

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 7월 4일 (04.07.2019)



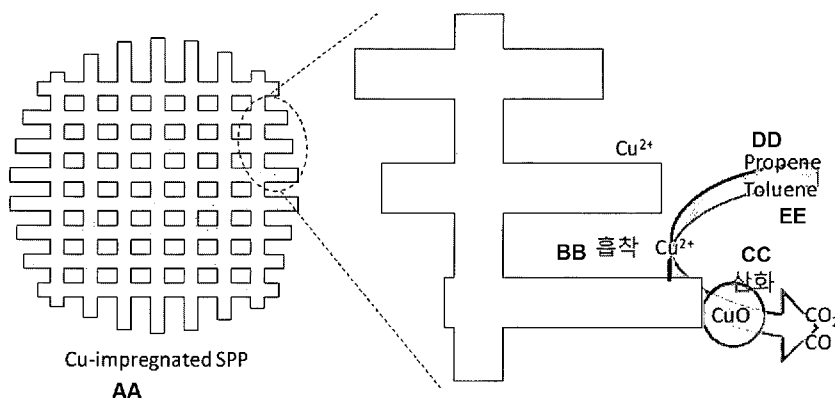
(10) 국제공개번호
WO 2019/132482 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 20/32 (2006.01) *B01J 20/18* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/016590
- (22) 국제출원일: 2018년 12월 24일 (24.12.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0183959 2017년 12월 29일 (29.12.2017) KR
- (71) 출원인: 현대자동차주식회사 (HYUNDAI MOTOR COMPANY) [KR/KR]; 06797 서울시 서초구 현릉로 12, Seoul (KR). 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, 고려대학교, Seoul (KR). 기아자동차주식회사 (KIA MOTORS CORPORATION) [KR/KR]; 06797 서울시 서초구 현릉로 12, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최정규 (CHOI, Jungkyu); 02874 서울시 성북구 보문사길 111, 109동 902호, Seoul (KR). 이관영 (LEE, Kwan Young); 04389 서울시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호, Seoul (KR). 장은희 (JANG, Eun-Hee); 02857 서울시 성북구 안암로9가길 68, 302호, Seoul (KR). 김창환 (KIM, Chang Hwan); 13526 경기도 성남시 분당구 동판교로 156, 907동 1103호, Gyeonggi-do (KR). 강천용 (KANG, Chun Yong); 17084 경기도 용인시 기흥구 탑실로 15, 107동 1502호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

(54) Title: HYDROCARBON ADSORBENT WITH METAL-IMPREGNATED ZEOLITE PARTICLE HAVING REGULAR MESOPORE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 규칙적인 메조 기공을 가진 제오라이트 입자에 금속이 함침된 탄화수소 흡착제 및 그 제조방법

【도 1】



AA ... Cu-impregnated SPP
BB ... Adsorption
CC ... Oxidation
DD ... Propene
EE ... Toluene

(57) Abstract: The present invention relates to a hydrocarbon adsorbent with metal-impregnated zeolite particles having regular mesopores and a manufacturing method therefor. The hydrocarbon adsorbent in which zeolite particles having 2-10 nm sized mesopores regularly formed therein are impregnated with metal cations and metal oxides according to the present invention have regular mesopores and can be controlled with regard to Si/Al ratio and mesoporosity. Thus, the hydrocarbon adsorbent shows increased adsorption capacity for hydrocarbons in a cold start section and can rapidly oxidize the hydrocarbons upon desorption thereof, thereby reducing the discharge of exhaust gas produced in automobiles and industries.



WO 2019/132482 A1

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 규칙적인 메조 기공을 가진 제오라이트 입자에 금속이 함침된 탄화수소 흡착제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 2-10nm 크기의 메조 기공이 규칙적으로 형성된 제오라이트 입자에 금속 양이온 및 금속 산화물이 함침된 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제는 규칙적인 메조 기공을 가지며, Si/Al 비율 및 메조기공도를 조절할 수 있어, 저온 시동 구간에서 탄화수소의 흡착력이 증가하고, 상기 탄화수소가 탈착할 때 빠르게 산화시킬 수 있으므로, 자동차 및 산업체에서 발생하는 배기가스의 배출을 절감할 수 있다.

【발명의 명칭】

규칙적인 메조 기공을 가진 제오라이트 입자에 금속이 함침된 탄화수소 흡착제 및 그 제조방법

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2017년 12월 29일자 한국 특허 출원 제 10-2017-0183959 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 규칙적인 메조 기공을 가진 제오라이트 입자에 금속이 함침된
10 탄화수소 흡착제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 제오라이트 입자의 합성 전구체 용액에서의 물과 에탄올의 함량 및 Si/Al 비율을 조절함으로써 메조기공도를 조절할 수 있는 메조 기공이 규칙적으로 형성된 제오라이트 입자에 금속 양이온 및 금속산화물이 함침된 탄화수소 흡착제 및 상기 탄화수소 흡착제를 이용한 탄화수소의 흡착방법에 관한 것이다.

15 **【배경기술】**

대기오염에 관한 관심이 높아짐에 따라 미국, 유럽 등의 국가에서 CO, NO_x, HC (hydrocarbon), PM (particulate matter) 등의 자동차 배기가스 규제가 강화되고 있다. 이 중 HC는 삼원촉매(three-way catalysts; TWCs)에 의해 대부분 산화되지만, 이 삼원촉매는 약 200-300°C 온도 이상에서 활성을 나타내는데,
20 삼원촉매가 활성을 나타내지 않는 저온 시동 구간에서 전체 HC 배출량의 50-80%에 해당하는 HC가 배출된다. HC 배출을 저감시키기 위하여 탄화수소 흡착제(HC trap)에 대한 연구가 진행되고 있다. 탄화수소 흡착제란, 저온 시동 구간에서 배출되는 HC를 흡착하여 삼원촉매가 활성을 나타내는 200-300°C에 도달할 때에 탈착시키는 장치이다.

25 탄화수소 흡착제로서 높은 물리적, 화학적 안정성을 가진 제오라이트가 많이 연구되고 있다. 대표적인 HC 배출 물질인 프로펜(propene), 톨루엔(toluene)의 흡/탈착 측정을 통하여 탄화수소 흡착제의 성능을 테스트하고 있다. 제오라이트 구조 및 Si/Al 비, 금속 함침 유무에 따른 탄화수소 흡착제의 성능에 관한 연구가 진행되었다. HC는 제오라이트의 Al 함유량(Si/Al 비율)이

많아질수록 높은 흡착량을 나타내었다. 또한 다양한 제올라이트 구조 중 ZSM-5와 베타-제올라이트가 가장 높은 성능을 나타내었다. 하지만 다량의 수분(~10 vol%)이 존재할 경우 탄화수소 흡착제의 성능이 저하되기 때문에 이러한 문제를 해결하는 데에 많은 연구가 진행되고 있다.

5 최근, 이온 교환 과정을 통해 구리를 함침한 ZSM-5가 300°C 이상의 고온까지 프로펜 및 톨루엔을 흡착하여 탄화수소 흡착제의 성능을 높인 연구가 보고되었다(M.S. Reiter et al., *Transport. Res. Part D-Transport. Environ.* 43, 123-132, 2016). 더 많은 양의 구리를 사용하여 이온 교환을 진행할 경우 일부 남은 구리가 산화구리(CuO) 형태로 ZSM-5에 존재, 이 CuO가 프로펜과
10 톨루엔을 산화시킨다고 알려져 있다(K. Ravindra et al., *Atmos. Environ.* 42, 2895-2921, 2008). 특히 탈알루미늄(dealumination) 및 탈규산(desilication)을 통해 메조 기공을 도입한 ZSM-5 입자에 구리 이온 교환을 진행한 Cu-ZSM-5 입자가 높은 HC trap 성능을 가지는 것이 보고되었다. 이 Cu-ZSM-5의 경우 높은 온도까지 프로펜과 톨루엔 흡착하고 이후 탈착하는 프로펜과 톨루엔을 산화하여
15 배출되는 프로펜과 톨루엔이 거의 없는 것이 보고되었다(G.C. Koltsakis et al., *Prog. Energy Combust. Sci.* 23, 1-39, 1997). 그러나, 상기 탈알루미늄(dealumination) 및 탈규산(desilication)을 통해 메조 기공을 도입한 ZSM-5 입자는 불규칙한 메조 기공을 가지며, Si/Al 비율 및 메조기공도를 조절할 수 없다는 단점이 있다.

20 이에, 본 발명자들은 규칙적인 메조 기공을 가지며, Si/Al 비율 및 메조기공도를 조절할 수 있는 탄화수소 흡착제를 개발하고자 예의 노력한 결과, 에탄올과 물의 함량을 변화시킴으로써 메조기공도를 조절한 제올라이트 입자에 습식함침법을 이용하여 금속 양이온 및 금속 산화물을 함침시킨 탄화수소
흡착제를 제작하면, 저온 시동 구간에서 탄화수소의 흡착력이 증가하고, 상기
25 탄화수소가 탈착할 때 빠르게 산화되는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명의 목적은 규칙적인 메조 기공을 가지며, Si/Al 비율 및

메조기공도를 조절할 수 있는 탄화수소 흡착제를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 탄화수소 흡착제의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 탄화수소 흡착제를 이용하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 흡착방법을 제공하는데 있다.

5 【기술적 해결방법】

상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 2-10nm 크기의 메조 기공이 규칙적으로 형성된 제오라이트 입자에 금속 양이온 및 금속 산화물이 함침된 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제를 제공한다.

- 본 발명은 또한, 2-10nm 크기의 메조 기공이 규칙적으로 형성된
- 10 제오라이트 입자를 금속 함유 용액에 첨가하여 금속 양이온 및 금속 산화물을 제오라이트 입자에 함침시키는 것을 특징으로 하는 상기 탄화수소 흡착제의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 또한, 상기 탄화수소 흡착제를 이용한 것을 특징으로 하는 탄화수소의 흡착방법을 제공한다.

15 【발명의 효과】

본 발명에 따른 탄화수소 흡착제는 규칙적인 메조 기공을 가지며, Si/Al 비율 및 메조기공도를 조절할 수 있어, 저온 시동 구간에서 탄화수소의 흡착력이 증가하고, 상기 탄화수소가 탈착할 때 빠르게 산화시킬 수 있으므로, 자동차 및 산업체에서 발생하는 배기가스의 배출을 절감할 수 있다.

20 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 의해 Cu가 함침된 SPP 제오라이트의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 SPP 입자 합성 전구체 용액에서 에탄올 및 탈이온수의 양에 따른 SPP 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

- 25 도 3은 본 발명의 SPP 입자 합성 전구체 용액에서 에탄올 및 탈이온수의 양에 따른 SPP 입자의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

도 4는 본 발명의 SPP 입자 합성 전구체 용액에서 에탄올 및 탈이온수의 양에 따른 SPP 입자의 X선 회절(X-ray diffraction(XRD)) 패턴을 관찰한 것이다.

도 5는 본 발명의 Na-형 SPP 입자의 N₂ 물리 흡착 등온선 및 기공 크기

분포를 관찰한 것이다.

도 6은 본 발명의 H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 7은 본 발명의 H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 저배율 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다(백색 화살표는 5nm 크기의 CuO를 가리키며, 검정색 화살표는 20nm 크기의 CuO를 가리킨다).

도 8은 본 발명의 Cu 함침된 SPP 입자의 고-각도 환상 암-시야 주사 투과 전자 현미경(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy(HAADF-STEM)) 이미지 및 Cu 와 Al의 원소 맵핑(mapping)한 결과이다.

도 9는 본 발명의 Cu 함침된 SPP 입자의 주사 전자 현미경/에너지 분산 X선 분광기(scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM/EDS) 맵핑 결과이다(녹색 점은 Si를 나타내며, 빨간색 점은 Cu를 나타낸다).

도 10은 본 발명의 H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 관찰한 것이다.

도 11은 본 발명의 H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 N₂ 물리 흡착 등온선 및 기공 크기 분포를 관찰한 것이다.

도 12는 본 발명의 H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 저온 시동 시험(cold-start tests, CST)을 수행한 결과이다.

도 13은 탄화수소 흡착제(HC trap) 테스트 동안, 본 발명의 H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자로부터 생성된 부산물을 질량분석기(mass spectrometer)로 측정한 질량 스펙트럼(mass spectrum(MS))이다.

도 14는 본 발명의 H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 코크스 형성을 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)로 측정한 결과이다.

도 15는 본 발명의 연속 시험 및 열수 처리한 Cu 함침된 SPP 입자의 저온 시동 시험(cold-start tests(CST))을 수행한 결과이다.

도 16은 연속적인 저온 시동 시험에서 Cu 함침된 SPP 입자로부터 생성된 부산물을 질량분석기(mass spectrometer)로 측정한 질량 스펙트럼(mass spectrum(MS))이다.

도 17은 저온 시동 시험 후, Cu 함침된 SPP 입자의 코크스 형성을 열중량분석기로 측정한 결과이다.

도 18은 열수 처리한 Cu 함침된 SPP 입자의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

5 도 19는 열수 처리한 Cu 함침된 SPP 입자 및 α -크리스토팔라이트의 X선 회절(XRD) 패턴을 관찰한 것이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

본 발명에서는 규칙적인 메조 기공을 가지며, Si/Al 비율 및 메조기공도를 조절할 수 있는 탄화수소 흡착제의 제조방법을 이용하여 탄화수소
10 흡착제를 제조 후 흡착제에 금속 양이온 및 금속 산화물 함침을한 결과, 10 vol%의 수분 존재 하 저온 시동 구간에서 탄화수소의 흡착력이 증가하고, 상기 탄화수소가 탈착할 때 빠르게 산화시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 금속 양이온이 탄화수소 흡착 향상과 금속 산화물이 탄화수소 산화에 각각 역할을 하는 것을 확인하였다.

15 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 2-10nm 크기의 메조 기공이 규칙적으로 형성된 제올라이트 입자에 금속 양이온 및 금속 산화물이 함침된 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제에 관한 것이다.

본 발명에 있어서, 상기 금속 양이온은 탄화수소 흡착 향상에 그리고 금속 산화물은 탄화수소 산화에 각각 역할을 하여 흡착 및 산화 성능이 개선될
20 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 메조기공도(mesoporosity)는 메조기공의 부피가 0.01 cm³/g 이상이고, 제올라이트의 Si/Al 몰비가 10~200이며, 금속 양이온은 제올라이트에 함침될 수 있는 최대 중량에 대하여 3~85%의 양으로 존재하고, 상기 금속산화물은 제올라이트에 함침될 수 있는 최대 중량에 대하여 15~97%의
25 양으로 존재하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 메조기공의 부피가 0.1 cm³/g 이상이고, 제올라이트의 Si/Al 몰비가 20~80이며, 금속 양이온은 제올라이트에 함침될 수 있는 최대 중량에 대하여 25~40%의 양으로 존재하고, 상기 금속산화물은 제올라이트에 함침될 수 있는 최대 중량에 대하여 65~75%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 금속 양이온은 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr 및 Mo로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 Fe(I), Fe(II), Fe(III), Co(I), Co(II), Ni(I), Ni(II), Cu(I) 또는 Cu(II)의 양이온인 것을 특징으로 할 수
5 있다.

