

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0023941

(43) 공개일자 2023년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/32 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3204 (2013.01)

B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0105845

(22) 출원일자 2021년08월11일

심사청구일자 2021년08월11일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이기봉

서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호(돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)

이관영

서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호(상도동, 힐스테이트 상도 프레스티지)

김현욱

경기도 성남시 중원구 도촌남로 101, 712동 1202호(도촌동, 휴먼시아 섬마을)

(74) 대리인

송인호, 윤형근, 최관락

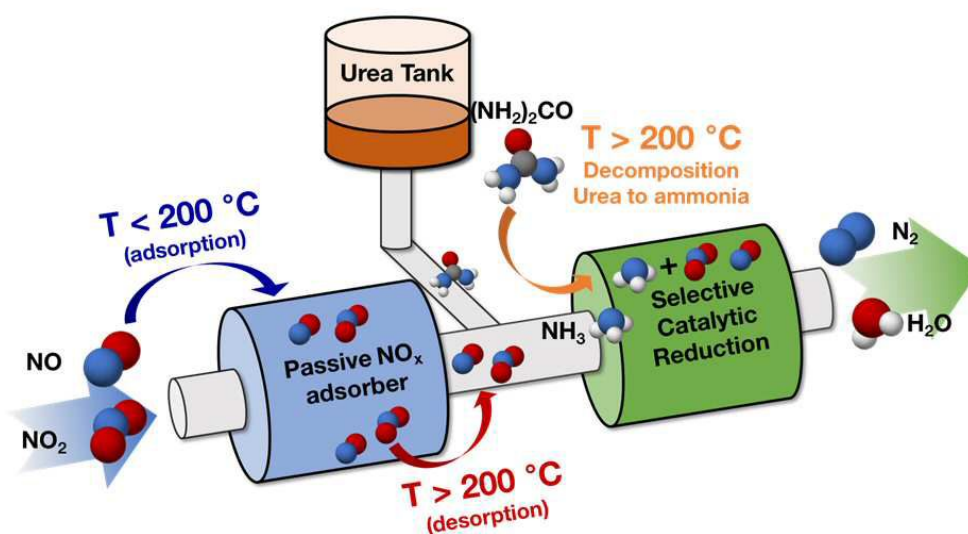
전체 청구항 수 : 총 7 항

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

(57) 요약

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) 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.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/3236 (2013.01)

B01J 21/04 (2013.01)

B01J 23/42 (2013.01)

B01J 23/44 (2013.01)

B01D 2257/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134212
과제번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

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 ((NH₄)₂PtCl₄) 또는 (Pd(NO₃)₂ · 2H₂O)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 (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O)이며,

상기 세륨 산화물 전구체 수용액은 염화세륨 (CeCl₃), 황산세륨 (Ce(SO₄)₂) 및 질산세륨 수화물 (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O) 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.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 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.

배경 기술

- [0002] 디젤 엔진에서 희박 연소 (lean-burn) 엔진을 적용함에 따라 배기가스 성분 중 특히 질소 산화물의 배출 제어에 어려움을 겪고 있다.
- [0003] 질소 산화물이 대기 중으로 유입되는 것은 철저히 규제되고 있기 때문에 자동차에서는 배출 가스 정화 시스템을 구비하여 적합한 촉매를 사용해서 이를 저감하고 있다.
- [0004] 일반적으로 디젤 엔진에서는 선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction, 이하 SCR)을 사용하여 배출되는 질소 산화물을 제어하고 있다.
- [0005] 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.
- [0006] 냉 시동 구간은 시동 초기 단계를 뜻하며 배기가스 정화 장치의 온도가 충분하지 않은 주행 조건을 의미한다.
- [0007] 일반적으로 주행 중에 배출되는 질소 산화물의 양보다 냉 시동 구간에서 배출되는 질소 산화물의 양이 더 많다고 보고되어 왔다.
- [0008] 냉 시동 구간에서 배출되는 질소 산화물을 제어하기 위해 저온에서, 구체적으로는 200 ° C 이하에서, 질소 산화물을 효과적으로 제거할 수 있는 촉매에 대한 개발이 이루어지고 있다.
- [0009] 도 1은 종래의 PNA를 이용한 질소 산화물 제거 과정을 나타낸 도면이다.
- [0010] 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.
- [0011] 전형적인 수동적 질소 산화물 흡착제는 제올라이트 기반 담지체를 사용하여 백금 또는 팔라듐 귀금속 촉매를 담지한 형태를 사용한다.
- [0012] 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.
- [0013] 그러나, 제올라이트는 수분에 대한 친화력이 높아 수분 조건에서 질소 산화물에 대한 흡착 효율이 현저히 떨어진다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 10-2017-0132158
(특허문헌 0002) 대한민국공개특허공보 10-2020-7009403

