(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0071360
(43) 공개일자 2022년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/18 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/183 (2013.01)
B01D 53/04 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2020-0158372
(22) 출원일자 2020년11월24일
심사청구일자 2020년11월24일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최정규
서울특별시 강남구 삼성로107길 11-12 301호 (삼성동)
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26 한강대우트럼프월드3차 101동 1807호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최훈식

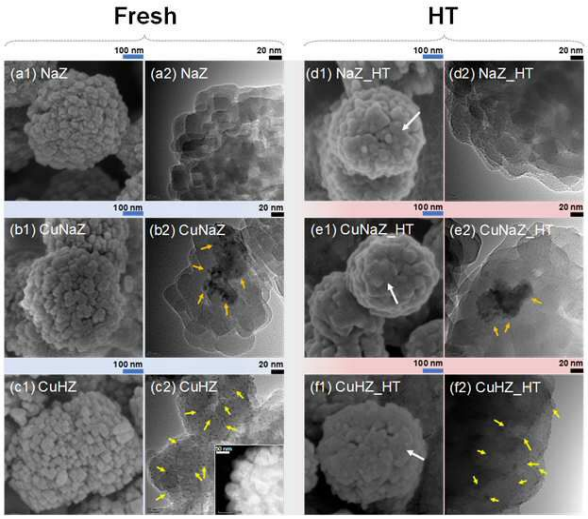
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **양이온 종류를 제어한 제올라이트를 포함하는 탄화수소 흡탈착 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 양이온 종류를 제어한 제올라이트를 포함하는 탄화수소 흡탈착 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 금속 이온 및 금속 산화물의 분포를 조절하여 촉매 활성 온도 보다 낮은 온도에서도 우수한 탄화수소 흡착 및 산화 성능을 나타낼 수 있고, 수열 처리를 통해 제조하여 수분이 존재하는 상황에서도 우수한 탄화수소 흡착 및 탈착 성능을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/06 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01J 20/3236 (2013.01)
B01D 2253/108 (2013.01)
B01D 2257/702 (2013.01)
(72) 발명자
김진성
서울특별시 성북구 고려대로24가길 11-7

장은희
경기도 안양시 만안구 안양로 174 안양 센트럴 헤센 103동 808호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105487
과제번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업 집단연구지원 (R&D)
연구과제명	ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자;

상기 제올라이트 입자와 화학적으로 결합한 금속 이온; 및

상기 제올라이트 입자의 표면에 구비되는 금속 산화물;을 포함하고,

상기 제올라이트 입자 중의 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)은 0.2 이하이고,

상기 금속 산화물의 평균 직경은 1 내지 10 nm인 탄화수소 흡탈착 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제올라이트 입자는 ZSM-5(Zeolite Socony Mobil-5)계인 탄화수소 흡탈착 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄화수소 흡탈착 복합체는 하기 식 1을 만족하는 탄화수소 흡탈착 복합체:

[식 1]

$$\left[1-\frac{Q_{Out}}{Q_{In}}\right]\times 100 > A$$

상기 식 1에서,

Q_{In}-은 탄화수소 흡탈착 복합체로 주입되는 탄화수소의 양을 나타내고,

Q_{Out}-은 탄화수소 흡탈착 복합체를 지나 배출되는 탄화수소의 양을 나타내며,

A는 30 이상의 수이고, 탄화수소 처리 효율을 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서,

탄화수소 흡탈착 복합체는 300 ℃ 이하의 온도에서 탄화수소의 흡착을 나타내고,

180 ℃ 이상의 온도에서 산화를 나타내는 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 이온은 3족 내지 12족의 원소 중 어느 하나 이상의 금속의 양이온이고,

상기 금속 산화물은 3족 내지 12족의 원소 중 어느 하나 이상의 금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속 이온은 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 로듐 및 카드뮴 중 어느 하나 이상의 금속의 양이온을 포함하

고,

상기 금속 산화물은 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 로듐 및 카드뮴 중 어느 하나 이상의 금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 탄화수소 흡탈착 복합체는 상기 탄화수소 흡탈착 복합체를 600 ℃ 내지 900 ℃에서 1시간 내지 36시간 동안 5 내지 15 부피%의 수증기를 이용하여 수열 처리하는 것을 더 포함하고,

수열 처리된 탄화수소 흡탈착 복합체는 상기 식 1에서 A는 5 이상의 수인 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄화수소 흡탈착 복합체의 크기는 50 내지 5000 nm인 탄화수소 흡탈착 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 이온은 상기 제올라이트 입자에 형성된 기공 내부에 결합된 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체.

청구항 10

제올라이트 입자를 이온 교환 방법을 이용하여 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자를 제조하는 단계; 및

상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트를 금속 이온을 포함하는 용액에 혼합하여 금속 이온 및 금속 산화물을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자를 제조하는 단계에서, 상기 제올라이트 입자 중의 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)은 0.2 이하이고,

상기 금속 산화물은 상기 제올라이트 입자 상에 평균 직경은 1 내지 10 nm으로 형성된 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제올라이트 입자는 ZSM-5(Zeolite Socony Mobil-5)계인 탄화수소 흡탈착 복합체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자를 제조하는 단계는 암모늄염 수용액을 제올라이트 입자와 20시간 내지 30시간 동안 혼합하고,

상기 암모늄염 수용액은 황산암모늄, 질산암모늄, 염화암모늄, 아세트산암모늄, 과황산암모늄, 암모니아수, 탄산수소암모늄 및 포름산암모늄 중 어느 하나 이상을 포함하는 탄화수소 흡탈착 복합체의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 금속 이온 및 금속 산화물을 형성하는 단계는 습식 함침법을 이용하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 금속 이온 및 금속 산화물을 형성하는 단계 이후에 600 ℃ 내지 900 ℃의 온도에서 1시간 내지 36시간 동안 5 내지 15 부피%의 수증기를 주입하여 수열 처리하는 단계를 추가로 포함하고,

상기 탄화수소 흡탈착 복합체의 중량에 대한 수증기를 포함한 모사 배기가스의 시간당 가스 유량은 10,000 내지 200,000 mL/g·h인 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 금속 이온은 3족 내지 12족의 원소 중 어느 하나 이상의 금속의 양이온을 포함하는 탄화수소 흡탈착 복합체의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제9항 중 어느 하나에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체를 포함하는 자동차용 탄화수소 흡탈착 복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 제올라이트를 포함하는 탄화수소 흡탈착 복합체에 관한 것으로, 제올라이트 구조 내의 양이온의 종류를 제어하여 제올라이트 상에 형성되는 금속 이온 및 금속 산화물을 효과적으로 분산시킨 탄화수소 흡탈착 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 대기오염에 대한 관심이 높아짐에 따라 미국, 유럽 등에서 가솔린 차량, 디젤 차량에서 배출되는 일산화탄소(CO), 질소산화물(NOx), 탄화수소(HC, hydrocarbon), 입자상 물질(PM, particulate matter) 등의 배기가스 규제가 강화되고 있다. 특히, 1992년의 Euro 1에서 2020년 Euro 6d로 시간이 지남에 따라 탄화수소(HC) 배출량을 1992년 대비 ~80% 이상 감축해야 한다. 가솔린 차량 HC 배출의 경우, 삼원촉매(three-way catalysts; TWCs, HC 산화에 작용함)가 활성을 보이지 않는 저온 시동 구간(cold start period)에서 운행기간 중에 배출되는 탄화수소 배출량의 50-80%에 해당하는 탄화수소가 배출된다. 저온 시동 구간에서 배출되는 탄화수소를 저감하기 위하여 탄화수소 흡착제 (HC trap)에 대한 연구가 진행되고 있다. 탄화수소 흡착제란, 저온 시동 구간에서 배출되는 탄화수소를 흡착하여 삼원촉매가 활성을 나타내는 온도(약 200-300 ℃)에 도달할 때에 이미 흡착한 탄화수소를 탈착시키는 장치이다.

[0003] 높은 물리적, 화학적 안정성을 가진 제올라이트를 탄화수소 흡착제로 사용한 연구가 많이 진행되고 있다. 가솔린 차량의 대표적인 탄화수소 배출 물질인 프로펜(propene), 톨루엔(toluene)의 흡착 및 탈착 측정을 통하여 탄화수소 흡착제의 성능을 테스트하고 있다. 제올라이트 구조 및 Si/Al 비, 금속 함침 유무에 따른 탄화수소 흡착제 성능에 관한 연구가 진행되었다. 제올라이트의 Al 함유량이 많아질수록(즉, Si/Al 값이 작아질수록) 제올라이트에 많은 양의 탄화수소가 흡착되었다. 또한, 다양한 제올라이트 구조 중에서도 ZSM-5와 beta 구조 제올라이트가 높은 성능을 나타내었다. 그러나, 이러한 제올라이트만으로 이루어진 탄화수소 흡착제는 300 ° C 이하에서의 탄화수소 흡착 및 산화력이 낮아 삼원촉매가 활성을 띠는 온도에 도달하기까지의 저온시동 구간에서 발생하는 탄화수소를 충분히 처리하지 못하며, 게다가 다량의 수분(~10 부피%)이 존재할 경우 탄화수소 흡착제의 성능이 저하되는 문제점이 있다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위해, 삼원촉매가 활성을 띠는 온도 보다 낮은 온도에서 탄화수소를 흡착 및 산화시키고, 다량의 수분이 존재하는 경우에도 우수한 탄화수소의 흡착능 및 산화능을 나타내는 흡착제 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2012-512022호(2012.05.31)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 제올라이트의 양이온 종류의 조절을 통해 금속 이온 및 금속 산화물의 분포를 조절하여, 탄화수소 흡탈착 복합체의 흡착 및 산화 성능을 조절한 탄화수소 흡탈착 복합체 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자;

[0008] 상기 제올라이트 입자와 화학적으로 결합한 금속 이온; 및

[0009] 상기 제올라이트 입자의 표면에 구비되는 금속 산화물;을 포함하고,

[0010] 상기 제올라이트 입자 중의 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)은 0.2 이하이고,

[0011] 상기 금속 산화물의 평균 직경은 1 내지 10 nm인 탄화수소 흡탈착 복합체를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 제올라이트 입자를 이온 교환 방법을 이용하여 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자를 제조하는 단계; 및

[0013] 상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트를 금속 이온을 포함하는 용액에 혼합하여 금속 이온 및 금속 산화물을 형성하는 단계를 포함하고,

[0014] 상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자를 제조하는 단계에서, 상기 제올라이트 입자 중의 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)은 0.2 이하이고,

[0015] 상기 금속 산화물은 상기 제올라이트 입자 상에 평균 직경은 1 내지 10 nm으로 형성된 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 금속 이온 및 금속 산화물의 분포를 조절하여 촉매 활성 온도 보다 낮은 온도에서도 우수한 탄화수소 흡착능 및 산화 성능을 나타낼 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 수열 안정성 또한 증가하여 수분이 존재하는 상황에서 높은 온도를 가하는 수열 처리 과정을 거치고 나서도 우수한 탄화수소 흡착 및 탈착 성능을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체를 주사 전자현미경(SEM) 및 투과 전자현미경(TEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 물리화학적 특성을 확인한 그래프이다: (a) 및 (b)는 X선 회절분석 그래프이고, (c) 및 (d)는 SEM/EDX 맵핑 이미지이며, (e) 및 (f)는 질소 흡착 등온선 그래프이고, (g) 및 (h)는 ^{29}Si MAS NMR 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 SEM/EDX 맵핑 이미지이다: (a)는 주사전자현미경 이미지이고, (b)는 규소의 SEM/EDX 맵핑 이미지이고, (c)는 알루미늄의 SEM/EDX 맵핑 이미지이고, (d)는 구리 종의 SEM/EDX 맵핑 이미지이고, (a1-d1)는 NaZ, (a2-d2)는 HZ, (a3-d3)는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ), 및 (a4-d4)는 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ)의 이미지이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 SEM/EDX 맵핑 이미지이다: (a)는 주사전자현미경 이미지이고, (b)는 규소의 SEM/EDX 맵핑 이미지이고, (c)는 알루미늄의 SEM/EDX 맵핑 이미지이고, (d)는 구리 종의 SEM/EDX 맵핑 이미지이고, (a1-d1)는 NaZ_HT, (a2-d2)는 HZ_HT, (a3-d3)는 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ_HT), 및 (a4-d4)는 실시예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ_HT)의 이미지이다.

도 5는 비교예에 따른 탄화수소 흡착제의 X선 회절분석 그래프이다.

도 6은 비교예에 따른 탄화수소 흡착제의 질소 흡착 등온선 그래프이다: (a)는 CuO/NaZ 및 CuO/NaZ_HT의 그래프이고, (b)는 CuO/HZ 및 CuO/HZ_HT의 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 저온 시동 시험(CST) 결과 그래프이다: (a1-c1)는 소듐 양이온 함유 제올라이트, (a2-c2)는 수소 양이온 함유 제올라이트의 모사된 배기가스의 탄화수소에 대한 CST 결과이다. (a3)은 (a1)-(a2)의 CST 결과로부터 얻어낸 프로펜 흡착량이고, (b3)은 (b1)-(b2)의 CST 결과로부터 얻어낸 톨루엔 흡착량이다. (c3)은 (c1-c2)의 CST 결과로부터 얻어낸 300 ° C 이전에서의 탄화수소 흡착제의 전체 탄화수소 처리 효율이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 저온 시동 시험(CST) 결과 그래프이다: (a)는 NaZ, (b)는 HZ, (c)는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ), (d)는 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ), (a1-d1)는 수증기가 없는 건조한 조건, (a2-d2)는 수증기가 추가된 습한 조건에서의 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 저온 시동 시험(CST) 결과 그래프이다: 출구가스 스트림의 대표적인 성분에 대한 (a)는 NaZ, (b)는 HZ, (c)는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ), (d)는 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ)의 결과이고, (a1-d1)는 프로펜 및 톨루엔, (a2-d2)는 m/z = 56, 77, 106의 탄화수소, (a3-d3)는 CO 및 CO_2, 및 (a4-d4)는 장비(MS, GC)에 따른 총 탄화수소에 대한 그래프이고, 점선은 프로펜(100 ppm), 톨루엔(100 ppm) 및 CH_4에 대한 전체 탄화수소(1000 ppm의 CH_4)의 유입구 농도를 의미한다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 저온 시동 시험(CST) 결과 그래프이다: 출구가스 스트림의 대표적인 성분에 대한 (a)는 NaZ_HT, (b)는 HZ_HT, (c)는 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ_HT), (d)는 실시예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ_HT)의 결과이고, (a1-d1)는 프로펜 및 톨루엔, (a2-d2)는 m/z = 56, 77, 106의 탄화수소, (a3-d3)는 CO 및 CO_2, 및 (a4-d4)는 장비에 따른 프로펜과 톨루엔을 합한 농도(MS) 및 전체 탄화수소 농도(GC)에 대한 그래프이고, 점선은 프로펜(100 ppm), 톨루엔(100 ppm) 및 CH_4에 대한 전체 탄화수소(1000 ppm의 CH_4)의 유입구 농도를 의미한다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 CO 흡착된 샘플 및 피리딘 흡착된 샘플에 대한 푸리에 변환 자외선 분광분석(FT-IR) 스펙트럼 그래프와 미세 다공성 부피의 곱의 함수로서 수열처리하지 않은 샘플과 수열처리한 샘플의 CST 효율에 대한 선형 회귀 그래프이다: (a)는 소듐 양이온 함유 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ, CuNaZ_HT) 및 (b)는 수소 양이온 함유 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ, CuNaZ_HT)의 CO 흡착된 샘플에 대한 FT-IR 스펙트럼이고, (d)는 소듐 양이온 함유 탄화수소 흡탈착 복합체(NaZ, CuNaZ, CuNaZ_HT) 및 (e) 수소 양이온 함유 탄화수소 흡탈착 복합체(HZ, CuHZ, CuHZ_HT)의 피리딘 흡착된 샘플에 대한 FT-IR 스펙트럼이고, (c)는 모노카보닐 종($[Cu(CO)]^+$) 및 (f)는 루이스산 부위(L_{A1}/Cu)의 1 nm 이하 크기(V_{1nm})의 미세 다공성 부피의 곱의 함수로서 수열처리하지 않은 샘플과 수열처리한 샘플의 CST 효율에 대한 선형 회귀 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 H_2-TPR(Temperature-programmed reduction) 곡선을 나타낸 그래프이다: (a)는 비교예 1 및 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체, (b)는 실시예 1 및 실시예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체, (c)는 실시예 1과 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체결과이다. (a)와 (b)에는 상업적으로 구입가능한 H-form ZSM-5(HCZ)에 CuO를 물리적으로 섞어서 얻은 CuO/HCZ와 이에 추가적으로 수열처리를 한 CuO/HCZ_HT의 결과도 포함되었다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 0 ℃에서 측정된 NO 흡착된 푸리에 변환 자외선 분광분석(FT-IR) 스펙트럼과 이들을 여러 피크로 분리한(deconvoluted) 곡선 그래프이다: (a)는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체, (b)는 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체의 그래프이고, (a1-b1)는 1분 간격으로 나타낸 스펙트럼이고, (a2-b2)는 Cu^+ 이온에 해당하는 세기가 가장 높을 때, Cu^{2+}이온, CuO 및 Cu^+ 이온을 지칭하는

각각의 1907 cm^{-1}(초록색), 1888 cm^{-1}(빨간색), 및 1810 cm^{-1}(청색)의 파수에 대한 분해 스펙트럼이고, (a3-b3)은 Cu^{2+}이온, CuO 및 Cu^{+} 이온에 해당하는 강도를 표시한 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 30 ℃에서 측정된 CO 흡착된 푸리에 변환 자외선 분광분석(FT-IR) 스펙트럼과 이들을 여러 피크로 분리한(deconvoluted) 곡선 그래프이다: 왼쪽은 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ_x/y)를 x(온도)와 y(시간)으로 수열처리한 경우의 그래프이고, 오른쪽은 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ_x/y)를 x(온도)와 y(시간)으로 수열처리한 경우의 그래프이고, FT-IR 스펙트럼에서 2157 cm^{-1} 및 2150 cm^{-1}을 중심으로 하는 피크를 적분하여 특정 영역을 얻었고, 적색으로 표시하였으며, 2137 cm^{-1} 및 2107 cm^{-1}의 파수에서 CuO 입자로부터 생성된 다른 분해된 곡선은 회색으로 표현되었다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 피리딘 흡착된 푸리에 변환 자외선 분광분석(FT-IR) 스펙트럼과 배출시간에 대한 특정 영역을 나타낸 그래프이다: (a)는 NaZ, (b)는 HZ, (c)는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ), (d)는 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ)의 그래프이고, (a2-d2)는 0 내지 8 또는 0 내지 11시간에 측정된 스펙트럼을 나타낸 것이고, 특정 영역은 B, $L_{A1/Cu}$ 및 L_{Na}에 대한 피리딘 흡착된 FT-IR 스펙트럼에서 1550, 1450 및 1440 cm^{-1}을 중심으로 피크를 적분하여 얻었다.

