

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7409691号

(P7409691)

(45)発行日 令和6年1月9日(2024.1.9)

(24)登録日 令和5年12月25日(2023.12.25)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J 20/18 (2006.01)

B 0 1 J 20/18

D

B 0 1 J 20/30 (2006.01)

B 0 1 J 20/30

B 0 1 J 20/28 (2006.01)

B 0 1 J 20/28

Z

C 0 1 B 39/40 (2006.01)

C 0 1 B 39/40

請求項の数 12 (全24頁)

(21)出願番号 特願2021-189493(P2021-189493)

(22)出願日 令和3年11月22日(2021.11.22)

(65)公開番号 特開2022-83427(P2022-83427A)

(43)公開日 令和4年6月3日(2022.6.3)

審査請求日 令和3年11月22日(2021.11.22)

(31)優先権主張番号 10-2020-0158371

(32)優先日 令和2年11月24日(2020.11.24)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

前置審査

(73)特許権者 518107501

コリア ユニバーシティ リサーチ アンド
ビジネス ファウンデーションKOREA UNIVERSITY RE
SEARCH AND BUSINESS
FOUNDATION大韓民国ソウル城北区安岩路145
145, Anam-ro, Seongb
uk-gu, Seoul, Korea

(74)代理人 100107766

弁理士 伊東 忠重

(74)代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

(74)代理人 100135079

弁理士 宮崎 修

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 陽イオンの比率を制御したゼオライトを含む炭化水素吸脱着複合体およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽イオンを含むゼオライト粒子と、

前記ゼオライト粒子と化学的に結合した金属イオンと、

前記ゼオライト粒子の外面に備えられる金属酸化物と、
を含み、前記陽イオンはナトリウム陽イオンおよび水素陽イオンのうち少なくとも1つを含み、
前記ゼオライト粒子のうち、アルミニウム対比ナトリウムのモル比(Na/Al)は0.7以下であり、

前記ゼオライト粒子はZeolite Socony Mobil-5(ZSM-5)ゼオライトであり、前記金属酸化物は、前記ゼオライトの表面に提供され、

炭化水素吸脱着複合体の大きさは50~5000nmで、

前記金属酸化物の大きさは1~10nmであることを特徴とする炭化水素吸脱着複合体であって、

1nm以下の大きさを有する、前記ゼオライト粒子に形成される微細気孔の容積が0.1cm³/g以上であり、前記ゼオライト粒子のうちSi/Alモル比は22.0±1.4から28.8±1.8であり、前記炭化水素吸脱着複合体は、下記式(1)を満たし、

【数2】

10

20

$$\left[1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}\right] \times 100 > A \quad (1)$$

前記式(1)で、

Q_{in} は炭化水素吸脱着複合体に注入される全体炭化水素の量を表し、

Q_{out} は炭化水素吸脱着複合体を経て排出される全体炭化水素の量を表し、

Aは40であり、炭化水素処理効率を表し、

10

前記式(1)では、100ppmのプロペン、100ppmのトルエン、1容積%の酸素(O_2)、10容積%の水蒸気(H_2O)、ヘリウム(He)バランスで総100mL/minのガスフィードの混合物が、注入/重量=100,000mL/g・hで注入され、70℃で5分間露出され、10分間の間53℃/minの昇温条件で進められた後に、600℃で5分間露出され、さらに、炭化水素排出が、最終的に300℃まで測定される、炭化水素吸脱着複合体。

【請求項2】

前記金属イオンはゼオライト粒子に形成された気孔内部に化学結合されたことを特徴とする請求項1に記載の炭化水素吸脱着複合体。

【請求項3】

20

炭化水素吸脱着複合体は300℃以下の温度で炭化水素の吸着を表し、180℃以上の温度で炭化水素の酸化を表すことを特徴とする請求項1に記載の炭化水素吸脱着複合体。

【請求項4】

前記炭化水素吸脱着複合体の炭化水素吸着量は0.32~1.5mmol CH_4 /gであり、

前記炭化水素吸脱着複合体の炭化水素酸化開始温度は180~350℃であり、100ppmのプロペン、100ppmのトルエン、1容積%の酸素(O_2)、10容積%の水蒸気(H_2O)、ヘリウム(He)バランスで総100mL/minのガスフィードの混合物が、注入/重量=100,000mL/g・hで注入され、70℃で5分間露出され、10分間の間53℃/minの昇温条件で進められた後に、600℃で5分間露出され、さらに、炭化水素排出が、最終的に300℃まで測定されることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素吸脱着複合体。

30

【請求項5】

前記金属イオンは3族~12族の元素の中の何れか一つ以上の金属の陽イオンであり、前記金属酸化物は3族~12族の元素の中の何れか一つ以上の金属の酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素吸脱着複合体。

【請求項6】

前記金属イオンは鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ロジウムおよびカドミウムの中の何れか一つ以上の金属の陽イオンを含み、

40

前記金属酸化物は鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ロジウムおよびカドミウムの中の何れか一つ以上の金属の酸化物であることを特徴とする請求項5に記載の炭化水素吸脱着複合体。

【請求項7】

イオン交換方法を利用してゼオライト粒子の陽イオンの比率を調節するステップ、および陽イオンの比率が調節されたゼオライト粒子を金属イオンが含まれた溶液に混合して金属イオンおよび金属酸化物を形成するステップを含み、

前記陽イオンの比率を調節するステップは、ゼオライト粒子のうち、アルミニウム対比ナトリウムのモル比(Na/Al)を0.7以下に制御し、

前記ゼオライト粒子はZeolite Socony Mobil-5(ZSM-5)ゼ

50

オライトであり、前記金属酸化物は、前記ゼオライトの表面に提供され、

炭化水素吸脱着複合体の大きさは50～5000nmで、

前記金属酸化物の大きさは1～10nmであることを特徴とする、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の炭化水素吸脱着複合体の製造方法。

【請求項8】

前記陽イオンの比率を調節するステップは、アンモニウム塩水溶液またはナトリウム塩水溶液と前記ゼオライト粒子を混合することを含み、

前記アンモニウム塩水溶液は硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、アンモニア水、炭化水素アンモニウムおよび蟻酸アンモニウムの中の何れか一つ以上を含み、

前記ナトリウム塩水溶液は硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、炭化水素ナトリウムおよび蟻酸ナトリウムの中の何れか一つ以上を含むことを特徴とする請求項7に記載の炭化水素吸脱着複合体の製造方法。

【請求項9】

前記金属イオンおよび金属酸化物を形成するステップは湿式含浸法を利用することを特徴とする請求項7に記載の炭化水素吸脱着複合体の製造方法。

【請求項10】

前記金属イオンおよび金属酸化物を形成するステップ以後に600℃～900℃の温度で1時間～36時間5～15容積%の水蒸気を注入して水熱処理するステップをさらに含み、

前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は10000～200000mL/g・hであることを特徴とする請求項7に記載の炭化水素吸脱着複合体の製造方法。

【請求項11】

前記金属イオンは3族～12族の元素の中の何れか一つ以上の金属の陽イオンを含むことを特徴とする請求項7に記載の炭化水素吸脱着複合体の製造方法。

【請求項12】

請求項1～6の何れか一項による炭化水素吸脱着複合体を含む自動車用炭化水素吸脱着複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はゼオライトを含む炭化水素吸脱着複合体に関し、ゼオライト内の陽イオンの比率を制御してゼオライト上に形成される金属イオンおよび金属酸化物を効果的に分散させた炭化水素吸脱着複合体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

大気汚染に対する関心が高まるにつれて、アメリカ、ヨーロッパなどでガソリン車、ディーゼル車で排出される一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC、hydrocarbon)、粒子状物質(PM、particulate matter)などの排出ガス規制が強化されている。特に、1992年のユーロ1から2020年のユーロ6dで、時間が経つにつれて炭化水素(HC)の排出量を1992年に比べて～80%以上減縮しなければならない。ガソリン車がHCを排出する場合、三元触媒(three-way catalysts; TWCs、HC酸化に作用する)が活性を見せない低温始動区間(cold start period)で運行期間中に排出される炭化水素排出量の50～80%にあたる炭化水素が排出される。低温始動区間で排出される炭化水素を低減するために、炭化水素吸着剤(HC trap)に対する研究が行われている。炭化水素吸着剤とは、低温始動区間で排出される炭化水素を吸着して三元触媒が活性を表す温度(約200～300℃)に到達する時に既に吸着した炭化水素を脱着させる装置である。

