100
실시예 1	98.2
실시예 2	95.4
실시예 3	96.0
실시예 4	91.2

금속을 담지하지 않은 베어 샘플의 Al NMR 측정시, 탈 알루미늄 처리 온도가 높아질 수록 tetrahedral Al site

와 관련 있는 53 ppm의 피크(peak)가 감소한다.

[0091] 이에 따라, 표 1을 참조하면, 탈 알루미늄 처리(S1) 시 비교예 1 대비 실시예 1 내지 실시예 4의 샘플의 tetrahedral Al 면적비가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0092] 또한, 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서, 수열 처리 전과 후의 촉매에 대해 Si NMR을 측정하고, Si NMR 측정 결과를 디콘볼루션(deconvolution)하여 Si/Al을 계산하고, 그 결과를 표 2에 정리한다.

표 2

[0093]

	수열 처리 전/후	Si/Al(EDX)	Si/Al(NMR)
비교예 1	수열 처리 전	11.7 ± 0.3	22.5
실시예 1	수열 처리 전	11.5 ± 0.1	30.4
실시예 2	수열 처리 전	11.6 ± 0.1	32.2
실시예 3	수열 처리 전	11.8 ± 0.2	31.6
실시예 4	수열 처리 전	11.6 ± 0.2	32.6
비교예 1	수열 처리 후	11.5 ± 0.2	N/A
실시예 1	수열 처리 후	11.9 ± 0.3	N/A
실시예 2	수열 처리 후	11.6 ± 0.3	N/A
실시예 3	수열 처리 후	11.8 ± 0.2	N/A
실시예 4	수열 처리 후	11.6 ± 0.4	N/A

[0094] 참고로, 표 2에서, 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1의 촉매에서 수열 처리 후에는 구조가 많이 망가져 디콘볼루션(deconvolution)이 불가하다.

[0095] 표 2를 참조하면, 비교예 1에 비하여 실시예 1 내지 실시예 4의 촉매에서 Si/Al이 증가함을 확인할 수 있다.

[0096] 상기 NMR 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 촉매는 수열 처리에 의하여 탈 알루미늄화가 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

[0097] 또한, 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서, 구리(Cu)를 담지시키기 전의 베어 샘플, 구리(Cu)를 담지시킨 촉매, 및 수열 처리한 후의 촉매 각각에 대하여 Py FT-IR을 측정하고, 그 결과를 표 3에 정리한다.

표 3

[0098]

	Cu 담지 전/후	수열 처리 전/후	B site ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	L site ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cu 담지 이후 B acid site 변 화량	Cu 담지 이후 L acid site 변 화량	800 HT 이후 B acid site 변 화량	800 HT 이후 L acid site 변 화량
비교예 1	Cu 담지전	수열 처리 전	600	60	-	-	-	-
실시예 1	Cu 담지전	수열 처리 전	560	60	-	-	-	-
실시예 2	Cu 담지전	수열 처리 전	510	60	-	-	-	-
실시예 3	Cu 담지전	수열 처리 전	460	50	-	-	-	-
실시예 4	Cu 담지전	수열 처리 전	440	50	-	-	-	-
비교예 1	Cu 담지후	수열 처리 전	120	480	480	420	-	-
실시예 1	Cu 담지후	수열 처리 전	120	510	440	450	-	-
실시예 2	Cu 담지후	수열 처리 전	150	580	360	520	-	-
실시예 3	Cu 담지후	수열 처리 전	150	540	310	490	-	-
실시예 4	Cu 담지후	수열 처리 전	100	430	340	380	-	-
비교예 1	Cu 담지후	수열 처리 후	30	160	-	-	90	320
실시예 1	Cu 담지후	수열 처리 후	20	80	-	-	100	430
실시예 2	Cu 담지후	수열 처리 후	30	180	-	-	120	400
실시예 3	Cu 담지후	수열 처리 후	20	150	-	-	130	390
실시예 4	Cu 담지후	수열 처리 후	10	90	-	-	90	340

[0099] 표 3을 참조하면, Cu 담지 전 샘플의 경우 브뢴스테드 산점(Brønsted acid site, B site)이 탈 알루미늄화 처리함에 따라 줄어들고, 탈 알루미늄화 처리 온도가 증가함에 따라 더 많이 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

[0100] [실험예 2: 촉매의 흡착/탈착 성능 평가]

[0101] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조한 촉매에 대하여, 탄화수소 흡착/탈착 평가를 진행한다.