본 발명에 있어서, 상기 금속 산화물은 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 금속의 산화물인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Co₃O₄, CoO, NiO, Cu₂O, Cu₂O₃ 또는 CuO인 것을 특징으로 할 수 있다.

10 본 발명에 있어서, 상기 제오라이트는 SPP(Self-pillared pentasil) 제오라이트인 것을 특징으로 할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에서, 에탄올 및 물의 몰 조성에 따른 SPP 입자의 표면 형태의 변화를 관찰한 결과, 에탄올과 물의 제거에 따라 SPP 구조가 달라진다는 것을 확인하였다.

15 본 발명은 다른 관점에서, 2-10nm 크기의 메조 기공이 규칙적으로 형성된 제오라이트 입자를 금속 함유 용액에 첨가하여 금속 양이온 및 금속 산화물을 제오라이트 입자에 함침시키는 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 있어서, 제오라이트 입자의 합성 전구체 용액은 1 SiO₂ : x Al₂O₃ : 0.3 TBPOH : y H₂O : 2x NaOH : z EtOH (x = 0.001~0.1, y = 0.1~9, z = 0~3.9)의 몰비로 구성된 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 x = 0.01~0.02, y = 4~6, z = 0~1의 몰비로 구성된 것을 특징으로 할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 금속 양이온은 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr 및 Mo로 구성된 군에서 선택되는
25 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 Fe(I), Fe(II), Fe(III), Co(I), Co(II), Ni(I), Ni(II), Cu(I) 또는 Cu(II)의 양이온인 것을 특징으로 할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 금속 산화물은 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr 및 Mo로 구성된 군에서 선택된

금속의 산화물인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CoO , NiO , Cu_2O , Cu_2O_3 또는 CuO 인 것을 특징으로 할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 제오라이트 입자의 합성 전구체 용액에서 에탄올과 물의 함량에 따라 메조기공도가 변하는 것을 특징으로 할 수 있다.

5 본 발명에 있어서, 상기 제오라이트 입자의 합성 전구체 용액에서 $\text{Si}:\text{Al}$ 의 몰비가 5~500인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 20~50인 것을 특징으로 할 수 있다.

본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 탄화수소 흡착제를 이용한 것을 특징으로 하는 탄화수소의 흡착방법에 관한 것이다.

10 본 발명에 있어서, 상기 탄화수소는 프로펜, 톨루엔, 에탄, 에텐, 프로판, 벤젠, 자일렌, 에틸렌, 2-메틸부탄, 포름알데히드, 스티렌, 아세트알데히드로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

본 발명에서 탄화수소는 석유화학 정유 도료 도장공장의 제조와 저장과정, 자동차 배기가스, 페인트나 접착제 등 건축자재, 주유소의 저장탱크 등에서
15 발생하는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds)을 모두 포함할 수 있다.

본 발명의 다른 실시예에서, 구리를 함침하지 않은 SPP 제오라이트의 경우, 프로펜을 흡착하지 못하며, 톨루엔의 경우 약 140°C 에서 6분까지 흡착 후 흡착한 양을 대부분 탈착하는 것을 관찰하였다. 5 중량% 구리를 담지한 SPP 제오라이트의 경우 프로펜의 흡착량이 급격히 증가하여, 약 90°C 에서 5분까지
20 흡착 후 탈착하여, 일부분을 배출하며, 톨루엔의 경우 약간 증가하여 190°C 에서 7분까지 흡착한 후 탈착하여 일부분을 배출하는 것을 관찰하였다. 이 때 배출되지 못한 프로펜 및 톨루엔의 경우 CuO 에 의해 산화되어 이산화탄소와 일산화탄소로 변환되는 것을 관찰하였다.

특히 프로펜의 경우 흡착한 양이 Cu^{2+} 이온의 양에 비례하여 증가한다는
25 것을 확인하였다. Cu/M_{30} 에서 가장 높은 프로펜 흡착량을 보였고, Cu/L_{100} 에서 가장 낮은 흡착량을 보였다. SPP 제오라이트의 구조에 의해 프로펜 및 톨루엔을 흡착하는 Cu^{2+} 이온이 대부분 외부 표면에 존재하고, 산화시키는 CuO 또한 표면에 존재한다는 것을 확인하였다.

따라서, Cu^{2+} 이온이 먼저 프로펜 및 톨루엔을 흡착하고, 탈착할 때 주변의

CuO에 의해 탈착된 프로펜 및 톨루엔의 일부가 쉽게 산화된다는 것을 알 수 있다(도 1). 즉, SPP 제올라이트의 격자 구조에 의해 탄화수소 흡착제의 성능이 향상된다는 것을 확인하였다.

본 발명에서, 제올라이트의 프로펜 및 톨루엔 흡착력은 표면적 및 산의
5 증가와 함께 증가한다. 프로펜과 증기가 동시에 H-형 ZSM-5 제올라이트에 흡착될 때, 상기 프로펜과 증기는 흡착 부위를 놓고 경쟁한다. 프로펜은 Cu-ZSM-5에 화학적으로 강하게 흡착되어 H-ZSM-5에 비해 화학 흡착이 크게 증가한다(M. Navlani-Garcia et al., *Environ. Sci. Technol.* 47, 5851-5857, 2013; H.W. Jen et al., *Catal. Lett.* 26, 217-225, 1994). 증기의 경쟁 흡착을 고려한 Cu-ZSM-
10 5에서 프로펜 및 톨루엔의 흡착에 관한 분자 시뮬레이션 연구는 프로펜이 주로 ZSM-5 내부에 존재하는 Cu^{2+} 이온에 위치한다는 것을 밝혔다(B. Puertolas et al., *Chem. Commun.* 48, 6571-6573, 2012). 특히, ZSM-5 골격과 결합된 Cu^{2+} 이온 중에서, 브뢴스테드 산(B 산)에서 양성자를 대체하는 Cu^{2+} 이온이 프로펜의 흡착 친화력을 증가시키는 데 결정적인 역할을 한다(D.J. Parrillo et al., *J. Catal.*
15 142, 708-718, 1993).

본 발명의 또 다른 실시예에서, Cu 함침된 SPP 제올라이트(Cu-impregnated SPP)의 열수 안정성 테스트를 수행한 결과, 열수 처리된 Cu 함침된 SPP는 대부분 구조가 다른 구조로 변환된 것을 확인하였다. 따라서, 프로펜 및 톨루엔의 흡착이 전혀 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

20 하지만 남아있는 CuO에 의해 기존 Cu 함침된 SPP 입자보다 높은 고온에서(450-530°C 이상) 프로펜 및 톨루엔이 완전 산화되는 것을 관찰하였다. Cu/H_100의 경우 일부 SPP 구조가 남아있는 것을 확인하였다. 구조 변환이 Na에 의해 활성화되므로, 남아있는 Na의 양이 H_100에서 가장 적다는 것을 알 수 있다. 이는 가장 메조기공도가 높은 H_100이 Na^+ 에서 H^+ 로 교환할 때 많은 메조 기공에
25 의해 이온 교환이 보다 쉽게 일어나기 때문이다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1: SPP 입자의 합성

SPP 입자를 합성하기 위하여, SPP 입자 합성 전구체 용액을 제조하였다.

상기 SPP 입자 합성 전구체 용액을 제조하기 위하여, 알루미늄

- 5 이소프로폭시드(aluminum isopropoxide)(98%, Alfa Aesar)를 테트라에틸오르토실리케이트(tetraethylorthosilicate)(TEOS, 98%, Sigma-Aldrich)에 첨가하고, 교반하면서 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드(tetrabutylphosphonium hydroxide)(TBPOH, 40%, Alfa Aesar)를 상기 혼합물에 한방울씩 첨가하였다. 편의상 상기 전구체 용액을 화합물 A라고
- 10 한다. 탈이온수에 수산화 나트륨(NaOH, 98%, Sigma-Aldrich)을 첨가하고, 상기 NaOH 용액을 상기 제조한 화합물 A에 첨가하여 최종 합성 전구체 용액을 제조하였다. 그 후, 최종 합성 전구체 용액을 폴리프로필렌 병에 밀봉하고 적어도 밤새 추가로 가수 분해시켰다.

- 15 Si/Al 비율이 상이한 샘플을 얻기 위하여, 상기 합성 전구체 용액의 최종 조성을 $1 \text{ SiO}_2 : x \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.3 \text{ TBPOH} : 10 \text{ H}_2\text{O} : 2x \text{ NaOH} : 4 \text{ EtOH}$ (여기서 $x = 0.005, 0.01$ 또는 0.0167)로 하였다.

실시예 2: SPP 입자의 합성에서 에탄올 및 수분 함량에 따른 메조기공도 분석

- 20 SPP 입자 합성 전구체 용액에서 에탄올과 탈이온수의 양에 따른 메조기공도를 분석하기 위하여, 실시예 1의 가수 분해 단계 후의 합성 전구체 용액을 캡-프리(cap-free) 45mL 테프론 라이너(Teflon-liner)로 옮기고 실온에서 교반하면서 일정 함량의 에탄올과 물을 증발시켰다.

- 25 상기 언급된 물 조성과 함께 에탄올 제거 후의 물 조성은 $1 \text{ SiO}_2 : x \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.3 \text{ TBPOH} : 10 \text{ H}_2\text{O} : 2x \text{ NaOH} : 0 \text{ EtOH}$ 이고, 에탄올의 양 및 물의 양의 절반을 제거한 후의 물 조성은 $1 \text{ SiO}_2 : x \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.3 \text{ TBPOH} : 5 \text{ H}_2\text{O} : 2x \text{ NaOH} : 0 \text{ EtOH}$ 이다.

생성된 고체 생성물은 원심 분리, 디켄팅 및 탈이온수 세척을 5회 반복하여 회수하였다. 이 후, 70°C에서 밤새 건조시키고, 200mL/분의 기류

하에서 1°C/분의 상승 속도로 12시간 동안 550°C 조건에서 하소시켰다.

(1) 증발 없음, (2) 에탄올 증발 및 (3) 추가 물 증발 후 얻은 샘플의 라벨은 각각 $\alpha_{E1_W1.0}$, $\alpha_{E0_W1.0}$ 및 $\alpha_{E0_W0.5}$ 로 표시하였다. α 는 Si/Al 비율을 나타내며, E와 W 옆의 숫자는 기존 전구체 용액에 대한 에탄올과 물의 비율을 나타낸 것이다.

합성 전구체 용액의 물 조성이 입자 합성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 상기 제조방법으로 수득한 100_E1_W1.0, 100_E0_W1.0, 100_E0_W0.5, 50_E1_W1.0, 50_E0_W1.0, 50_E0_W0.5, 30_E1_W1.0, 30_E0_W1.0 및 30_E0_W0.5의 9종류의 SPP입자를 Hitachi S-4800 전계 방출 주사 현미경 (FE-SEM)을 이용하여 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 관찰하였다.

그 결과, 100_E1_W1.0 입자는 400-600nm의 크기를 가지며 부드럽지 않고 다소 울퉁불퉁한 표면을 나타낸다(도 2(a1)). 에탄올 제거 후 얻은 100_E0_W1.0의 각 입자는 주로 더 얇거나 날카로운 나노 시트로 이루어졌으며 입자 크기는 감소하였다(도 2(a2)). 물을 추가로 제거한 후에 합성된 100_E0_W0.5 샘플의 형태는 100_E0_W1.0과 유사하게 날카로운 나노 시트로 이루어졌으며 크기는 더욱 감소하였다(도 2(a3)).

따라서, 합성 전구체 용액의 에탄올(TEOS의 가수 분해로 인해 생성된)과 물의 양은 SPP 입자 합성에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다.

실시예 3: SPP 입자의 합성에서 Si/Al 비율의 영향

에탄올과 수분 함량의 변화와 함께 합성 전구체 용액의 Si/Al 비에 따른 SPP 입자의 변화를 확인하기 위하여, Tecnai G2 F30ST 전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM)을 이용하여 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 관찰하였다.

그 결과, 100_E1_W1.0은 주로 두꺼운 나노시트로 구성되었지만(도 3(a1)), 에탄올의 증발 후 100_E0_W1.0은 두께가 크게 감소한 날카로운 MFI 나노 시트 또는 라멜라를 나타낸다(도 3(a2)). 도 2(a2) 및 (a3)에서 나타난 바와 같이, 물을 추가로 제거하면, 입자 크기와 나노 시트 크기의 두께가 모두 감소하는 것을 확인하였다(도 3(a2) 및 (a3)).

Si/Al 비율이 50과 30으로 합성된 샘플의 경우, 30_E1_W1.0을 제외한

모든 입자가 나노 시트로 구성되는 것을 확인하였다(도 3(c1)). 50_Ex_Wy 샘플과 100_Ex_Wy 샘플은 모두 나노 시트의 형태가 에탄올의 제거 및 에탄올/물의 제거에 따라 단조롭게 증가하였다(도 3(b2) 및 (b3)). Si/Al 비율을 30으로 낮추면, 더 두꺼운 나노 시트가 형성되었다(도 3(c2) 및 (c3)). 30_E1_W1.0은 부드럽고 작은 구형 입자로 구성되었다(도 3(c1)).

따라서, 30_E1_W1.0은 MFI 제오라이트 단계와 다른 단계의 형성이 있다는 것을 알 수 있다.

또한, SEM 이미지 및 TEM 이미지를 조합하여 분석한 결과, TEOS의 가수분해로 인하여 생성된 에탄올이 없는 경우에 self-pillaring이 나타난다는 것을 확인하였다.

실시에 4: SPP 입자의 결정성 확인

SPP 입자의 결정성을 확인하기 위하여, 실시에 1에서 수득한 SPP 입자에 대하여 X선 회절(X-ray diffraction(XRD)) 분석을 수행하였다. XRD 분석은 RINT2000 수직 고니오미터(goniometer)가 장착된 Rigaku 모델 D/MAX-2500V/PC를 이용하여 Cu K α 선(40kV, 100mA, $\lambda=1.54$ Å)에 기초하여 하소된 제오라이트 샘플의 X선 회절(XRD) 패턴을 얻은 후, Mercury 소프트웨어(버전 3.8, Cambridge Crystallographic Data Center 웹 사이트에서 사용 가능)를 이용하여 해당 결정학 정보 파일 (CIF)로 분석하였다. 세 가지 CIF 파일은 모두 Material Studio 7.0 (Accelrys)에서 제공하였다.

