



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0067568
(43) 공개일자 2022년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/32 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3236 (2013.01)
B01D 53/04 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2020-0152736

(22) 출원일자 2020년11월16일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

강천용

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

김창환

경기도 성남시 분당구 동판교로 156, 907동 1103호
(삼평동, 붓들마을9단지금호어울림아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

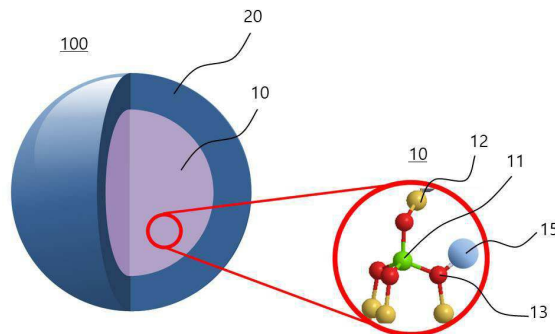
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 탄화수소 흡착제 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 코어(core) 및 상기 코어를 둘러싸는 셸(shell)을 포함하는 코어-셸 입자를 포함하며, 상기 코어는 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al) 이외의 금속으로 이온 교환된 제올라이트를 포함하고, 상기 셸은 메조포러스(mesoporous) 금속 산화물을 포함하는, 탄화수소 흡착제를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/18 (2013.01)
B01J 20/28002 (2013.01)
B01J 20/28021 (2013.01)
B01J 20/28083 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01D 2257/702 (2013.01)

(72) 발명자

최정규

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 화공생명공학과

장은희

서울특별시 성북구 안암로9가길 68, 302호 (안암동5가)

김진성

서울특별시 성북구 고려대로24가길 4-11 (안암동5가)

노휘윤

서울특별시 성북구 안암로9가길 68, 인하우스 302호 (안암동5가)

최라영

서울특별시 동대문구 왕산로 69-2, 1204호(용두동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

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

명세서

청구범위

청구항 1

코어(core) 및 상기 코어를 둘러싸는 셸(shell)을 포함하는 코어-셸 입자를 포함하며,
상기 코어는 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al) 이외의 금속으로 이온 교환된 제올라이트를 포함하고,
상기 셸은 메조포러스(mesoporous) 금속 산화물을 포함하는, 탄화수소 흡착제.

청구항 2

제1항에서,
상기 제올라이트는 Si/Al 몰비가 10 내지 200인, 탄화수소 흡착제.

청구항 3

제1항에서,
상기 제올라이트는 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr, Mo 또는 이들의 조합을 포함하는 금속으로 이온 교환된, 탄화수소 흡착제.

청구항 4

제1항에서,
상기 메조포러스 금속 산화물의 기공 크기는 2 nm 내지 10 nm인, 탄화수소 흡착제.

청구항 5

제1항에서,
상기 메조포러스 금속 산화물은 CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , 또는 이들의 조합을 포함하는, 탄화수소 흡착제.

청구항 6

제1항에서,
상기 메조포러스 금속 산화물은 상기 코어-셸 입자 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 7 중량%로 포함되는, 탄화수소 흡착제.

청구항 7

제올라이트를 포함하는 코어를 준비하는 단계, 그리고
메조포러스(mesoporous) 금속 산화물을 포함하는 셸을 형성하여 코어-셸 입자를 제조하는 단계를 포함하며,
상기 제올라이트를 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al) 이외의 금속으로 이온 교환시키는 단계를 더 포함하는, 탄화수소 흡착제의 제조 방법.

청구항 8

제7항에서,
상기 코어-셸 입자를 제조하는 단계는,
상기 코어 함유 용액과 상기 금속 산화물 전구체 함유 용액을 혼합하고,
100 °C 내지 200 °C에서 12 시간 내지 24 시간 동안 반응시켜 이루어지는, 탄화수소 흡착제의 제조 방법.

청구항 9

제8항에서,

상기 코어-셸 입자를 제조하는 단계는,

상기 반응 생성물을 70 °C 내지 150 °C에서 10 시간 내지 24 시간 동안 건조시킨 후,

400 °C 내지 700 °C에서 1 시간 내지 24 시간 동안 소성시키는 단계를 더 포함하는, 탄화수소 흡착제의 제조 방법.