【0003】

物理的、化学的安定性を有するゼオライトを炭化水素吸着剤として用いた研究がたくさん行われている。ガソリン車の代表的な炭化水素排出物質であるプロペン（propene）、トルエン（toluene）の吸着および脱着測定を通じて炭化水素吸着剤の性能をテストしている。ゼオライト構造およびSi/Al値、金属含浸有無による炭化水素吸着剤性能に関する研究が行われた。ゼオライトのAl含有量が多くなるほど（つまり、Si/Al値が小くなるほど）ゼオライトに大量の炭化水素が吸着された。また、多様なゼオライト構造の中でもZSM-5とbeta構造ゼオライトが高い性能を表した。しかしながら、このようなゼオライトのみからなる炭化水素吸着剤は300℃以下での炭化水素に対する吸着および酸化力が低くて、三元触媒が活性を表す温度に到達するまでの低温始動区間で発生する炭化水素を十分に処理できず、さらに、多量の水分（～10容積%）が存在する場合、炭化水素吸着剤の性能が低下されるという問題点がある。

10

【0004】

このような問題を解決するために、三元触媒が活性を表す温度よりも低い温度で炭化水素を吸着および酸化させ、多量の水分が存在する場合にも優れた炭化水素の吸着能および酸化能を表す吸着剤の開発が要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2012-512022号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、ゼオライトの陽イオンの比率を調節した炭化水素の吸着および酸化性能を表す炭化水素吸脱着複合体およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、陽イオンを含むゼオライト粒子と、前記ゼオライト粒子と化学的に結合した金属イオンと、前記ゼオライト粒子の外面に備えられる金属酸化物とを含み、前記陽イオンはナトリウムおよび水素の陽イオンを含み、前記ゼオライト粒子のうち、アルミニウム対比ナトリウムのモル比（Na/Al）は0.7以下であることを特徴とする炭化水素吸脱着複合体を提供する。

30

【0008】

また、本発明は、ゼオライト粒子をイオン交換方法を利用して陽イオンの比率を調節するステップと、

陽イオンの比率が調節されたゼオライト粒子を金属イオンが含まれた溶液に混合して金属イオンおよび金属酸化物を形成するステップとを含み、

前記陽イオンの比率を調節するステップは、ゼオライト粒子のうち、アルミニウム対比ナトリウムのモル比（Na/Al）を0.7以下に制御することを特徴とする炭化水素吸脱着複合体の製造方法を提供する。

40

【0009】

また、本発明による炭化水素吸脱着複合体を含む自動車用炭化水素吸脱着複合体を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明による炭化水素吸脱着複合体は、陽イオンの比率を調節して触媒活性温度よりも低い温度でも優れた炭化水素吸着能および酸化性能を表すことができる。

【0011】

また、本発明による炭化水素吸脱着複合体は、水熱安定性も増加して、水分が存在する状況で高い温度を加える水熱処理過程を経てからも優れた炭化水素吸着および脱着性能を

50

表すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体を走査電子顕微鏡（SEM）で撮影したイメージとX線回折分析（XRD）グラフである。

【図2】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体を走査電子顕微鏡（SEM）で撮影したイメージとX線回折分析（XRD）グラフである。

【図3】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験結果グラフである。

【図4】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体のプロペンおよびトルエンに対する低温始動実験結果グラフである。

【図5】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体のプロペンおよびトルエンに対する低温始動実験結果グラフである。

【図6】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体の全体炭化水素吸着量に対する低温始動実験結果グラフである。

【図7】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体の全体炭化水素吸着量に対する低温始動実験結果グラフである。

【図8】本一実施例による炭化水素吸脱着複合体の一酸化炭素および二酸化炭素に対する低温始動実験結果グラフである。

【図9】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体のアルミニウム対比ナトリウムのモル比および水熱処理有無によるプロペン、トルエンおよび全体炭化水素に対する処理効率とプロペンおよびトルエンの吸着量を示したグラフである。

【図10】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体のアルミニウム対比ナトリウムのモル比および水熱処理有無によるプロペン、トルエンおよび全体炭化水素に対する処理効率とプロペンおよびトルエンの吸着量を示したグラフである。

【図11】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体の全体炭化水素吸着量および酸化開始温度（onset oxidation temperature）を示したグラフである。

【図12】本発明の一実施例による炭化水素吸脱着複合体の全体炭化水素吸着量および酸化開始温度（onset oxidation temperature）を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明をより具体的に説明するために、本発明による好ましい実施例を添付された図面を参照してより詳しく説明する。しかしながら、本発明はここで説明される実施例に限定されず、他の形態に具体化されることもあり得る。

【0014】

本明細書で、「全体炭化水素」はメタンを基準とした炭化水素を意味する。具体的には、プロペン、トルエンなどをガスクロマトグラフィー（GC FID）を通じてメタンに相応する値に変換し、変換されたメタンの量で定量化したのである。

【0015】

今までは炭化水素吸着性能を高めるために、イオン交換過程を通じて銅を含浸したゼオライトを提供したり、もっと多い量の銅を利用してイオン交換を行って一部残った銅が酸化銅形態で存在する吸着剤について報告されて来た。

【0016】

従来の炭化水素吸着剤の開発はゼオライトのSi／Al値、構造、含浸する金属の種類を調節して研究されたが、本発明は同種類のゼオライトの活性部位に存在する陽イオンの比率調節を通じて金属イオンと金属酸化物の分布を調節して優れた炭化水素吸着能と酸化能を有する炭化水素吸着剤に関するものである。

【0017】

本発明は陽イオンを含むゼオライト粒子と、

10

20

30

40

50

前記ゼオライト粒子と化学的に結合した金属イオンと、
前記ゼオライト粒子の外面に備えられる金属酸化物と、を含み、
前記陽イオンはナトリウムおよび水素の陽イオンを含み、前記ゼオライト粒子のうち、アルミニウム対比ナトリウムのモル比 (Na/Al) は 0.7 以下であることを特徴とする炭化水素吸脱着複合体を提供する。

【0018】

前記ゼオライト粒子は ZSM-5 (Zeolite socony mobil-5) ゼオライトであってもよい。

【0019】

具体的には、前記ゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比 (Na/Al) は 0.6 以下、0.01~0.6、0.1~0.5 または 0.2~0.5 であってもよい。上記のようなアルミニウム対比ナトリウムのモル比を有するゼオライト粒子を含むことにより、水熱処理時にも低温始動性能が優れて水分が存在する状況でも高い吸着能と炭化水素酸化能を表すことができる。前記ナトリウムおよび水素陽イオンはゼオライト活性部位に化学結合したのである。

【0020】

前記ゼオライトは Si/Al 値が約 25 のゼオライトで、ゼオライトの活性部位に陽イオンが結合されたのである。上記のように、陽イオンがゼオライト活性地点に結合した場合、ゼオライト気孔内に結合する金属イオンの含有量が高く、ゼオライト表面に形成された金属酸化物の大きさが小さくて炭化水素吸脱着複合体の吸着性能を向上させる。

【0021】

前記炭化水素吸脱着複合体の大きさは 50~5000 nm であってもよい。具体的には、前記炭化水素吸脱着複合体の大きさは 50~2000 nm または 300~1500 nm であってもよい。

【0022】

また、前記炭化水素吸脱着複合体はゼオライト粒子に微細気孔が形成されたもので、前記ゼオライト粒子に形成された気孔内部に金属イオンが含浸され、ゼオライト粒子の表面に金属酸化物が備えられたものである。具体的には、前記炭化水素吸脱着複合体の微細気孔の容積は $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.1 \sim 0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ または $0.12 \sim 0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ であってもよい。上記のように、ゼオライト粒子に微細気孔が形成され、前記微細気孔に金属イオンが含浸されてプロペンおよびトルエンのような炭化水素の吸着能が向上されることができる。

【0023】

前記金属イオンは 3 族~12 族の元素の中の何れか一つ以上の金属の陽イオンであってもよい。具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ロジウムおよびカドミウムの中の何れか一つ以上の金属の陽イオンであってもよい。より具体的には、前記金属イオンは 1 価鉄、2 価鉄、3 価鉄、1 価コバルト、2 価コバルト、1 価ニッケル、2 価ニッケル、1 価銅または 2 価銅の陽イオンであってもよい。前記金属イオンはゼオライト粒子に形成された気孔内部に結合されて炭化水素吸着能を向上させることができる。

【0024】

前記金属酸化物は 3 族~12 族の元素の中の何れか一つ以上の金属の酸化物であってもよい。具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ロジウムおよびカドミウムの中の何れか一つ以上の金属の酸化物であってもよい。より具体的には、前記金属酸化物は FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 Cu_2O 、 Cu_2O_3 または CuO であってもよい。

【0025】

例えば、前記金属酸化物はゼオライト粒子上に形成されたもので、平均直径が 1~10 nm であってもよい。具体的には、前記金属酸化物の平均直径は 1~9 nm、1~7 nm、2~8 nm または 2~6 nm であってもよい。上記のような金属酸化物をゼオライト粒子上に形成することにより、本発明による炭化水素吸脱着複合体は炭化水素の酸化温度が

低く、高い水熱安定性を有することができる。

【0026】

本発明による炭化水素吸脱着複合体は、1 nm以下の大きさを有する微細気孔容積（ V_1 ）が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であってもよく、金属陽イオンはゼオライトに含浸されることができる最大重量に対して50～90%の量で存在し、金属酸化物はゼオライトに含浸されることができる最大重量に対して60～80%の量で存在することができる。