그 결과, 모든 샘플의 XRD 패턴은 비결정질인 30_E1_W1.0을 제외하고는 MFI 구조에 해당하는 대표 피크가 나타났다. 그러나, SPP 입자는 결정성이 확인되었음에도 불구하고, 몇 가지 XRD 피크가 나타나지 않았다. 특히, (hk1) 평면에 해당하는 XRD 피크는 약화되었지만, (h01) 또는 (0k0) 평면에 해당하는 피크는 나타났다(도 4). 이는, SPP에서 나노시트가 ac-평면에 많거나, 측정하는 동안 샘플 홀더가 ac-평면에 많이 정렬하였기 때문일 수 있다. 또한, (h01) 또는 (0k0) 평면에 해당하는 특정 피크로 구성된 XRD 패턴은 b 축을 따라 얇은 층의 MFI 나노시트가 형성되었다는 것을 의미한다(H. Kim et al., *Catal. Tod. In press*, 2017).

따라서, SPP 입자 형성에서 에탄올이 b축의 결정 성장(crystal growth)에 관여한다는 것을 알 수 있으며, 에탄올을 제거하면 나노시트의 두께가 줄어들어, 얇은 나노시트를 가진 SPP 입자가 형성된다는 것을 확인하였다.

5 실시예 5: SPP 입자의 기공 구조 분석

SPP 입자의 기공 구조를 분석하기 위하여, Micromeritics ASAP2020 시스템을 이용하여 77K에서 N_2 물리 흡착 등온선을 측정하였다. 기공 크기 및 부피는 제조자가 제공한 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법에 기초하여 계산하였다.

- 10 그 결과, 0.4-0.8의 상대 압력 범위에서 Si/Al 비율과 관계없이, 합성 전구체 용액에서 에탄올의 제거와 추가적인 물의 제거는 메조기공도를 증가시키는 것을 확인하였다(도 5(a1), (a2) 및 (a3)). 또한, BJH 기공 크기 분포에서도 Si/Al 비율과 관계없이, 합성 전구체 용액에서 에탄올의 제거와 추가적인 물의 제거는 메조기공 영역이 증가하는 것을 확인하였다(도 5(b1), (b2) 및 (b3)).

SPP 입자에서 self-pillared MFI 나노시트 또는 박막(lamellae) 사이에 중간 기공이 형성된다. 따라서, 생성된 SPP 입자, 특히 2-10nm 범위의 메조기공은 판상(plate-like) 나노시트의 두께 감소 및 나노시트 사이의 간격의 증가로 유도된 것임을 알 수 있다.

- 20 또한, 높은 Si/Al 비율을 가지는 SPP 입자는 합성 전구체 용액에서 에탄올 및 에탄올/물 함량을 제거한 후에 보다 강한 메조기공성을 나타내는 것을 확인하였다(도 5(b2) 및 (b3)). 이는, 더 낮은 Si/Al 비율(50 또는 30)을 가지는 SPP 입자가 더 두꺼운 또는 잘게 잘린 나노시트를 가지기 때문이다.

- 또한, 다른 척도에서 각 샘플의 표면적을 측정하기 위하여, 25 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적 분석 및 변형된 t-plot 방법을 이용하였다.

$S_{mesotext}$ 및 V_{micro} 는 변형된 t-plot 방법을 사용하여 측정하였고, S_{micro} 는 하기 식을 사용하여 계산하였다.

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{mesotext}$$

또한, V_{2-10} 은 2-10nm 범위의 BJH 기공 크기 분포를 이용하여 계산하였다.

그 결과, N₂ 물리 흡착 등온선으로부터 계산된 표면적 및 기공 부피는 에탄올 및 에탄올/물 함량을 제거한 후 메조기공이 증가한다는 것을 확인하였다(표 1).

하기 표 1은 77K에서 N₂ 물리 흡착 등온선에서 계산된 하소된 SPP 샘플의 기공 부피를 나타낸 것이다.^a는 변형된 t-plot 방법을 사용하여 측정된 S_{mesotext} 및 V_{micro}를 나타낸 것이고, ^b는 BJH 기공 크기 분포 데이터이다).

【표 1】

Sample	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g) ^a	S _{mesotext} (m ² /g) ^a	V _{micro} (cm ³ /g) ^a	V ₂₋₁₀ (cm ³ /g) ^b
100_E1_W1.0	387 ± 0.2	338	49.2	0.137	0.028
100_E0_W1.0	535 ± 2.1	375	160	0.112	0.169
100_E0_W0.5	481 ± 0.4	150	331	0.065	0.195
50_E1_W1.0	422 ± 1.1	306	116	0.102	0.056
50_E0_W1.0	494 ± 0.7	309	184	0.103	0.084
50_E0_W0.5	582 ± 1.2	232	350	0.097	0.147
30_E0_W1.0	415 ± 0.3	301	115	0.103	0.047
30_E0_W0.5	515 ± 0.2	284	231	0.070	0.128

실시예 6: H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 합성

H-형 SPP 입자를 합성하기 위하여, 실시예 1에서 하소된 9종류의 Na-형 SPP 입자 중, 100_E1_W1.0, 100_E0_W0.5 및 30_E0_W0.5를 0.01M Na-형 SPP 입자(g)/NH₄NO₃ 용액(mL)의 고정 비율로, 1M 질산암모늄 (NH₄NO₃) 용액에서 6시간 동안 80°C 조건 하에 교반하여 이온교환된 샘플을 수득하였다. 상기 수득한 샘플을 원심 분리, 디켄팅 및 탈이온수 세척을 3회 반복하여 회수하였다. 회수한 샘플은 밤새 70°C에서 건조시키고, 200 mL/분의 공기 흐름 하에서 10°C/분의 상승 속도로 500°C에서 6시간 동안 하소시켰다.

그 결과 수득한 입자를 L_100, H_100 및 M_30으로 표시하였다. 문자 H, M 및 L은 각각 생성된 입자에서 고, 중 및 저 메조기공성을 의미하며, 끝의 숫자는 Si/Al 비율을 나타낸다.

Cu 함침된 SPP입자를 제조하기 위하여, 습식 함침법(wetness

impregnation)을 이용하여 Cu를 H-형 SPP 입자에 함침시켰다. 구체적으로, 질산구리 삼수화물($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)을 탈이온수에 용해시켜 0.04M 질산구리II($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 용액을 제조하였다. H-형 SPP 입자를 질산구리 용액에 첨가하여 최종적으로 5 중량% Cu가 함침되게 하였다. 그 뒤, 혼합물을 회전식 증발기에 넣고 수분을 모두 제거한 후, Cu 함침된 SPP를 회수하여, 100°C에서 3시간 동안 건조시키고, 200mL/분의 기류 하에서 1°C/분의 상승 속도로 550°C에서 6시간 동안 하소시켰다.

그 결과 수득한 입자를 Cu/L_100, Cu/H_100 및 Cu/M_30으로 표시하였다. 여기서 Cu는 H-형 SPP 입자(L_100, H_100 및 M_30)에 구리가 함침된 것을 의미한다.

실시에 7: H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 물리적 성질

H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 형태를 관찰하기 위하여, Hitachi S-4800 전계 방출 주사 현미경(FE-SEM) 및 Tecnai G2 F30ST 전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM)을 이용하여 주사 전자 현미경(SEM) 이미지 및 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 관찰하였다.

그 결과, H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 형태가 Na-형 SPP 입자의 형태와 유사하다는 것을 확인하였다(도 6 및 도 7).

또한, Hitachi SU-70 전계 방출 주사 전자 현미경을 이용하여 얻은 에너지분산형 X-선 분광분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX)) 데이터의 원소 분석 및 SEM/EDX 맵핑을 수행하였다.

그 결과, H-형 및 Cu 함침된 SPP 입자의 Si/Al 비율은 L_100 및 Cu/L_100을 제외하고, Na-형 입자의 Si/Al 비율과 유사하였다(표 2 및 표 3). L_100 및 Cu/L_100의 경우, 평균값과 비교하여 표준편차 값이 높아, 정확한 Si/Al 비율 값을 얻는 데 어려움이 있다.

H-형 입자의 Na/Al 비율이 0에 가까운 값을 가지므로, Na^+ 이온이 H^+ 이온으로 완전히 교환되었다는 것을 알 수 있다. Cu 중량%와 관련하여, 모든 Cu 함침된 SPP는 통상 값인 5 중량%보다 작은 3-4 중량%를 나타낸다(표 2 및 표 3).

따라서, 표 2 및 표 3의 Cu wt % 값과 도 9의 SEM/EDX 맵핑 결과를 비교한 결과, Cu/L_100과 Cu/H_100의 경우, 모든 Cu 종이 SPP 내부 및 표면에 있다는 것을 확인하였다(도 9). 반대로, Cu/M_30은 5.6 Cu 중량%를 포함하며, 이는 SEM/EDX 맵핑에서 얻은 값인 3.5 Cu 중량% 보다 높다.

- 5 SEM/EDX 맵핑에서 Cu 종은 강렬한 적색을 나타내므로, 입자상에 균질하게 분포하지 않는다는 것을 알 수 있다(도 9).

하기 표 2는 H-형 및 Cu 함침된 SPP 입자의 EDX 데이터로부터 측정된 원소 분석 결과이다(^a는 각 샘플의 EDX 데이터를 나타낸 것이고, ^b는 도 9의 SEM/EDX 맵핑으로부터 측정된 구리 함침된 SPP의 Cu wt % 데이터이다).

10 【표 2】

Sample	Si/Al ^a	Na/Al ^a	Cu wt% ^a	Cu wt% ^b
L_100	60.9 ± 27.7	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.2	—
H_100	82.0 ± 20.6	0.2 ± 0.2	0.2 ± 0.2	—
M_30	23.8 ± 2.2	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.1	—
Cu/L_100	155 ± 51.2	0.1 ± 0.2	3.3 ± 0.9	3.3
Cu/H_100	59.3 ± 10.6	0.1 ± 0.1	2.7 ± 0.4	3.5
Cu/M_30	22.0 ± 2.8	0.0 ± 0.0	5.6 ± 1.1	3.5

하기 표 3은 Na-형 SPP 입자의 EDX 데이터로부터 측정된 원소 분석 결과이다(^a는 각 샘플의 EDX 데이터를 나타낸 것이다).

【표 3】

Sample	Si/Al ^a	Na/Al ^a
100_E1_W1.0	81 ± 31	0.9 ± 0.4
100_E0_W1.0	217 ± 145	1.9 ± 1.9
100_E0_W0.5	51 ± 13	0.2 ± 0.3
50_E1_W1.0	64 ± 12	1.4 ± 0.3
50_E0_W1.0	31 ± 3	0.2 ± 0.1
50_E0_W0.5	86 ± 19	1.4 ± 1.0
30_E1_W1.0	4.1 ± 0.3	0.5 ± 0.0

30_E0_W1.0	25 ± 1	0.4 ± 0.0
30_E0_W0.5	23 ± 6	0.6 ± 0.3

실시에 8: H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 결정성 확인

H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 나노시트 구성물을 관찰하기 위하여, TEM 분석을 수행하였다.

그 결과, H-형 SPP 입자는 나노시트(L₁₀₀ 및 H₁₀₀는 나노시트가 나타나며, M₃₀는 단편 또는 잘게 잘려진 나노시트가 나타나는 것을 확인하였다(도 7(a1), (a2) 및 (a3)).

따라서, 양성자로 이온교환한 후에도 SPP 입자의 나노시트가 보존된다는 것을 알 수 있다.

Cu함침된 SPP 입자는 20nm 크기의 입자가 산발적으로 관찰되었으며(도 7(c1)에서 검은색 화살표로 표시), 5nm 크기의 입자도 많이 관찰되고 잘 분포되어 있다(도 7(c1), (c2), (c3) 및 도 8). 61, 82 및 24의 Si/Al 비율을 가지는 MFI 제오라이트에서 이온 교환할 수 있는 최대 Cu 중량%는 각각 0.8, 0.6 및 2.1이다. 본 발명의 SPP 입자의 Cu 함침 시, 약 3~4 중량%의 Cu를 사용하였다.

따라서, 상기 표면에 관찰된 작은 입자들이 CuO이라는 것을 알 수 있다.

원소 맵핑을 통하여 상기 입자의 나노시트 구성물을 관찰한 결과, Cu 원자가 SPP 입자에 균일하고 연속으로 분포되어 있는 것을 관찰하였다(도 8). 따라서, Cu 원자는 SPP 표면 및 SPP 내부와 표면에서 양이온의 형태로 존재한다는 것을 알 수 있다.

H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 결정성을 확인하기 위하여, XRD 분석을 수행하였다.

그 결과, L₁₀₀, H₁₀₀ 및 M₃₀의 XRD 패턴은 양성자로 이온교환된 SPP 입자 모두가 도 4의 기존 MFI 유형 제오라이트 구조를 유지하는 것을 관찰하였다. 또한, Cu 함침된 SPP 입자도 기존 MFI 제오라이트 구조를 유지하는 것을 확인하였다(도 10).

따라서, Cu로 함침된 후에도 SPP 입자의 나노시트가 보존된다는 것을 알 수 있다.

Cu 함침된 샘플은 CuO에 상응하는 XRD 피크(약 36° 및 39°)가 나타났고,

크기는 Scherrer 방정식에 기초하여 계산한 결과 20nm인 것을 확인하였다(도 10).

따라서, 5nm 및 20nm 크기의 CuO 입자가 모두 SPP 표면에 존재한다는 것을 알 수 있다.

- 또한, CuO 입자가 무작위로 배향되었다고 가정하면, Cu 함침된 SPP 입자
 5 중 20nm 크기의 CuO 양은 대응하는 XRD 피크 영역에서 간단하게 추정할 수 있다.
 구체적으로, CuO 상에서 (002)면의 XRD 피크의 상대 면적은 Cu/L_100, Cu/H_100
 및 Cu/M_30이 각각 0.6, 1 및 0.4이다. 함침된 Cu 종이 CuO의 형태로 존재한다는
 것을 고려하면, 5nm 크기의 CuO 양은 Cu/M_30, Cu/L_100 및 Cu/H_100의 순서로
 많다는 것을 알 수 있다.

10

실시예 9: H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 기공 구조 분석

H-형 SPP 입자 및 Cu 함침된 SPP 입자의 기공 구조를 분석하기 위하여,
 실시예 5와 동일한 방법으로 N₂ 물리 흡착 등온선을 측정하고, 기공 크기 및
 부피를 계산하였다.

- 15 또한, 다른 척도에서 각 샘플의 표면적을 측정하기 위하여, 실시예 5와
 동일하게 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적 분석 및 변형된 t-plot 방법을
 이용하였다.

- 그 결과, Cu 함침 후에 H-형 SPP 입자 본래의 특성이 보존된다는 것을
 확인하였다. 미세기공성 표면적은 Cu 함침 후(H-형 SPP에 비해 90-105%) 현저히
 20 변화하지 않았고, 메조기공 및 외부 표면적은 감소하였다(L_100의 경우 8%,
 H_100 및 M_30의 경우 17-29%)(도 11 및 표 4). 상기 메조기공의 감소는 보다
 높은 메조기공도를 가지는 SPP 입자에서 현저하게 나타났다. 이는, 5nm 크기의
 CuO 입자가 SPP 입자의 메조기공 표면에 존재한다는 것을 의미한다.