도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 저온 시동 시험(CST)을 수행하는 동안 CO 및 CO_2의 산화 결과 그래프이다: (a)는 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ), (b)는 CuO/SiO_2, (c)는 CuO의 그래프이고, (d)는 CO_2의 산화 시작 온도 및 전체 탄화수소에 대한 수열처리하지 않은 샘플과 수열처리한 샘플의 흡착된 양을 나타낸 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 출구 스트림에서 방출 가스에 대한 저온 시동 시험(CST) 결과 그래프이다: (a1-a3)은 탄화수소, (b1-b3)은 CO와 CO_2에 대한 그래프이고, 상단은 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ), 중간은 CuO, 하단은 CuO/SiO_2에 대한 그래프이다.

도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 출구 스트림에서 방출 가스에 대한 300 ° C에서의 산화 성능을 나타낸 그래프이다: (a)는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ), (b)는 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ), (c)는 CuO, (d)는 CuO/SiO_2의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0020] 본 명세서에서 '전체 탄화수소'는 메탄을 기준으로 한 탄화수소를 의미한다. 구체적으로, 프로펜, 톨루엔 등을 가스크로마토그래피(GC FID)를 통해 메탄에 상응하는 값으로 변환하고, 변환된 메탄의 양으로 정량화한 것이다.

[0021] 지금까지는 탄화수소 흡착 성능을 높이기 위해서 이온 교환 과정을 통해 구리를 함침한 제올라이트를 제공하거나, 더 많은 양의 구리를 사용하여 이온 교환을 진행해 일부 남은 구리가 산화구리 형태로 존재하는 흡착제에 대해 보고되어 왔다.

[0022] 종래의 탄화수소 흡탈착 복합체의 개발은 제올라이트의 Si/Al 비, 구조, 함침하는 금속의 종류를 조절하여 연구되었으나, 본 발명은 동일한 종류의 제올라이트의 활성 부위의 양이온 종류를 조절을 통해 금속 이온과 금속 산화물의 분포를 조절하여 우수한 탄화수소 흡착능과 산화능을 가지는 탄화수소 흡탈착 복합체에 관한 것이다.

[0023] 본 발명은 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자;

[0024] 상기 제올라이트 입자와 화학적으로 결합한 금속 이온; 및

[0025] 상기 제올라이트 입자의 표면에 구비되는 금속 산화물;을 포함하고,

[0026] 상기 제올라이트 입자 중의 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)은 0.2 이하이고, 상기 금속 산화물의 평균 직경은 1 내지 10 nm인 탄화수소 흡탈착 복합체를 제공한다.

[0027] 상기 제올라이트 입자는 ZSM-5(Zeolite Socony Mobil-5)계 제올라이트일 수 있다.

[0028] 상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자는 Si/Al 비가 약 10인 제올라이트로서, 제올라이트의 활성 부위에 수소 양이온이 결합된 것이다.

[0029] 또한, 상기 제올라이트 입자 중의 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)은 0.2 이하, 0.15 이하, 0.1 이하 또는 0.05 이하일 수 있다. 상기와 같은 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율을 가지는 것은 제올라이트 입자에 소듐 양이온 대신 수소 양이온을 더 많이 포함하다는 것을 의미하고, 알루미늄에 대한 소듐의 몰 비율이 0.2 이하인 경우는 수소 양이온 함유 제올라이트(H-form zeolite)로 이루어진 것을 의미한다. 상기와 같이 수소 양이온이 제올라이트 활성 지점에 결합한 경우 함침되는 금속 이온의 함량이 높고, 제올라이트 표면에 형성된 금속 산화물의 크기가 작아 탄화수소 흡탈착 복합체의 흡착성능과 산화성능을 향상시킨다. 상기 소듐 양이온 및 수소 양이온은 제올라이트 활성 부위에 화학결합한 것이다.

[0030] 상기 금속 이온은 3족 내지 12족의 원소 중 어느 하나 이상의 금속의 양이온일 수 있다. 구체적으로, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 로듐 및 카드뮴 중 어느 하나 이상의 금속의 양이온일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 금속 이온은 1가 철, 2가 철, 3가 철, 1가 코발트, 2가 코발트, 1가 니켈, 2가 니켈, 1가 구리 또는 2가 구리의 양이온일 수 있다. 상기 금속 이온은 제올라이트 입자에 형성된 기공 내부에 결합되어 탄화수소 흡착능을 향상시킬 수 있다.

[0031] 상기 금속 산화물은 3족 내지 12족의 원소 중 어느 하나 이상의 금속의 양이온일 수 있다. 구체적으로, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 로듐 및 카드뮴 중 어느 하나 이상의 금속의 산화물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 금속 산화물은 FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, Co_3O_4, CoO, NiO, Cu_2O, Cu_2O_3 또는 CuO일 수 있다.

[0032] 예를 들어, 상기 금속 산화물은 제올라이트 입자 표면에 형성된 것으로, 평균 직경이 1 내지 10 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 산화물의 평균 직경은 1 내지 9 nm, 1 내지 7 nm, 2 내지 8 nm 또는 2 내지 6 nm일 수 있다. 상기와 같은 금속 산화물을 제올라이트 입자 상에 형성함으로써, 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 탄화수소 흡착 성능이 우수하고 탄화수소의 산화온도가 낮으며 높은 수열 안정성을 가질 수 있다.

[0033] 상기 탄화수소 흡탈착 복합체의 크기는 50 내지 5000 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄화수소 흡탈착 복합체의 크기는 50 내지 2000 nm 또는 300 내지 1500 nm일 수 있다.

[0034] 또한, 상기 탄화수소 흡탈착 복합체는 제올라이트 입자에 미세 기공이 형성된 것이고, 상기 제올라이트 입자에 형성된 기공 내부에 금속 이온이 결합되고, 제올라이트 입자의 표면에 금속 산화물이 구비된 것이다.

[0035] 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 1 nm 이하의 크기를 가지는 미세 기공 부피(V_1)가 0.1 cm^3/g 이상, 0.1 내지 0.2 cm^3/g, 0.1 내지 0.15 cm^3/g 또는 0.12 내지 0.13 cm^3/g일 수 있다. 상기와 같이 제올라이트 입자에 미세 기공이 형성되고, 상기 미세 기공에 금속 이온이 결합되어 프로펜 및 톨루엔과 같은 탄화수소의 흡착능이 향상될 수 있다.

[0036] 금속 양이온은 제올라이트에 함침될 수 있는 최대 중량에 대하여 50 내지 80%의 양으로 존재하고, 금속 산화물은 제올라이트에 금속 양이온으로 함침되지 않고 남은 나머지 금속들에 의해 형성되어 존재하게 된다.

[0037] 상기와 같은 특성을 가져 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 하기 식 1을 만족할 수 있다:

[0038] [식 1]

[0039] $$\left[1-\frac{Q_{Out}}{Q_{In}}\right]\times 100 > A$$

[0040] 상기 식 1에서,

[0041] Q_{In}-은 탄화수소 흡탈착 복합체로 주입되는 탄화수소의 양을 나타내고,

[0042] Q_{Out}-은 탄화수소 흡탈착 복합체를 지나 배출되는 탄화수소의 양을 나타내며,

[0043] A는 30 이상의 수이고 탄화수소 처리 효율을 나타낸다.

[0044] 상기 식 1은 탄화수소 흡탈착 탄화수소를 주입하여 주입된 양과 탄화수소 흡탈착 복합체로부터 배출되는 전체

탄화수소의 양을 측정하고, 300 ℃까지 탄화수소 흡탈착 복합체에 주입된 전체 탄화수소의 양과 탄화수소 흡탈착 복합체를 지나 배출된 전체 탄화수소의 양의 비율을 통해 탄화수소 흡탈착 복합체의 전체 탄화수소 흡착율을 계산한 식이다. 이때, 상기 전체 탄화수소 처리 효율인 A는 30 이상, 40 이상, 50 이상, 55 이상 또는 60 이상을 나타낼 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 300 ℃ 이하의 온도에서 탄화수소의 흡착을 나타내고, 180 ℃ 이상의 온도에서 탄화수소의 산화를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 탄화수소 흡탈착 복합체는 70 ℃ 내지 300 ℃ 또는 100 ℃ 내지 300 ℃의 온도에서 탄화수소의 흡착을 나타내고, 210 ℃ 이상, 220 ℃ 이상, 230 ℃ 이상 또는 240 ℃ 이상 온도에서 탄화수소의 산화를 나타낼 수 있다. 보통 주행 중에 배출되는 탄화수소 중 50~80%가 저온 시동 구간(300 ℃ 이하)에서 발생하는데, 상기 특성으로 인해 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 저온 시동 구간에서도 탄화수소를 효율적으로 흡착하여 산화시킬 수 있고, 높은 수열 안정성을 나타낼 수 있다.

[0046] 아울러, 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 전체 탄화수소 흡착량이 0.32 내지 1.5 $mmol_{CH4}/g$이고, 탄화수소의 산화 시작 온도가 180 내지 350 ℃일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 탄화수소 흡탈착 복합체는 전체 탄화수소 흡착량이 0.32 내지 1.0 $mmol_{CH4}/g$, 0.32 내지 0.8 $mmol_{CH4}/g$ 또는 0.32 내지 0.4 $mmol_{CH4}/g$이고, 탄화수소의 산화 시작 온도는 180 내지 320 ℃, 180 내지 300 ℃ 또는 180 내지 250 ℃일 수 있다. 이때, 산화 시작 온도는 전체 탄화수소 대비 CO_2의 생성량이 5% 이상이 되는 지점의 온도를 말한다.

[0047] 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 600 ℃ 내지 900 ℃에서 1시간 내지 36시간 동안 5 내지 15 부피%의 수증기를 주입하여 수열 처리된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄화수소 흡탈착 복합체는 600 ℃ 내지 850 ℃, 600 ℃ 내지 800 ℃, 600 ℃ 내지 750 ℃ 또는 700 ℃ 내지 800 ℃의 온도에서 1 시간 내지 24시간, 12시간 내지 36시간 또는 12시간 내지 24시간 동안 5 내지 15 부피%의 수증기를 주입하여 수열 처리된 것일 수 있다. 이때, 상기 탄화수소 흡탈착 복합체의 중량에 대한 수증기를 포함한 모사 배기가스의 시간당 가스 유량은 10,000 내지 200,000 mL/g·h 또는 100,000 내지 200,000 mL/g·h일 수 있고, 상기 조건은 자동차를 장기간 운용하였을 때와 흡사한 가혹한 조건이다. 상기와 같이 수열 처리된 탄화수소 흡탈착 복합체는 수증기가 있는 조건에서 탄화수소를 흡착하고 산화시키는 성능이 저하될 수 있고, 내구성이 저하될 수 있다.

[0048] 예를 들어, 수열 처리된 탄화수소 흡탈착 복합체는 상기 식 1에서 탄화수소 처리 효율인 A가 5 이상, 6 이상, 8 이상 또는 10 이상일 수 있다. 수열 처리된 탄화수소 흡탈착 복합체는 수열 처리되지 않은 탄화수소 흡탈착 복합체와 비교하여 비교적 낮은 탄화수소 처리 효율을 나타내기는 하나, 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)이 0.2 이하인 탄화수소 흡탈착 복합체가 양이온이 대부분 Na로 이루어진 탄화수소 흡착탈 복합체보다 상기 수열 처리 후 비교하였을 때 더 내열성이 향상되고 우수한 흡착능을 나타낸다.

[0049] 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 탄화수소 흡착 성능 외에도 선택적 환원 촉매(Selective catalytic reduction, SCR)로 활용이 가능하고, 이를 통해, 질소산화물(NO_x)를 효과적으로 제거하여 대기 정화 능력을 나타낼 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명은 제올라이트 입자를 이온 교환 방법을 이용하여 수소 양이온 포함하는 제올라이트 입자를 제조하는 단계; 및

[0052] 상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트를 금속 이온을 포함하는 용액에 혼합하여 금속 이온 및 금속 산화물을 형성하는 단계를 포함하고,

[0053] 상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자를 제조하는 단계에서, 상기 제올라이트 입자 중의 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)은 0.2 이하이고,

[0054] 상기 금속 산화물은 상기 제올라이트 입자 상에 평균 직경은 1 내지 10 nm으로 형성된 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡탈착 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0055] 상기 제올라이트 입자는 ZSM-5(Zeolite Socony Mobil-5)일 수 있다.

[0056] 상기 제올라이트 입자는 수소 양이온 함유 제올라이트일 수 있다. 상기 제올라이트 전구체를 이온 교환 방법을 이용하여 제올라이트 활성 부위의 소듐 양이온을 수소 양이온으로 치환시켜 수소 양이온 함유 제올라이트를 제

조한다.

[0057] 상기 수소 양이온 함유 제올라이트는 Si/Al 비가 약 10인 제올라이트로서, 제올라이트의 활성 부위에 수소 양이온이 결합된 것이다. 상기와 같이 제올라이트 활성 부위의 양이온을 수소 양이온으로 치환한 경우 함침되는 금속 이온의 함량이 높고, 제올라이트 표면에 형성된 금속 산화물의 크기가 작아 탄화수소 흡탈착 복합체의 흡착성능을 향상시킨다.

[0058] 상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트 입자를 제조하는 단계에서 제조한 제올라이트는 수소 양이온 함유 제올라이트(H-form zeolite) 및 소듐 양이온 함유 제올라이트(Na-form zeolite)를 포함할 수 있다. 상기 제올라이트 전구체를 이온 교환 후 소성하는 방법을 이용하여 제올라이트 활성 부위의 소듐 양이온을 수소 양이온으로 치환시켜 수소 양이온 함유 제올라이트 및 소듐 양이온 함유 제올라이트를 제조한다.

[0059] 상기 수소 양이온을 포함하는 제올라이트를 제조하는 단계는 제올라이트 입자와 암모늄염 수용액을 혼합하여 수행할 수 있고, 상기 암모늄염 수용액은 황산암모늄, 질산암모늄, 염화암모늄, 아세트산암모늄, 과황산암모늄, 암모니아수, 탄산수소암모늄 및 포름산암모늄 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 제올라이트는 소듐 양이온 함유 제올라이트(Na-form zeolite)일 수 있고, 상기 암모늄염 수용액과 소듐 양이온 함유 제올라이트를 혼합할 경우 암모늄 양이온이 제올라이트에 함유된 소듐 양이온과 치환된다. 이후 소성 과정을 거치게 되면 치환된 암모늄 양이온은 수소 양이온으로 변하게 되어 제올라이트 입자의 소듐 몰 비율이 감소될 수 있고, 암모늄염 수용액과 제올라이트 입자의 반응시간을 조절하여 제올라이트 입자의 소듐 몰 비율을 제어할 수 있다.