【0027】

上記のような特性を有して本発明による炭化水素吸脱着複合体は下記式（1）を充足することができる：

【0028】

【数1】

$$\left[1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}\right] \times 100 > A \quad (1)$$

上記式（1）で、

Q_{in} は炭化水素吸脱着複合体に注入される炭化水素の量を表し、

Q_{out} は炭化水素吸脱着複合体を経て排出される炭化水素の量を表し、

Aは40以上の数で、炭化水素処理効率を表す。

【0029】

上記式（1）は炭化水素吸脱着複合体に炭化水素を注入し、注入された量と炭化水素吸脱着複合体から排出される炭化水素の量を測定し、300℃まで炭化水素吸脱着複合体に注入された炭化水素の量と炭化水素吸脱着複合体を経て排出された炭化水素の量の比率を通じて炭化水素吸脱着複合体の炭化水素吸着能を計算した式である。この時、前記炭化水素処理効率であるAは40以上、45以上、50以上、55以上または60以上を表すことができる。

【0030】

また、本発明による炭化水素吸脱着複合体は、300℃以下の温度で炭化水素の吸着能を表し、200℃以上の温度で炭化水素の酸化を表すことができる。具体的には、本発明の炭化水素吸脱着複合体は、70℃～300℃または100℃～300℃の温度で炭化水素の吸着を表し、210℃以上、220℃以上、230℃以上、240℃以上または250℃以上の温度で炭化水素の酸化を表すことができる。普段走行中に排出される全体炭化水素の50～80%が低温始動区間（300℃以下）で発生する。上記特性により、本発明による炭化水素吸脱着複合体は低温始動区間でも炭化水素を効率的に吸着して酸化させることができ、高い水熱安定性を表すことができる。

【0031】

また、本発明による炭化水素吸脱着複合体は、炭化水素吸着量が $0.32 \sim 1.5 \text{ mmol CH}_4/\text{g}$ で、炭化水素酸化開始温度が180～350℃であってもよい。具体的には、本発明の炭化水素吸脱着複合体は、炭化水素吸着量が $0.32 \sim 1.0 \text{ mmol CH}_4/\text{g}$ 、 $0.32 \sim 0.8 \text{ mmol CH}_4/\text{g}$ または $0.32 \sim 0.4 \text{ mmol CH}_4/\text{g}$ で、炭化水素酸化開始温度は180～320℃、180～300℃または180～250℃であってもよい。この時、酸化開始温度は全体炭化水素対比 CO_2 の生成量が5%以上になる地点の温度を言う。

【0032】

本発明による炭化水素吸脱着複合体は、600℃～900℃で1時間～36時間水熱処理されたものであり得る。具体的には、前記炭化水素吸着剤は、600℃～850℃、600℃～800℃、600℃～750℃または700℃～800℃の温度で1時間～24

10

20

30

40

50

時間、12時間～36時間または12時間～24時間水熱処理されたものであり得る。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当たりガス流量は10000～200000 mL / g・hまたは100000～200000 mL / g・hであってもよく、上記条件は自動車を長期間運用した時と同様に苛酷な条件である。上記のように水熱処理された炭化水素吸脱着複合体は水蒸気がある条件で炭化水素を吸着して酸化させる性能が低下される可能性があり、耐久性が低下される可能性がある。

【0033】

例えば、水熱処理された炭化水素吸脱着複合体は、上記式(1)で炭化水素処理効率であるAが5以上、10以上、15以上、20以上、25以上または30以上であってもよい。水熱処理された炭化水素吸脱着複合体は水熱処理されない炭化水素吸脱着複合体に比べて比較的低い炭化水素処理効率を表すが、アルミニウム対比ナトリウムのモル比(Na / Al)が0.7以下の炭化水素吸脱着複合体がアルミニウム対比ナトリウムのモル比(Na / Al)が0.7以上の炭化水素吸脱着複合体よりも前記水熱処理後比較した時に、耐熱性が向上され、より優れた炭化水素処理効率を表す。

【0034】

本発明による炭化水素吸脱着複合体は炭化水素吸着性能以外にも選択的還元触媒(Selective catalytic reduction、SCR)として活用が可能で、これを通じて、窒素酸化物(NO_x)を効果的に除去して大気浄化能力を表すことができる。

【0035】

また、本発明は、ゼオライト粒子をイオン交換方法を利用して陽イオンの比率を調節するステップ、および

陽イオンの比率が調節されたゼオライト粒子を金属イオンが含まれた溶液に混合して金属イオンおよび金属酸化物を形成するステップを含み、

前記陽イオンの比率を調節するステップは、ゼオライト粒子のうち、アルミニウム対比ナトリウムのモル比(Na / Al)を0.7以下に制御することを特徴とする炭化水素吸脱着複合体の製造方法を提供する。

【0036】

前記ゼオライト粒子はZSM-5(Zeolite socony mobil-5)ゼオライトであり得る。

【0037】

前記陽イオンの比率を調節するステップで、ゼオライトは水素陽イオン含有ゼオライト(H-form zeolite)およびナトリウム陽イオン含有ゼオライト(Na-form zeolite)を含むことができる。前記ゼオライト前駆体をイオン交換後に焼成する方法を利用してゼオライト活性部位のナトリウム陽イオンを水素陽イオンでまたは水素陽イオンをナトリウム陽イオンで置換させてアルミニウム対比ナトリウムのモル比(Na / Al)が制御されたゼオライトを製造する。

【0038】

前記陽イオンの比率を調節するステップは、アンモニウム塩水溶液またはナトリウム塩水溶液と前記ゼオライト粒子を混合することを含み、前記アンモニウム塩水溶液は硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、アンモニア水、炭酸水素アンモニウムおよび蟻酸アンモニウムの中の何れか一つ以上を含み、前記ナトリウム塩水溶液は硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムおよび蟻酸ナトリウムの中の何れか一つ以上を含むことができる。

【0039】

前記アンモニウム塩水溶液はナトリウム陽イオン含有ゼオライト(Na-form zeolite)と混合して行い、前記アンモニウム塩水溶液とナトリウム陽イオン含有ゼオライトを混合する場合、アンモニウムイオンがゼオライトに含有されたナトリウム陽イオンと置換される。その後、焼成過程を経て置換されたアンモニウムイオンは水素イオン

に変化されてゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比が減少されることができ、アンモニウム塩水溶液の濃度およびアンモニウム塩水溶液とゼオライト粒子間の反応時間を調節してゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比を制御することができる。

【0040】

前記ナトリウム塩水溶液は水素陽イオン含有ゼオライト（H-form zeolite）と混合して行うことができ、前記ナトリウム塩水溶液と水素陽イオン含有ゼオライトを混合する場合、ナトリウム陽イオンがゼオライトに含有されたアンモニウムイオンと置換される。その後、焼成過程を経て、ゼオライト粒子のアンモニウムイオンは水素イオンに変化されてゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比が増加されることができ、ナトリウム塩水溶液の濃度およびナトリウム塩水溶液とゼオライト粒子間の反応時間を調節してゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比を制御することができる。

10

【0041】

具体的には、前記アンモニウム塩水溶液の濃度は0.001M～1M、0.005M～1M、または0.001M～0.9Mで、前記アンモニウム塩水溶液とゼオライト粒子を混合して20℃～30℃の温度で20～30時間、25～30時間または20～25時間攪拌して実行することができる。上記のように、アンモニウム塩水溶液とゼオライト粒子を所定時間攪拌してゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比を調節する場合、製造された炭化水素吸脱着複合体の水熱安定性を向上させることができる。

20

【0042】

具体的には、前記ナトリウム塩水溶液の濃度は0.001M～1M、0.005M～1M、または0.001M～0.9Mで、前記ナトリウム塩水溶液とゼオライト粒子を混合して20℃～30℃の温度で20～30時間、25～30時間または20～25時間攪拌して実行することができる。上記のように、ナトリウム塩水溶液とゼオライト粒子を所定時間攪拌してゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比を調節する場合、製造された炭化水素吸脱着複合体の水熱安定性を向上させることができる。

【0043】

本発明による製造方法で製造した炭化水素吸脱着複合体はゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比（Na/Al）は0.6以下、0.01～0.6、0.1～0.5または0.2～0.5であってもよい。上記のようなアルミニウム対比ナトリウムのモル比を有するゼオライト粒子を形成することで水熱処理時にも低温始動実験性能が優れて水分が存在する状況でも比較的高い吸着能と炭化水素酸化能を表すことができる。

30

【0044】

上記のように、陽イオンの比率を調節したゼオライト粒子はナトリウム陽イオン含有ゼオライトの比率が70%以下、60%以下、1%～60%、10%～50%または20%～50%であってもよい。

【0045】

その後、ゼオライト粒子とアンモニウム塩水溶液を混合した混合溶液を遠心分離および傾斜分離して沈殿物を獲得し、獲得した沈殿物をアンモニウム塩水溶液と混合した後、さらに沈殿物を獲得する方法を1回～2回以上繰り返し実施する。