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 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 그의 제조 방법을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 상기 구리와 세륨의 몰 비율은 4:6 내지 6:4 범위를 가질 수 있다.

[0021] 상기 (d) 단계에서의 소성에 의해 형성되는 금속 산화물의 질량비는 상기 감마-알루미나 지지체 대비 20:1 내지 5:1 범위를 가질 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 방법에 의해 제조된 수동적 질소 산화물 흡착제가 제공된다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따르면, 백금/감마-알루미나 촉매에 구리 산화물과 세륨 산화물을 공함침시켜 저온에서의 질소 산화물 흡착을 촉진시킬 수 있는 장점이 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 따른 금속 산화물 도입을 통해 수동적 질소 산화물 흡착제 적용에 알맞은 탈착 온도 범위를 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 종래의 PNA를 이용한 질소 산화물 제거 과정을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 실시예에 따른 금속 산화물이 담지된 백금/감마-알루미나 촉매 기반 저온 질소 산화물 흡착제의 합성 과정을 도시한 도면이다.

도 3은 수동적 질소 산화물 흡착제의 흡탈착 성능을 비교한 것을 나타낸 도면이다.

도 4는 도 3의 수동적 질소 산화물 흡착제의 질소 산화물 저장 효율(NO_x storage efficiency, NSE)를 비교한 것을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리와 세륨의 몰 비율에 따른 흡착 성능을 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 발명에서는 백금/감마-알루미나 기반 촉매에 구리 산화물과 세륨 산화물과 같은 금속 산화물들을 담지한 신 규의 수동적 질소 산화물 흡착제 소재를 제공한다.
- [0030] 본 실시예에 따른 촉매가 적용된 수동적 질소 산화물 흡착제는 저온에서의 질소 산화물 흡착 효율이 뛰어날 뿐만 아니라, 400 ° C 이하의 낮은 온도에서 질소 산화물이 탈착되는 비율이 증가한다.
- [0031] 도 2는 본 실시예에 따른 금속 산화물이 담지된 백금/감마-알루미나 촉매 기반 저온 질소 산화물 흡착제의 합성 과정을 도시한 도면이다.
- [0032] 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.
- [0033] 도 2를 참조하면, 우선 감마-알루미나 지지체에 귀금속 촉매 전구체 수용액을 함침한다(단계 200).
- [0034] 감마-알루미나 지지체의 비표면적은 200 m²/g의 값을 가지고, 기공 부피는 0.9 cm³/g의 값을 가지며 이는 합성된 촉매 및 흡착제의 표면적 특성 및 촉매 특성에 영향을 줄 수 있는 변수이다.
- [0035] 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.
- [0036] 여기서, 감마-알루미나에 함침되는 귀금속 촉매는 백금 또는 팔라듐을 포함할 수 있고, 백금 촉매 전구체는 ((NH₄)₂PtCl₄)일 수 있고, 팔라듐 촉매 전구체는 (Pd(NO₃)₂ · 2H₂O)일 수 있다.
- [0037] 귀금속 촉매는 전체 촉매의 질량 대비 0.5, 1, 2 wt% 등으로 조절이 가능하며 바람직하게는 2 wt%일 수 있다.
- [0038] 귀금속 촉매 전구체는 미리 설정된 질량만큼 수용액 상태로 용해되고, 수용액의 총 부피는 지지체인 감마-알루미나 기공 부피의 4배에 해당할 수 있다.
- [0039] 귀금속 촉매 전구체 수용액을 감마-알루미나에 함침시킬 때 감마-알루미나의 기공 부피에 해당하는 부피만큼만 함침시키고, 110 ° C의 오븐에서 건조시킨다.
- [0040] 상기한 함침 및 건조 과정을 4차례 반복한 후 600 ° C의 공기 흐름 조건에서 3시간 동안 소성을 진행한다(단계 202).
- [0041] 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.
- [0042] 바람직하게, A는 백금일 수 있으며, 이하에서는 단계 202에서 획득한 촉매가 백금/감마-알루미나 촉매인 것을 중심으로 설명한다.
- [0043] 본 실시예에 따르면, 상기한 백금/감마-알루미나 촉매의 흡착 또는 탈착 성능의 증진을 위해 추가적으로 금속 산화물 전구체 수용액 함침을 진행한다(단계 204).
- [0044] 백금/감마-알루미나 촉매와 금속 산화물 전구체의 질량비는 표면적 특성 및 촉매 특성에 영향을 줄 수 있는 변수이다.
- [0045] 본 실시예에 따르면, 백금/감마-알루미나 촉매에 추가로 함침되는 금속 산화물은 구리 및 세륨 산화물 중 하나 또는 이들의 조합으로 선택될 수 있다.
- [0046] 세륨 산화물 전구체 수용액은, 염화세륨 (CeCl₃), 황산세륨 (Ce(SO₄)₂) 및 질산세륨 수화물 (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O) 중