[0061] 구체적으로, 상기 암모늄염 수용액의 농도는 1 M 내지 5 M, 1 M 내지 4 M, 또는 1 M 내지 3 M이고, 상기 암모늄염 수용액과 제올라이트 입자를 혼합하여 20시간 내지 30시간, 22시간 내지 30시간 또는 23시간 내지 27시간 동안 혼합하여 수행할 수 있다. 상기 암모늄염 수용액과 제올라이트 입자를 혼합하여 반응함으로써, 제올라이트 입자의 소듐 양이온이 수소 양이온으로 치환될 수 있다.

[0062] 구체적으로, 이온 교환 방법을 거친 제올라이트 입자는 제올라이트 입자 중의 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)은 0.2 이하, 0.15 이하, 0.1 이하 또는 0.05 이하일 수 있다. 상기와 같은 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율을 가지는 것은 소듐 양이온 대신 수소 양이온을 포함하는 제올라이트를 포함하다는 것을 의미한다. 상기와 같이 수소 양이온이 제올라이트 활성 지점에 결합한 경우 함침되는 금속 이온의 함량이 높고, 제올라이트 표면에 형성된 금속 산화물의 크기가 작아 탄화수소 흡탈착 복합체의 흡착성능을 향상시킨다.

[0063] 그런 다음, 제올라이트 입자와 암모늄염 수용액을 혼합한 혼합용액을 원심분리 및 경사분리하여 침전물을 수득하고, 수득한 침전물을 암모늄염 수용액과 혼합한 후 다시 침전물을 수득하는 방법을 3번 이상 반복하여 수행한다.

[0064] 상기 수득한 침전물은 500 내지 700 ℃의 온도에서 10 내지 20 시간 동안 300 mL/min의 공기흐름 조건에서 소성할 수 있다. 구체적으로, 수득한 침전물을 300 mL/min의 기류 하에서 500 내지 650 ℃ 또는 500 내지 600 ℃의 온도에서 10 내지 17 시간 또는 10 내지 15 시간 동안 약 1 ℃/min의 상승 속도로 가열하여 소성할 수 있다. 상기 과정을 통해, 소듐 양이온이 수소 양이온으로 치환된 제올라이트 입자를 제조할 수 있고, 상기 제올라이트 입자에 미세 기공이 형성될 수 있다.

[0065] 상기 금속 이온 및 금속 산화물을 형성하는 단계는 습식 함침법을 이용하여 금속 이온을 포함하는 금속전구체 용액에 소듐 양이온이 수소 양이온으로 치환된 제올라이트 입자를 혼합하여 제조하고, 이때 금속의 함량은 1 내지 9 중량%, 2 내지 8 중량%, 3 내지 8 중량% 또는 4 내지 7 중량%일 수 있다. 추가적으로 건조 및 소성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0066] 구체적으로, 금속 이온 및 금속 산화물을 형성하는 단계는 습식 함침법을 이용하여 금속 이온 및 금속 산화물이 함침된 제올라이트 입자를 500 내지 700 ℃의 온도에서 2 내지 10 시간 동안 300 mL/min의 기류 하에서 소성하여 제올라이트 입자에 금속 이온 및 금속 산화물을 함침할 수 있다. 구체적으로, 금속 이온 및 금속 산화물이 함침된 제올라이트 입자를 300 mL/min의 기류 하에서 500 내지 650 ℃ 또는 500 내지 600 ℃의 온도에서 2 내지 8 시간 또는 3 내지 7 시간 동안 약 1 ℃/min의 상승 속도로 가열하고 소성할 수 있다. 상기 과정을 통해, 소듐 양이온이 수소 양이온으로 치환된 제올라이트 입자는 금속 이온 및 금속 산화물을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 제올라이트 입자의 미세 기공에 금속 이온이 함침되고, 제올라이트 입자의 표면에 금속 산화물이 형성될 수 있다.

[0067] 상기 금속 이온은 3족 내지 12족의 원소 중 어느 하나 이상의 금속의 양이온을 포함한다. 구체적으로, 상기 금속 이온은 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 로듐 및 카드뮴 중 어느 하나 이상의 금속의 양이온을 포함한다. 보다 구체적으로, 상기 금속 이온은 1가 철, 2가 철, 3가 철, 1가 코발트, 2가 코발트, 1가 니켈, 2가 니켈, 1가 구리 또는 2가 구리의 양이온일 수 있다.

[0068] 상기 금속 이온을 포함하는 용액을 제올라이트에 함침시켜 형성된 금속 산화물은 3족 내지 12족의 원소 중 어느 하나 이상의 금속의 산화물일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 산화물은 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 로듐 및 카드뮴 중 어느 하나 이상의 금속의 산화물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 금속 산화물은 FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, Co_3O_4, CoO, NiO, Cu_2O, Cu_2O_3 또는 CuO일 수 있다.

[0069] 금속 이온 및 금속 산화물을 형성하는 단계를 통해 제올라이트 입자 상에 금속 산화물을 형성할 수 있고, 형성된 금속 산화물의 평균 직경이 1 내지 10 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 산화물의 평균 직경은 1 내지 9 nm, 1 내지 7 nm, 2 내지 8 nm 또는 2 내지 6 nm일 수 있다. 상기와 같은 금속 이온을 제올라이트 입자 내에 함침시키고, 산화물을 제올라이트 입자 상에 형성함으로써, 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 탄화수소 흡착 성능이 우수하고 탄화수소의 산화온도가 낮으며 높은 수열 안정성을 가질 수 있다.

[0070] 상기와 같은 과정을 거쳐 제조된 탄화수소 흡탈착 복합체는 1nm 이하의 크기를 가지는 미세 기공 부피(V_1)가 0.1 cm^3/g 이상, 0.1 내지 0.2 cm^3/g, 0.1 내지 0.15 cm^3/g 또는 0.12 내지 0.13 cm^3/g일 수 있고, 금속 양이온은 제올라이트에 함침될 수 있는 최대 중량에 대하여 50 내지 80%의 양으로 존재하고, 금속 산화물은 제올라이트에 금속 양이온으로 함침되지 않고 남은 나머지 금속들에 의해 형성되어 존재하게 된다.

[0071] 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 제조방법은 금속 이온 및 금속 산화물을 형성하는 단계 이후에 600 ℃ 내지 900 ℃의 온도에서 1시간 내지 36시간 동안 5 내지 15 부피%의 수증기를 주입하여 수열 처리하는 단계를 더 포함한다. 구체적으로 상기 수열 처리하는 단계는 600 ℃ 내지 800 ℃, 600 ℃ 내지 750 ℃, 600 ℃ 내지 700 ℃ 또는 700 ℃ 내지 800 ℃의 온도에서 1 시간 내지 24시간, 12시간 내지 36시간 또는 12시간 내지 24시간 동안 5 내지 15 부피%의 수증기를 주입하여 열처리하여 수행할 수 있다. 이때, 상기 탄화수소 흡탈착 복합체의 중량에 대한 수증기를 포함한 모사 배기가스의 시간당 가스 유량은 10,000 내지 200,000 mL/g·h 또는 100,000 내지 200,000 mL/g·h일 수 있고, 상기 조건은 자동차를 오랜 시간동안 운전했을 경우 흡착제에 가해지는 조건과 흡사한 가혹한 조건이다.

[0072] 상기 수열 처리를 통해 얻어진 탄화수소 흡탈착 복합체는 수열 처리되지 않은 탄화수소 흡탈착 복합체보다 비교적 낮은 탄화수소 처리 효율을 나타내기는 하나, 알루미늄 대비 소듐의 몰 비율(Na/Al)이 0.2 이하인 탄화수소 흡탈착 복합체가 양이온이 대부분 Na로 이루어진 탄화수소 흡착탈 복합체보다 상기 수열 처리 후 비교하였을 때 더 내열성이 향상되고 우수한 흡착능을 나타낸다.

[0074] 아울러, 본 발명은 상기 서술한 탄화수소 흡탈착 복합체를 포함하는 자동차용 탄화수소 흡탈착 복합체를 제공한다. 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 우수한 흡착능을 나타내고, 약 180℃의 온도에서 탄화수소 산화능을 가져 흡착된 탄화수소가 비교적 저온에서도 산화되며, 고온에서 수열 안정성을 나타내므로 자동차 배기가스에서 배출되는 탄화수소 제거에 적용할 수 있고, 삼원촉매가 충분히 활성을 띄기 전인 저온 시동 구간에서도 우수한 탄화수소 흡착능 및 산화능을 나타내어 대기 정화 효과가 있을 것으로 보인다.

[0076] 이하 본 발명의 실시예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0078] **[실시예]**

[0079] **실시예 1(CuHZ)**

[0080] NaZ의 합성

[0081] 0.98 g의 알루민산 소듐(sodium aluminate, $NaAlO_2$, anhydrous, Sigma-Aldrich), 25.45 g의 테트라에틸규산염

(tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98%, Sigma-Aldrich) 및 18.26 g의 수산화 테트라프로필암모늄(tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH, 40wt% in H_2O)을 75.3 g의 탈이온수에 서서히 첨가하였다. Si/Al 비가 약 10인 상기 혼합물을 환류하에 100℃인 실리콘 오일에서 3시간 동안 교반하고, 추가로 실온에서 24시간 동안 교반하여 전구체를 합성하였다. 제조된 합성 전구체를 테플론 라이닝된 오토클레이브에 붓고 밀봉된 오토클레이브를 175 ℃로 예열된 컨벡션 오븐으로 옮겨 3일 동안 회전시키면서 수열 반응을 수행하였다. 그런 다음 일련의 원심분리를 반복하고 디켄팅한 후 탈이온수로 3회 세척하여 생성된 고체 입자를 회수하였다. 회수된 입자는 박스형 전기로(boxed furnace)에서 약 300 mL/min의 기류 하에서 1 ℃/min의 상승 속도로 550 ℃에서 12시간 동안 추가로 소성시켜 소듐 양이온 함유 제올라이트 입자(NaZ)를 합성하였다.

[0082] HZ의 합성

[0083] 그런 다음, 이온 교환 과정을 통해 제올라이트 입자의 소듐 양이온을 수소 양이온으로 치환하였다. 구체적으로, 약 100 g의 탈이온수에 8 g의 질산암모늄(NH_4NO_3, 99%, Sigma-Aldrich)을 용해시켜 제조한 1M의 질산암모늄 용액 100 mL에 소성된 소듐 양이온 함유 제올라이트 입자(NaZ) 1 g을 첨가하였다. 생성된 현탁액을 진동 머신(shaking machine, SI-300R, Lab Companion)에서 1일 동안 교반하였다. 교반 이후, 원심 분리와 디캔팅을 통하여 입자들을 회수하였다. 질산암모늄 용액에서 교반하고 회수하는 과정을 3회 반복하였다. 회수한 샘플은 건조시키고, 300 mL/min의 기류 하에서 1 ℃/min의 상승 속도로 550 ℃에서 12시간 동안 소성시켜 수소 양이온 함유 제올라이트 입자(HZ)를 제조하였다.

[0084] CuHZ 합성

[0085] 그런 다음 수소 양이온 함유 제올라이트 입자에 5중량% 구리를 습식 함침법 과정을 통해 함침하여 탄화수소 흡탈착 복합체를 제조하였다. 구체적으로, 약 80 g의 탈이온수에 질산구리 삼수화물($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich)을 용해시켜 0.04 M 질산구리II($Cu(NO_3)_2$) 용액을 제조하였다. 상기 소듐 양이온 비율이 제어된 제올라이트 입자를 질산구리 용액에 첨가하여 최종적으로 약 5 중량% Cu가 함침되게 하였다. 그 뒤, 혼합물을 회전식 증발기에 넣고 수분을 모두 제거한 후, Cu 함침된 제올라이트 입자(CuHZ)를 회수하여, 100 ℃에서 밤새 건조시키고, 박스형 전기로(boxed furnace)에서 300 mL/min의 기류 하에서 1 ℃/min의 상승 속도로 550 ℃에서 6시간 동안 소성시켜 탄화수소 흡탈착 복합체를 제조하였다.

[0086] **실시예 2(CuHZ_HT)**

[0087] 상기 실시예 1에서 제조한 탄화수소 흡탈착 복합체를 기류 하에서 10부피%의 H_2O 수증기를 통해 800 ℃에서 24시간 동안 수열처리하여 탄화수소 흡탈착 복합체를 제조하였다. 이때 상기 탄화수소 흡탈착 복합체의 중량에 대한 수증기를 포함한 모사 배기가스의 시간당 가스 유량은 약 100,000 mL/g·h이다.

[0088] **비교예 1(CuNaZ)**

[0089] 상기 실시예 1에서 이온 교환 반응을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄화수소 흡탈착 복합체를 제조하였다.

[0090] **비교예 2(CuNaZ_HT)**

[0091] 상기 비교예 1에서 제조한 탄화수소 흡탈착 복합체를 기류 하에서 10부피%의 H_2O 수증기를 통해 800 ℃에서 24시간 동안 수열처리하여 탄화수소 흡탈착 복합체를 제조하였다. 이때 상기 탄화수소 흡탈착 복합체의 중량에 대한 수증기를 포함한 모사 배기가스의 시간당 가스 유량은 약 100,000 mL/g·h이다.

[0093] **[실험예]**

[0094] **실험예 1**

[0095] 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 형태 및 원소 비율을 확인하기 위해 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 3의 탄화수소 흡탈착 복합체를 대상으로 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 촬영 및 에너지분산 X선 분광분석(EDX, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), X선 회절분석(XRD, X-ray diffraction) 및 Si MAS NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과는 표 1, 표 2 및 도 1 내지 도 6에 나타내었다.

표 1

[0096]

Sample	Si/Al[a]	Na/Al[a]	Cu wt%[a]
NaZ	11.6 ± 0.5	0.9 ± 0.1	0.1 ± 0.1
HZ	10.7 ± 0.5	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1
CuNaZ	10.8 ± 0.8	0.9 ± 0.1	6.3 ± 2.4
CuHZ	11.3 ± 1.3	0.1 ± 0.1	6.4 ± 1.4
CuNaZ_HT	12.5 ± 1.6	0.7 ± 0.2	6.3 ± 1.4
CuHZ_HT	12.7 ± 2.1	0.0 ± 0.0	5.8 ± 0.7

표 2

[0097]

Sample	Textural properties				Acid properties		
	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{micro}[a] ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{meso+ext}$[a] ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{1\ nm}$[b] ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	B[c] ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	$L_{Al/Cu}$[c]	L_{Na}[c]
NaZ	390.0 ± 0.1	290.4	102.6	0.13	180	0	200
HZ	388.5 ± 0.0	292.4	96.1	0.13	400	80	0
CuNaZ	379.3 ± 0.1	264.8	114.2	0.13	120	280	200
CuHZ	345.4 ± 0.1	251.6	93.7	0.12	270	780	0
CuNaZ_HT	70.5 ± 0.0	34.2	36.2	0.02	10	60	20
CuHZ_HT	196.3 ± 0.2	86.1	110.0	0.07	30	250	0

[0098] 도 1는 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체와 비교예의 탄화수소 흡탈착 복합체를 주사 전자현미경(SEM) 및 투과 전자현미경(TEM)으로 촬영한 이미지이다. 도 1을 살펴보면, (a1)은 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체의 주사 전자현미경 이미지이고, (a2)는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체의 투과 전자 현미경 이미지이며, (b1)은 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체의 주사 전자현미경 이미지이고, (b2)는 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체의 투과 전자 현미경 이미지이다.상기 표 1을 살펴보면, 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 소듐 양이온 함유 제올라이트(Na-form ZSM-5)를 이온 교환 반응을 수행한 후 구리를 담지한 것으로, 이의 Si/Al 몰 비율, Na/Al 몰 비율, Cu의 담지량을 원소 분석을 통해 확인하였다. Na/Al 몰 비율은 이온 교환 반응을 통해 조절하였다. 구체적으로, 실시예와 비교예의 Si/Al 몰 비율 및 구리 함량은 크게 차이가 나지 않았지만, Na/Al 몰 비율은 이온 교환 반응 시간에 따라 달라짐을 알 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 Si/Al 몰 비율은 약 10 내지 14인 것을 알 수 있다.

[0099] 도 2는 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 화학적 특성을 확인한 그래프이다. (a) 및 (b)는 X선 회절분석 그래프이고, (c) 및 (d)는 SEM/EDX 맵핑 이미지이며, (e) 및 (f)는 질소 흡착 등온선 그래프이고, (g) 및 (h)는 ^{29}Si MAS NMR 그래프이다.

[0100] 우선, 주사전자현미경 이미지를 보면 수소 양이온 교환과 구리 함침을 거친 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ)는 소듐 양이온 함유 제올라이트(NaZ)와 비교하여 형태가 크게 변하지 않음을 확인하였다. 수소 양이온 함유 제올라이트(HZ) 또는 소듐 양이온 함유 제올라이트(NaZ)는 약 550 ± 200 nm 크기의 구형 형태를 가졌으며, 이는 60 nm의 크기의 입방형 입자로 구성되었다. 표 1를 보면, 수소 양이온 함유 제올라이트(HZ) 또는 소듐 양이온 함유 제올라이트(NaZ)는 Na/Al 몰 비율은 각각 약 0.1 ± 0.1 및 0.9 ± 0.1로, 수소 교환이 철저히 수행되었음을 알 수 있고, 구리 함침 공정 후, 구리 이온 및 구리 산화물이 실시예 1 및 비교예 1의 탄화수소 흡착체에 효과적으로 함침되었음을 알 수 있다.