40

【0046】

前記獲得した沈殿物は500～700℃の温度で10～20時間300mL/minの気流下で焼成することができる。具体的には、獲得した沈殿物を300mL/minの気流下で500～650℃または500～600℃の温度で10～17時間または10～15時間約1℃/minの上昇速度で加熱して焼成することができる。上記過程を通じて、ナトリウム陽イオンの比率が調節されたゼオライト粒子を製造することができ、前記ゼオライト粒子に微細気孔が形成されることができる。

【0047】

前記ゼオライトはSi/Al値が約25のゼオライトで、ゼオライトの活性部位に水素

50

およびナトリウム陽イオンが結合されたものである。上記のようにゼオライト活性部位の陽イオンを水素陽イオンで置換する場合、含浸される金属イオンの含有量が高く、吸着性能を向上させ、ゼオライトの表面に形成された金属酸化物の大きさが小さくて炭化水素吸着剤の酸化性能を向上させる。

【0048】

前記金属イオンおよび金属酸化物を形成するステップは、湿式含浸法を利用して金属イオンを含む金属前駆体溶液にアルミニウム対比ナトリウムのモル比が制御されたゼオライト粒子を含浸して製造し、この時、金属の含有量は1～9重量%、2～8重量%、3～8重量%または4～7重量%であってもよい。追加的に、乾燥および焼成するステップをさらに含んでもよい。

【0049】

具体的には、金属イオンおよび金属酸化物を形成するステップは、湿式含浸法を利用して金属前駆体 (metal precursor) が含浸されたゼオライト粒子を500～700℃の温度で2～10時間300mL/minの気流下で焼成してゼオライト粒子に金属イオンおよび金属酸化物を含浸することができる。具体的には、金属前駆体が含浸されたゼオライト粒子を300mL/minの気流下で500～650℃または500～600℃の温度で2～8時間または3～7時間約1℃/minの上昇速度で加熱して焼成することができる。上記過程を通じて、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が調節されたゼオライト粒子は金属イオンおよび金属酸化物を含むことができ、より具体的には、ゼオライト粒子の微細気孔に金属イオンが含浸され、ゼオライト粒子の表面に金属酸化物が形成されることができる。

【0050】

前記金属イオンは3族～12族の元素の中の何れか一つ以上の金属の陽イオンを含む。具体的には、前記金属イオンは鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ロジウムおよびカドミウムの中の何れか一つ以上の金属の陽イオンを含む。具体的には、前記金属イオンは1価鉄、2価鉄、3価鉄、1価コバルト、2価コバルト、1価ニッケル、2価ニッケル、1価銅または2価銅の陽イオンであってもよい。

【0051】

前記金属イオンを含む溶液をゼオライトに含浸させて形成された金属酸化物は3族～12族の元素の中の何れか一つ以上の金属の酸化物であってもよい。具体的には、前記金属酸化物は鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ロジウムおよびカドミウムの中の何れか一つ以上の金属の酸化物であってもよい。具体的には、前記金属酸化物はFeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、Co₃O₄、CoO、NiO、Cu₂O、Cu₂O₃またはCuOであってもよい。

【0052】

金属イオンおよび金属酸化物を形成するステップを通じてゼオライト粒子上に金属酸化物を形成することができ、形成された金属酸化物の平均直径は1～10nmであってもよい。具体的には、前記金属酸化物の平均直径は1～9nm、1～7nm、2～8nm、または2～6nmであってもよい。上記のような金属イオンをゼオライト粒子内に含浸させ、金属酸化物をゼオライト粒子上に形成することにより、本発明による炭化水素吸着剤は炭化水素吸着性能に優れ、炭化水素の酸化温度が低く、高い水熱安定性を有することができる。

【0053】

上記のような過程を経て製造された炭化水素吸着剤は1nm以下の大きさを有する微細気孔容積 (V₁) が0.1cm³/g以上、0.1～0.2cm³/g、0.1～0.15cm³/gまたは0.12～0.13cm³/gであってもよく、金属陽イオンはゼオライトに含浸されることができる最大重量に対して50～80%の量で存在し、金属酸化物はゼオライトに金属陽イオンで含浸されず、残った残留金属によって形成されて存在するようになる。

【0054】

本発明による炭化水素吸着剤の製造方法は、前記金属イオンおよび金属酸化物を形成するステップ以後に600℃～900℃の温度で1時間～36時間5～15容積%の水蒸気を注入して水熱処理するステップをさらに含む。具体的には、前記水熱処理するステップは、600℃～800℃、600℃～750℃、600℃～700℃または700℃～800℃の温度で1時間～24時間、12時間～36時間または12時間～24時間5～15容積%の水蒸気を注入して熱処理して実行することができる。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する前記水蒸気の時間当りガス流量は10000～200000 mL/g・hまたは100000～200000 mL/g・hであってもよく、上記条件は自動車を長時間運転した場合吸着剤に加えられる条件と同様に苛酷な条件である。

【0055】

前記水熱処理を通じて得られた炭化水素吸脱着複合体は水熱処理されない炭化水素吸脱着複合体よりも比較的低い炭化水素処理効率を表すが、アルミニウム対比ナトリウムのモル比(Na/Al)が0.7以下の炭化水素吸脱着複合体がアルミニウム対比ナトリウムのモル比(Na/Al)が0.7以上の炭化水素吸脱着複合体よりも前記水熱処理後比較した時により耐熱性が向上され、優れた炭化水素処理効率を表す。

【0056】

同時に、本発明は上述した炭化水素吸脱着複合体を含む自動車用炭化水素吸脱着複合体を提供する。本発明による炭化水素吸脱着複合体は優れた炭化水素の吸着を表し、約200℃の温度で炭化水素酸化を表して、吸着された炭化水素が比較的低温でも酸化され、高温で水熱安定性を表すので、自動車排出ガスで排出される炭化水素の除去に適用することができ、三元触媒が十分に活性を表す前の低温始動区間でも優れた炭化水素吸着能および酸化能を表して大気浄化効果を有することと見られる。

【0057】

以下に本発明の実施例を記載する。しかし、下記実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明の権利範囲が下記実施例によって制限されるのではない。

【0058】

[実施例]

実施例1 (CuNaZ(0.5))

NaZの合成

3.75gのテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(tetrapropyl ammonium hydroxide、TPAOH、40wt.% in H₂O、シグマアルドリッチ(Sigma-Aldrich))に2.25gの水を入れて10分間攪拌する。その後、6.25gのオルトケイ酸テトラエチル(tetraethyl orthosilicate、TEOS、98%、シグマアルドリッチ)を一滴ずつ入れる。これを混合物Aとする。他の混合物Bには1.81gの水、0.45gの硝酸アルミニウム九水和物(Al(NO₃)₃・9H₂O、シグマアルドリッチ)、そして0.12gの水酸化ナトリウム(NaOH、シグマアルドリッチ)を含む。混合物Aに混合物Bを入れてオートクレーブに密封する。次に、予め160℃に予熱されたオーブンに入れて24時間水熱合成を行う。その後、不純物を除去するために、脱イオン水で4回洗浄し、ゼオライト構造内に含まれないナトリウムを除去するために、500mLの水を利用して真空フィルタリングを行う。続いて、70℃で夜の間乾燥し、550℃、12h、300mL/minの気流下で焼成する。これに対する形態および組成は図1の走査電子顕微鏡イメージとX線回折分析グラフを通じて確認した。図1によれば、走査電子顕微鏡イメージを通じて表面に微細気孔を含むゼオライト粒子を確認することができ、X線回折分析グラフを通じてゼオライト粒子がMFI型構造を有することが分かる。

【0059】

NaZ(0.5)の合成

次に、イオン交換過程を通じてゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比を調節した。具体的には、約100gの脱イオン水に0.04gの硝酸アンモニウム(NH₄NO₃、99%、シグマアルドリッチ)を溶解させて製造した0.005Mの硝酸ア

ンモニウム溶液 100 mL に焼成されたナトリウム陽イオン含有ゼオライト粒子 (NaZ) 1 g を添加した。生成された懸濁液を振動マシン (shaking machine、SI-300R、Lab Companion) で 1 日攪拌してイオン交換されたサンプルを獲得した。前記獲得したサンプルを遠心分離、デキャンティングおよび脱イオン水洗浄を 1 回繰り返して回収した。回収したサンプルは乾燥し、300 mL/min の気流下で 1°C/min の上昇速度で 550°C で 12 時間焼成してナトリウム陽イオンの比率が制御されたゼオライト粒子を製造した。