[0102] 촉매의 탄화수소 흡착/탈착 평가는, 촉매 60 mg을 반응관에 충전하고, 600 °C에서 30 분 동안 He 흐름 하에서 전처리한 후, 70 °C에서 5 분 동안 C₃H₆(162 ppm), C₇H₈(162 ppm), CO(0.58 부피%), H₂(0.19 부피%), O₂(0.60 부피%), CO₂(13.36 부피%), H₂O(10 부피%), 및 Ar/He 이송 가스(나머지 부피%)를 포함하는 혼합 가스를 100 cc/min로 공급하여 흡착시킨 후, 53 °C/분의 속도로 온도를 600 °C까지 상승시켜 탈착 및 산화(oxidation) 양상을 보며 평가한다.

[0103] 도 2는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 전 프로펜(propene) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이고, 도 3은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 전 톨루엔(toluene) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이고, 도 4는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 전 전체 탄화수소(total HCs) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

[0104] 도 5는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 후 프로펜(propene) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이고, 도 6은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 후 톨루엔(toluene) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이고, 도 7은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 후 전체 탄화수소(total HCs) 흡착/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

[0105] 도 8은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 수열 처리 전/후 흡착/탈착 평가 결과를 정리한 그래프이다.

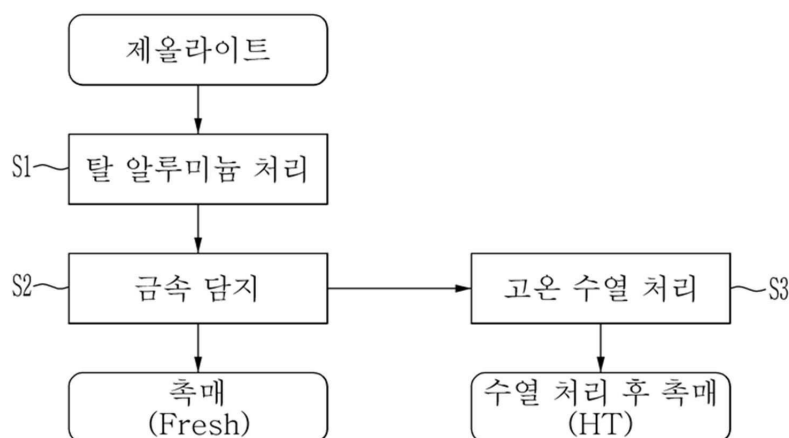
[0106] 도 2 내지 도 8에서, HT(hydrothermal treated)는 제2 온도에서 수열 처리된 촉매의 결과를 나타내고, Fresh는 수열 처리되지 않은 프레스시(fresh) 촉매의 결과를 나타낸다. Total HCs는 프로펜(Propene)과 톨루엔(Toluene)을 포함한 총 탄화수소에 대한 결과를 나타낸다.

[0107] 도 2 내지 도 8을 참조하면, 비교예 1 대비 실시예 1 내지 실시예 4의 경우 수열 처리 전/후에서 프로펜 흡착량이 모두 증가하는 것을 확인할 수 있고, 특히 실시예 2와 같이 400 °C에서 탈 알루미늄화시킨 경우 성능 증가가 뚜렷한 것을 확인할 수 있다.