[0101] 투과전자현미경 이미지를 살펴보면, 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체는 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체보다 더 큰 구리 산화물 입자를 함유한 것을 확인하였다. 실시예 1 및 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체는 외부 표면 상에 구리 산화물 입자를 함유하고, 상기 구리 산화물 입자의 크기는 각각 6.8 ± 2.0 nm 및 3.2 ± 0.7 nm으로 제올라이트 입자 상에 잘 분포되어 있음을 확인하였다.

[0102] 수열처리한 실시예 2 및 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체는 형태학적 변화를 유도하여 도 1의 (d1), (e1), (f1)에서 흰색 화살표로 표시된 바와 같이 상기 언급된 60 nm 크기 입자의 날카로운 모서리가 둥글게 되었으나, 이에 상응하는 원소 성분은 유사했다. 또한, 도 1의 (e2)에서 주황색 화살표로 표시된 바와 같이 비교예 2은 수

열처리 후 약 33 ± 12 nm로 입자가 커졌으나, 이는 7.3 ± 1.2 nm 크기의 작은 입자로 이루어진 것을 확인하였다. 이와 반대로, 실시예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체에 형성된 구리 산화물은 여전히 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체에 형성된 구리 산화물과 유사한 것을 확인하였다.

[0103] 도 2를 살펴보면, 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체의 구조는 실시예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체의 구조와 비교하여 수열처리하는 동안 붕괴 및 분해되는 경향이 더 큰 것으로 나타났다. 구체적으로 도 2a를 보면 양이온의 종류에 관계없이 구리 함침 ZSM-5 제올라이트의 XRD 패턴은 원래 ZSM-5 제올라이트의 XRD 패턴과 매우 유사하였다. 도 2b를 보면 비교예 1에서 35.5° 에 나타나는 구리 산화물의 (002) 평면에 해당하는 뚜렷한 피크는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체에서 4 nm보다 크기보다 큰 구리 산화물을 나타내나, 실시예 1에는 나타나지 않았다. 이것은 도 1의 투과전자현미경 이미지에서 관찰한 것과 일치하였다. 또한, 도 2 내지 도 4에 나타낸 원소 맵핑 결과를 통해 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체에서만 큰 구리 종(더 작은 입자가 응집된 형태로 형성됨)이 관찰됨을 확인하였다.

[0104] 도 2a의 XRD 패턴에도 불구하고 15-30° 범위의 넓은 피크 및 약 21.7° 의 추가피크는 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체의 XRD 패턴에서 나타났으며 이는 비정질상과 α-크리스토발석의 형성에서 기인한 것으로 보인다. 새로 나타난 XRD 피크는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체의 구조가 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체보다 수열처리에 더 취약하다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 4의 원소 맵핑 결과는 비교예 2의 탄화수소 흡착체에서만 크기가 큰 구리 산화물 입자가 관찰되는 것을 확인하였다(흰색 화살표로 표시). XRD 분석 외에, 도 2e-f를 보면, 실시예 및 비교예의 탄화수소 흡탈착 복합체에 대해 질소 흡착 등온선 그래프를 확인할 수 있고, 수소 양이온 교환 및 구리 함침 고정 후 질소 흡착 등온선 및 미세 기공 크기 분포는 유사했다. 표 2를 보면 이들은 약 0.12-0.13 cm^3/g의 유사한 미세 기공 부피를 가졌다. 도 2e-f를 보면, 수열처리 후 실시예 2 및 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체 모두에서 흡착된 질소의 양은 감소하였으나, 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체에서 감소 정도가 더 두드러졌다. 구체적으로, 표 2를 보면 비교예 2의 미세 기공 부피는 0.02 cm^3/g으로 비교예 1의 미세 기공 부피에 약 15%에 불과한 반면, 실시예 2의 미세 기공 부피는 0.07 cm^3/g으로 실시예 1의 미세 기공 부피의 약 60%인 것을 확인하였다. 이는 XRD 분석 결과로부터 알 수 있듯이 비교예 1의 미세 기공 구조가 분해 및 붕괴되기 쉽다는 것을 나타낸다.

[0105] XRD 및 질소 물리흡착 분석으로 벌크구조 및 조직 특성을 얻는 것 외에도, ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 측정하여 수열처리 후 구리 함침 제올라이트의 구조를 평가하였고, 이를 도 2의 g-h에 나타냈다. 실시예 1 및 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체는 비슷한 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 나타냈으며, 이는 주로 Q3 및 3Si(1Al)의 일부와 함께 Q4로 구성되었다. 또한, 실시예 2의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼은 실시예 1의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼과 비슷하여, 수열처리 후 제올라이트 구조가 변하지 않음을 알 수 있다. 반대로, 비교예 2의 수열처리한 경우는 Q3 및 3Si(1Al)에 해당하는 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서의 영역과 더불어 Q2에 해당하는 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서의 영역이 증가하였으며, 이는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체가 수열처리에 더 취약함을 나타낸다. 이것은 상기 언급된 XRD 및 질소 물리흡착 분석 결과와도 일치한다.

[0106] 모 제올라이트 지지체(NaZ 및 HZ)의 구조적 및 조직적 특성이 수열처리 후에 잘 보존되었다는 것을 고려하면, 수열처리한 이후 실시예 2 및 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체의 구조적 붕괴 및 손상은 함침된 구리 종과 밀접한 관련이 있어 보인다. 다시 말해서 수열처리하는 동안 함침된 구리 종의 전위 및 이동은 제올라이트 지지체의 구조적 분해를 촉진할 수 있다. 실제로 도 5 및 도 6을 보면, 구리 산화물 입자는 XRD 패턴 및 CuO/NaZ 및 CuO/HZ의 질소 흡착 등온선을 바탕으로 제올라이트 지지체의 구조적 분해를 담당한 것을 확인하였다. 구리 종은 수열처리하는 동안 제올라이트 골격 구조에서 알루미늄 침출로 구리 알루미네이트를 형성하기 쉽기 때문에 제올라이트 구조가 붕괴되었다. 특히, 소듐 양이온이 제올라이트의 α-크리스토발석으로의 구조적 전이를 유도하기 때문에 이들은 구리 알루미네이트의 형성을 촉진시켜 구조적 손상 및 붕괴를 촉진할 수 있다. 따라서 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체의 구조적 불안정성은 구리 산화물 입자 및 소듐 양이온 둘 모두에 기인한 것으로 보인다. 위의 결과들을 바탕으로 하여 소듐 양이온 대신 수소 양이온을 함유하는 ZSM-5 제올라이트가 제올라이트 내부의 구리 양이온을 함침하는데 적합하다는 것을 확인하였다.

[0107] 이를 통해, 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체는 구리 이온이 함침된 수소 양이온 함유 제올라이트(ZSM-5) 상에 비교예 1과 비교하여 상대적으로 더 작은 크기의 산화구리가 형성되는 것을 알 수 있다.

[0109] **실험예 2**

[0110] 본 발명에 따른 탄화수소 흡탈착 복합체의 탄화수소 흡착량 및 처리 효율을 확인하기 위해 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1, 비교예 2, 소듐 양이온 함유 제올라이트(NaZ) 및 수소 양이온 함유 제올라이트(HZ)를 대상으로 저온 시동 시험(Cold start test, CST)을 수행하였으며, 그 결과는 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0111] 저온 시동 실험은 30 mL/min He 조건 하에서 600℃에서 30분 동안 전처리 과정을 거친 0.06 g 제올라이트 입자에 100 mL/min의 모사 배기가스 피드(feed)를 흘려준다. 이때 모사 배기가스 피드 조성은 100 ppm 프로펜, 100 ppm 톨루엔, 1부피% 산소(O_2), 10부피% 수증기(H_2O), 헬륨(He) 밸런스로 총 100 mL/min, 주입/중량(Feed/weight) = 100,000 mL/g·h이고, 70 ℃에서 5분 동안 노출하고, 10분 동안 53 ℃/min으로 승온 조건으로 진행한 후 600 ℃에서 5분 동안 노출하였으며, 질량분석기와 가스 크로마토그래피를 통해 탄화수소의 프로펜, 톨루엔, 전체 탄화수소의 흡착 및 탈착 거동을 확인하였다.

[0112] 구리 함침 ZSM-5 제올라이트의 구조적 및 조직적 특성 및 수열처리의 유도 전이를 이해함으로써, 실시예 및 비교예의 탄화수소 흡탈착 복합체의 저온 시동 시험(CST)으로 성능을 평가하였다. ZSM-5 제올라이트에 구리 함침은 수증기 존재하에서 처음부터 프로펜을 흡착할 수 없는 모 제올라이트에 비해 저온 시동 시험 성능을 개선시켰다. 또한, 건식 및 습식 공급 조건에서의 저온 시동 시험 성능을 도 8에 나타냈다. 구리 함침의 효과는 도 7의 a1-c1 및 a2-c2에 도시된 바와 같이 수소 양이온 함유 ZSM-5 제올라이트(즉, CuHZ)에 대해 현저하게 나타났다. 구체적으로, NaZ에서는 즉각 유입구의 농도와 동일하지만, CuNaZ에서는 약 2분 후에 입구 농도와 동일하므로 약간의 지연 효과가 존재한다. 그러나 도 7의 a1-b1을 보면 탈착된 톨루엔 농도가 입구 농도(약 165 ℃에서 7분)에 도달한 시간은 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ)와 NaZ 모두 비슷했지만 비교예 1의 탈착/방출량은 적었다. 반면에 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ)는 더 나은 성능을 보였주었다. 도 7의 a2를 보면 흡착된 프로펜 분자가 온도 상승에 따라 점차적으로 방출되었지만 프로펜은 약 3분 후에 출현하기 시작했고 약 5분에 입구 농도와 같은 것을 확인하였다. 동시에, 도 7의 b2를 보면 약 6분 후(약 150 ℃) 톨루엔이 관찰되었고, 탈착된 양은 큰 폭으로 감소하였고, 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ)에서 관찰(도 7의 b1)되는 것보다 훨씬 낮게 나타났다. 구체적으로, 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ)에 의한 프로펜의 흡착량은 약 1.13 mg/g이며, 이는 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ)에 의한 프로펜의 흡착량(약 0.39 mg/g)의 약 3배 정도이다. NaZ 및 HZ에서 흡착된 프로펜의 양(각각 0.001 mg/g 및 0.11 mg/g)을 고려하면 구리 함침은 특허 수소 양이온 함유 제올라이트에 혼입될 때 공급물 내의 수증기 존재하에서 바람직한 프로펜 흡착능을 보여주는 ZSM-5 제올라이트를 형성한다. 이를 통해, 구리 양이온(Cu^{+}/Cu^{2+}이온)이 MFI 유형 제올라이트 구조에서 양성자를 대체하고 프로펜 흡착을 향상시키는데 기여하는 것을 알 수 있다. 구리 함침에 의한 프로펜 흡착량의 증가에도 불구하고, 도 7의 b3을 보면 톨루엔의 흡착량은 NaZ는 약 4.37 mg/g이고, 비교예 1(CuNaZ)은 약 3.95 mg/g이고, HZ는 약 4.34 mg/g이고, 실시예 1(CuHZ)는 약 4.10 mg/g이다. 그러나, 실시예 1의 탄화수소 흡착체에서 방출된 톨루엔 양은 훨씬 더 적었고, 비교예 1의 탄화수소 흡착체가 뒤따랐다. 실시예 1 및 비교예 1의 탄화수소 흡착체는 약 10분(약 360 ℃에 해당) 후에 탄화수소(프로펜, 톨루엔 및 전체 탄화수소)가 관찰되지 않았다. 또한, 도 9의 a1-b3, c3-d3를 보면 산화 능력을 나타내지 못한 NaZ 및 HZ와 대조적으로, 실시예 1 및 비교예 1의 탄화수소 흡착체는 CO 및 CO_2의 방출이 동시에 나타났다. 이를 통해, CO 및 CO_2의 발생에 수반되는 탄화수소의 방출은 해당 산화가 제올라이트 외부 표면 상의 작은 구리 산화물로 인한 것임을 알 수 있다.

[0113] 또한, 수열처리된 탄화수소 흡착체의 저온 시동 시험(CST) 성능을 조사하여 특히 흡착 및 산화 능력에 대한 변화를 확인하였다. 도 4에서 확인한 바와 같이 CST 결과는 비교예 1의 탄화수소 흡착체(CuNaZ)가 수열처리에 더 취약하다는 것을 확인하였다. 구체적으로, 도 7 a1-b1을 보면 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체는 CST 시험에서 초기 온도 70 ℃에서 각각 1분 및 5분 이상 프로펜 및 톨루엔을 흡착할 수 없는 것을 확인하였다. 반대로 도 7의 a2-b2를 보면 실시예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체는 더 나은 저온 시동 성능을 보여주었고, 구체적으로 프로펜 및 톨루엔을 각각 70 ℃에 3분까지, 120 ℃에서 6분까지 유지할 수 있었다. 실시예 2 및 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체에서 흡착된 프로펜 양은 각각 0.14 및 0.56 mg/g이었다. 프로펜 흡착과 함께, 도 7의 b3을 보면 실시예 2 및 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체에서 톨루엔의 누적 흡착량은 각각 3.87 mg/g 및 1.50 mg/g으로 나타났고, 이는 각각 실시예 1 및 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체의 약 96% 및 약 40% 수준에 해당한다. 또한, 프로펜과 톨루엔의 방출은 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체의 경우 600 ℃에서 15분(30 ppm 프로펜,0 ppm 톨루엔), 실시예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체의 경우 500 ℃에서 11-12분(프로펜 및 톨루엔 0 ppm) 후에 최소값에 도달하였다. 그러나 탄화수소 배출량은 고온에서 GC에 의해 여전히 검출되었고, 실시예 2

및 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체의 산화 능력이 수열처리 하지 않은 탄화수소 흡탈착 복합체(실시예 1 및 비교예 1)과 비교하여 조금 감소함을 알 수 있다. 따라서 GC와 MS 사이의 일부 불일치는 도 10의 c4-d4에서 청색 화살표 표시 부분에서 관찰되었다. 실제로 도 10의 c3-d3에 도시된 MS에 의해 검출된 CO 및 CO_2 분자를 통해 수열처리된 탄화수소 흡탈착 복합체의 열악한 산화능력을 알 수 있다. 도 10의 c2-d2를 보면 MS의 화학적 종 분화는 상기 언급된 부반응이 원하는 탄화수소 산화 대신 발생했음을 명확하게 나타냈다.

[0114] CST 성능의 정성적 평가와 더불어, 전체 탄화수소 농도와 관련하여 소듐 양이온 함유 탄화수소 흡탈착 복합체(비교예 1 및 2)와 수소 양이온 함유 탄화수소 흡탈착 복합체(실시예 1 및 2) 모두의 CST 탄화수소 처리 효율을 추가로 정의하고 정량화하였다(도 7c3). 톨루엔에 대한 명백한 흡착에도 불구하고, NaZ 및 HZ의 CST 효율은 제로에 가깝다. 이는 상대적으로 낮은 온도(약 160 ℃)에서 이미 흡착된 톨루엔이 완전히 배출되었기 때문이다. 도 7의 c3을 보면 구리 함침된 탄화수소 흡탈착 복합체(실시예 1 및 비교예 1)는 CST 효율을 각각 68.4% 및 28.5%로 개선시켰다. 도 7의 c1-c2 및 도 9의 c3-c4를 보면 비교예 1 및 실시예 1의 이러한 향상된 CST 효율은 흡착(프로펜 흡착 능력 증가 및 톨루엔 탈착 정도 감소) 및 산화(약 240-250 ℃에서의 저온산화)로부터 기여된 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고, 수열처리된 탄화수소 흡탈착 복합체(실시예 2 및 비교예 2)의 CST 효율을 각각 12.0% 및 4.8%로 크게 감소했다. 도 4의 결과에서 유추한 바와 같이, 도 7의 c3는 원래 구조가 손상된 비교예 2(CuNaZ_HT)와 달리 실시예 2의 탄화수소 흡착체(CuHZ_HT)가 탄화수소 흡착 능력을 어느 정도 유지할 수 있음을 보여준다.