【0060】

CuNaZ (0.5) 合成

次に、ナトリウム陽イオンの比率が制御されたゼオライト粒子に 5 重量%の銅を湿式含浸法過程を通じて含浸して炭化水素吸脱着複合体を製造した。具体的には、約 80 g の脱イオン水に硝酸銅(II)三水和物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、98%、シグマアルドリッチ) を溶解させて 0.04 M の硝酸銅 II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 溶液を製造した。前記ナトリウム陽イオンの比率が制御されたゼオライト粒子を硝酸銅溶液に添加して最終的に約 5 重量%の Cu が含浸されるようにした。その後、混合物を回転式蒸発器に入れて水分を全部除去した後、Cu 含浸されたゼオライト粒子 (CuNaZ (0.5)) を回収して、100°C で一晩乾燥させ、ボックス型電気炉 (boxed furnace) で 300 mL/min の気流下で 1°C/min の上昇速度で 550°C で 6 時間焼成させて炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0061】

実施例 2 (CuNaZ (0.2))

上記実施例 1 で約 100 g の脱イオン水に 8 g の硝酸アンモニウム (NH_4NO_3 、99%、シグマアルドリッチ) を溶解させて製造した 1 M の硝酸アンモニウム溶液 100 mL に焼成されたナトリウム陽イオン含有ゼオライト粒子 (NaZ) 1 g を添加した。生成された懸濁液を振動マシン (shaking machine、SI-300R、Lab Companion) で 24 時間攪拌してイオン交換されたサンプルを獲得したことを除き、実施例 1 と同じ方法で炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0062】

実施例 3 (CuNaZ (0.0))

上記実施例 1 で約 100 g の脱イオン水に 8 g の硝酸アンモニウム (NH_4NO_3 、99%、シグマアルドリッチ) を溶解させて製造した 1 M の硝酸アンモニウム溶液 100 mL に焼成されたナトリウム陽イオン含有ゼオライト粒子 (NaZ) 1 g を添加した。生成された懸濁液を振動マシン (shaking machine、SI-300R、Lab Companion) で 24 時間攪拌してイオン交換されたサンプルを獲得する過程を三度繰り返し、実施例 1 と同じ方法で炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0063】

実施例 4 (CuNaZ (0.5) _ HT)

上記実施例 1 で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で 10 容積%の H_2O 水蒸気を通じて 800°C で 24 時間水熱処理して水熱処理された炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は 100000 mL/g · h である。

【0064】

実施例 5 (CuNaZ (0.2) _ HT)

上記実施例 2 で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で 10 容積%の H_2O 水蒸気を通じて 800°C で 24 時間水熱処理して水熱処理された炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は 100000 mL/g · h である。

【0065】

実施例 6 (CuNaZ (0.0) _ HT)

上記実施例 3 で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で 10 容積%の H_2O 水蒸気を

通じて800℃で24時間水熱処理して水熱処理された炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は100000mL/g・hである。

【0066】

比較例1 (CuNaZ (1.0))

上記実施例1でイオン交換反応を実施しないことを除き、実施例1と同じ方法で炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0067】

比較例2 (CuNaZ (0.8))

上記実施例1で約100gの脱イオン水に0.008gの硝酸アンモニウム (NH₄NO₃、99%、シグマアルドリッチ) を溶解させて製造した0.001Mの硝酸アンモニウム溶液100mLに焼成されたナトリウム陽イオン含有ゼオライト粒子 (NaZ) 1gを添加した。生成された懸濁液を振動マシン (shaking machine、SIE-300R、Lab Companion) で24時間攪拌してイオン交換されたサンプルを獲得したことを除き、実施例1と同じ方法で炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0068】

比較例3 (CuNaZ (1.0) _HT)

前記比較例1で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で10容積%のH₂O水蒸気を通じて800℃で24時間水熱処理して炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は100000mL/g・hである。

【0069】

比較例4 (CuNaZ (0.8) _HT)

前記比較例2で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で10容積%のH₂O水蒸気を通じて800℃で24時間水熱処理して炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は100000mL/g・hである。

【0070】

以下は、上記と異なる方法で炭化水素吸脱着複合体を製造したのである。

【0071】

実施例7 (CuNaZ (0.7))

NaZ (0.7) 合成

まずは、商業的に手に入れたアンモニウム型ZSM-5ゼオライト1gを0.1Mの硝酸ナトリウム (NaNO₃) 溶液100mLに混合して常温で24時間攪拌してサンプルを獲得した。前記獲得したサンプルを遠心分離、デキャンティングおよび脱イオン水洗浄を1回繰り返して回収した。回収したサンプルは乾燥し、300mL/minの気流下で1℃/minの上昇速度で550℃で12時間焼成してナトリウム陽イオンの比率が制御されたゼオライト粒子を製造した。

【0072】

前記アンモニウム型ZSM-5ゼオライト (Si/Al=25) に対する形態および組成は図2の走査電子顕微鏡イメージとX線回折分析グラフを通じて確認した。図2によれば、走査電子顕微鏡イメージを通じて表面に微細気孔を含むゼオライト粒子を確認することができ、X線回折分析グラフを通じてゼオライト粒子がMFI型構造を有することが分かる。

【0073】

CuNaZ (0.7) 合成

次に、ナトリウム陽イオンの比率が制御されたゼオライト粒子に5重量%の銅を湿式含浸法過程を通じて含浸して炭化水素吸脱着複合体を製造した。具体的には、約80gの脱イオン水に硝酸銅三水和物 (Cu(NO₃)₂・3H₂O、98%、シグマアルドリッチ) を溶解させて0.04Mの硝酸銅II (Cu(NO₃)₂) 溶液を製造した。前記ナトリ

10

20

30

40

50

ウム陽イオンの比率が制御されたゼオライト粒子を硝酸銅溶液に添加して最終的に約5重量%のCuが含まれるようにした。その後、混合物を回転式蒸発器に入れて水分を全部除去した後、Cuが含まれたゼオライト粒子(CuNaZ(0.7))を回収して、100℃で一晩乾燥し、ボックス型電気炉(boxed furnace)で300mL/minの気流下で1℃/minの上昇速度で550℃で6時間焼成して炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0074】

実施例8(CuNaZ(0.4))

上記実施例7で0.1Mの硝酸ナトリウム(NaNO₃)溶液の代わりに0.01Mの硝酸ナトリウム(NaNO₃)溶液を用いたことを除き、同じ方法で炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0075】

実施例9(CuNaZ(0.1))

上記実施例7で0.1Mの硝酸ナトリウム(NaNO₃)溶液の代わりに0.001Mの硝酸ナトリウム(NaNO₃)溶液を用いたことを除き、同じ方法で炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0076】

実施例10(CuNaZ(0))

上記実施例7で硝酸ナトリウム(NaNO₃)溶液を用いないことを除き、同じ方法で炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0077】

実施例11(CuNaZ(0.7)―HT)

上記実施例7で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で10容積%のH₂O水蒸気を通じて800℃で24時間水熱処理して炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は100000mL/g・hである。

【0078】

実施例12(CuNaZ(0.4)―HT)

上記実施例8で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で10容積%のH₂O水蒸気を通じて800℃で24時間水熱処理して炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は100000mL/g・hである。

【0079】

実施例13(CuNaZ(0.1)―HT)

上記実施例9で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で10容積%のH₂O水蒸気を通じて800℃で24時間水熱処理して炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は100000mL/g・hである。

【0080】

実施例14(CuNaZ(0)―HT)

上記実施例10で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で10容積%のH₂O水蒸気を通じて800℃で24時間水熱処理して炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は100000mL/g・hである。

【0081】

比較例5(CuNaZ(1.1))

上記実施例7で0.1Mの硝酸ナトリウム(NaNO₃)溶液の代わりに1.0Mの硝酸ナトリウム(NaNO₃)溶液を用いて3回繰り返し攪拌したことを除き、同じ方法で炭化水素吸脱着複合体を製造した。

【0082】

10

20

30

40

50

比較例 6 (CuNaZ (1.1) _HT)

前記比較例 5 で製造した炭化水素吸脱着複合体を気流下で 10 容積%の H₂O 水蒸気を通じて 800℃で 24 時間水熱処理して炭化水素吸脱着複合体を製造した。この時、前記炭化水素吸脱着複合体の重量に対する水蒸気を含む模擬排出ガスの時間当りガス流量は 100000 mL / g・h である。

【0083】**[実験例]****実験例 1－元素分析結果**

本発明による炭化水素吸脱着複合体の元素比率を確認するために、実施例 1～14、比較例 1～6 の炭化水素吸脱着複合体の元素分析を行い、その結果は表 1 および表 2 に示した。

【0084】**【表 1】**

表 1

	サンプル	Si/Al	Na/Al	Cu wt%
比較例 1	CuNaZ (1.0)	28.3 ± 0.7	1.0 ± 0.1	4.6 ± 0.3
比較例 2	CuNaZ (0.8)	26.6 ± 1.2	0.8 ± 0.0	4.1 ± 0.7
比較例 3	CuNaZ (1.0)_HT	23.5 ± 2.0	1.1 ± 0.0	4.7 ± 0.2
比較例 4	CuNaZ (0.8)_HT	26.7 ± 2.6	0.9 ± 0.1	5.4 ± 1.1
実施例 1	CuNaZ (0.5)	24.4 ± 1.7	0.5 ± 0.1	4.2 ± 0.1
実施例 2	CuNaZ (0.2)	25.4 ± 0.9	0.2 ± 0.0	4.8 ± 0.4
実施例 3	CuNaZ (0)	25.5 ± 2.9	0.0 ± 0.0	4.9 ± 0.3
実施例 4	CuNaZ (0.5)_HT	24.9 ± 0.6	0.4 ± 0.0	4.8 ± 0.2
実施例 5	CuNaZ (0.2)_HT	28.6 ± 1.3	0.2 ± 0.1	4.3 ± 0.2
実施例 6	CuNaZ (0)_HT	28.8 ± 1.8	0.0 ± 0.1	4.4 ± 0.2