청구항 10

제8항에서,

상기 코어 함유 용액은 글루코오스(glucose), 프룩토오스(fructose), 갈락토오스(galactose), 수크로오스(sucrose), 말토오스(maltose), 또는 이들의 조합을 더 포함하는, 탄화수소 흡착제의 제조 방법.

청구항 11

제8항에서,

상기 금속 산화물 전구체 함유 용액은 우레아, 암모니아, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 디에탄올아민, 트리메틸아민, 헥사메틸렌디아민, 수산화테트라메틸암모늄, 또는 이들의 조합을 더 포함하는, 탄화수소 흡착제의 제조 방법.

청구항 12

제7항에서,

상기 제올라이트를 금속으로 이온 교환시키는 단계는,

상기 코어 또는 상기 코어-셸 입자를 상기 금속 함유 용액에 첨가하여 상기 금속을 상기 제올라이트에 함침시키는 습식 함침법(wet impregnation)을 이용하는, 탄화수소 흡착제의 제조 방법.

청구항 13

제12항에서,

상기 금속이 함침된 코어 또는 코어-셸 입자를 70 °C 내지 150 °C에서 10 시간 내지 24 시간 동안 건조시킨 후,

400 °C 내지 700 °C에서 1 시간 내지 24 시간 동안 소성시키는 단계를 더 포함하는, 탄화수소 흡착제의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코어-셸(core-shell) 구조를 가지는 탄화수소 흡착제 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

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

[0003] 이에 대한 대처 방안으로서, 배기 가스 시스템에 제올라이트(zeolite)계의 탄화수소 흡착제(HC Trap)를 도입하여, 삼원 촉매의 워업(Warm-up) 완료 시점까지는 냉시동 구간에 배출되는 탄화수소를 탄화수소 흡착제에서 일시적으로 흡착한 뒤, 삼원 촉매의 워업(Warm-up)이 끝나는 시점에 탄화수소 흡착제에서 탈착되었을 때 삼원 촉

매를 통해 정화시키는 기술이다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 불포화 탄화수소의 흡착량이 높으면서도, 수열 안정성이 개선되어, 물(H₂O)이 있는 고온 환경에서 붕괴되어 활성점(Active site)이 소실되어 내구성이 저하되는 문제가 개선된 탄화수소 흡착제를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 탄화수소 흡착제의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 코어(core) 및 상기 코어를 둘러싸는 셸(shell)을 포함하는 코어-셸 입자를 포함하며, 상기 코어는 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al) 이외의 금속으로 이온 교환된 제올라이트를 포함하고, 상기 셸은 메조포러스(mesoporous) 금속 산화물을 포함하는, 탄화수소 흡착제를 제공한다.

[0008] 상기 제올라이트는 Si/Al 몰비가 10 내지 200일 수 있다.

[0009] 상기 제올라이트는 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr, Mo 또는 이들의 조합을 포함하는 금속으로 이온 교환될 수 있다.

[0010] 상기 메조포러스 금속 산화물의 기공 크기는 2 nm 내지 10 nm일 수 있다.

[0011] 상기 메조포러스 금속 산화물은 CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 메조포러스 금속 산화물은 상기 코어-셸 입자 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 7 중량%로 포함될 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 제올라이트를 포함하는 코어를 준비하는 단계, 그리고 메조포러스(mesoporous) 금속 산화물을 포함하는 셸을 형성하여 코어-셸 입자를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 제올라이트를 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al) 이외의 금속으로 이온 교환시키는 단계를 더 포함하는, 탄화수소 흡착제의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 상기 코어-셸 입자를 제조하는 단계는, 상기 코어 함유 용액과 상기 금속 산화물 전구체 함유 용액을 혼합하고, 100 ℃ 내지 200 ℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안 반응시켜 이루어질 수 있다.

[0015] 상기 코어-셸 입자를 제조하는 단계는, 상기 반응 생성물을 70 ℃ 내지 150 ℃에서 10 시간 내지 24 시간 동안 건조시킨 후, 400 ℃ 내지 700 ℃에서 1 시간 내지 24 시간 동안 소성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 코어 함유 용액은 글루코오스(glucose), 프룩토오스(fructose), 갈락토오스(galactose), 수크로오스(sucrose), 말토오스(maltose), 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 금속 산화물 전구체 함유 용액은 우레아, 암모니아, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 디에탄올아민, 트리메틸아민, 헥사메틸렌디아민, 수산화테트라메틸암모늄, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 제올라이트를 금속으로 이온 교환시키는 단계는, 상기 코어 또는 상기 코어-셸 입자를 상기 금속 함유 용액에 첨가하여 상기 금속을 상기 제올라이트에 함침시키는 습식 함침법(wet impregnation)을 이용할 수 있다.