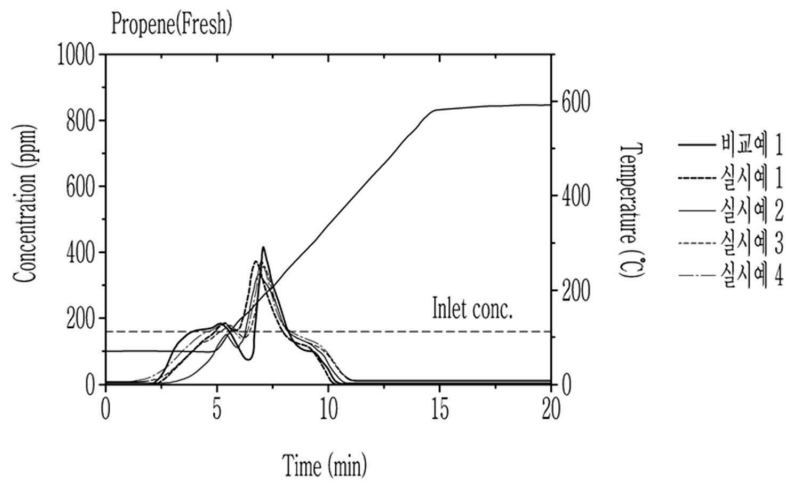
[0108] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