[0116] **실험예 3-CST 성능과 탄화수소 흡탈착 복합체의 물리화학적 특성 사이의 상관관계**

[0117] 도 7의 c3에 나타난 탄화수소 흡착체 또는 제올라이트의 CST 효율을 물리적 특성만으로 이해하는 것이 어렵다. 예를 들어, 비교예 1과 실시예 1의 탄화수소 흡착체에서 비슷한 양의 미세 기공 부피(표 2에서 0.12-0.13 cm^3/g)에도 불구하고 해당 CST 효율은 불일치하였다. 향상된 CST 성능을 설명하기 위해 구리 함침 ZSM-5 제올라이트의 화학적 특성을 추가로 조사하여, 어떤 구리 종이 CST 효율을 결정하는지 알아보았다. 프로펜과 톨루엔 흡착의 결합된 기능임에도 불구하고, CST 효율은 구리 함침되지 않은 NaZ 및 HZ에서도 톨루엔이 흡착되기 때문에 프로펜 흡착에 더 민감함 것으로 보인다. H_2-TPR(도 12)과 NO-흡착된 FT-IR(도 13) 분석을 통해 구리 함침된 제올라이트에서 구리 양이온의 종 분화를 분석하였다. 다수의 구리 종(예를 들어, Cu^{2+}/CuO/Cu^{+})의 식별에 빈번하게 사용되었지만 불명확한 환원 온도 및 시간에 따라 변하는 IR 강도는 의미있고 정량적인 결론을 도출하기에 적합하지 않았다. 그럼에도 불구하고 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ)는 대부분의 CuO 입자를 포함하는 반면, 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ)는 CuO 입자뿐만 아니라 구리 양이온도 포함하고, 도 13의 a3-b3를 보면 실시예 1과 비교예 1의 탄화수소 흡착체의 Cu^{+} 이온의 양이 확연히 달랐다.

표 3

[0118]

Sample	Textural properties				Acid titration		
	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{micro}[a] ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{meso+ext}$[a] ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{1\ nm}$[b] ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	B[c] ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	$L_{Al/Cu}$[c]	L_{Na}[c]
CuNaZ_600/24	201.1 ± 0.1	142.2	58.9	0.11	100	170	230
CuNaZ_700/24	103.5 ± 0.0	25.6	50.9	0.07	30	120	120
CuNaZ_800/3	330.0 ± 0.0	224.7	105.4	0.03	20	70	80
CuHZ_600/24	373.2 ± 0.1	246.7	108.5	0.12	120	460	0
CuHZ_700/24	353.4 ± 0.2	244.9	50.0	0.12	80	290	0
CuHZ_800/3	256.7 ± 0.3	163.5	37.3	0.08	50	210	0

[0119] 도 14에서 실시예 1 및 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체의 상이한 Cu^{+} 이온의 양을 통해 도 7의 c3의 CST 효율을 설명할 수 있다. CO 분자가 Cu^{+} 이온을 선택적으로 적정할 수 있기 때문에 CO 흡착된 FT-IR 스펙트럼을 측정했고, 그 결과를 도 11에 나타냈다. 생성된 IR 스펙트럼을 보면 2157 cm^{-1} 및 2150 cm^{-1}의 파수에서 피크 면적은 Cu^{+} 이온에 흡착된 CO 분자[$Cu(CO)]^{+}$에 기인한 것이다. 도 11의 a-b를 보면 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복

합체(CuHZ)에서 Cu^+ 이온의 양은 비교예 1의 Cu^+ 이온의 양보다 훨씬 더 높았다. 이것은 Cu^+ 이온이 수소 양이온 함유 ZSM-5 제올라이트에 보다 효과적으로 배치되었다는 것을 의미하며 또한 표 1에서 언급된 원소 분석과 일치하는 것을 알 수 있다. 도 14, 도 15 및 표 3을 살펴보면, 수열처리된 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ, CuHZ)는 Cu^+ 이온의 양은 구조적 붕괴/손상과 함께 수열처리 정도((1) 600 ℃, 24시간, (2) 700 ℃, 24시간, (3) 800 ℃, 3시간, (4) 800 ℃, 12시간)에 따라 단조롭게 감소된 것을 확인하였다. 도 11의 c를 보면 미세 기공 부피($[Cu(CO)]^+ \times V_{1nm}$)에 의해 보정할 때 CO기반 FT-IR 분석 결과는 수열처리하지 않은 샘플과 수열처리한 샘플의 CST 효율을 설명할 수 있다. 물론, 서로 다른 조건에서 수열처리된 탄화수소 흡탈착 복합체의 CST 성능은 수열처리 정도에 따라 단조롭게 감소되었다. 도 11의 c는 구리 함침 ZSM-5 제올라이트의 CST 효율이 양이온 효과에 관계없이 제올라이트 내부의 Cu^+ 이온에 비례한다는 것을 분명히 보여준다. 이를 통해, 효과적인 탄화수소 흡착을 위해 수소 양이온 함유 제올라이트에서 Cu^+ 이온의 형성이 중요하다는 것을 알 수 있다.

[0120] 구리 함침된 제올라이트의 물리화학적 특성을 이해하기 위해 제올라이트의 산 부위를 적정하기 위한 피리딘 흡착 FT-IR 분석을 수행하였다. 엄격한 측정을 위해, 피리딘 흡착된 샘플의 FT-IR 스펙트럼은 이들의 점근적 거동에 도달한 후에 획득되었고, 그 결과를 도 15에 나타냈다. NaZ의 소듐 양이온은 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ)에 대한 Cu 양이온으로 효과적으로 대체되지 않았다; 이 경향은 표 1에서 0.9의 비슷한 Na/Al 몰 비율과 잘 일치했다. 한편, 실시예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuHZ)에 대한 B 사이트의 감소된 양(HZ 보다 130 μmol/g 낮음)이 비교예 1의 탄화수소 흡탈착 복합체(CuNaZ)에 대한 양(NaZ 보다 60 μmol/g 낮음)의 2배 이상인 것을 고려하면, CuNaZ보다 CuHZ에 대한 제올라이트 골격 구조에 더 많은 양의 Cu 양이온이 도입되었다. 동시에 CuHZ에서 더 높은 강도의 $L_{A1/Cu}$ 사이트(780)는 CuNaZ의 $L_{A1/Cu}$ 사이트(280)와 비교하여 구리 양이온의 현저히 많은 양임을 입증했다. 반면 수열처리 후인 실시예 2 및 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체는 상당한 양의 산 부위를 잃어버렸다. 그러나, 실시예 2에서의 $L_{A1/Cu}$ 사이트의 양은 여전히 비교예 2에서의 $L_{A1/Cu}$ 사이트 양보다 약 4배 더 많았다. 실시예 2 및 비교예 2의 탄화수소 흡탈착 복합체에서 상이한 양의 환원된 산 부위는 수소 양이온 함유 ZSM-5 제올라이트 구조가 지지체로 유리하다는 것을 의미한다. 이에, CuNaZ의 탄화수소 흡탈착 복합체의 제올라이트 구조는 CuHZ보다 수열처리에 더 취약한 것으로 보인다. 또한, CO 기반 적정 흡착(도 11c)에서 파생된 관계와 함께 수열처리하지 않은 탄화수소 흡탈착 복합체와 수열처리된 탄화수소 흡탈착 복합체의 적절한 물리화학적 특성은 CST 효율을 잘 설명했다.

[0122] **실험예 4-구리 입자의 산화능**

[0123] 종래의 탄화수소 흡착의 역할은 탄화수소를 흡착하여 더 높은 온도에서 방출하는 것이다. 대부분의 경우, 탄화수소 흡착은 온도가 TWC 작동 범위에 도달하기 전에 흡착된 탄화수소를 배출할 가능성이 높다는 점을 고려하면, 저온 흡착 능력이 탄화수소 흡착능력과 결합된 경우 저온 시동 기간 동안 활성 탄화수소 제거에 바람직하다. 탄화수소 흡착의 산화 활성을 평가하기 위해 저온 시동 시험(CST) 측정 중 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2) 분자에 대해 조사하였으며, 그 결과는 도 16 및 도 17에 나타냈다.

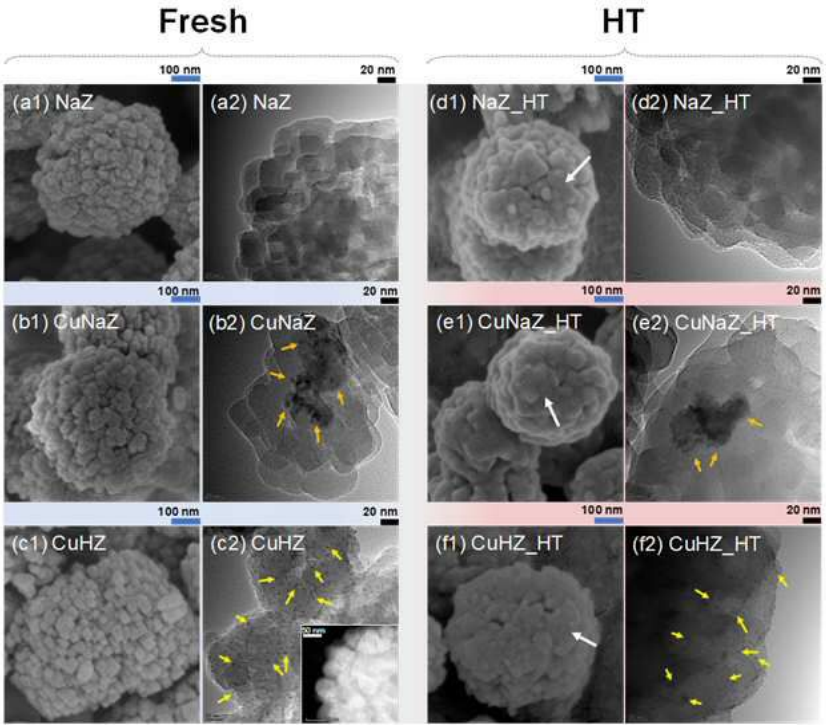
[0124] 도 16을 살펴보면, CuHZ에 의한 탄화수소 산화는 210 ℃에서 시작되었고, 이는 CuO/SiO_2의 산화 온도인 353 ℃보다 훨씬 낮았다. 도 16의 c를 보면, 순수한 CuO 입자의 산화가 303 ℃에서 시작되는 것을 알 수 있다. 이는 CuHZ 상에 존재하는 CuO 입자가 탄화수소 산화 활성이 우수한 것을 알 수 있다. 도 18에서 300 ℃에서 CuHZ의 산화 활성은 습식 함침법을 통해 제올라이트 외부 표면 상에 활성 CuO 입자가 형성되고, 생성된 구리 함침 ZSM-5 제올라이트는 TWC의 탄화수소 산화력에 상보적이거나 적어도 보충적일 수 있다.

[0125] 도 16의 d는 구리 함침된 ZSM-5 제올라이트, 특히 수소 양이온 함유 ZSM-5 제올라이트에 대한 높은 흡착량이 저온 산화를 달성하는데 유리한 것을 입증한다. 실제로, 탄화수소 산화에 대한 산화 시작 온도는 CuO/SiO_2 및 CuO 샘플에서 관찰된 것보다 CuHZ 및 CuNaZ에서 훨씬 낮았다. 이를 통해, 제올라이트 지지체 상에 효과적인 구리 함침이 현저한 탄화수소 흡착 및 산화 기능 모두를 확보하는데 유리하다는 것을 알 수 있다. 도 17을 보면 실시예 1(CuHZ) 및 비교예 1(CuNaZ)의 탄화수소 흡탈착 복합체와 비교할 때, CuO/SiO_2 및 CuO 모두 훨씬 더 높은 온도(약 300 ℃ 이상)에서 산화 능력을 나타내지만, 탄화수소는 흡착되지 않았다. 또한, 도 16의 d를 보면 CuNaZ와 수열처리한 CuNaZ의 흡착 및 산화 능력 사이의 경향이 CuHZ와 수열처리한 CuHZ의 흡착 및 산화능력과 다른 것으로 나타났고, 이는 전체 CST 성능을 결정하는데 중요한 요소가 있음을 나타낸다. 산화를 위해, CuHZ 상의 더 작

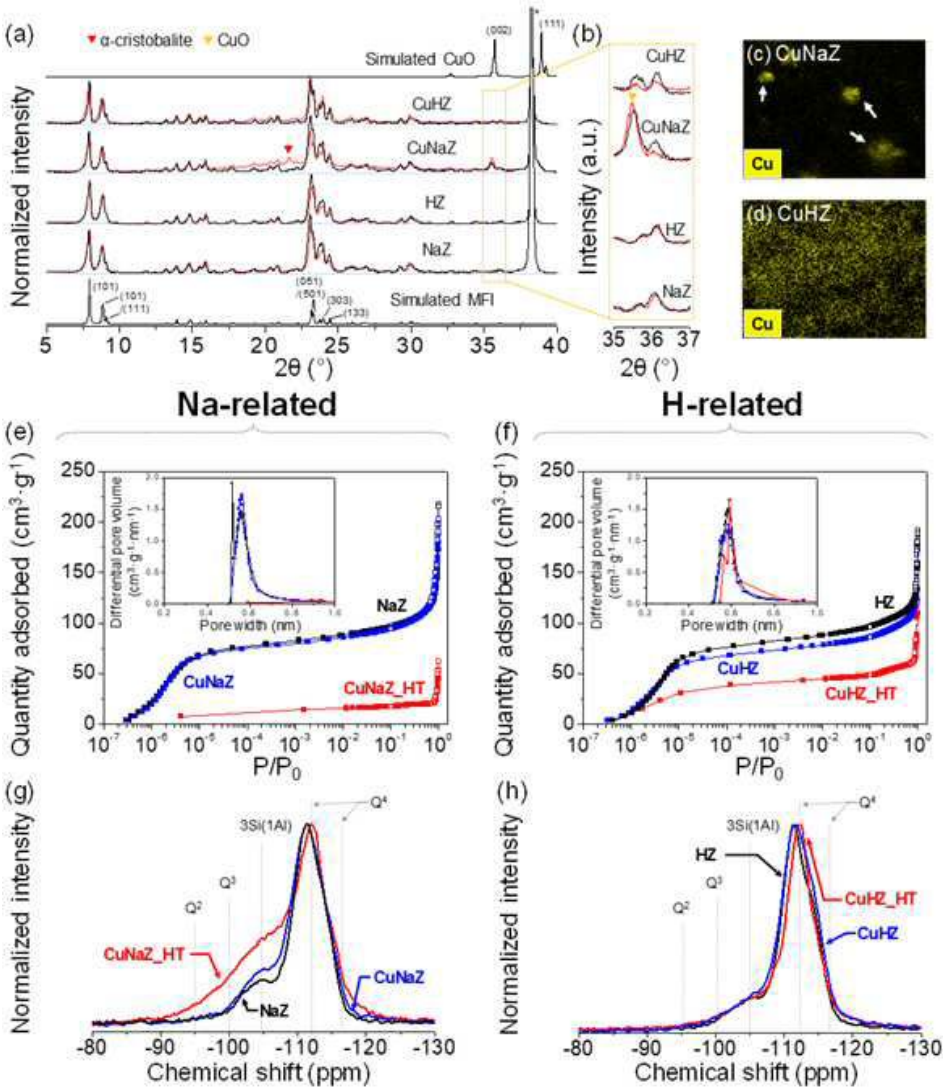
은 CuO 입자(3.2 nm, CuNaZ의 경우 6.8 nm)는 저온 산화를 달성하는데 유리하다. 요약하면, 수소 양이온 함유 ZSM-5 제올라이트에 구리 함침을 통해 현저한 탄화수소 흡착 및 산화 능력을 모두 확보할 수 있었다.