[0019] 상기 금속이 함침된 코어 또는 코어-셸 입자를 70 ℃ 내지 150 ℃에서 10 시간 내지 24 시간 동안 건조시킨 후, 400 ℃ 내지 700 ℃에서 1 시간 내지 24 시간 동안 소성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 탄화수소 흡착제는 불포화 탄화수소의 흡착량이 높으면서도, 수열 안정성이 개선되어, 물(H_2O)이 있는 고온 환경에서 붕괴되어 활성점(Active site)이 소실되어 내구성이 저하되는 문제가 개선된다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 탄화수소 흡착제를 도시한 모식도이다.
 도 2는 실시예 1에서 제조된 탄화수소 흡착제를 전자 현미경으로 관찰한 사진이다.
 도 3은 실시예 1에서 사용된 제올라이트 코어를 전자 현미경으로 관찰한 사진이다.
 도 4는 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 탄화수소 흡착제의 흡/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
 도 5는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 탄화수소 흡착제의 흡/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
 도 6은 실시예 1, 실시예 3, 실시예 4, 및 비교예 1에서 제조된 탄화수소 흡착제의 흡/탈착 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이후 설명하는 기술의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 구현되는 형태는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 할 수 있다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로, 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0023] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0024] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따른 탄화수소 흡착제는 코어(core) 및 상기 코어를 둘러싸는 셸(shell)을 포함하는 코어-셸 입자를 포함한다. 상기 탄화수소 흡착제는 상기 코어-셸 입자를 복수개 포함할 수 있다.

[0026] 도 1은 상기 탄화수소 흡착제를 도시한 모식도이다. 이하, 상기 도 1을 참조하여 상기 탄화수소 흡착제를 설명한다.

[0027] 상기 도 1을 참조하면, 상기 탄화수소 흡착제는 상기 코어(10) 및 상기 코어(10)를 둘러싸는 셸(20)을 포함하는 코어-셸 입자(100)를 포함한다.

[0028] 상기 코어(10)는 제올라이트 입자를 포함하며, 예를 들면 Y형 제올라이트(FAU), MFI형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트(BEA), A형 제올라이트, X형 제올라이트, L형 제올라이트, CHA 제올라이트, ZSM-5 등의 합성 제올라이트 또는 천연 제올라이트 등이 사용될 수 있다. 상기 도 1에서는 상기 코어(10)의 일 예로 알루미늄 원자(11), 실리콘 원자(12) 및 산소 원자(13)로 이루어진 제올라이트를 도시하였으나, 본 발명에 의해 한정되는 것은 아니다. 상기 제올라이트는 Si/Al 몰비가 10 내지 200일 수 있고, 예를 들어 10 내지 70일 수 있다. 상기 제올라이트의 Si/Al 몰비가 200을 초과하는 경우 짧은 사슬 불포화 탄화수소의 흡착 효율이 낮아질 수 있다.

[0029] 상기 제올라이트는 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al) 이외의 금속으로 이온 교환될 수 있고, 예를 들어 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr, Mo 또는 이들의 조합을 포함하는 금속으로 이온 교환될 수 있다. 상기 금속은 상기 코어-셸 입자(100) 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 금속의 함량이 1 중량% 미만인 경우 짧은 사슬 불포화 탄화수소의 흡착 성능이 떨어질 수 있고, 10 중량%를 초과하는 경우 수열 안정성이 저하될 수 있다.

[0030] 한편, 알루미늄(Al)의 함량이 많은 제올라이트는 알루미늄의 함량이 적거나 없는 제올라이트에 비해 불포화 탄화수소 흡착량이 높지만, 물(H_2O)이 있는 고온 환경에서는 붕괴되는 문제가 있다. 실제 배기 가스에는 물(H_2O)이

포함되기 때문에, 이 환경에서 제올라이트를 사용하기 위해 알루미늄이 포함된 제올라이트와 물의 접촉을 막을 필요가 있다.