【0085】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	サンプル	Si/Al	Na/Al	Cu wt%
実施例 7	CuNaZ(0.7)	26.0 ± 2.4	0.7 ± 0.1	4.7 ± 0.2
実施例 8	CuNaZ(0.4)	24.9 ± 1.3	0.3 ± 0.1	4.5 ± 0.0
実施例 9	CuNaZ(0.1)	25.8 ± 0.5	0.1 ± 0.1	4.9 ± 0.5
実施例 10	CuNaZ(0)	23.3 ± 1.9	0.0 ± 0.0	4.8 ± 0.2
実施例 11	CuNaZ(0.7)_HT	23.0 ± 1.5	0.7 ± 0.0	4.7 ± 0.4
実施例 12	CuNaZ(0.4)_HT	26.5 ± 0.9	0.3 ± 0.1	4.6 ± 0.3
実施例 13	CuNaZ(0.1)_HT	26.2 ± 1.7	0.1 ± 0.1	4.6 ± 0.3
実施例 14	CuNaZ(0)_HT	22.0 ± 1.4	0.0 ± 0.0	4.7 ± 0.1
比較例 5	CuNaZ(1.1)	24.3 ± 2.5	1.0 ± 0.1	4.6 ± 0.7
比較例 6	CuNaZ(1.1)_HT	25.4 ± 1.5	1.1 ± 0.1	4.8 ± 0.6

上記表 1 および表 2 によれば、本発明による炭化水素吸着剤はナトリウム陽イオン含有ゼオライト（Na-form ZSM-5）をイオン交換反応を行った後に銅を担持したもので、その Si/Al モル比、Na/Al モル比、Cu の担持量を元素分析を通じて確認した。Na/Al モル比はイオン交換反応を通じて調節した。具体的には、実施例と比較例の Si/Al モル比および銅の含有量は大きい差がないが、Na/Al モル比はイオン交換反応時間によって変わることが分かる。

【0086】

実験例 2

本発明による炭化水素吸脱着複合体のアルミニウム対比ナトリウムのモル比および銅の担持有無による炭化水素吸着量および炭化水素処理効率を確認するために、比較例 1（CuNaZSM-5）、実施例 3（CuHZSM-5）、ナトリウム陽イオン含有ゼオライト（NaZSM-5）および水素陽イオン含有ゼオライト（HZSM-5）を対象として低温始動試験（Cold start test、CST）を実施し、その結果は図 3 に示した。

【0087】

低温始動実験は 30 mL/min の He 条件下で 600℃ で 30 分間前処理過程を経た 0.06 g のゼオライト粒子に 100 mL/min の模擬排出ガスフィード（feed）を流す。この時、模擬排出ガスフィードの組成は 100 ppm のプロペン、100 ppm のトルエン、1 容積%の酸素（O₂）、10 容積%の水蒸気（H₂O）、ヘリウム（He）バランスで総 100 mL/min、注入/重量（Feed/weight）= 1000 00 mL・g・h で、70℃ で 5 分間露出し、10 分間の間 53℃/min の昇温条件で実施した後、600℃ で 5 分間露出し、質量分析計とガスクロマトグラフィーを通じて炭化水素のプロペン、トルエンおよび全体炭化水素の吸着および脱着挙動を確認した。

【0088】

プロペンおよびトルエン吸着量は排出されるプロペン濃度が注入されるプロペンおよびトルエン濃度（inlet 濃度、100 ppm）と同一になるまで吸着した量をプロペンおよびトルエン吸着量として計算した。

【0089】

図 3 は本発明による炭化水素吸脱着剤と比較例の炭化水素吸着剤を対象として低温始動実験した結果グラフである。図 2 によれば、実施例 3、比較例 1、ナトリウム陽イオン含有ゼオライト（NaZSM-5）および水素陽イオン含有ゼオライト（HZSM-5）の

プロペン、トルエンおよび全体炭化水素の低温始動中の濃度を確認することができる。具体的には、ナトリウム陽イオン含有ゼオライト（NaZSM-5）および水素陽イオン含有ゼオライト（HZSM-5）の場合、プロペンが吸着されていないことを確認した。一方、トルエンの場合、約150℃まで吸着した後に排出されることを確認した。銅を担持した実施例3および比較例1は、図3のa1およびa2によれば、実施例3の場合、ナトリウム陽イオン含有ゼオライトと300℃以前で同様な結果を表すことを確認した。図3のb1およびb2によれば、実施例3の場合、水素陽イオン含有ゼオライトと違ってプロペンを吸着し、脱着されたトルエンの量が減ったことを確認した。銅を担持した炭化水素吸着剤の場合、300℃以上の温度でプロペンおよびトルエンが検出されないが、これは銅担持過程で形成された酸化銅による結果であることが分かる。

10

【0090】

実験例3

本発明による炭化水素吸脱着複合体のゼオライト内のアルミニウム対比ナトリウムのモル比による炭化水素吸着性能を確認するために、実施例1～実施例5および比較例1～比較例4で製造した炭化水素吸着剤を対象として低温始動試験（Cold start test、CST）を実施し、その結果は図4～12に示した。

【0091】

炭化水素吸着量は排出されるプロペンの濃度が注入される炭化水素の濃度（inlet濃度、100ppm）と同一になるまで吸着した量を炭化水素吸着量として計算し、炭化水素処理効率は注入される炭化水素の濃度（In）に比べて吸着および酸化された炭化水素の濃度（In-Out）の比率を計算して示し、炭化水素処理効率はTWCが作動し始める300℃まで炭化水素排出量を示したのである。

20

【0092】

図4は本発明による炭化水素吸脱着複合体と比較例の炭化水素吸脱着複合体のプロペンおよびトルエンに対する低温始動実験結果グラフである。具体的には、（a）は実施例1～実施例3、比較例1および比較例2の水熱処理を実施しない炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験でのプロペン吸着および脱着グラフで、（b）は実施例4～実施例6、比較例3および比較例4の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験でのプロペン吸着および脱着グラフで、（c）は実施例1～実施例3、比較例1および比較例2の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験でのトルエン吸着および脱着グラフで、（d）は実施例4～実施例6、比較例3および比較例4の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験でのトルエン吸着および脱着グラフである。

30

【0093】

図4によれば、炭化水素吸脱着複合体のアルミニウム対比ナトリウムのモル比（Na/Al）が減少するほど吸着量が増加し、特に、前記アルミニウム対比ナトリウムのモル比が0.5の時、吸着量が最も優れていることを確認した。また、水熱処理をした炭化水素吸着剤の場合には水熱処理をしない炭化水素吸着剤よりは吸着量が高くはないが、実施例4～実施例6は水熱処理をした後にもプロペンおよびトルエンを吸着することが分かる。ところが、比較例3および比較例4は、プロペンは吸着しないでトルエンのみ吸着することが分かる。

40

【0094】

図5は本発明による炭化水素吸脱着複合体と比較例の炭化水素吸脱着複合体のプロペンおよびトルエンに対する低温始動実験結果グラフである。具体的には、（a）は実施例7～実施例10および比較例5の水熱処理を実施しない炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験でのプロペン吸着および脱着グラフで、（b）は実施例11～実施例14および比較例6の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験でのプロペン吸着および脱着グラフで、（c）は実施例7～実施例10および比較例5の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験でのトルエン吸着および脱着グラフで、（d）は実施例11～実施例14および比較例6の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験でのトルエン吸着および脱着グラフである。

50

【0095】

図5によれば、水熱処理をしない炭化水素吸脱着複合体の場合（実施例7～実施例10および比較例5）、アルミニウム対比ナトリウムのモル比（ Na/Al ）が減少するほど吸着量が増加する。たとえ各炭化水素吸脱着複合体に水熱処理をした場合（実施例11～実施例14および比較例6）水熱処理をしない炭化水素吸脱着複合体よりは吸着量が高くないが、実施例11～実施例14は水熱処理をした後にもプロペンおよびトルエンを吸着することが分かる。しかし、比較例6は、プロペンは吸着しないでトルエンのみ吸着することが分かる。この中、プロペンの場合、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が0.4（実施例12）の時、吸着量が最も優れ、トルエンの場合にはアルミニウム対比ナトリウムのモル比が0.7（実施例11）の時、吸着量が最も優れていることを確認した。