- 표 4는 H-형 및 Cu 함침된 SPP 입자의 기공 구조 및 산 적정 결과를
 25 나타낸 것이다(^c는 외부 및 메조기공 표면에 위치하는 모든 B 산).

【표 4】

Sample	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g) ^a	S _{meso+ext} (m ² /g) ^a	V _{micro} (cm ³ /g) ^a	V ₂₋₁₀ (cm ³ /g) ^b	B site (μmol/g)		L site (μmol/g)
						Total	External ^c	

L_100	393 0.3	± 267	126	0.105	0.027	45	40	19
H_100	574 1.2	± 162	412	0.082	0.244	109	100	38
M_30	501 0.2	± 164	337	0.068	0.139	191	121	31
Cu/L_100	382 0.1	± 266	116	0.105	0.043	21	8	145
Cu/H_100	488 0.2	± 145	343	0.062	0.206	74	58	173
Cu/M_30	411 0.2	± 172	238	0.071	0.103	122	99	338

SPP 입자 내 산을 정량화하기 위하여, 피리딘(pyridine(Py)) 및 2,6-디-tert-부틸피리딘(2,6-di-tert-butylpyridine(dTBPY)) 이용하여 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)을 수행하였다.

- 5 in-situ FT-IR 셀에서 자가 펠릿화된(self-pelletized) 샘플을 6시간 동안 진공 및 500°C 조건하에서 활성화시켰다. 샘플에 피리딘(Py; 25°C에서 포화 증기압 2.80kPa) 또는 2,6-디-tert-부틸피리딘(dTBPY; 25°C에서 포화 증기압 0.034kPa)의 포화 증기를 30mL/분 He유동으로 1시간 동안 흐르게 하여 흡착시켰다. 이 후, 150°C로 냉각시킨 후, 60분 진공 하에 약하게 부착된 Py
- 10 또는 dTBPY 분자를 제거한 후에 활성화된 샘플의 FT-IR 스펙트럼을 얻었다.

이 후, FT-IR 스펙트럼에서 1450cm^{-1} (Py), 1550cm^{-1} (Py) 및 1615cm^{-1} (dTBPY)의 파수를 이용하여 총 루이스 산, 총 브뢴스테드 산 및 메조기공 및 외부 표면에 위치하는 브뢴스테드 산의 농도를 각각 계산하였다. 편의상, 루이스 산 및 브뢴스테드 산은 각각 L 산(L site) 및 B 산(B site)으로 표시하였다.

- 15 그 결과, H-형 SPP 입자(L_100, H_100 및 M_30)의 B산은 주로 메조기공 및 외부 표면 영역에 위치한다는 것을 확인하였다. 구체적으로, 총 B산의 양은 M_30($191\text{ }\mu\text{mol/g}$, 주로 가장 낮은 Si/Al 비율 때문에)이 가장 크고, L_100(45

$\mu\text{mol/g}$, 주로 가장 낮은 메조기공 및 외부 표면적 때문에)이 가장 낮았다(표 2).

Cu 함침을 수행한 후, Cu/M_30에서 총 B 산의 양이 $69 \mu\text{mol/g}$ 감소하였고, Cu/L_100에서는 $24 \mu\text{mol/g}$ 감소하였다. 이는, Cu 함침된 SPP 입자에서 Cu^{2+} 이온의 양이 Cu/M_30에 가장 많고, Cu/L_100에 가장 적다는 것을 의미한다.

5 따라서, MFI 제오라이트 구조에 Cu를 함침할 때, 낮은 Si/Al 비율을 가지는 SPP 입자가 많은 양의 Cu^{2+} 이온으로 교환된다는 것을 알 수 있다.

Cu/L_100 및 Cu/H_100에서 총 B산의 감소와 함께 외부 B산의 감소가 나타났다. 이는, Cu^{2+} 이온의 대부분이 메조기공 및 외부 표면에 위치한다는 것을 의미한다. Cu/M_30에서는 외부 B산이 감소하였다.

10 따라서, Cu^{2+} 이온이 메조기공 및 외부 표면보다는 내부 표면에 위치한다는 것을 알 수 있다.

실시에 10: H-형 SPP 입자의 저온 시동 시험(CST)

저온 시동 시험은 150 내지 $250 \mu\text{m}$ 범위로 체질한 0.06g의 H-형 SPP 입자
 15 샘플을 석영 관형 반응기(내경 6.9mm 및 외경 9.6mm)에 충전하여 수행하였다.
 온도는 온도 조절기(UP35A, Yokogawa)를 사용하여 조절하였고, 공급 증기의
 흐름속도는 매스 플로우 조절기(High Tech, Bronkhorst)를 사용하여 조절하였다.
 온도는 샘플이 놓인 석영 프리트 아래의 열전대를 사용하여 측정하였다. 증기는
 가열된 튜빙에 일정량의 물을 주입하여 생성하였다. 반응기를 통과한 후,
 20 냉각수(1°C)가 순환되는 트랩(trap)이 배출구 가스 스트림(stream) 내의 증기를
 제거하였다. 트랩 후 배출구를 질량 분석기(Lab Questor-RGA, Bongil)에
 연결하였다.

하소된 H-형 SPP 입자를 600°C 에서 30분 동안 30mL/분의 He 유동 하에
 30분 동안 활성화시켰다. CST에서는 100ppmv의 프로펜, 100ppm의 톨루엔,
 25 1vol%의 O_2 , 10vol%의 H_2O 및 He와 균형을 이루는 560ppmv의 Ar을 포함하는
 100mL/분의 가스혼합물을 활성화된 샘플에 공급하여 $\text{WHSV} = 100,000 \text{mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ 이
 되도록 하였다. 상기 공급에서, 560ppmv의 Ar은 가스 유출구의 물 조성 정량화를
 위한 내부 표준으로 사용하였다.

CST의 측정은 반응기를 70°C 에서 시작하여 5분 동안 유지하였다. 이 후,

반응기를 50°C/분의 상승 속도로 600°C까지 가열하고, 600°C에서 30분 동안 유지하였다.

공급 성분과 관련하여 차이를 확인하기 위하여, Ar의 경우 $m/z = 40$, 프로펜의 경우 42, 톨루엔의 경우 91, O_2 의 경우 32, H_2O 의 경우 18에 해당하는
5 신호를 검출하였으며, 산화 공정을 검출하기 위하여, CO의 경우 $m/z = 28$ 및 CO_2 의 경우 44에 해당하는 신호를 모니터링하였다.

그 결과, L_100, H_100 및 M_30의 경우 거의 동일한 배출 프로파일이 나타났다(도 12). 구체적으로, H-형 SPP는 초기에는 프로펜을 거의 흡착하지 않았다(도 12(a1)). 이는 스트림(10vol% 공급)의 강한 흡착 억제 때문이다.
10 H_100에서는, 온도 상승 직후에 프로펜의 일부가 소비된 후 공급 농도로 회복하였다(도 12(a1)).

반대로, 톨루엔은 온도가 140°C로 증가할 때까지 흡착되며, 그 후 2-3 분 내에 급속하게 탈착하였다(도 12(a2)). 300°C 이상에서는 프로펜과 톨루엔을 흡착하지 않고 통과시켰다(도 12(a1) 및 (a2)). 또한, CO_2 나 CO가 발생하지
15 않는 것을 확인하였다.

따라서, 탄화수소(프로펜 및 톨루엔)의 산화가 일어나지 않았음을 알 수 있다.

프로펜 또는 톨루엔의 비산화적인 전환에 의해 생성된 탄화수소의 생성을 확인하기 위하여, $m/z = 56$, 77 및 106에 해당하는 신호를 관찰하였다.

20 그 결과, 다른 형태의 탄화수소가 생성되었다는 것을 확인하였다(도 13(a1), (a2) 및 (a3)). 구체적으로, $m/z = 56$ 은 프로펜 올리고머화에 관련된 2-메틸부탄이고(도 12(a1)), $m/z = 77$ (도 13(a2)) 및 107(도 13(a3))은 톨루엔 불균등화에 관련된 벤젠 및 자일렌 이성질체(벤즈알데하이드를 포함)이다. 벤젠 및 자일렌 이성질체는 모든 H-형 SPP입자에서 생성되는 반면, 2-메틸부탄은
25 H_100에서만 생성되었다(도 13).

또한, $m/z = 56$ 의 MS 신호가 발생하였을 때, 프로펜 배출이 감소하였다가, 다시 증가하는 동시에 톨루엔이 탈착되는 것을 확인하였다(도 12(a1) 및 (a2)). 이 때, 톨루엔 탈착 후 비어 있던 B 산은 프로펜을 신속히 흡착하여 촉매 작용(올리고머화)을 일으킨다는 것을 알 수 있다.

이러한 특징을 요약하면, H-형 SPP(L_100, H_100 및 M_30)는 TWCs의 활성 온도까지 프로펜 및 톨루엔의 배출을 지연시키고, 탄화수소를 산화시키는 능력을 가지고 있지 않다는 것을 알 수 있다.

따라서, H-형 SPP 입자는 저온 시동 구간에서 HC 흡착제로 사용하는데
5 적합하지 않다는 것을 확인하였다.

실시예 11: Cu 함침된 SPP 입자의 저온 시동 시험(CST)

실시예 10와 동일한 방법으로, Cu 함침된 SPP입자의 CST 성능을
확인하였다.

10 그 결과, Cu 함침된 SPP 입자는 H-형 SPP 입자와 비교하여 다른 독특한 방출 프로파일을 보였다(도 12(b1), (b2) 및 (b3)). Cu 함침된 SPP 입자는 초기 온도 70°C에서 프로펜을 흡착할 수 있었으며, Cu/M_30이 가장 높은 흡착력을 나타냈다. Cu/L_100은 가열이 시작되기 전에 프로펜을 방출하기 시작하였으며, Cu/M_30은 90°C 부근에서 프로펜을 탈착하였다. Cu/H_100은 Cu/L_100과
15 Cu/M_30의 중간 정도의 성능을 보였다.

또한, H-형 SPP 입자와 유사하게 톨루엔을 완전히 흡착하였다(도 12(b2)). 톨루엔의 탈착은 Cu/M_30에서 가장 지체되었다(톨루엔이 190°C에서 방출되기 시작함). 이는, Cu/M_30이 프로펜을 강하게 흡착하기 때문이다.

Cu/L_100은 L_100에 비해 흡착력이 향상되었다. Cu/H_100은 톨루엔
20 탈착량이 많이 감소하였지만, 탈착 거동은 H_100과 거의 동일하다. Cu/L_100은 흡착된 톨루엔의 대부분을 탈착하는 반면, Cu/H_100 및 Cu/M_30은 탈착되는 톨루엔의 양이 현저하게 감소하였다.

따라서, Cu/M_30은 가장 늦게 톨루엔이 탈착되고, 탈착되는 양이
감소하므로, 효과적인 HC 흡착제인 것을 확인하였다.

25 탈착된 프로펜과 톨루엔의 감소된 양은 CO₂와 CO(도 12(b3)) 및 다른 탄화수소로의 활성 전환과 상관관계가 있다(그림 13(b1), (b2) 및 (b3)). Cu 함침된 SPP는 CO₂ 또는 CO로의 효과적인 산화로 인해, 약 600°C의 모든 공급 성분을 제거할 수 있다. 특히, CO₂ 및 CO는 200°C에서 발생하였으며, Cu/L_100, Cu/H_100 및 Cu/M_30(각각 300°C, 350°C 및 370°C) 순으로 증가하였다.

Cu 함침된 SPP 입자에서 탈착된 프로펜의 일부는 Cu/L_100을 제외하고 300°C에서 올리고머($m/z = 56$)로 전환된 것을 확인하였다(도 13(b1)).

Cu/L_100이 비활성된 것은 프로펜 올리고머화(propene oligomerization)를 수행하는 B산의 양이 적거나, 프로펜이 탈착되는 온도가 낮기 때문이다.

- 5 톨루엔 불균등화와 관련된 질량 스펙트럼(mass spectrum(MS))($m/z = 77$ 및 106)는 톨루엔이 탈착된 동일한 위치에서 발생하였다(도 13(b2) 및 (b3)). 톨루엔 탈착은 Cu/H_100, Cu/L_100 및 Cu/M_30의 순서로 강하기 때문에, 톨루엔 불균등화로 인한 MS 신호도 동일한 순서로 나타났다. 또한, 톨루엔 불균등화로 인한 MS 신호 외에도, Cu/H_100 및 Cu/M_30 에서 약 9-11분(320-370°C에 해당)에
- 10 불분명한 피크가 관찰되었다. 상기 불분명한 피크는 톨루엔 분자 사이의 부반응으로 생성된 것이다.

따라서, Cu/M_30는 프로펜과 톨루엔을 모두 흡착할 수 있기 때문에 우수한 HC 흡착제로 사용가능하다는 것을 알 수 있다.

- 저온 시동 테스트를 완료한 후, 코크스의 형성을 확인하기 위하여,
- 15 테스트된 샘플을 100mL/분의 공기 흐름 하에서 5°C/분의 상승 속도로 800°C까지 가열하여 열중량분석기(TGA, Q50, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다.

그 결과, 코크스가 거의 형성되지 않는 것을 확인하였다(도 14).

실시예 12: Cu 함침된 SPP 입자의 안정성 확인

- 20 Cu 함침된 SPP 입자의 안정성을 확인하기 위하여, 열수 처리되지 않은 Cu 함침된 SPP 입자 및 열수 처리된 Cu 함침된 SPP 입자의 연속적인 CST를 수행하였다.

- 연속적인 CST 성능 측정을 위하여, 반응기를 600°C에서 70°C로 냉각시키는 동안, 6시간 동안 100mL/분의 He를 흐르게 하여, 유동 반응기에 증기가 존재하지
- 25 않는다는 것을 확인하였다. Cu/L_100, Cu/H_100 및 Cu/M_30은 800°C에서 24시간 동안 10 vol%의 증기와 함께 100 mL/분의 He 하에서 열수 처리하였다. 생성된 샘플은 Cu/L_100 HT, Cu/H_100 HT, 및 Cu/M_30 HT로 표시하였으며, 여기서 HT는 열수 처리를 나타낸다.

열수 처리된 Cu 함침된 SPP의 저온 시동 테스트(cold-start tests(CST))

성능을 상기와 동일한 조건 하에서 관찰하였다.

그 결과, Cu/H_100 및 Cu/M_30은 프로펜 및 톨루엔 배출이 유사하나, Cu/L_100의 경우, 프로펜 및 톨루엔은 3사이클에서 일찍 방출된다는 것을 관찰하였다(도 15(a1), (b1) 및 (c1)).