- [0031] 이에, 상기 탄화수소 흡착제는 메조포러스(mesoporous) 금속 산화물을 포함하는 셸(20)을 포함한다. 상기 셸(20)은 상기 메조포러스 금속 산화물로 상기 코어(10)를 둘러싸 수열 안정성을 개선시킴으로써, 상기 제올라이트가 물(H₂O)이 있는 고온 환경에서 붕괴되어 활성점(Active site)이 소실되어 내구성이 저하되는 문제를 개선할 수 있다.
- [0032] 상기 금속 산화물이 메조 크기의 기공을 포함하는 메조포러스 금속 산화물인 경우 수열 안정성을 더욱 개선할 수 있다. 상기 기공 크기는 2 nm 내지 10 nm일 수 있고, 예를 들어 2 nm 내지 6 nm일 수 있다.
- [0033] 상기 메조포러스 금속 산화물은 CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 예를 들어 CeO₂일 수 있다. 상기 메조포러스 금속 산화물이 CeO₂를 포함하는 경우 수열 안정성 더욱 개선될 수 있다.
- [0034] 상기 메조포러스 금속 산화물은 상기 코어-셸 입자(100) 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 7 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 0.1 중량% 내지 4 중량%로 포함될 수 있다. 상기 메조포러스 금속 산화물의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 수열 안정성이 저하될 수 있고, 7 중량%를 초과하는 경우 수열 열화 후 성능이 저하될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 다른 구현예에 따른 탄화수소 흡착제의 제조 방법은 제올라이트를 포함하는 코어를 준비하는 단계, 그리고 메조포러스(mesoporous) 금속 산화물을 포함하는 셸을 형성하여 코어-셸 입자를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0036] 상기 제올라이트는 상업적으로 구매 또는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 실리카, 실리카졸, 규산 나트륨 등의 실리카원, 알루미늄나겔, 알루미늄나졸, 알루미늄산 나트륨 등의 알루미늄원, 수산화 나트륨, 규산 나트륨 등의 알칼리원, 물, 그리고 필요에 따라 아민 등의 유기 염기를 포함한 원료 혼합물을 수열합성하여 알칼리 금속형 제올라이트를 제조할 수 있고, 이를 이온 교환시켜 프로톤형(H) 제올라이트를 제조할 수 있다. 또한, 상기 수열 합성 방법으로 제조한 알칼리 금속형 제올라이트를 염화 암모늄 혹은 질산 암모늄 수용액 등으로 처리하여 암모늄형 제올라이트를 제조하고, 그 후, 약 400 °C 내지 700 °C의 온도에서 소성하여 프로톤형 제올라이트를 제조할 수도 있다.
- [0037] 상기 제올라이트를 포함하는 코어의 표면에, 상기 메조포러스(mesoporous) 금속 산화물을 포함하는 셸을 형성하여 코어-셸 입자를 제조할 수 있다.
- [0038] 구체적으로, 상기 코어-셸 입자를 제조하는 단계는, 상기 코어 함유 용액과 상기 금속 산화물 전구체 함유 용액을 혼합하고, 반응시켜 이루어질 수 있다.
- [0039] 상기 코어 함유 용액은 상기 얻어진 제올라이트를 용매에 첨가하여 제조할 수 있고, 이때 물에 쉽게 녹을 수 있는 하이드록실기(OH)를 다수 포함하는 사이클릭 하이드로카본(cyclic hydrocarbon), 예를 들어 글루코오스(glucose), 프룩토오스(fructose), 갈락토오스(galactose), 수크로오스(sucrose), 말토오스(maltose), 또는 이들의 조합을 더 첨가할 수 있다. 상기 글루코오스 등은 셸의 메조기공 형성에 도움을 주고, 균일한 셸 합성을 도와줄 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 금속 산화물 전구체 함유 용액은 물에 잘 녹을 수 있는 약염기 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 우레아, 암모니아, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 디에탄올아민, 트리메틸아민, 헥사메틸렌디아민, 수산화테트라메틸암모늄, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 금속 산화물 전구체 함유 용액은 상기 금속 산화물의 전구체를 용매에 첨가하여 제조할 수 있다. 상기 금속 산화물의 전구체는 Ce, Zr, Al, 또는 이들의 조합을 포함하는 질산화물, 수화물, 염화물, 황산화물 등일 수 있고, 예를 들어, 상기 금속 산화물이 CeO₂인 경우, 상기 금속 산화물 전구체는 질산세륨(III)(Ce(NO₃)₃)일 수 있다. 이때 우레아 등을 더 첨가할 수 있다. 상기 우레아 등은 상기 금속 산화물 전구체 함유 용액을 염기성으로 만들어 상기 글루코오스의 탈양자반응(deprotonation)을 도와주어 균일한 셸을 합성할 수 있도록 한다.
- [0042] 상기 용매는 증류수, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 아이소프로필알코올 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 반응은 100 °C 내지 200 °C에서 12 시간 내지 24 시간 동안 이루어질 수 있고, 예를 들어 140 °C 내지 170

℃에서 18 시간 내지 24 시간 동안 이루어질 수 있다.