하나를 포함할 수 있고, 바람직하게 질산세륨 수화물일 수 있다.

[0047] 구리 산화물 전구체 수용액은 질산구리 수화물 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.

[0048] 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.

[0049] 금속 산화물 전구체는 미리 설정된 질량만큼 수용액 상태로 용해된다. 수용액의 총 부피는 지지체인 감마-알루미나의 기공 부피의 6배에 해당하는 부피를 지닌다.

[0050] 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 3 시간 동안 소성을 진행한다(단계 206).

[0051] 구리 산화물을 사용하여 합성한 수동적 질소 산화물 흡착제는 Pt1-Cu10/ γ -alumina와 Pt2-Cu10/ γ -alumina로 명명한다.

[0052] 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.

[0053] 이하에서 상기한 바와 제조된 수동적 질소 산화물 흡착제의 표면적 특성을 설명한다.

[0054] 표 1은 본 실시예에 따른 수동적 질소 산화물 흡착제의 BET 표면적(m^2/g)과 기공 부피를 나타낸 것이다.

표 1

[0055]

	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

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] 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.

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] 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.

[0062] 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.

수학식 1

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

[0063]

[0064] 도 4는 수학식 1의 계산 방법을 통해 도 3의 흡착 구간(5분에서 65분)에서 수동적 질소 산화물 흡착제의 NSE를 비교한 것을 나타낸 도면이다.

[0065] 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.

[0066] 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.

표 2

[0067]