- 5 부산물 탄화수소 프로파일(도 16)에 따르면, 프로펜 및 톨루엔은 3사이클에서 다른 탄화수소로 더 전환되었다. 이와 동시에, CO₂ 및 CO 발생 시간이 1분 미만으로 지연되었고 해당 CO₂/CO 생성량은 감소하였다.

- 연속적인 테스트에 따른 점진적인 성능 저하에도 불구하고, Cu 함침된 SPP 입자는 HC 흡착제의 성능이 나타났으나, 열수 처리한 Cu 함침된 SPP는
10 프로펜과 톨루엔의 흡착력이 저하되었다.

Cu 함침된 SPP HT의 산화 온도는 Cu 함침된 SPP의 산화 온도보다 높으며, 이러한 산화 온도는 벌크 CuO의 산화 온도와 비슷하다(도 15(a2), (b2) 및 (c2)). 배출 프로파일(도 15(a2), (b2) 및 (c2))과 TGA 결과(도 17)를 분석한 결과, 탄화수소가 CO₂ 또는 CO로 전환되었다는 것을 알 수 있다.

- 15 따라서, Cu 함침된 SPP HT의 TEM 이미지(도 18) 및 XRD 패턴(도 19)을 통하여, 열수 처리 후, Cu/H_100은 어느 정도 MFI 제올라이트 구조를 유지하지만, Cu/M_30 및 Cu/L_100는 MFI 제올라이트 구조가 α-크리스토팔라이트(α-cristobalite)로 변형되고, CuO 입자는 보존된다는 것을 알 수 있다.

- 20 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

25

【청구의 범위】

【청구항 1】

2-10nm 크기의 메조 기공이 규칙적으로 형성된 제올라이트 입자에 금속 양이온 및 금속 산화물이 함침된 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제.

5

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 금속 양이온 및 상기 금속 산화물은 탄화수소의 흡착 및 산화에 각각 작용하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제.

10 【청구항 3】

제1항에 있어서, 메조기공도(mesoporosity)는 메조기공의 부피가 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상이고, 제올라이트의 Si/Al 몰비가 10~200이며, 금속 양이온은 제올라이트에 함침될 수 있는 최대 중량에 대하여 3~85%의 양으로 존재하고, 상기 금속산화물은 제올라이트에 함침될 수 있는 최대 중량에 대하여 15~97%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제.

15

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 금속 양이온은 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr 및 Mo로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제.

20

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제.

25

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 제올라이트는 SPP(Self-pillared pentasil) 제올라이트인 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제.

【청구항 7】

2-10nm 크기의 메조 기공이 규칙적으로 형성된 제올라이트 입자를 금속 함유 용액에 첨가하여 금속 양이온 및 금속 산화물을 제올라이트 입자에

5 함침시키는 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제의 제조방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 제올라이트 입자의 합성 전구체 용액은 $1 \text{ SiO}_2 : x \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.3 \text{ TBPOH} : y \text{ H}_2\text{O} : 2x \text{ NaOH} : z \text{ EtOH}$ ($x = 0.001 \sim 0.1$, $y = 0.1 \sim 9$, $z =$
10 $0 \sim 3.9$)의 몰비로 구성된 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제의 제조방법.

【청구항 9】

제7항에 있어서, 상기 금속 양이온은 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr 및 Mo로 구성된 군에서 선택되는 것을
15 특징으로 하는 탄화수소 흡착제의 제조방법.

【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr 및 Mo로 구성된 군에서 선택된 금속의
20 산화물인 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제의 제조방법.

【청구항 11】

제8항에 있어서, 상기 제올라이트 입자의 합성 전구체 용액에서 에탄올과 물의 함량에 따라 메조기공도가 변하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제의
25 제조방법.

【청구항 12】

제8항에 있어서, 상기 제올라이트 입자의 합성 전구체 용액에서 Si:Al의 몰비가 5~500인 것을 특징으로 하는 탄화수소 흡착제의 제조방법.

【청구항 13】

제1항의 탄화수소 흡착제를 이용한 것을 특징으로 하는 탄화수소의 흡착방법.

5

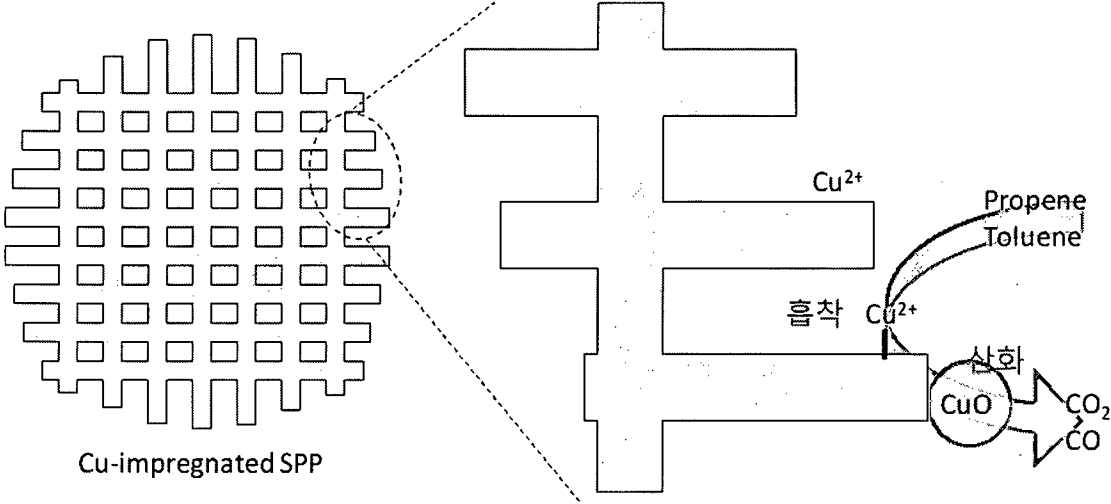
【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 탄화수소는 프로펜, 톨루엔, 에탄, 에텐, 프로판, 벤젠, 자일렌, 에틸렌, 2-메틸부탄, 포름알데히드, 스티렌 및 아세트알데히드로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 흡착방법.