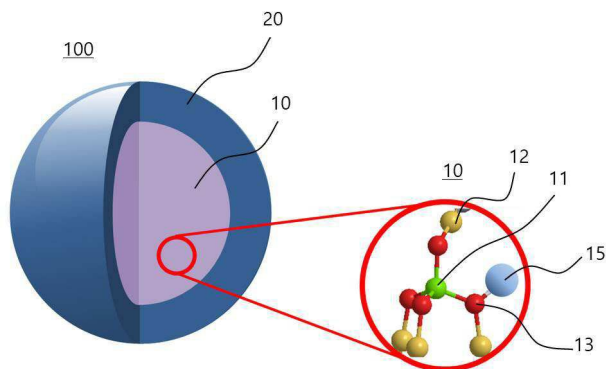
- [0044] 상기 코어-셸 입자를 제조하는 단계는, 상기 반응 생성물을 70 ℃ 내지 150 ℃에서 10 시간 내지 24 시간 동안 건조시킨 후, 400 ℃ 내지 700 ℃에서 1 시간 내지 24 시간 동안 소성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 한편, 상기 탄화수소 흡착제의 제조 방법은 상기 제올라이트를 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al) 이외의 금속으로 이온 교환시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 이온 교환시키는 단계는 상기 셸 형성 전 또는 후에 이루어질 수 있다. 다만, 상기 이온 교환시키는 단계가 상기 셸 형성 전에 이루어지는 경우, 상기 메조포러스 금속 산화물 셸로 인해 상기 금속 이온의 신터링(sintering)을 억제되어 상기 탄화수소 흡착제의 수열 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0046] 구체적으로, 상기 제올라이트를 금속으로 이온 교환시키는 단계는 상기 코어 또는 상기 코어-셸 입자를 상기 금속 함유 용액에 첨가하여 상기 금속을 상기 제올라이트에 함침시키는 습식 함침법(wet impregnation)을 이용할 수 있다.
- [0047] 상기 금속 함유 용액은 상기 금속의 전구체를 용매에 첨가하여 제조할 수 있다. 상기 금속 산화물의 전구체는 Al, Cr, Fe, Co, Ti, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, Ni, Cu, V, Au, Re, Zr, Mo, 또는 이들의 조합을 포함하는 질산화물, 수화물, 염화물, 황산화물 등일 수 있고, 예를 들어, 상기 금속이 Cu인 경우, 상기 금속 산화물 전구체는 질산구리(II)($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)일 수 있다.
- [0048] 상기 용매는 증류수, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 아이소프로필알코올 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 금속으로 이온 교환시키는 단계는, 상기 금속이 이온 교환된 제올라이트를 70 ℃ 내지 150 ℃에서 10 시간 내지 24 시간 동안 건조시킨 후, 400 ℃ 내지 700 ℃에서 1 시간 내지 24 시간 동안 소성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 탄화수소 흡착제는 자동차 배기 가스 시스템에서 탄화수소를 흡착하는 용도로 사용될 수 있고, 특히 삼원 촉매의 워밍(Warm-up) 완료 시점까지의 냉시동 구간에서 배출되는 탄화수소를 흡착하는 용도로 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 탄화수소는 프로펜, 톨루엔, 에탄, 에텐, 프로판, 벤젠, 자일렌, 에틸렌, 2-메틸부탄, 포름알데히드, 스틸렌, 아세트알데히드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0052] 이하에서는 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 발명의 범위가 제한되어서는 아니된다.
- [0053] **[제조예: 탄화수소 흡착제의 제조]**
- [0054] **(실시예 1)**
- [0055] 1) 금속 이온 교환 단계
- [0056] 질산구리 삼수화물($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)을 탈이온수에 용해시켜 질산구리II($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 용액을 제조한다. H-형 제올라이트 입자를 질산구리 용액에 첨가하여 최종적으로 5 중량% Cu가 함침된다. 그리고 혼합물을 회전식 증발기에 넣고 수분을 모두 제거한 후, Cu 함침된 제올라이트를 회수하여, 100 ℃에서 3 시간 동안 건조하고, 200 mL/분의 기류 하에서 1 ℃/분의 상승 속도로 550 ℃에서 6 시간 동안 소성한다.
- [0057] 2) 코어-셸 입자의 제조
- [0058] 습식 함침법을 이용하여 Cu를 함침시킨 H-형 ZSM-5 제올라이트를 글루코오스(glucose)를 녹인 탈이온수에 넣어 혼합한다(비커 A). 우레아(Urea)를 녹인 탈이온수에 질산세륨III($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)를 용해시킨다(비커 B). 상기 비커 B의 용액을 상기 비커 A에 넣은 후 혼합한다. 최종 혼합물을 테플론 라이닝 오토클레이브(Teflon-lined autoclave)에 넣어 160 ℃ 오븐에서 20 시간 반응한다. 이후 결과물을 회수하여 100 ℃에서 12 시간 동안 건조시킨 후, 200 mL/분 내지 300 mL/분의 기류 하에서 1 ℃/분의 상승속도로 550 ℃에서 12 시간 동안 소성한다.
- [0059] 이때, 상기 코어-셸 입자의 Cu 함량은 5 중량%이고, CeO_2 의 함량은 4 중량%이다. 상기 제조된 코어-셸 입자의 메조포러스 CeO_2 셸은 기공 크기가 2 nm 내지 10 nm인 메조포러스 금속 산화물을 포함한다.