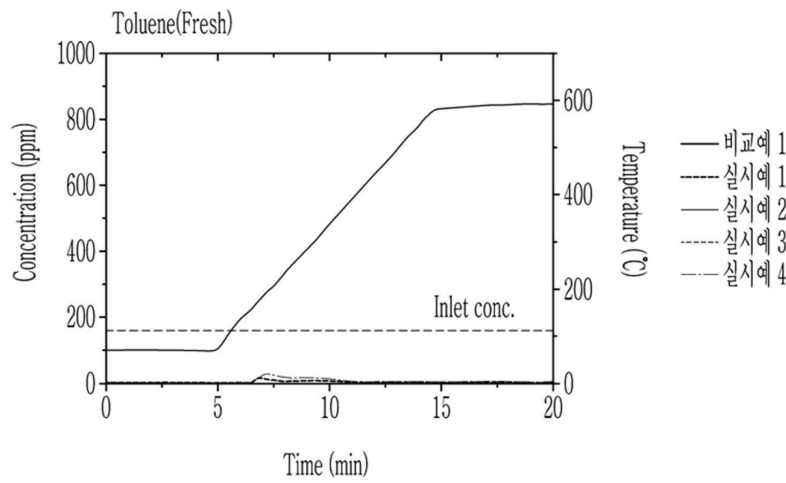
도면1



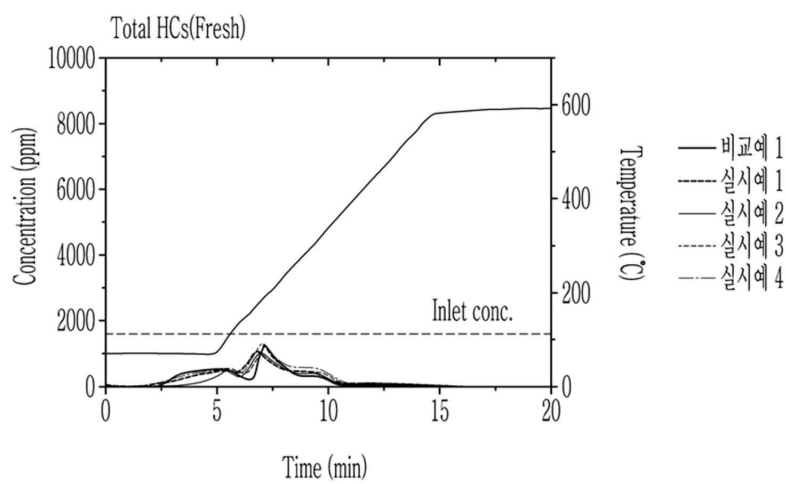
도면2



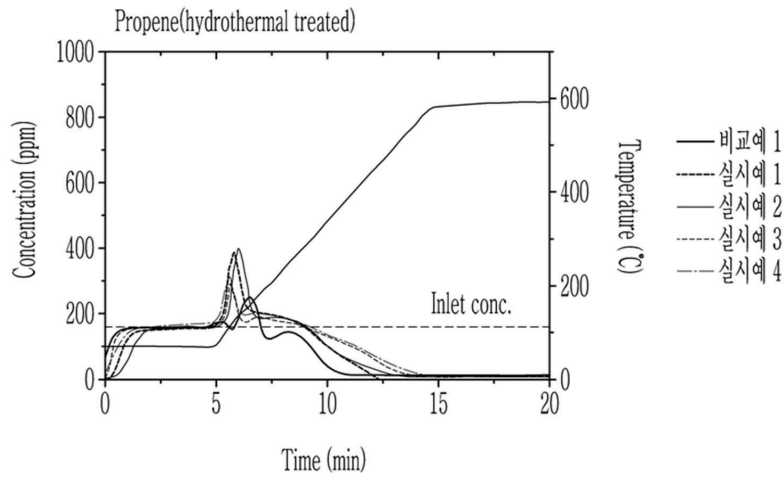
도면3



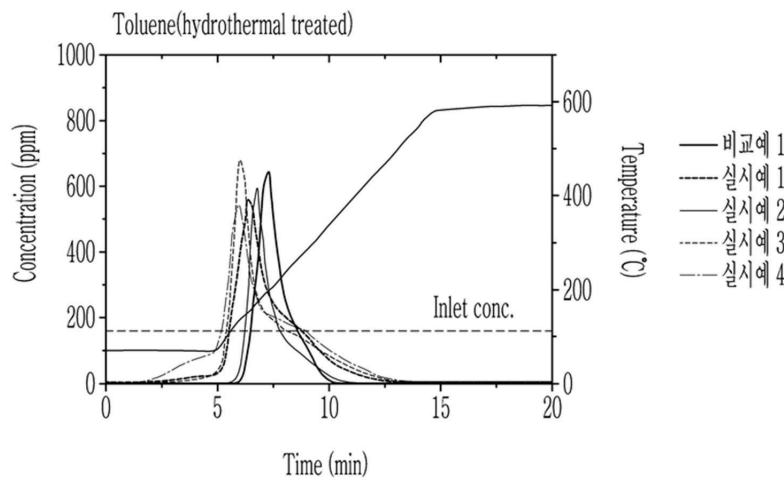
도면4



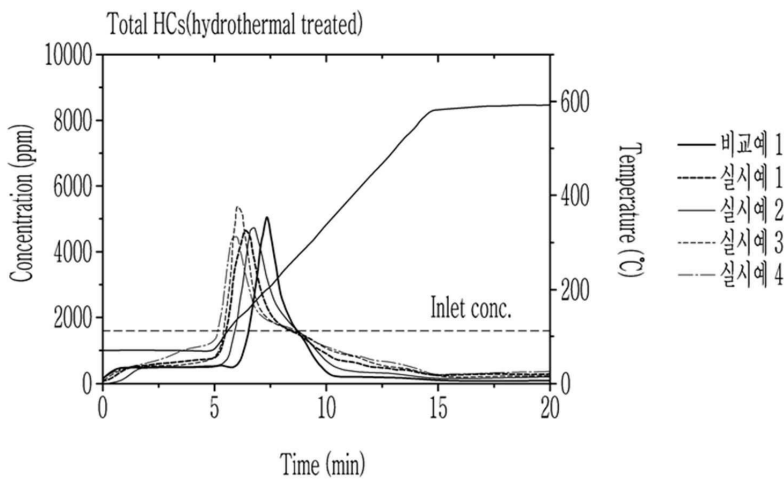
도면5



도면6



도면7



도면8