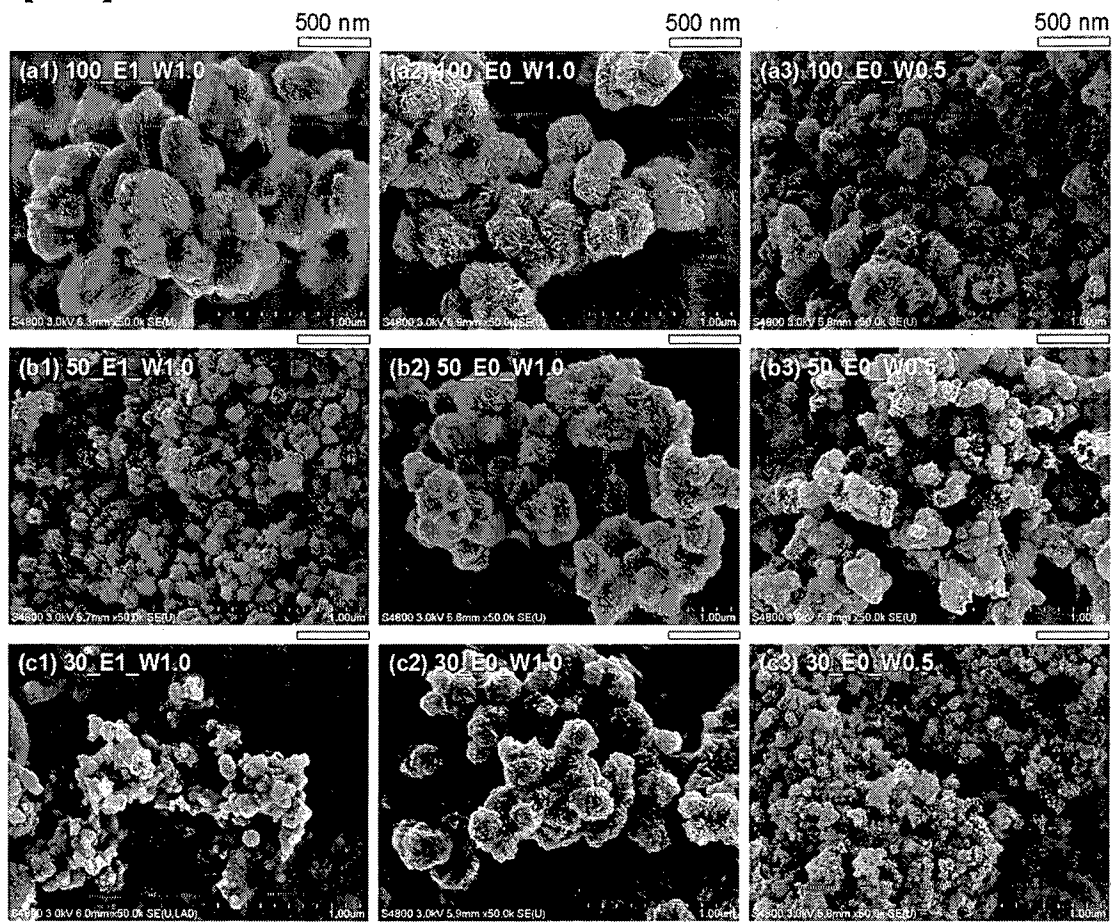
10

【도면】

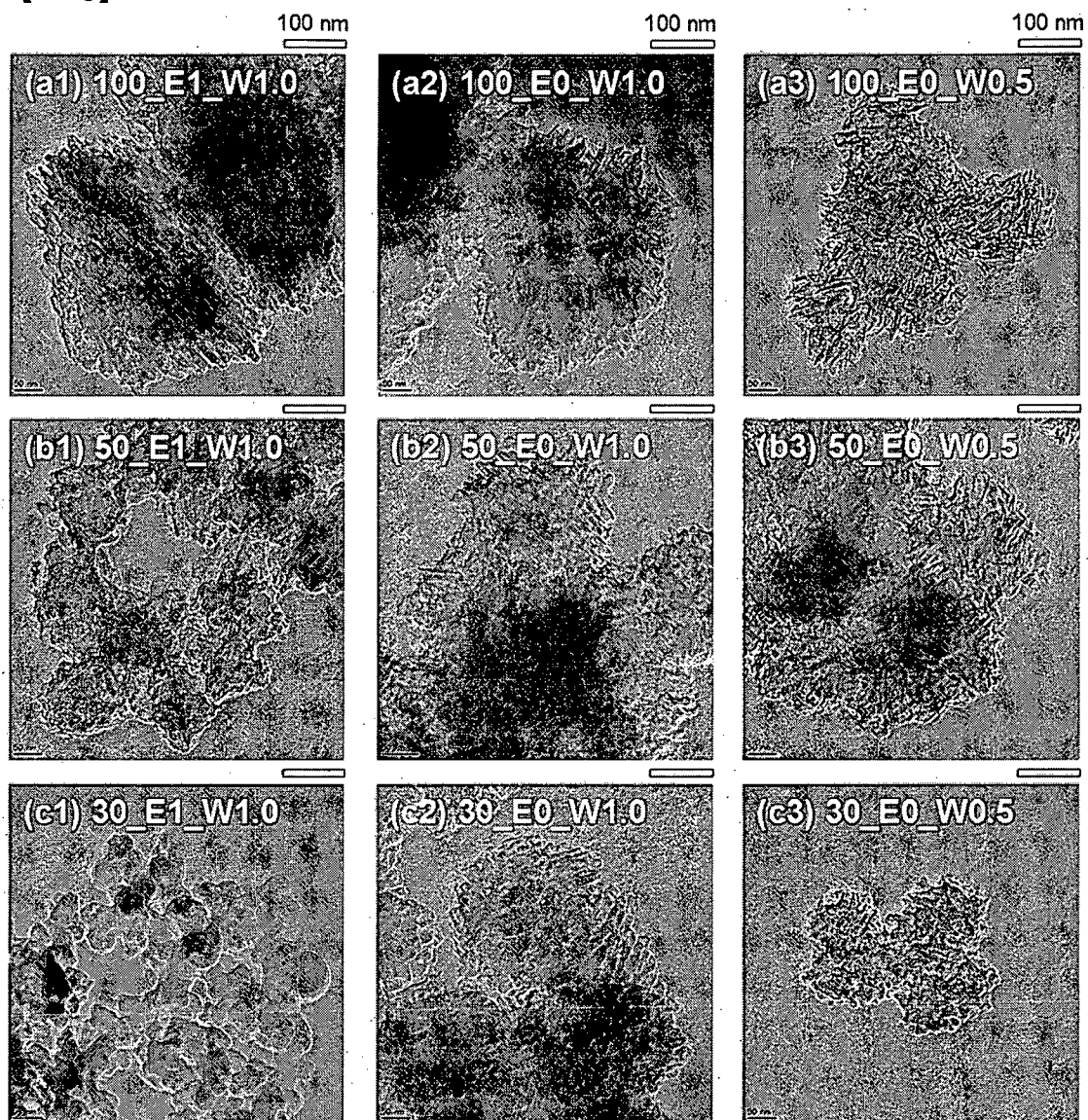
【도 1】



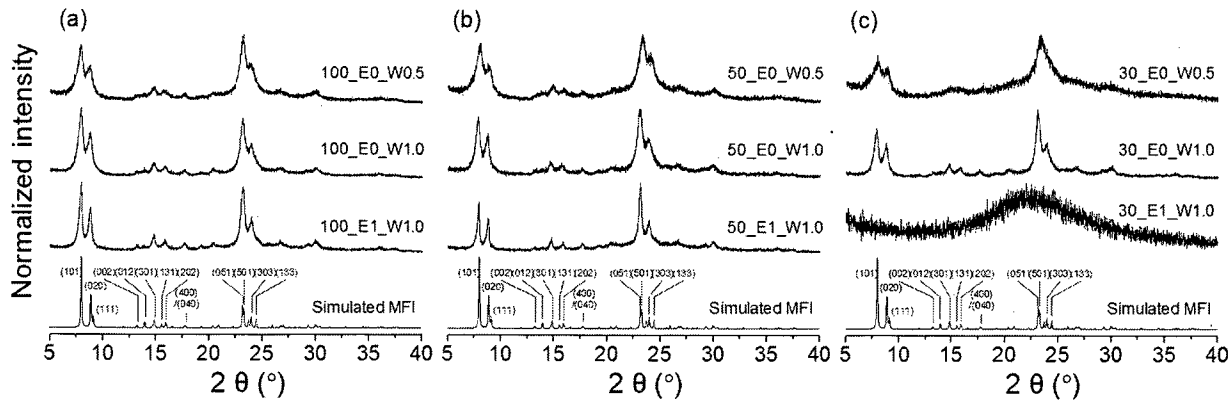
【도 2】



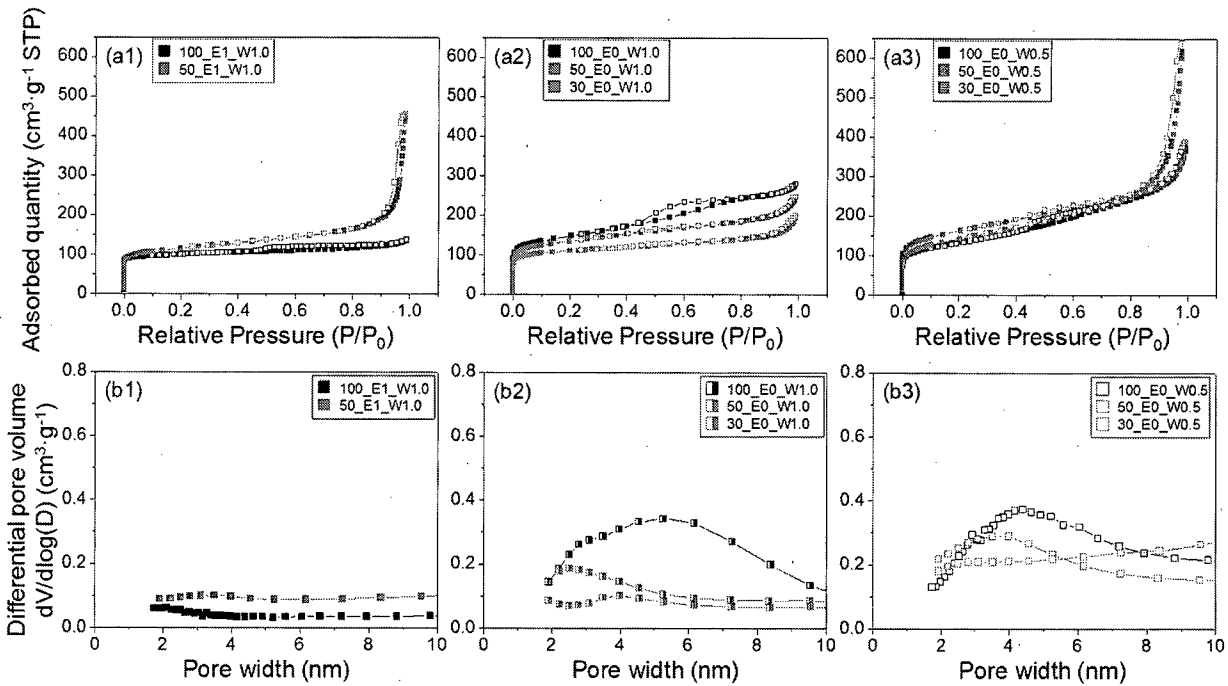
【도 3】



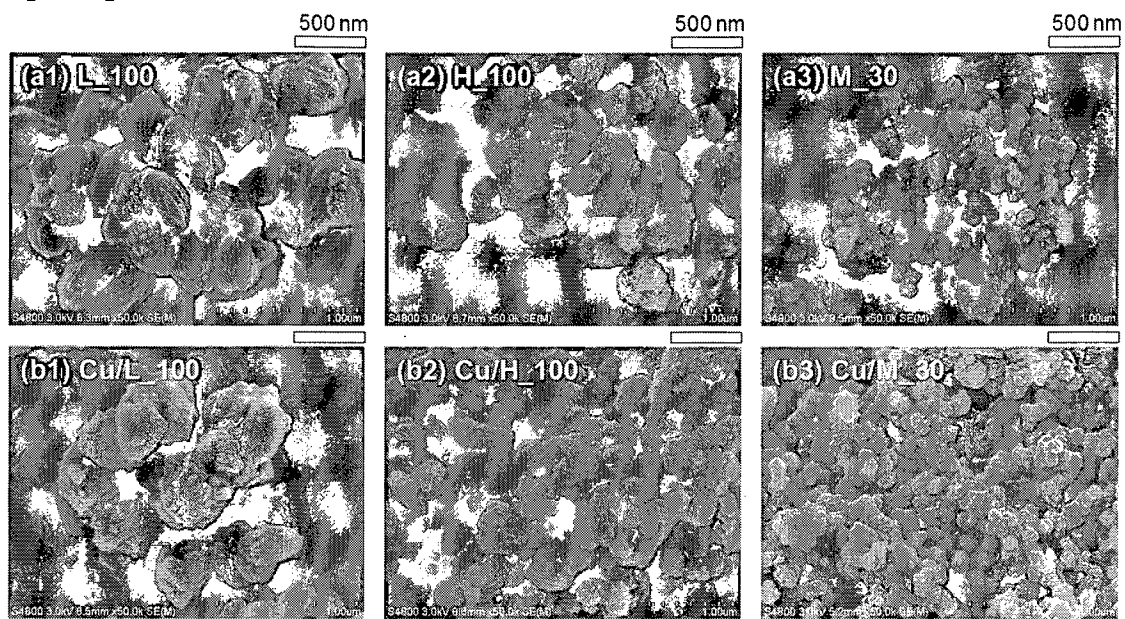
【도 4】



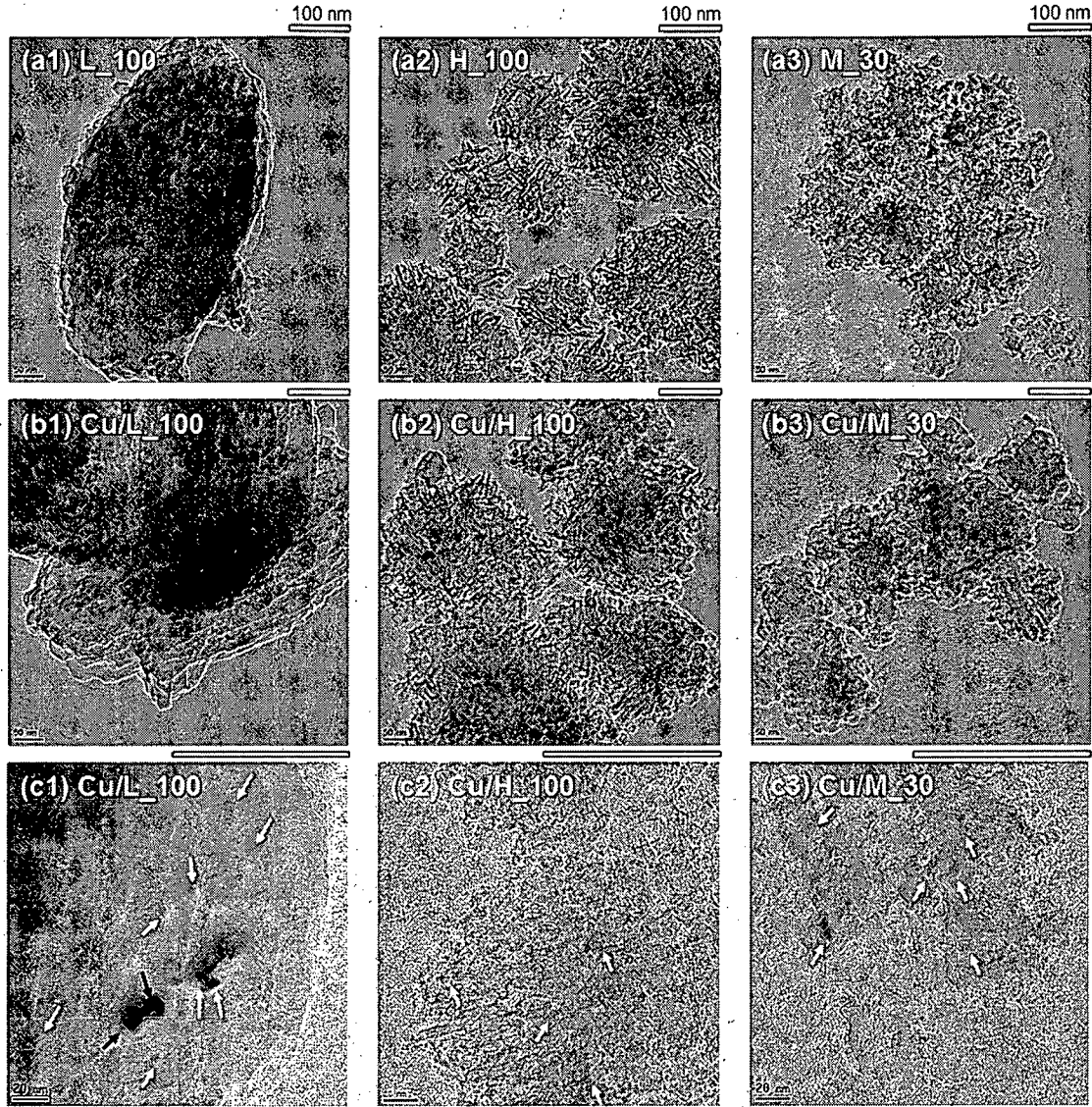
【도 5】



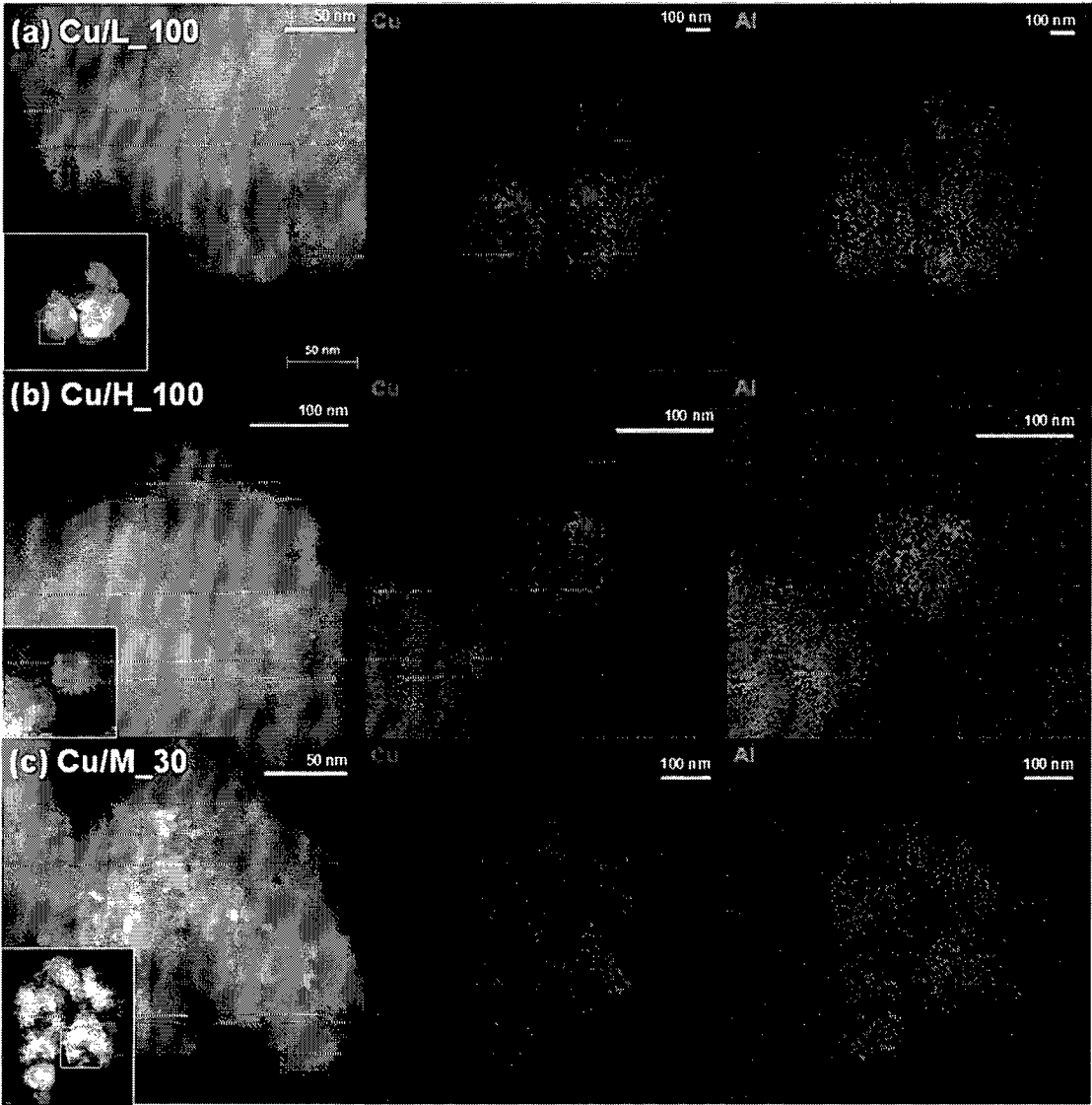
【도 6】



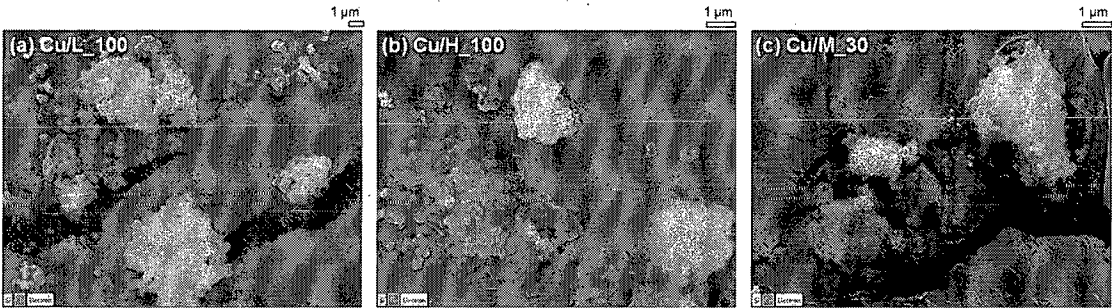
【도 7】



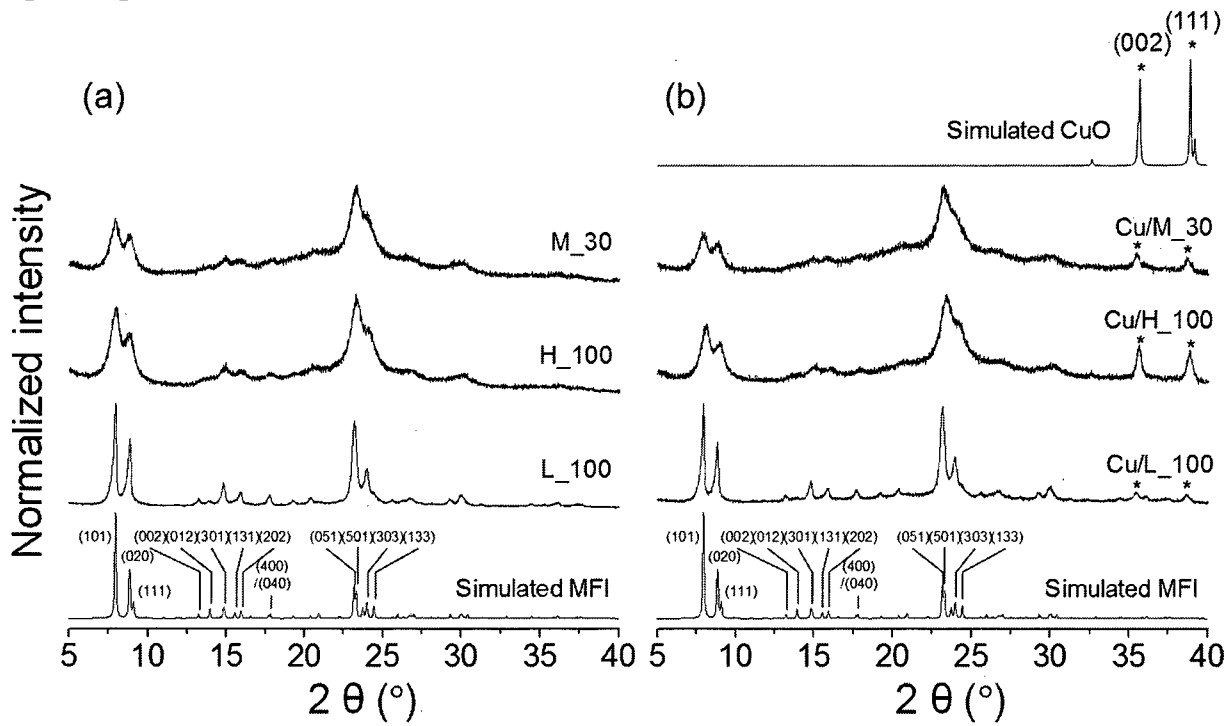
【도 8】



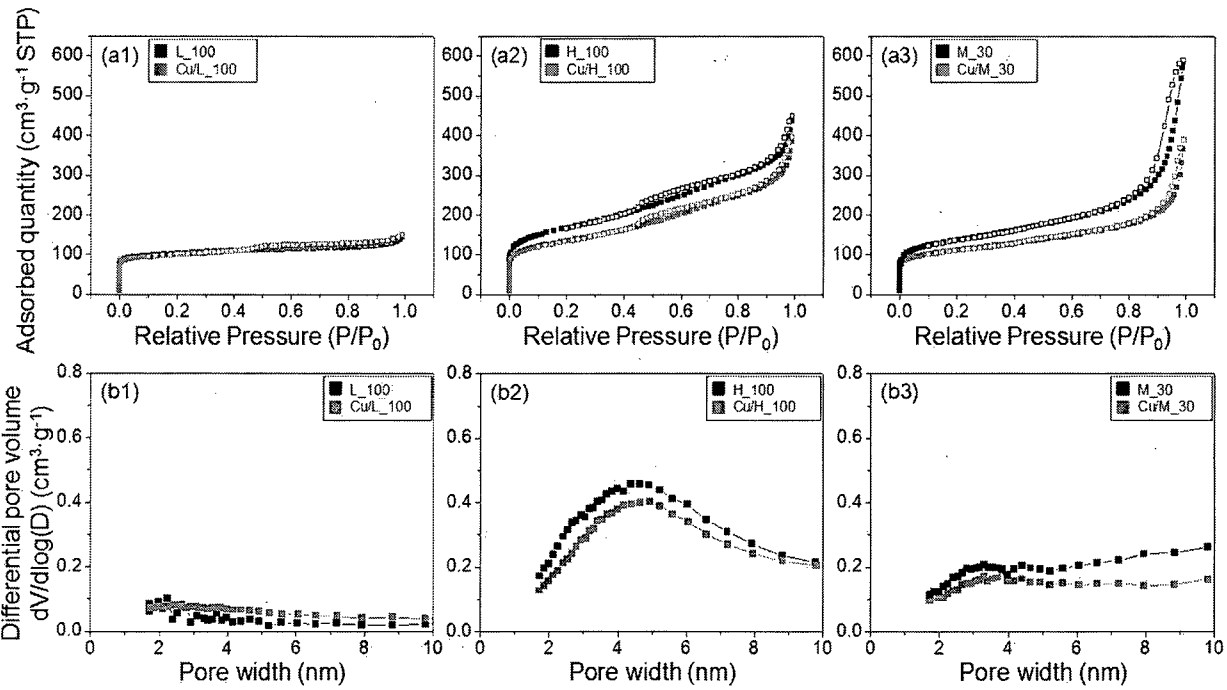
【도 9】



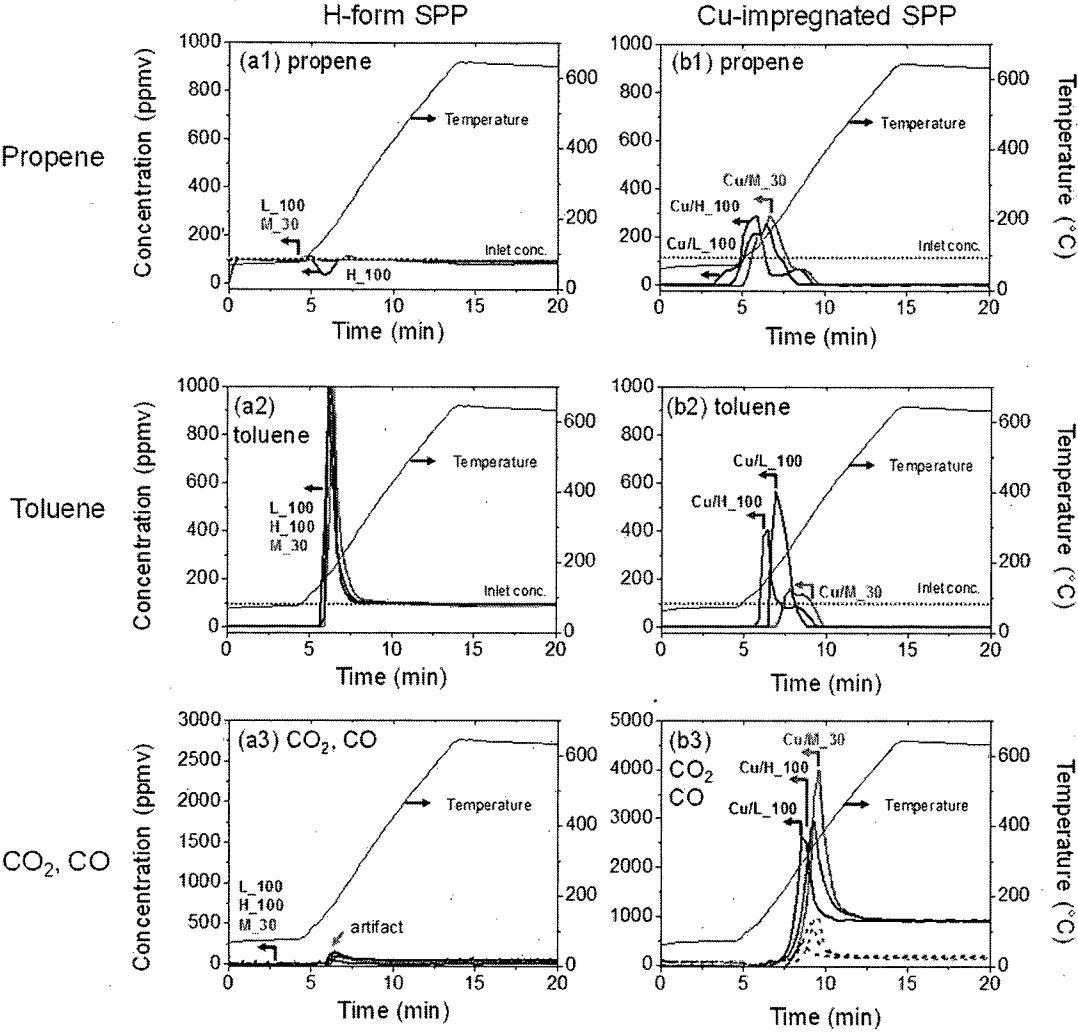
【도 10】



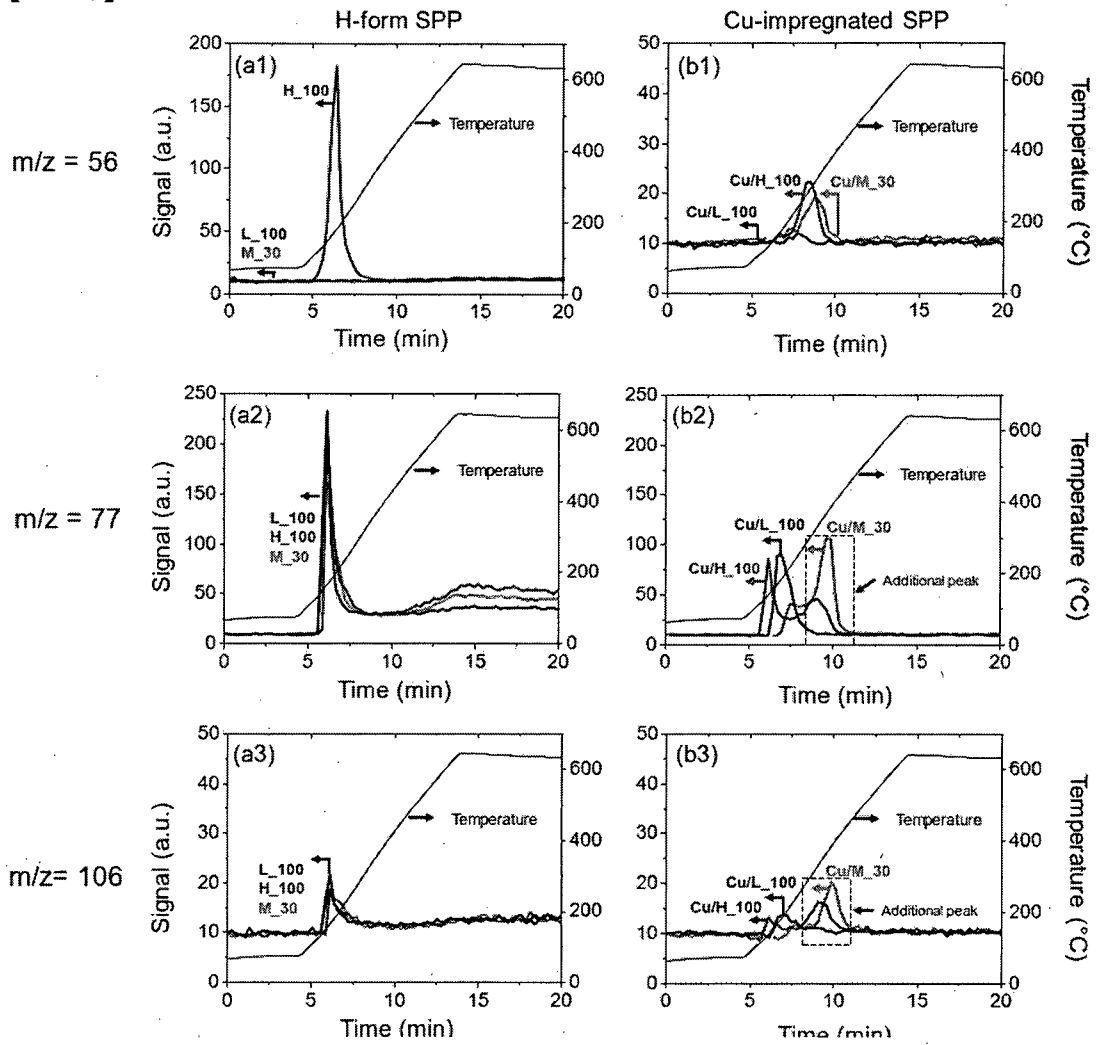
【도 11】



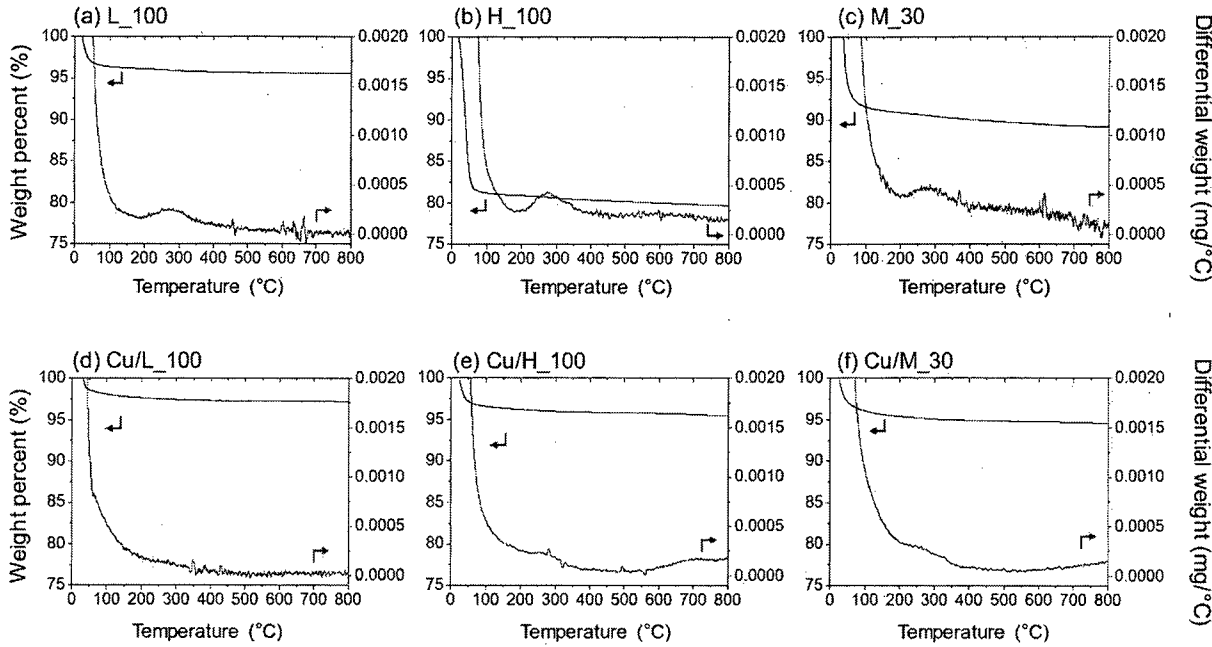
【도 12】



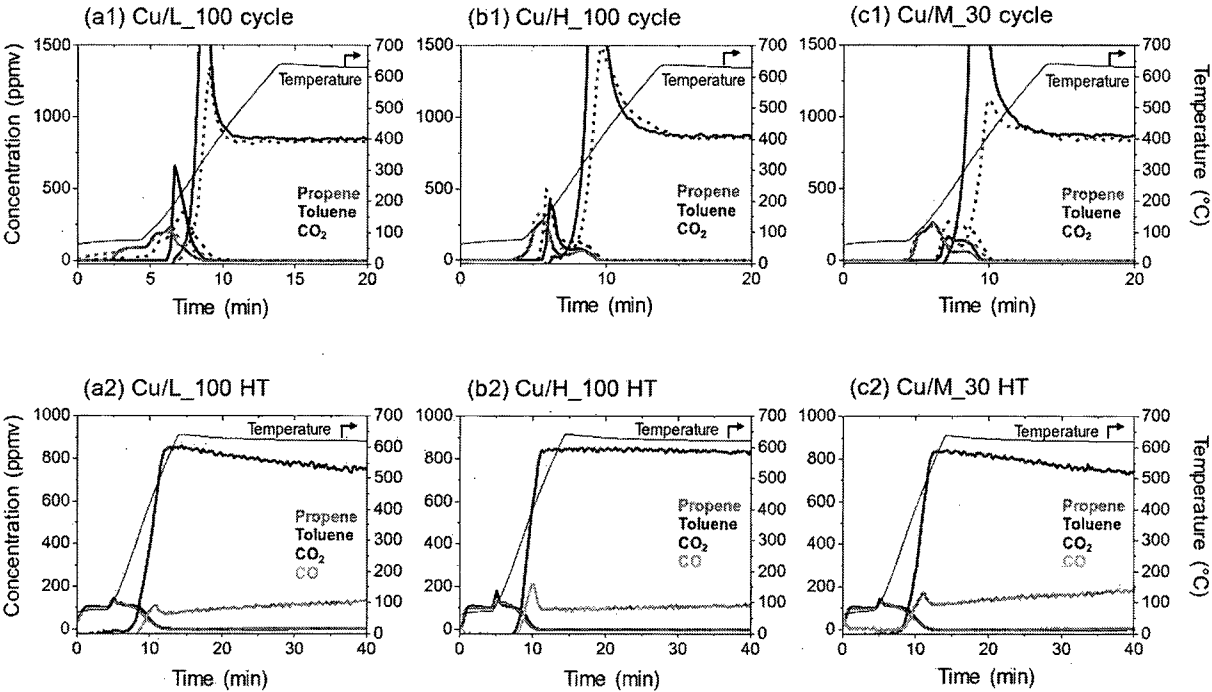
【도 13】



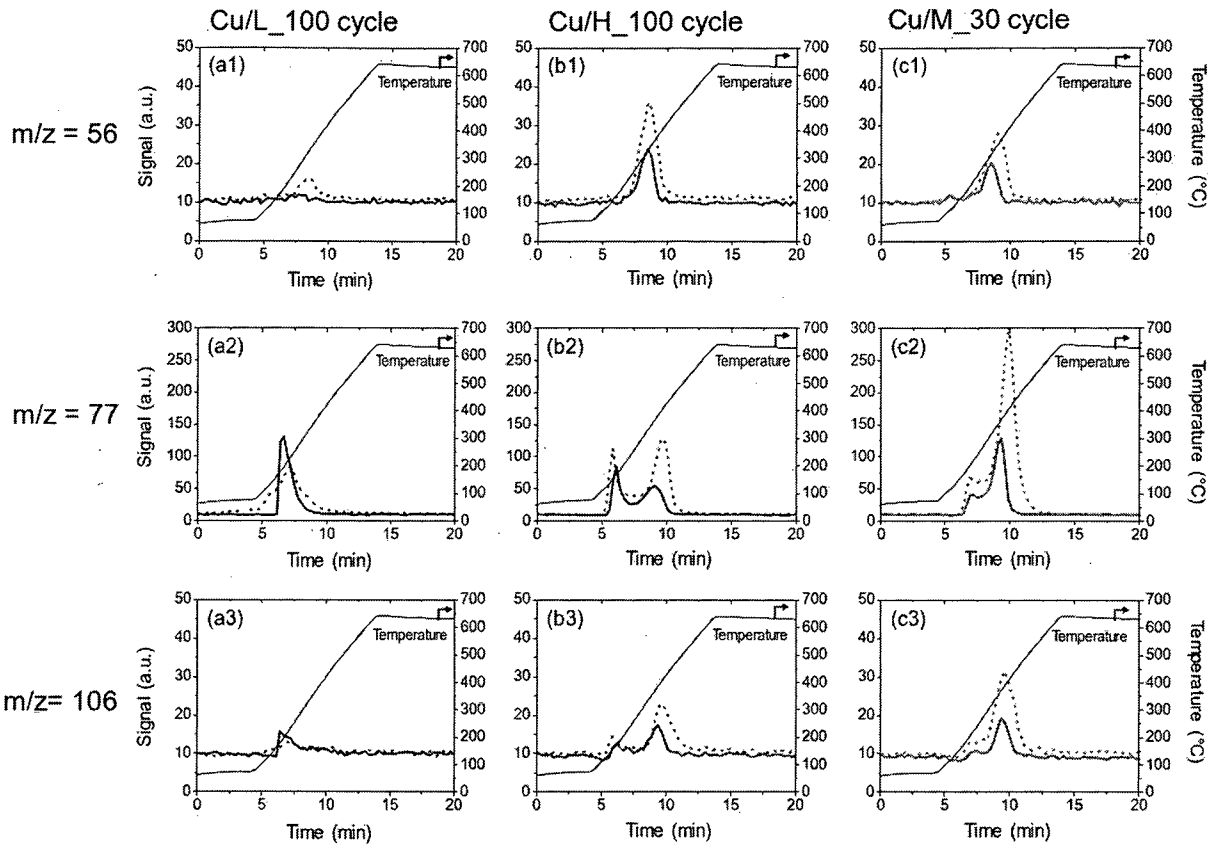
【도 14】



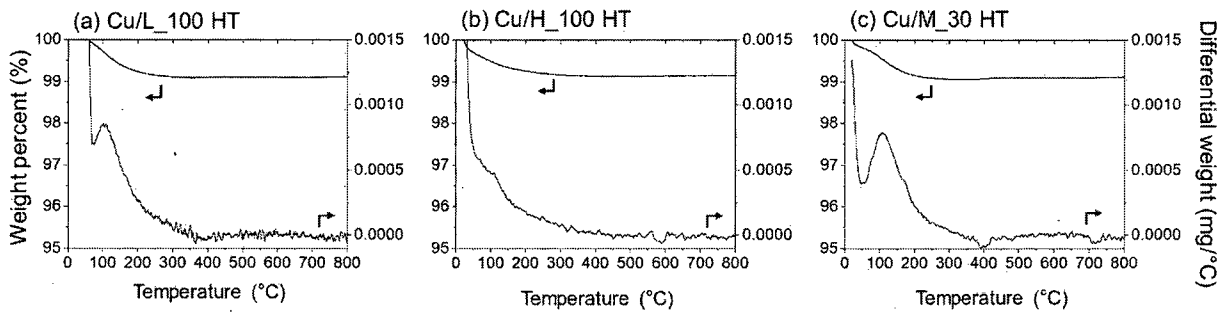
【도 15】



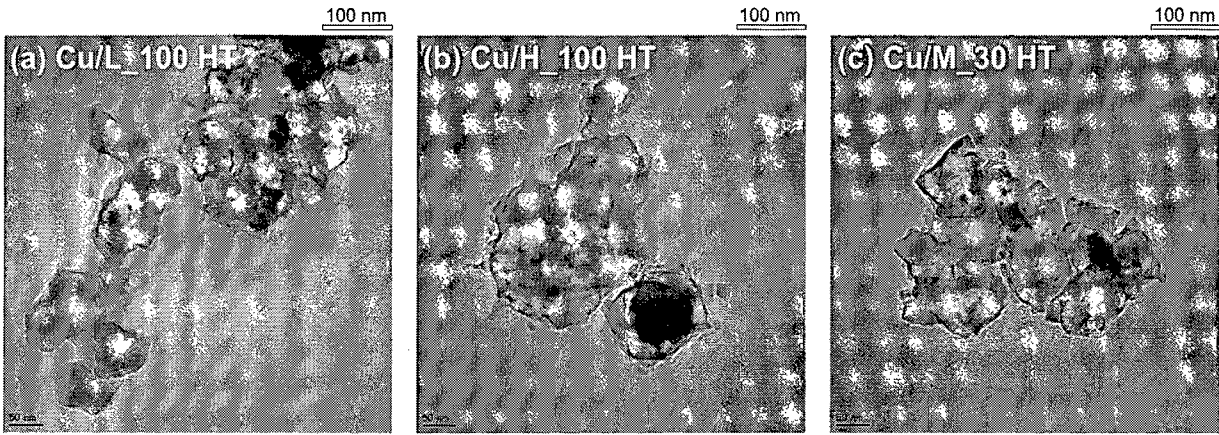
【도 16】



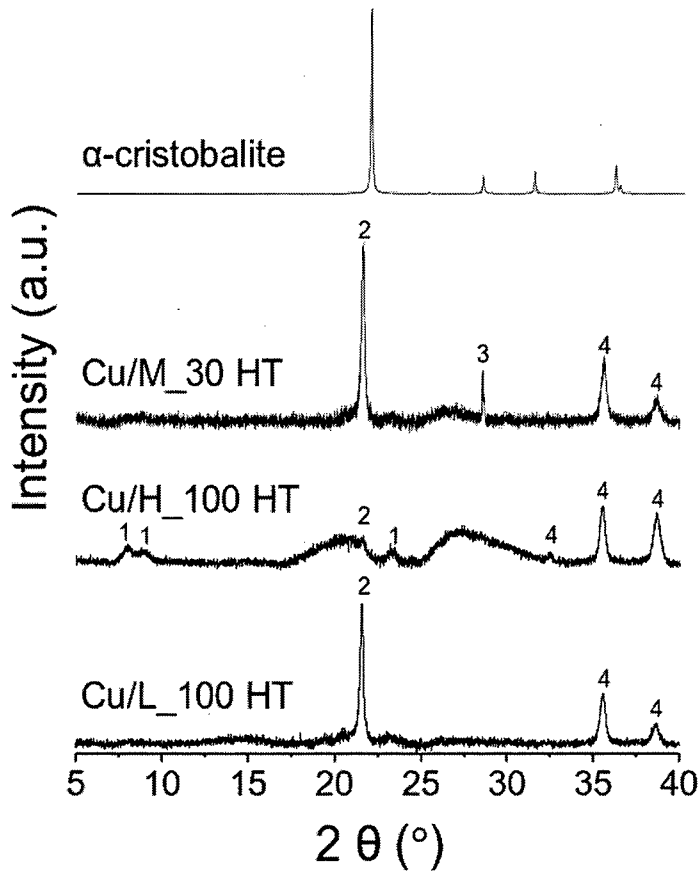
【도 17】



【도 18】



【도 19】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/016590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/32(2006.01)i, B01J 20/28(2006.01)i, B01J 20/18(2006.01)i, B01D 53/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 20/32; B01D 53/02; B01J 2/08; B01J 20/08; B01J 20/30; B01J 23/44; B01J 29/035; B01J 29/068; C01B 39/48; B01J 20/28; B01J 20/18; B01D 53/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hydrocarbon adsorbent, meso pore, zeolite particle, metal cation, metallic oxide, impregnation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0084757 A (BASF CORPORATION) 30 July 2012 See claims 1-3, 13, 19; paragraphs [0015], [0028], [0033].	1-14