10

【0096】

図6は本発明による炭化水素吸脱着複合体と比較例の炭化水素吸着剤の全体炭化水素の低温始動実験結果グラフである。具体的には、（a）は実施例1～実施例3、比較例1および比較例2の水熱処理を実施しない炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験での全体炭化水素吸着および脱着グラフで、（b）は実施例4～実施例6、比較例3および比較例4の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験での全体炭化水素吸着および脱着グラフである。

【0097】

図6によれば、炭化水素吸脱着複合体のアルミニウム対比ナトリウムのモル比が減少するほど全体炭化水素吸着量が増加することが分かり、水熱処理した場合には水熱処理しない炭化水素吸着剤よりは吸着量が高くないが、水熱処理した後にも全体炭化水素を吸着することが分かる。

20

【0098】

図7は本発明による炭化水素吸脱着複合体と比較例の炭化水素吸着剤の全体炭化水素の低温始動実験結果グラフである。具体的には、（a）は実施例7～実施例10および比較例5の水熱処理を実施しない炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験での全体炭化水素吸着および脱着グラフで、（b）は実施例11～実施例14および比較例6の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験での全体炭化水素吸着および脱着グラフである。

【0099】

図7によれば、炭化水素吸脱着複合体のアルミニウム対比ナトリウムのモル比が減少するほど全体炭化水素吸着量が増加することが分かり、水熱処理した場合には水熱処理しない炭化水素吸着剤よりは吸着量が高くないが、水熱処理した後にも炭化水素を吸着することが分かる。

30

【0100】

図8は本発明による炭化水素吸脱着複合体と比較例の炭化水素吸脱着複合体の二酸化炭素および一酸化炭素に対する低温始動実験結果グラフである。具体的には、（a）は実施例7～実施例10および比較例5の水熱処理を実施しない炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験での二酸化炭素変化量グラフで、（b）は実施例11～実施例14および比較例6の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験での二酸化炭素変化量グラフで、（c）は実施例7～実施例10および比較例5の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験での一酸化炭素変化量グラフで、（d）は実施例11～実施例14および比較例6の水熱処理を実施した炭化水素吸脱着複合体の低温始動実験での一酸化炭素変化量グラフである。図8のグラフはMSを通じて測定したのであり、 CO_2 が200ppmになる時点を基準として酸化が始まる温度を指定した。

40

【0101】

図8によれば、炭化水素吸脱着複合体のアルミニウム対比ナトリウムのモル比が減少するほど二酸化炭素および一酸化炭素の生成量が増加することが分かり、特に Na/Al 値が0.7以下の場合の二酸化炭素および一酸化炭素が比較的多い量が生成されることを確認することができる。また、水熱処理した場合には水熱処理しない炭化水素吸着剤よりは一酸化炭素および二酸化炭素の生成量が著しく低下されることが分かる。

50

【0102】

図9は本発明による炭化水素吸脱着複合体のアルミニウム対比ナトリウムのモル比および水熱処理有無による300℃に到達する以前までの吸脱着効率とプロペンおよびトルエン吸着量を示したグラフである。図9のグラフは前記トルエン、プロペン、全体炭化水素処理効率をNa/Al値によって整理したグラフである。

【0103】

図9によれば、一番目のグラフは、アルミニウム対比ナトリウムモル比による炭化水素吸脱着複合体の炭化水素処理効率を示し、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が減少するほど優れた炭化水素処理効率を表すことが分かる。特に、水熱処理した複合体の場合、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が0.5の時に効率が最も高く、モル比が低くなるほど効率が減少することを確認することができる。二番目のグラフは、アルミニウム対比ナトリウムのモル比による炭化水素吸脱着複合体のプロペン吸着量を示し、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が減少するほどプロペン吸着量が増加し、一般的に水熱処理しない複合体の場合がより優れた吸着量を表すことが分かる。三番目のグラフはアルミニウム対比ナトリウムのモル比による炭化水素吸脱着複合体のトルエン吸着量を示し、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が0.5の場合が最も高く、水熱処理しない複合体の場合により優れた吸着量を表すことが分かる。

【0104】

図10は本発明による炭化水素吸脱着複合体のアルミニウム対比ナトリウムのモル比および水熱処理有無による300℃に到達する以前までのプロペン、トルエンおよび全体炭化水素に対する処理効率を示したグラフである。図10のグラフは前記トルエン、プロペン、全体炭化水素処理効率をNa/Al値によって整理したグラフである。

【0105】

図10によれば、アルミニウム対比ナトリウムのモル比による炭化水素吸脱着複合体の炭化水素処理効率を示し、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が減少するほど優れた炭化水素処理効率を表すことが分かる。特に、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が0~0.7の場合、炭化水素処理効率が1.1の場合よりも優れていることを確認することができる。

【0106】

図11は本発明による炭化水素吸脱着複合体と比較例の炭化水素吸脱着複合体の全体炭化水素吸着量および酸化開始温度(onset oxidation temperature)を示したグラフで、ナトリウム陽イオンを水素陽イオンで置換してアルミニウム対比ナトリウムのモル比を制御した場合である実施例1~実施例6、比較例1~比較例4のグラフである。図11のグラフのx軸は吸着された全体炭化水素の量をGCを通じて得たデータを計算した値を、y軸は酸化開始温度で、全体炭化水素対比CO₂の生成量が5%以上になる地点の温度を示す。

【0107】

図11によれば、実施例3の炭化水素吸脱着複合体が最も高い炭化水素吸着量を表しながら約200℃の酸化開始温度を表し、最も低い酸化開始温度を表すことを確認した。具体的には、実施例1~3の炭化水素吸脱着複合体は、約200℃~210℃の酸化開始温度を表し、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が増加するほど高い酸化開始温度を有することが分かる。また、水熱処理した炭化水素吸脱着複合体の場合水熱処理しない場合より上昇するが、実施例4~6の炭化水素吸脱着複合体は比較例に比べて低い温度である約240℃の温度で酸化が所定以上に行われることが分かる。それによって実施例の炭化水素吸脱着複合体は炭化水素酸化に作用する酸化銅粒子の大きさが小さくて炭化水素が酸化される温度が最も低いことが分かる。また実施例1~3の炭化水素吸着剤は0.33mmol C₄H₁₀/g以上の炭化水素吸着量を表し、水熱処理をする場合にも比較例の炭化水素吸脱着複合体より高い炭化水素吸着量を見せることを確認した。

【0108】

図12は本発明による炭化水素吸脱着複合体と比較例の炭化水素吸脱着複合体の全体炭

化水素吸着量および酸化開始温度を示すグラフで、水素陽イオンをナトリウム陽イオンで置換してアルミニウム対比ナトリウムのモル比を制御した場合である実施例 7～実施例 14、比較例 5 および比較例 6 のグラフである。図 12 のグラフの x 軸は吸着された全体炭化水素の量を GC を通じて得たデータを計算した値を、y 軸は酸化開始温度で全体炭化水素対比 CO_2 の生成量が 5 % 以上になる地点の温度を示したのである。

【0109】

図 12 によれば、実施例 9 の炭化水素吸脱着複合体が比較的高い炭化水素吸着量を表しながら約 180°C の酸化開始温度を表して最も低い酸化開始温度を表すことを確認した。具体的には、実施例 7～10 の炭化水素吸脱着複合体は 180°C ～ 220°C の酸化開始温度を表し、アルミニウム対比ナトリウムのモル比が増加するほど高い酸化開始温度を有することが分かる。また、水熱処理した炭化水素吸脱着複合体の場合水熱処理しない場合より上昇するが、実施例 13 および 14 の炭化水素吸脱着複合体は比較例に比べて低い温度である 210°C ～ 230°C の温度で酸化が進行されることが分かる。それによって実施例の炭化水素吸脱着複合体は炭化水素酸化に作用する酸化銅粒子の大きさが小さくて炭化水素酸化温度が最も低いことが分かる。また、実施例 7～10 の炭化水素吸着剤は $0.35 \text{ mmol CH}_4/\text{g}$ 以上の炭化水素吸着量を表し、水熱処理をする場合にも比較例の炭化水素吸脱着複合体より高い炭化水素吸着量を見せることを確認した。

【0110】

したがって、本発明による炭化水素吸脱着複合体は、ゼオライト粒子のアルミニウム対比ナトリウムのモル比を調節し、銅を含浸して水熱安定性を向上させ、酸化が進行される温度を低下させて多くの量の炭化水素を吸着し、三元触媒活性温度よりも低い温度で炭化水素を酸化させることができることが分かる。