도면

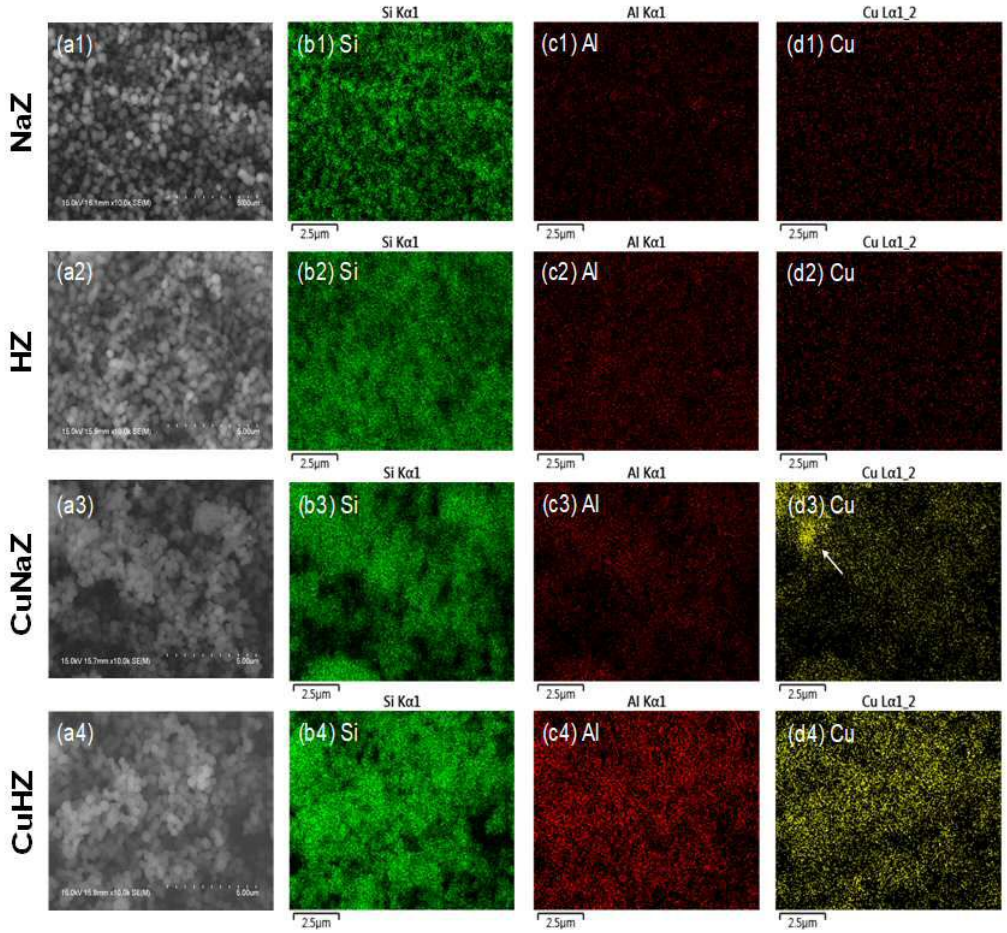
도면1



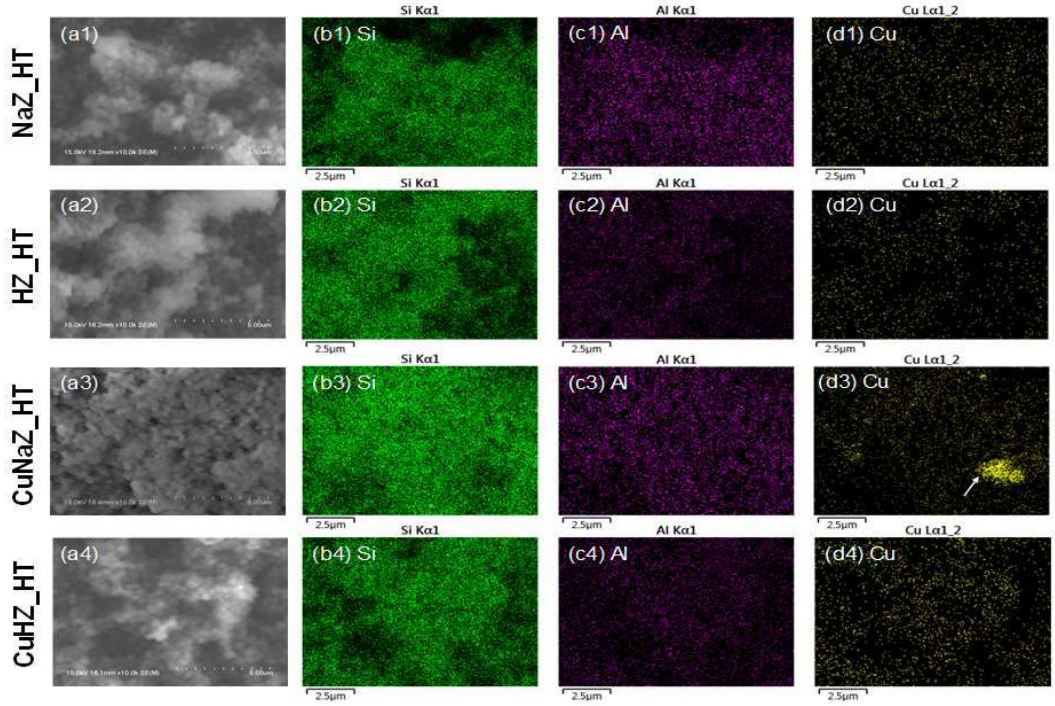
도면2


(a)
α-cristobalite
CuO
Simulated CuO
CuHZ
CuNaZ
HZ
NaZ
Simulated MFI
Normalized intensity
2θ (°)
(b)
Intensity (a.u.)
(c) CuNaZ
(d) CuHZ
Cu
Na-related
H-related
(e)
(f)
Quantity adsorbed (cm³·g⁻¹)
Differential pore volume
Pore width (nm)
P/P0
(g)
(h)
3Si(1Al)
Q4
Q3
Q2
Chemical shift (ppm)

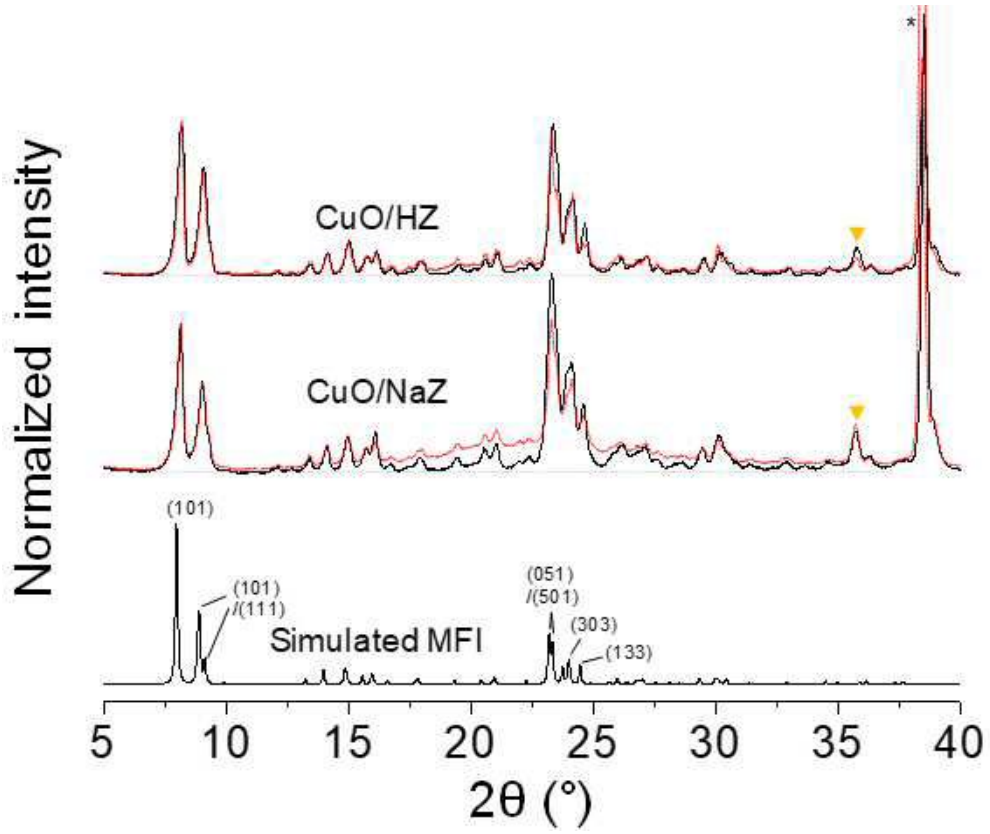
도면3


NaZ
HZ
CuNaZ
CuHZ
(a1)
(a2)
(a3)
(a4)
Si Kα1
(b1) Si
(b2) Si
(b3) Si
(b4) Si
Al Kα1
(c1) Al
(c2) Al
(c3) Al
(c4) Al
Cu Lα1_2
(d1) Cu
(d2) Cu
(d3) Cu
(d4) Cu
2.5μm

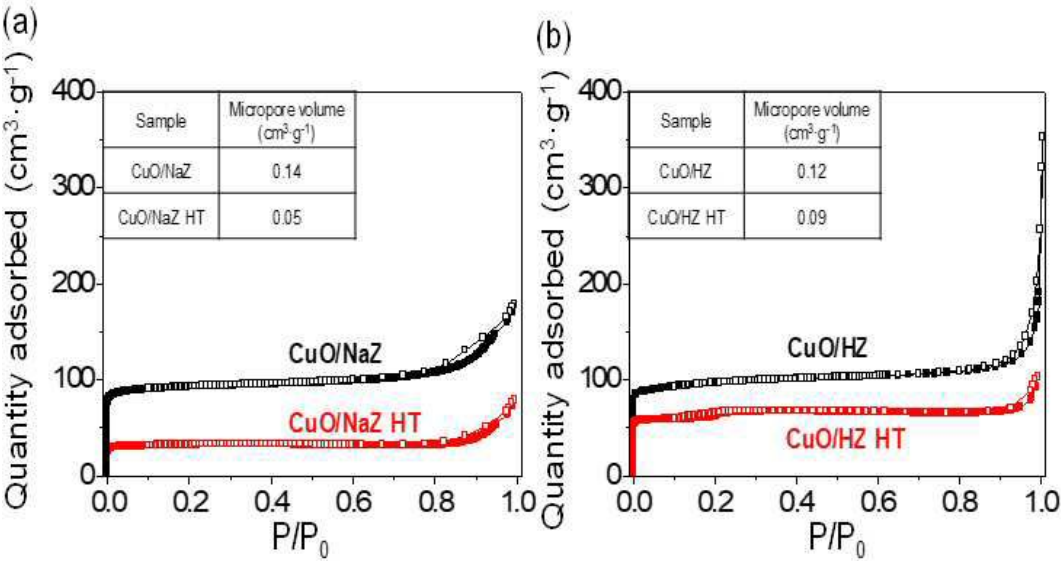
도면4


NaZ_HT
HZ_HT
CuNaZ_HT
CuHZ_HT
(a1)
(a2)
(a3)
(a4)
Si Kα1
(b1) Si
(b2) Si
(b3) Si
(b4) Si
Al Kα1
(c1) Al
(c2) Al
(c3) Al
(c4) Al
Cu Lα1_2
(d1) Cu
(d2) Cu
(d3) Cu
(d4) Cu
2.5μm

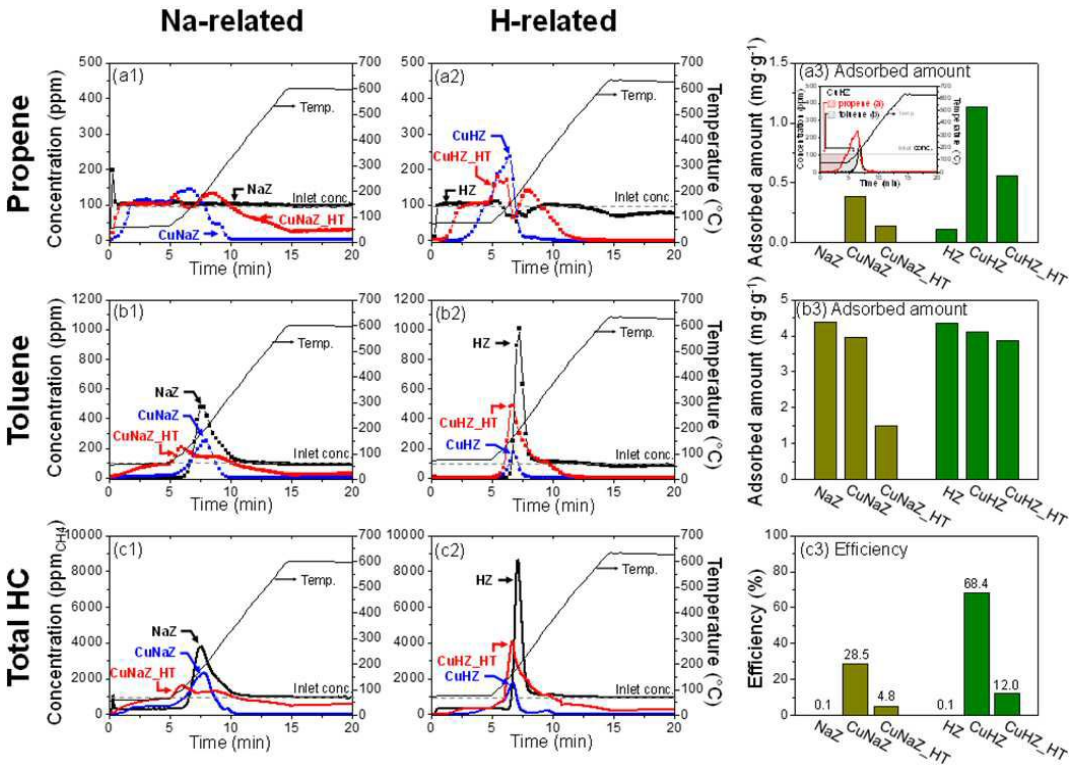
도면5


Normalized intensity
CuO/HZ
CuO/NaZ
Simulated MFI
(101)
(101)
/(111)
(051)
/(501)
(303)
(133)
*
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ (°)

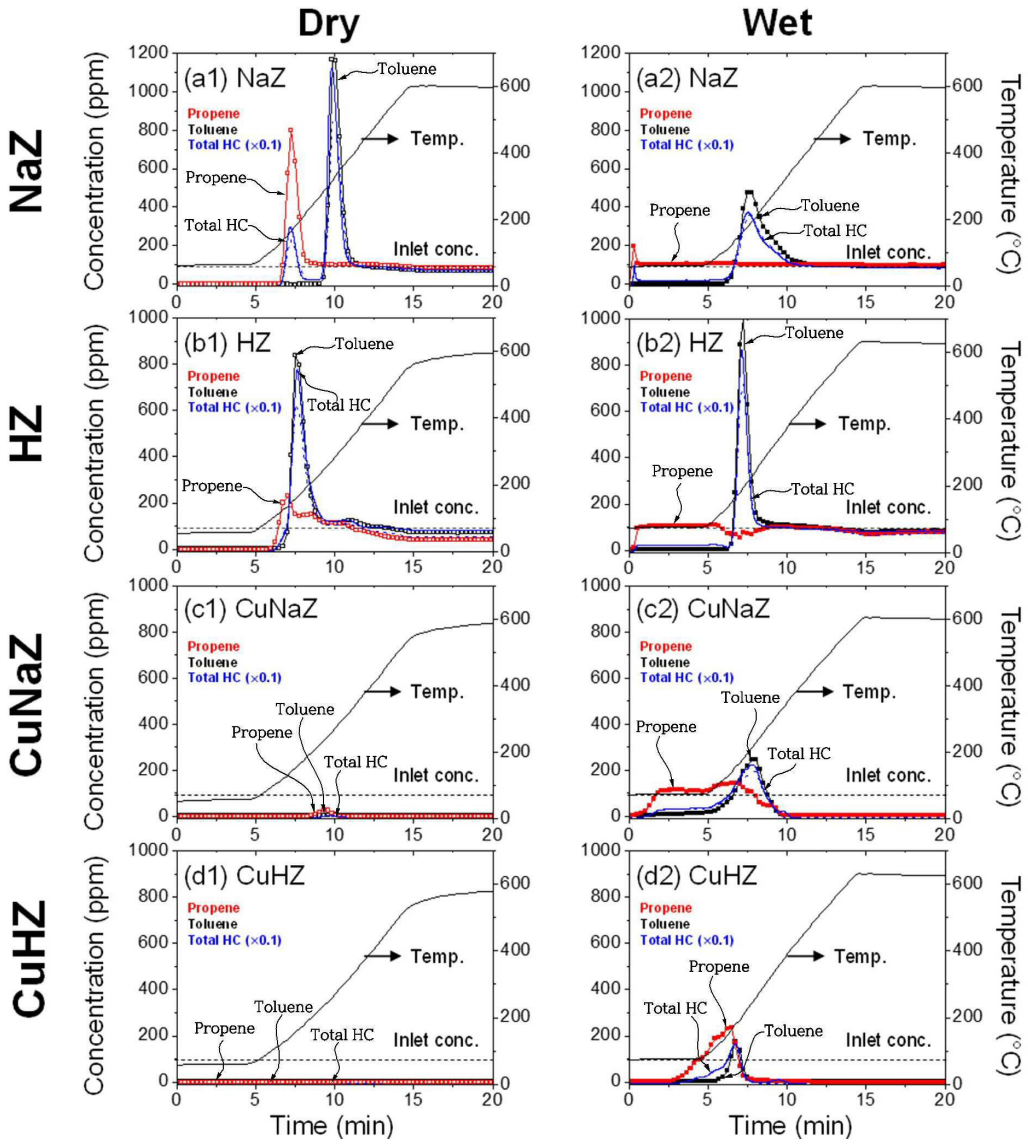
도면6


(a)
Quantity adsorbed (cm³·g⁻¹)
Sample
Micropore volume (cm³·g⁻¹)
CuO/NaZ
0.14
CuO/NaZ HT
0.05
CuO/NaZ
CuO/NaZ HT
P/P0
(b)
Quantity adsorbed (cm³·g⁻¹)
Sample
Micropore volume (cm³·g⁻¹)
CuO/HZ
0.12
CuO/HZ HT
0.09
CuO/HZ
CuO/HZ HT
P/P0