Y	KR 10-2010-0088837 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 11 August 2010 See claims 1, 4-6, 10.	1-14
Y	US 2017-0240431 A1 (EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 24 August 2017 See claims 1-19; example 1.	8,11-12
A	ZHANG, Xueyi et al., "SYNTHESIS OF SELF-PILLARED ZEOLITE NANOSHEETS BY REOETITIVE BRANCHING", SCIENCE, 2012, no. 336, pages 1684-1687 See the entire document.	1-14
A	KR 10-1451902 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 October 2014 See the entire document.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 APRIL 2019 (03.04.2019)

Date of mailing of the international search report

03 APRIL 2019 (03.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/016590

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0084757 A	30/07/2012	CN 102639228 A	15/08/2012
		CN 102639228 B	20/01/2016
		EP 2485834 A2	15/08/2012
		EP 2485834 B1	24/08/2016
		EP 3112019 A1	04/01/2017
		JP 2013-506554 A	28/02/2013
		JP 5827231 B2	02/12/2015
		KR 10-1854924 B1	04/05/2018
		US 2011-0079145 A1	07/04/2011
		US 8147588 B2	03/04/2012
		WO 2011-043974 A2	14/04/2011
KR 10-2010-0088837 A	11/08/2010	KR 10-1062666 B1	06/09/2011
US 2017-0240431 A1	24/08/2017	CN 108602683 A	28/09/2018
		EP 3416915 A1	26/12/2018
		KR 10-2018-0116336 A	24/10/2018
		WO 2017-142666 A1	24/08/2017