	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

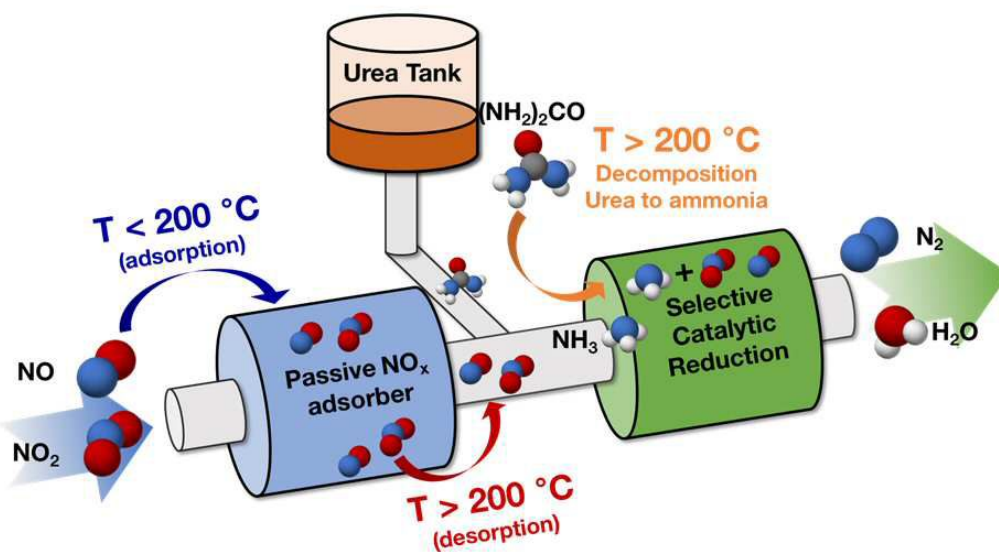
[0068] 표 2에 따르면, 구리와 세륨 전구체 수용액을 공함침하였을 때 400 ° C 이하에서 탈착된 질소 산화물의 비율이 다른 흡착제들과 비교했을 때 더 높은 값을 나타낸다. 특히, Pt2-Cu5Ce5/ γ -Al₂O₃은 90% 이상의 질소 산화물을 400 ° C 이하에서 탈착하는 것을 알 수 있다.

[0069] 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.

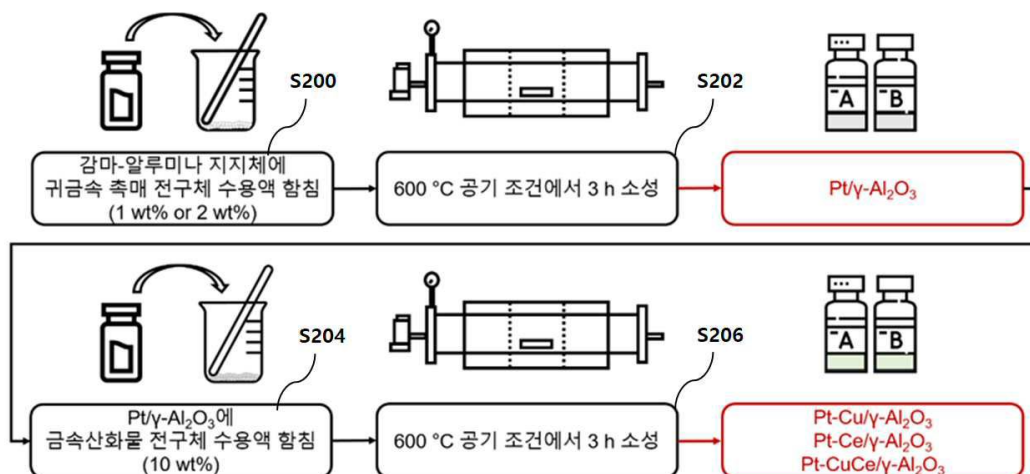
- [0070] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 금속 산화물을 포함하는 백금/감마-알루미나 기반 질소 산화물 흡착제에서 구리와 세륨의 몰 비율은 4:6 내지 6:4일 수 있고, 보다 바람직하게는 5:5일 수 있다.
- [0071] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리와 세륨의 몰 비율에 따른 흡착 성능을 나타낸 도면이다.
- [0072] 도 5에 도시된 바와 같이, 구리와 세륨이 2:8 내지 8:2와 같이 비대칭적인 몰 비율을 갖는 경우보다 5:5와 같이 대칭적인 몰 비율을 갖는 경우 가장 높은 질소 산화물 흡착 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0073] 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