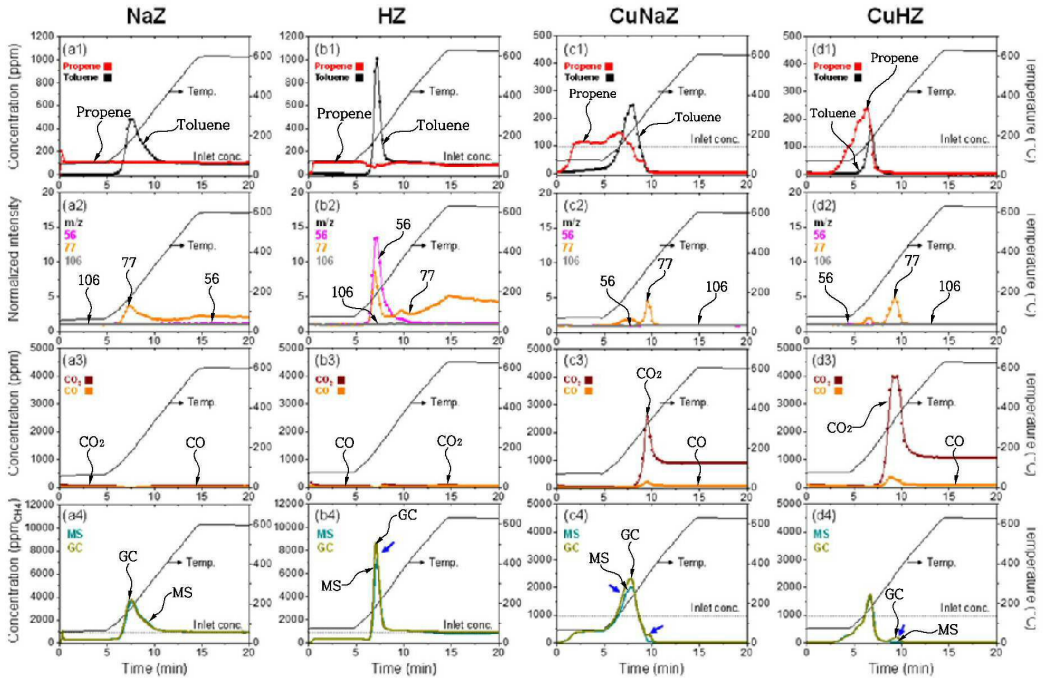
도면7


Na-related
H-related
Propene
Toluene
Total HC
(a1)
(a2)
(a3) Adsorbed amount
(b1)
(b2)
(b3) Adsorbed amount
(c1)
(c2)
(c3) Efficiency
Concentration (ppm)
Temperature (°C)
Time (min)
Temp.
Inlet conc.
NaZ
CuNaZ
CuNaZ_HT
HZ
CuHZ
CuHZ_HT
Adsorbed amount (mg·g-1)
Efficiency (%)
0.1
28.5
4.8
0.1
68.4
12.0

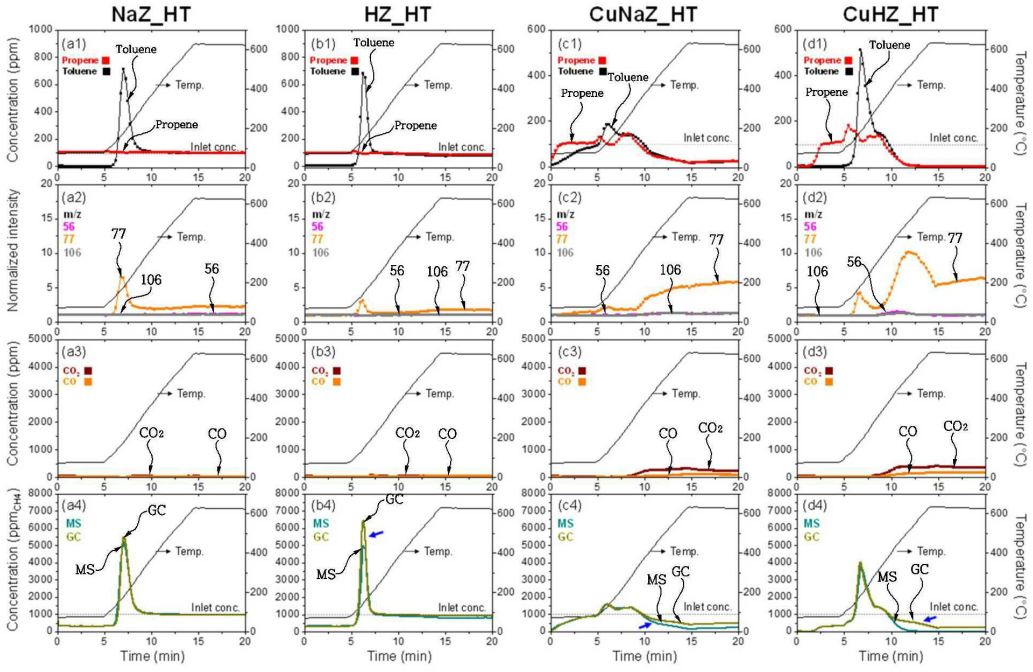
도면8


Dry
Wet
NaZ
HZ
CuNaZ
CuHZ
(a1) NaZ
(a2) NaZ
(b1) HZ
(b2) HZ
(c1) CuNaZ
(c2) CuNaZ
(d1) CuHZ
(d2) CuHZ
Propene
Toluene
Total HC (×0.1)
Total HC
Temp.
Inlet conc.
Concentration (ppm)
Temperature (°C)
Time (min)

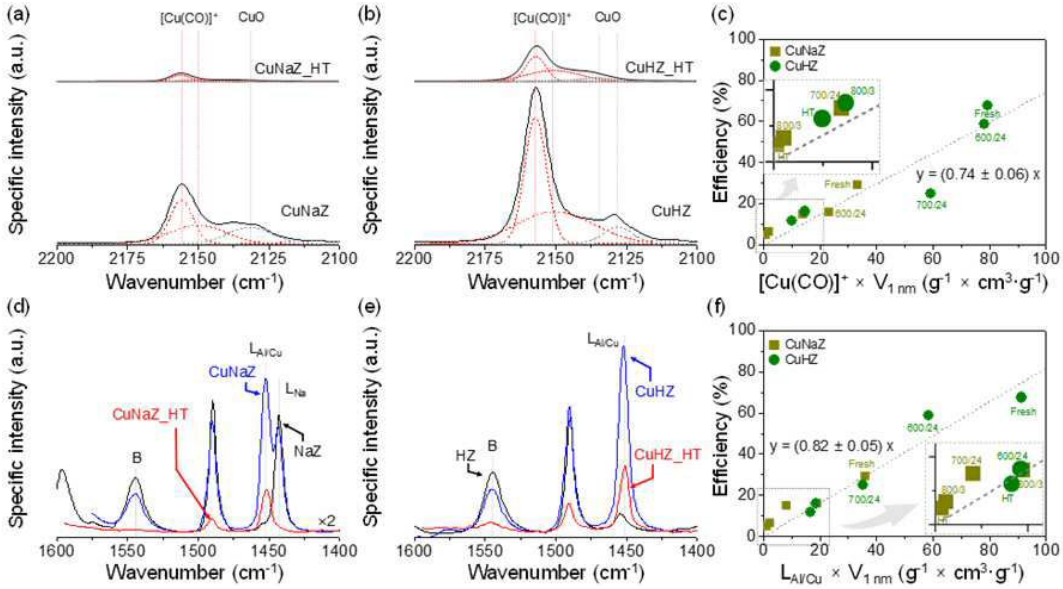
도면9


NaZ
HZ
CuNaZ
CuHZ
Concentration (ppm)
Normalized intensity
Concentration (ppm)
Concentration (ppm$_{CH4}$)
Temperature (°C)
Propene
Toluene
Temp.
Inlet conc.
m/z
56
77
106
CO$_2$
CO
MS
GC
Time (min)

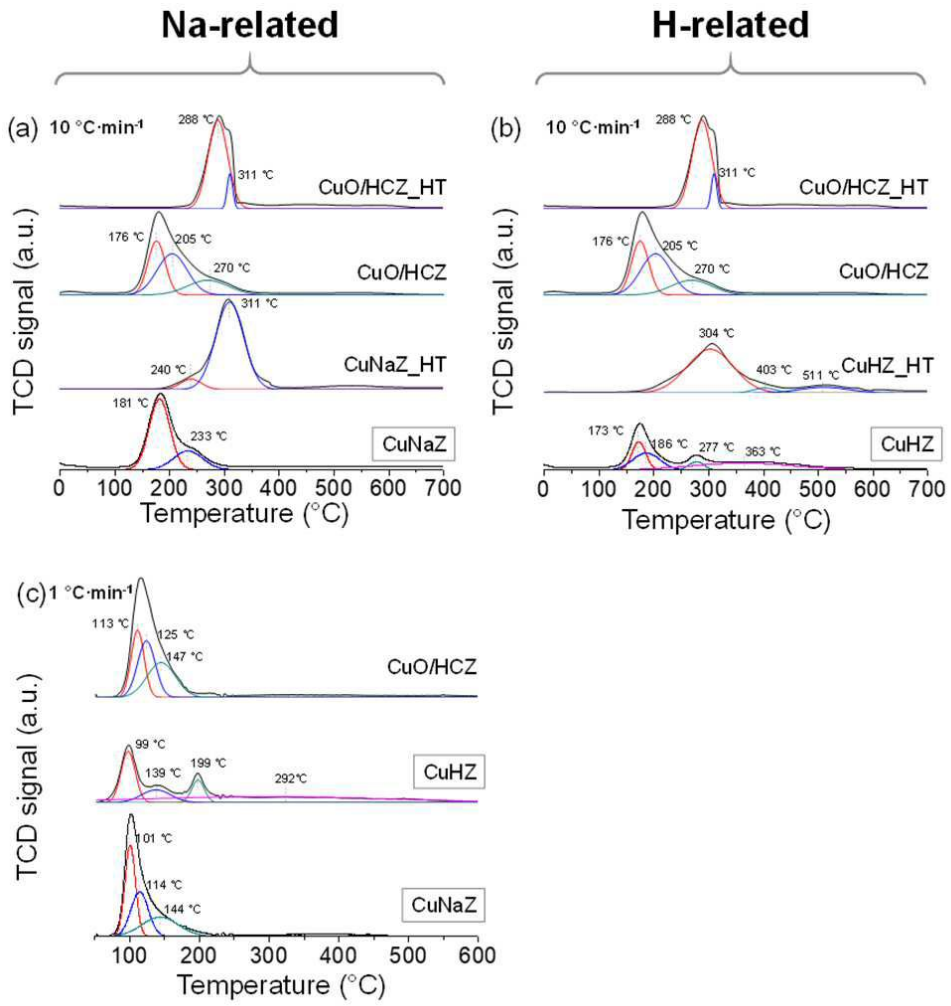
도면10


NaZ_HT
HZ_HT
CuNaZ_HT
CuHZ_HT
Concentration (ppm)
Normalized intensity
Concentration (ppm)
Concentration (ppm$_{CH4}$)
Temperature (°C)
Propene
Toluene
Temp.
Inlet conc.
m/z
56
77
106
CO$_2$
CO
MS
GC
Time (min)

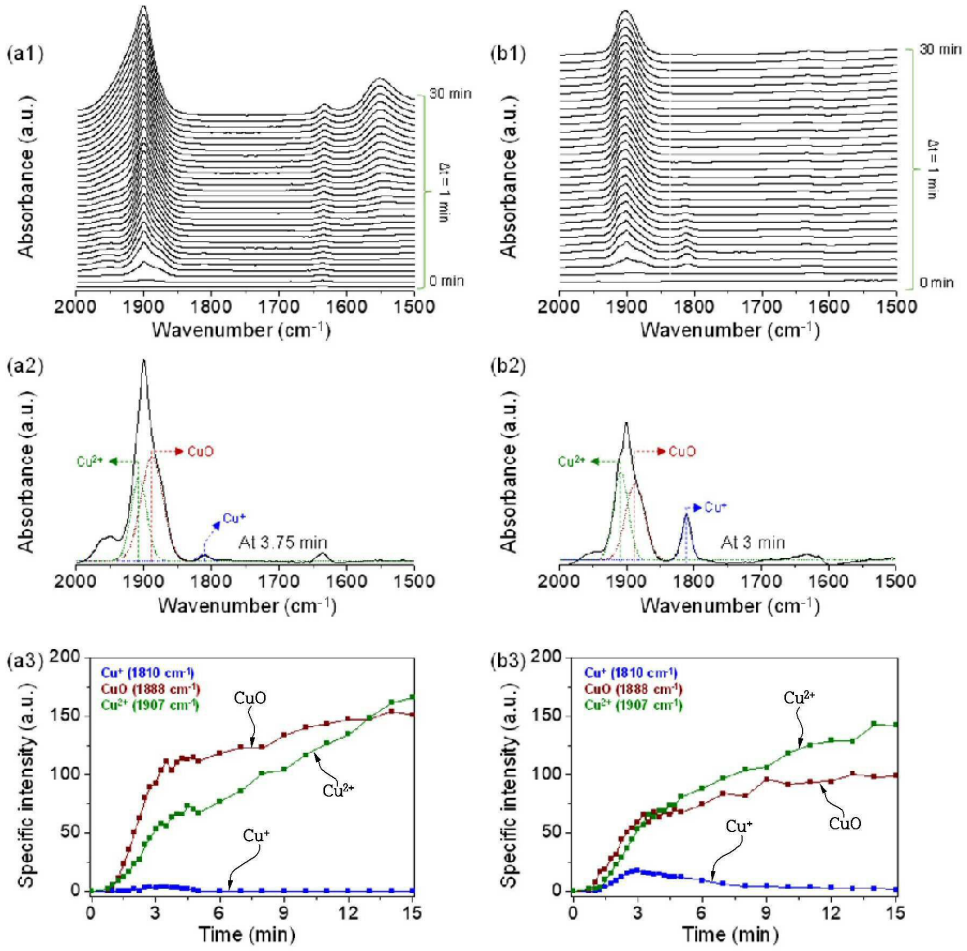
도면11


(a)
[Cu(CO)]+
CuO
CuNaZ_HT
CuNaZ
Specific intensity (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
(b)
CuHZ_HT
CuHZ
(c)
CuNaZ
CuHZ
Efficiency (%)
y = (0.74 ± 0.06) x
[Cu(CO)]+ × V1 nm (g-1 × cm3·g-1)
(d)
LAl/Cu
CuNaZ
LNa
NaZ
B
×2
(e)
HZ
(f)
y = (0.82 ± 0.05) x
LAl/Cu × V1 nm (g-1 × cm3·g-1)

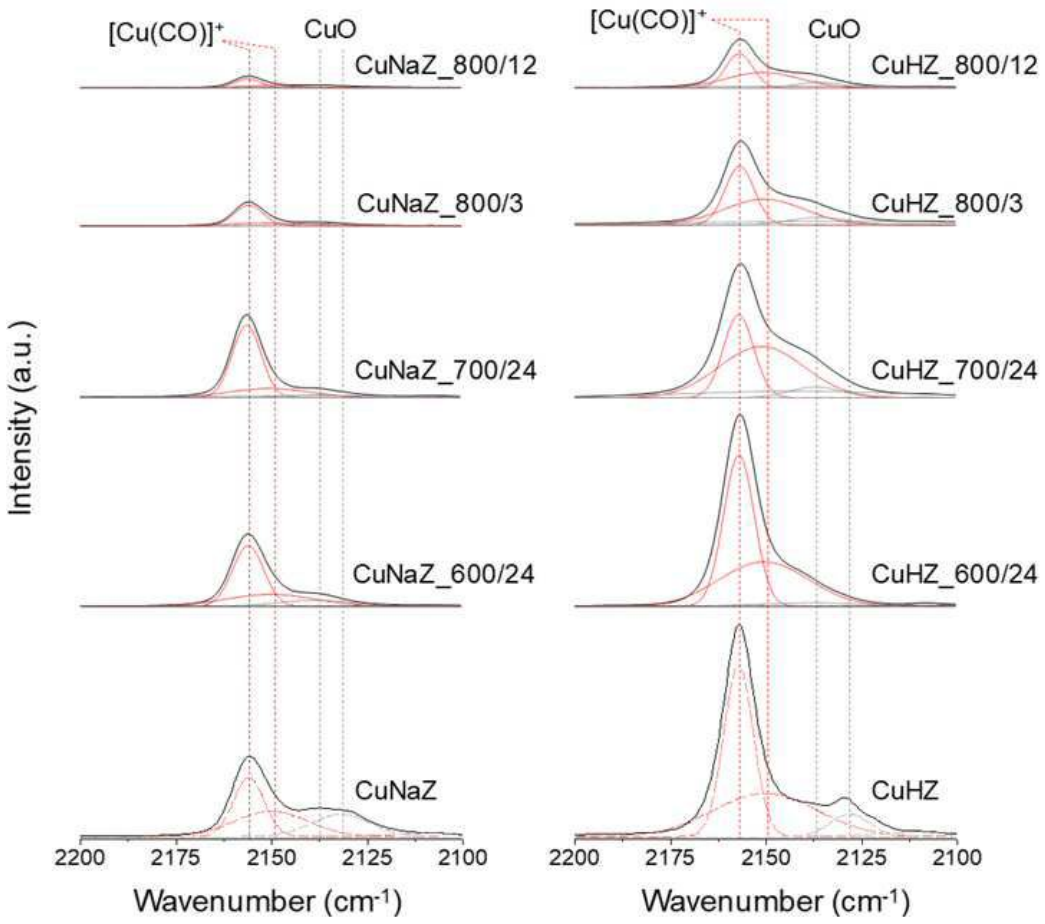
도면12


Na-related
H-related
(a) 10 °C·min-1
(b) 10 °C·min-1
CuO/HCZ_HT
CuO/HCZ
CuNaZ_HT
CuNaZ
CuHZ_HT
CuHZ
TCD signal (a.u.)
Temperature (°C)
(c) 1 °C·min-1