KR 10-1451902 B1	22/10/2014	KR 10-2014-0067323 A	05/06/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 20/32(2006.01)i, B01J 20/28(2006.01)i, B01J 20/18(2006.01)i, B01D 53/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 20/32; B01D 53/02; B01J 2/08; B01J 20/08; B01J 20/30; B01J 23/44; B01J 29/035; B01J 29/068; C01B 39/48; B01J 20/28; B01J 20/18; B01D 53/04 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탄화수소 흡착제, 메조 기공, 제올라이트 입자, 금속 양이온, 금속 산화물, 합침		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0084757 A (바스프 코포레이션) 2012.07.30 청구항 1-3, 13, 19; 단락 [0015], [0028], [0033] 참조.	1-14
Y	KR 10-2010-0088837 A (한국과학기술원) 2010.08.11 청구항 1, 4-6, 10 참조.	1-14
Y	US 2017-0240431 A1 (EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 2017.08.24 청구항 1-19; 실시예 1 참조.	8, 11-12
A	ZHANG, XUEYI 등, "SYNTHESIS OF SELF-PILLARED ZEOLITE NANOSHEETS BY REOETITIVE BRANCHING", SCINECE, 2012, 제336호, 페이지 1684-1687 전체 문헌 참조.	1-14
A	KR 10-1451902 B1 (한국과학기술원) 2014.10.22 전체 문헌 참조.	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2019년 04월 03일 (03.04.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 04월 03일 (03.04.2019)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0084757 A	2012/07/30	CN 102639228 A CN 102639228 B EP 2485834 A2 EP 2485834 B1 EP 3112019 A1 JP 2013-506554 A JP 5827231 B2 KR 10-1854924 B1 US 2011-0079145 A1 US 8147588 B2 WO 2011-043974 A2	2012/08/15 2016/01/20 2012/08/15 2016/08/24 2017/01/04 2013/02/28 2015/12/02 2018/05/04 2011/04/07 2012/04/03 2011/04/14
KR 10-2010-0088837 A	2010/08/11	KR 10-1062666 B1	2011/09/06
US 2017-0240431 A1	2017/08/24	CN 108602683 A EP 3416915 A1 KR 10-2018-0116336 A WO 2017-142666 A1	2018/09/28 2018/12/26 2018/10/24 2017/08/24
KR 10-1451902 B1	2014/10/22	KR 10-2014-0067323 A	2014/06/05