10

20

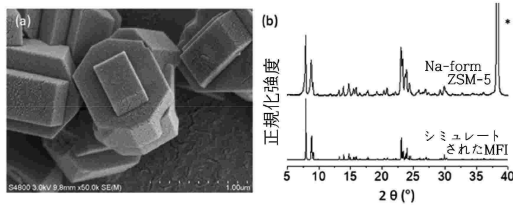
30

40

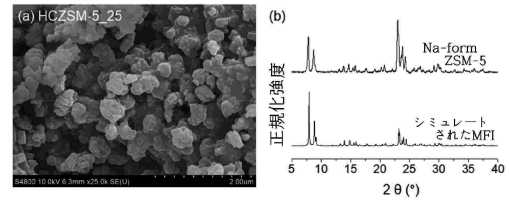
50

【図面】

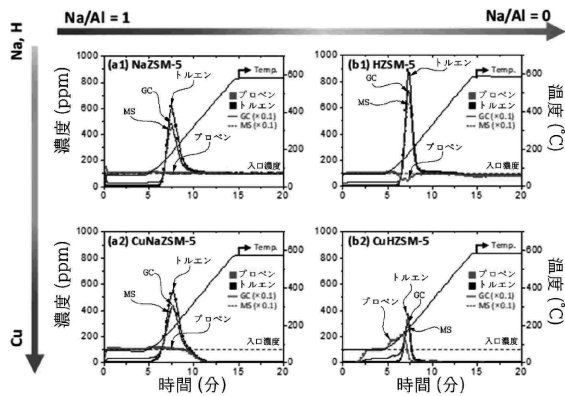
【図 1】



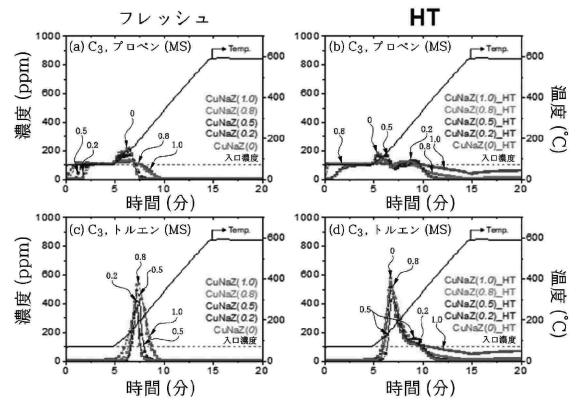
【図 2】



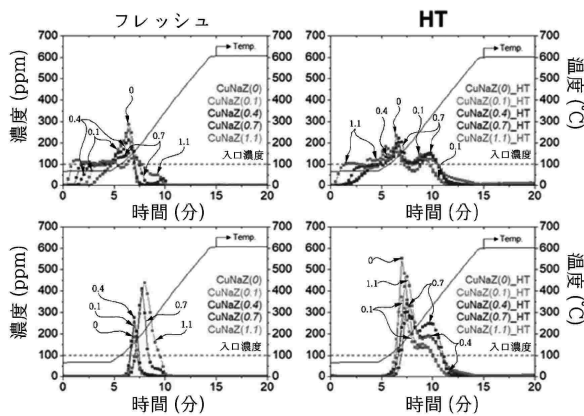
【図 3】



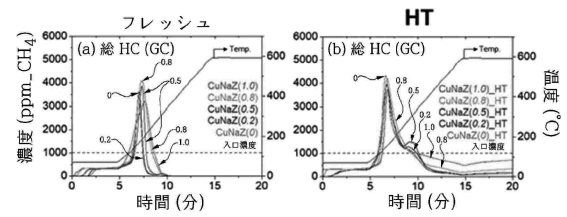
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

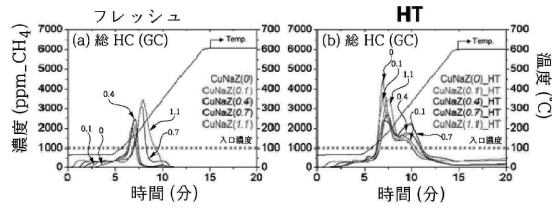
20

30

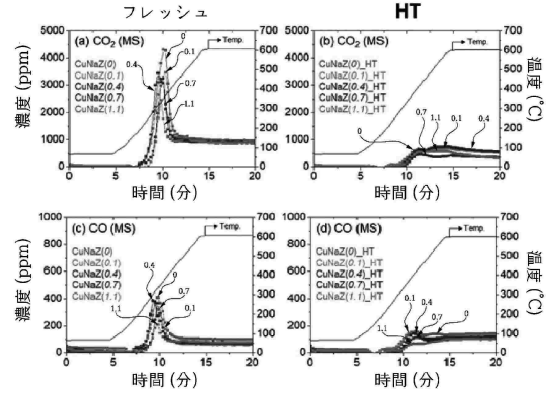
40

50

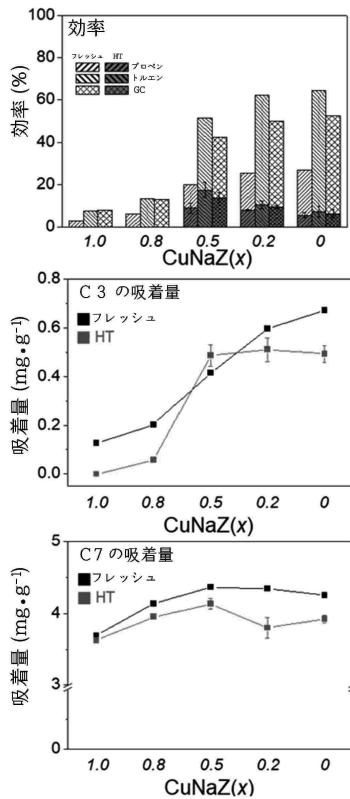
【図 7】



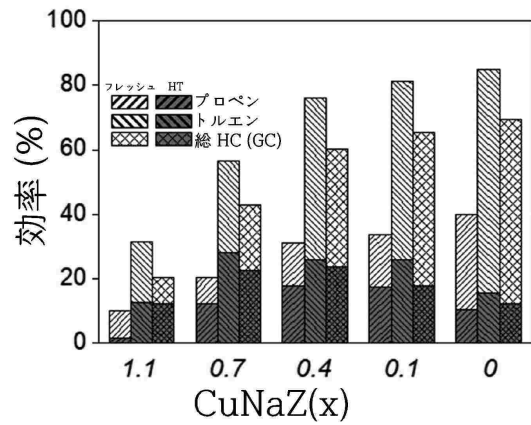
【図 8】



【図 9】



【図 10】



10

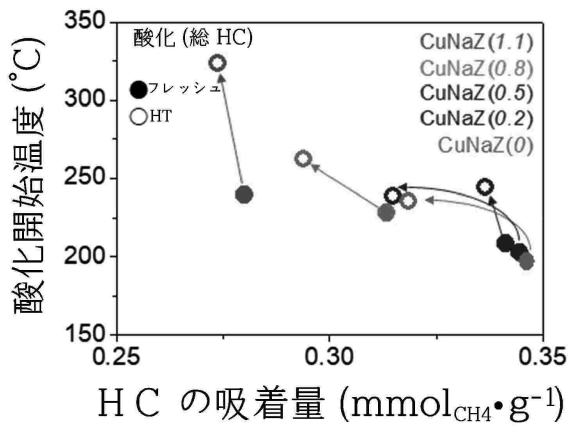
20

30

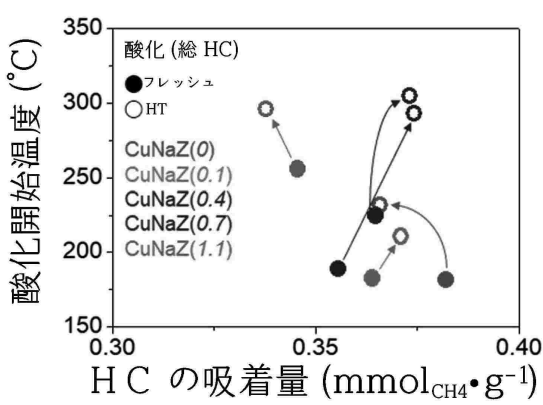
40

50

【図 1 1】



【図 1 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 チェー ジュン-キュ
大韓民国 06155 ソウル カンナム-グ サムソン-ロ 107-ギル 11-12 301
- (72)発明者 イ, クァン-ヨン
大韓民国 04389 ソウル ヨンサン-グ ハンガンデーロ 26 ハンガン・デウ・トランブワ
ールド・サード・アパート 101-1807
- (72)発明者 キム, ジン-ソン
大韓民国 02856 ソウル ソンブク-グ コリヨデーロ 24ガーギル 11-7
- (72)発明者 ジャン, ウン-ヒ
大韓民国 14033 キョンギード アニャン-シ マンアン-グ アニャン-ロ 174 アニャン
セントラルヘセン アパート 103-808
- (72)発明者 ノ, ヒーユン
大韓民国 02841 ソウル ソンブク-グ アナム-ロ 145
- 審査官 目代 博茂
- (56)参考文献 韓国公開特許第10-2019-0081424 (KR, A)
特表2021-509635 (JP, A)
特開2019-150822 (JP, A)
米国特許出願公開第2020/0324268 (US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B01J20/00-20/34
C01B33/20-39/54
B01D53/86-53/90
B01D53/94-53/96
B01J21/00-38/74