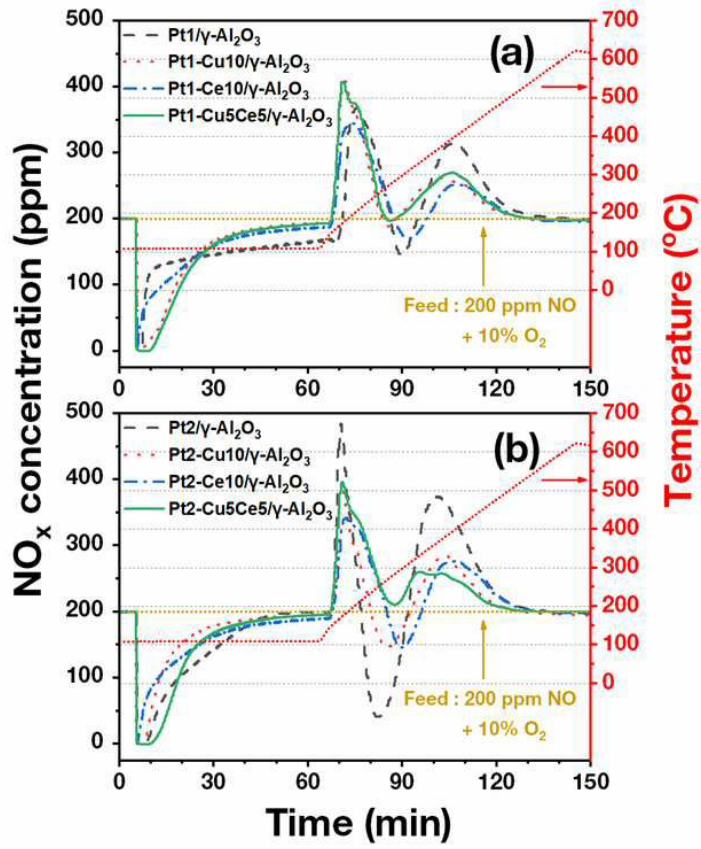
도면1



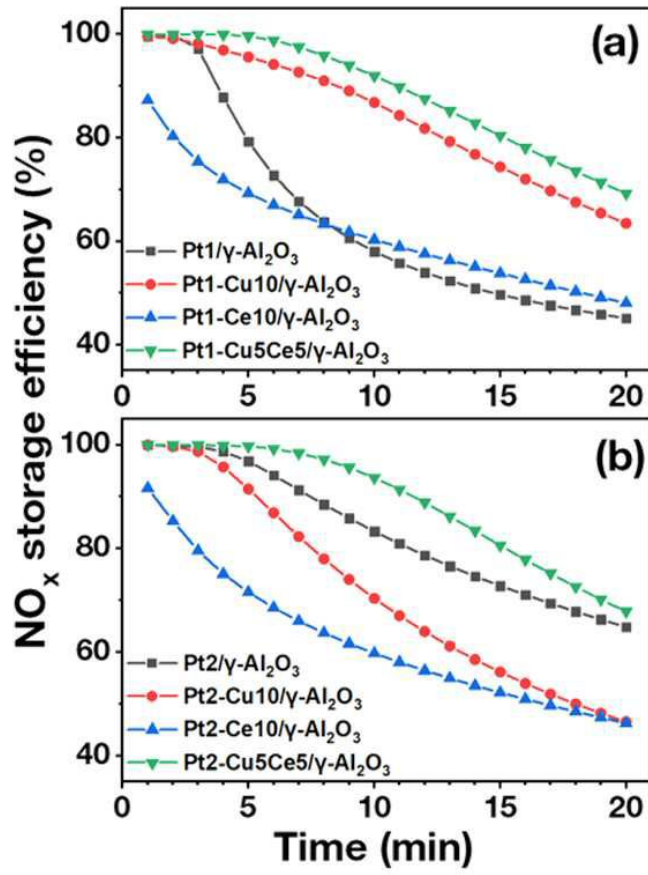
도면2



도면3



도면4



도면5