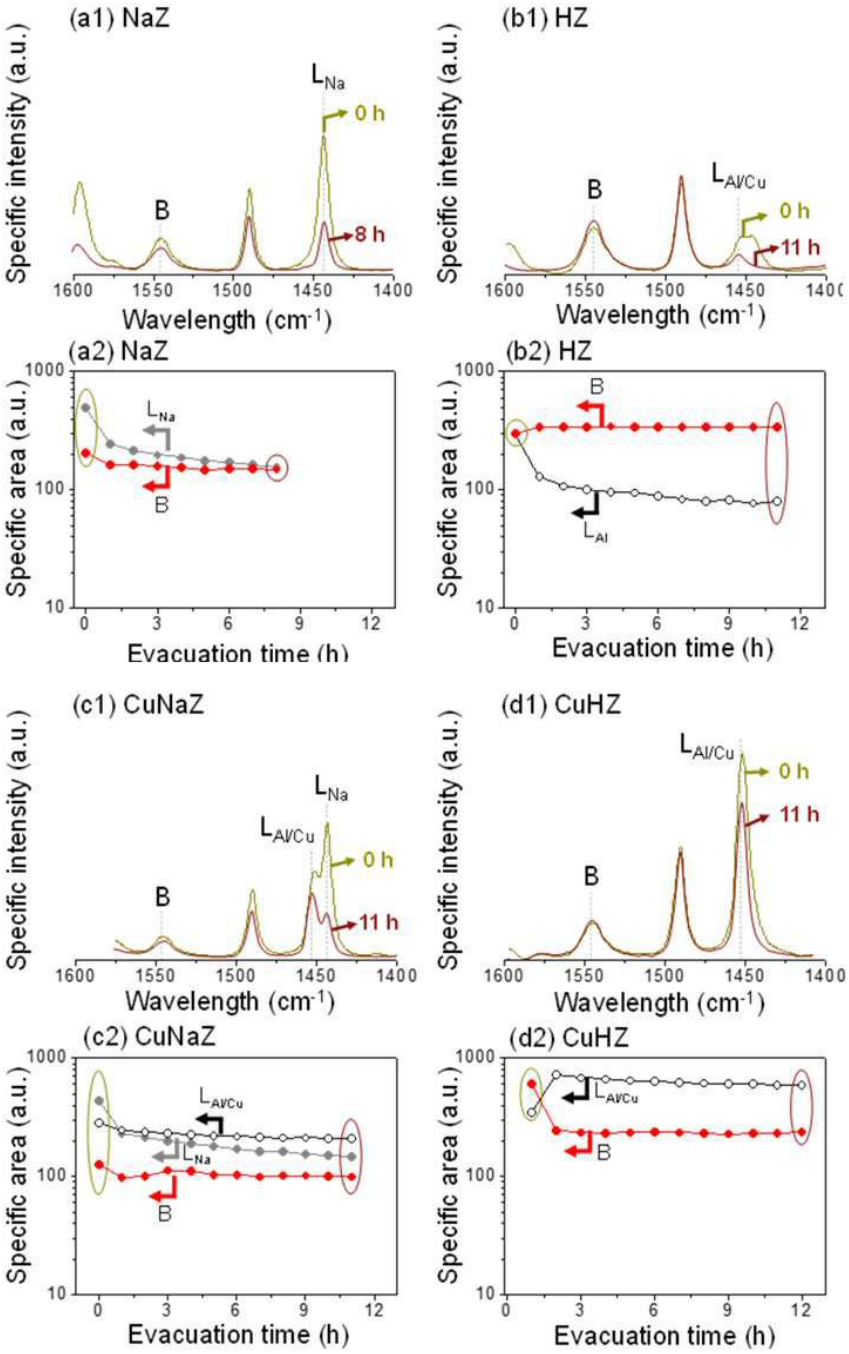
도면13


(a1)
(b1)
Absorbance (a.u.)
30 min
Δt = 1 min
0 min
2000 1900 1800 1700 1600 1500
Wavenumber (cm-1)
(a2)
(b2)
Cu2+
CuO
Cu+
At 3.75 min
At 3 min
(a3)
(b3)
Specific intensity (a.u.)
Cu+ (1810 cm-1)
CuO (1888 cm-1)
Cu2+ (1907 cm-1)
0 3 6 9 12 15
Time (min)

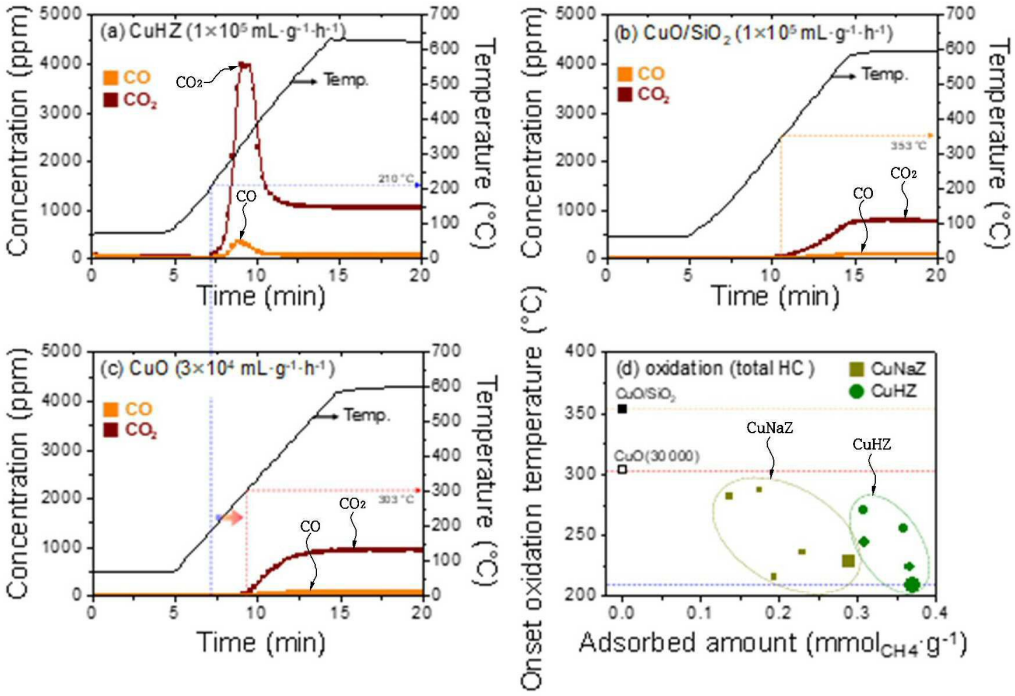
도면14


[Cu(CO)]+
CuO
CuNaZ_800/12
CuNaZ_800/3
CuNaZ_700/24
CuNaZ_600/24
CuNaZ
CuHZ_800/12
CuHZ_800/3
CuHZ_700/24
CuHZ_600/24
CuHZ
Intensity (a.u.)
2200
2175
2150
2125
2100
Wavenumber (cm-1)

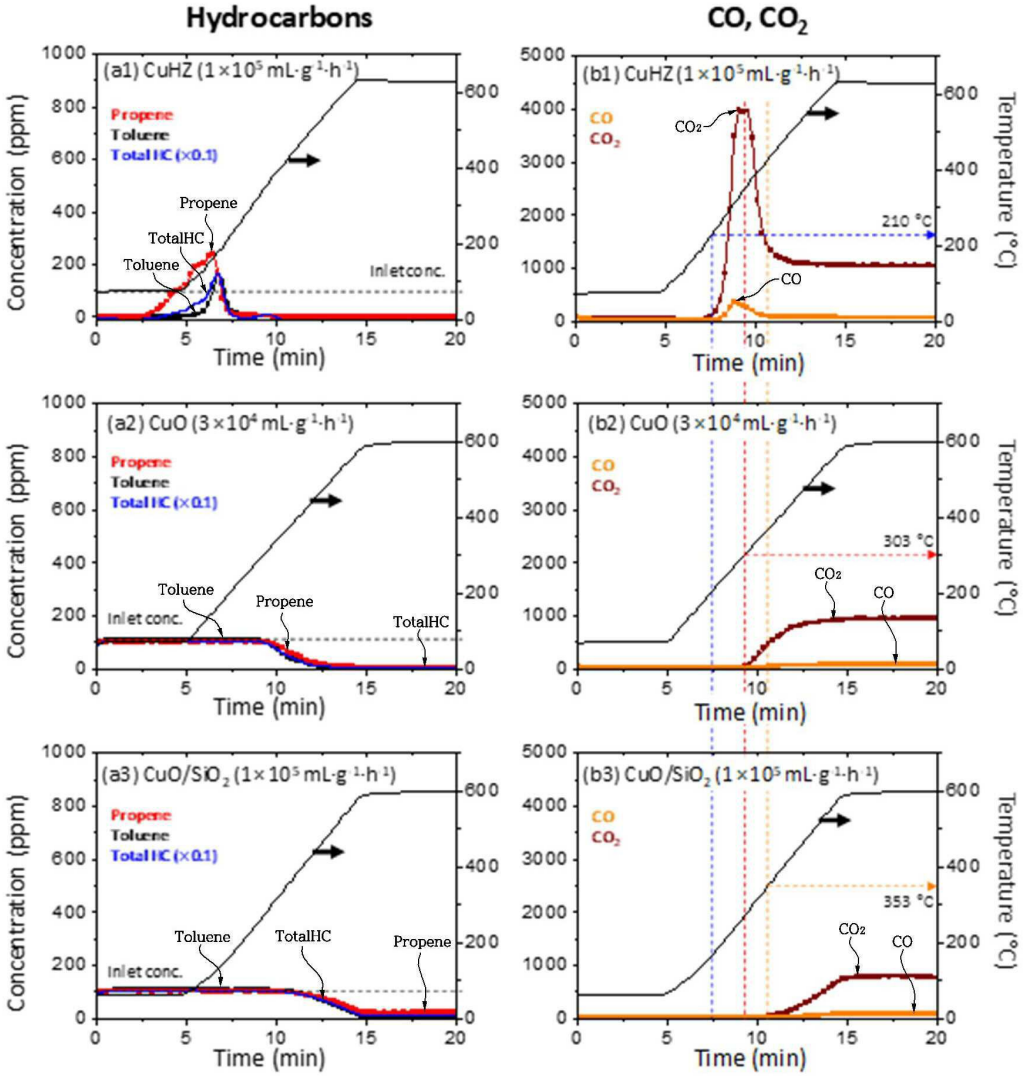
도면15


(a1) NaZ
(b1) HZ
(a2) NaZ
(b2) HZ
(c1) CuNaZ
(d1) CuHZ
(c2) CuNaZ
(d2) CuHZ
Specific intensity (a.u.)
Wavelength (cm-1)
Specific area (a.u.)
Evacuation time (h)
B
LNa
LAl/Cu
LAl
0 h
8 h
11 h

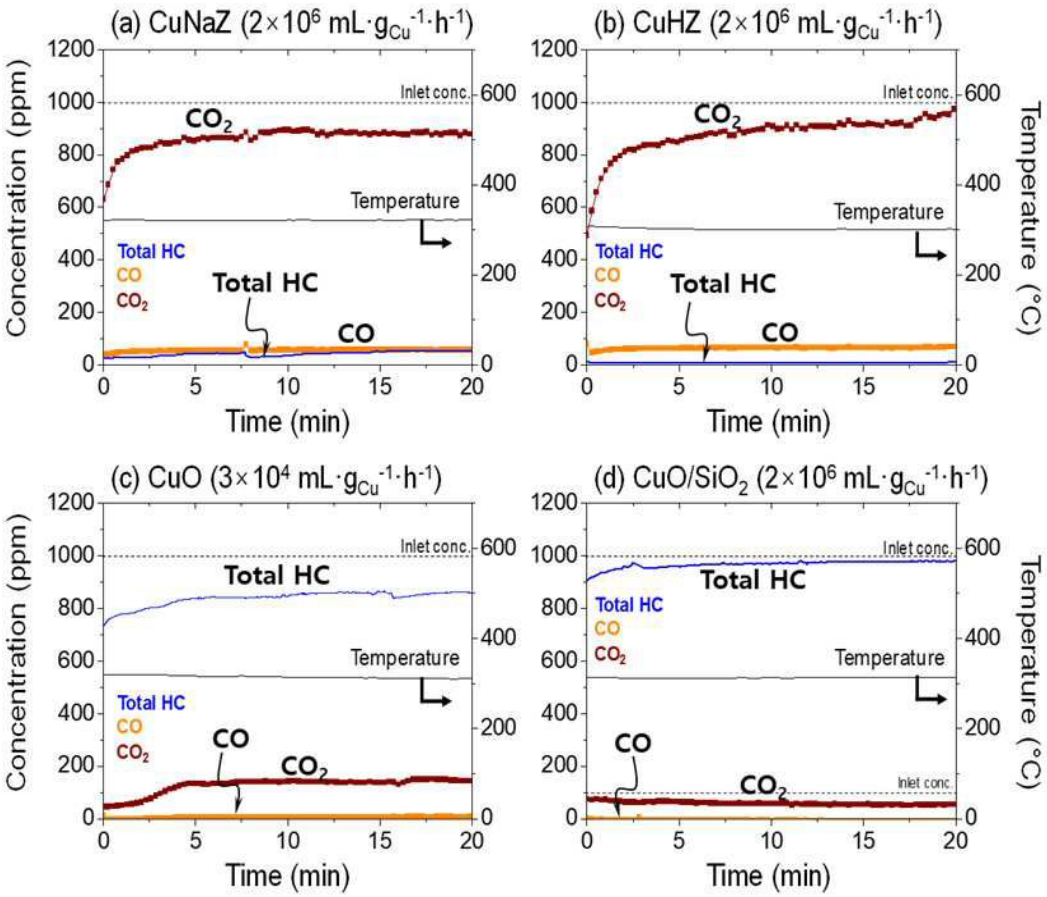
도면16


(a) CuHZ (1×10⁵ mL·g⁻¹·h⁻¹)
(b) CuO/SiO₂ (1×10⁵ mL·g⁻¹·h⁻¹)
(c) CuO (3×10⁴ mL·g⁻¹·h⁻¹)
(d) oxidation (total HC)
CO
CO₂
Temp.
Concentration (ppm)
Temperature (°C)
Time (min)
210 °C
353 °C
303 °C
CuO/SiO₂
CuO(30 000)
CuNaZ
CuHZ
Onset oxidation temperature (°C)
Adsorbed amount (mmol$_{CH4}$·g⁻¹)

도면17


Hydrocarbons
CO, CO2
(a1) CuHZ (1×10⁵ mL·g⁻¹·h⁻¹)
Propene
Toluene
TotalHC (×0.1)
Propene
TotalHC
Toluene
Inlet conc.
(b1) CuHZ (1×10⁵ mL·g⁻¹·h⁻¹)
CO
CO2
CO2
210 °C
CO
(a2) CuO (3×10⁴ mL·g⁻¹·h⁻¹)
Propene
Toluene
TotalHC (×0.1)
Toluene
Propene
Inlet conc.
TotalHC
(b2) CuO (3×10⁴ mL·g⁻¹·h⁻¹)
CO
CO2
303 °C
CO2
CO
(a3) CuO/SiO2 (1×10⁵ mL·g⁻¹·h⁻¹)
Propene
Toluene
TotalHC (×0.1)
Toluene
TotalHC
Propene
Inlet conc.
(b3) CuO/SiO2 (1×10⁵ mL·g⁻¹·h⁻¹)
CO
CO2
353 °C
CO2
CO
Concentration (ppm)
Temperature (°C)
Time (min)

도면18


(a) CuNaZ (2×10⁶ mL·g_Cu⁻¹·h⁻¹)
(b) CuHZ (2×10⁶ mL·g_Cu⁻¹·h⁻¹)
(c) CuO (3×10⁴ mL·g_Cu⁻¹·h⁻¹)
(d) CuO/SiO2 (2×10⁶ mL·g_Cu⁻¹·h⁻¹)
Concentration (ppm)
Temperature (°C)
Time (min)
Inlet conc.
Temperature
Total HC
CO
CO2