- [0060] (실시예 2)
- [0061] 1) 코어-셸 입자의 제조
- [0062] H-형 ZSM-5 제올라이트를 글루코오스(glucose)를 녹인 탈이온수에 넣어 혼합한다(비커 A). 우레아(Urea)를 녹인 탈이온수에 질산세륨III($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)를 용해시킨다(비커 B). 상기 비커 B의 용액을 상기 비커 A에 넣은 후 혼합한다. 최종 혼합물을 테플론 라이닝 오토클레이브(Teflon-lined autoclave)에 넣어 160 °C 오븐에서 20 시간 반응한다. 이후 결과물을 회수하여 100 °C에서 12 시간 동안 건조시킨 후, 200 mL/분 내지 300 mL/분의 기류 하에서 1 °C/분의 상승속도로 550 °C에서 12 시간 동안 소성한다.
- [0063] 이때, 상기 코어-셸 입자의 Cu 함량은 5 중량%이고, CeO_2 의 함량은 4 중량%이다. 상기 제조된 코어-셸 입자의 메조포러스 CeO_2 셸은 기공 크기가 2 nm 내지 10 nm인 메조포러스 금속 산화물을 포함한다.
- [0064] 2) 금속 이온 교환 단계
- [0065] 상기 제조한 코어-셸 입자에 습식 함침법을 이용하여 Cu를 함침한다. 구체적으로, 질산구리 삼수화물($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)을 탈이온수에 용해시켜 질산구리II($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 용액을 제조한다. 상기 코어-셸 입자를 질산구리 용액에 첨가하여 최종적으로 5 중량% Cu가 함침된다. 그리고 혼합물을 회전식 증발기에 넣고 수분을 모두 제거한 후, Cu 함침된 코어-셸 입자를 회수하여, 100 °C에서 3 시간 동안 건조하고, 200 mL/분의 기류 하에서 1 °C/분의 상승 속도로 550 °C에서 6 시간 동안 소성한다.
- [0066] (실시예 3)
- [0067] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 세륨 함량이 1 중량%가 되도록 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 탄화수소 흡착제를 제조한다.
- [0068] (실시예 4)
- [0069] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 세륨 함량이 7 중량%가 되도록 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 탄화수소 흡착제를 제조한다.
- [0070] (비교예 1)
- [0071] 상기 실시예 1에서 사용한 H-형 ZSM-5 제올라이트를 탄화수소 흡착제로 사용한다.
- [0072] (비교예 2)
- [0073] CeO_2 를 물리적으로 섞는 방법을 이용하여, CeO_2 를 additive로 포함하는 탄화수소 흡착제를 제조한다.
- [0074] (비교예 3)
- [0075] 메조기공을 만드는 글루코오스(glucose)을 제외한 전구체로 CeO_2 셸을 합성하는 방법을 이용하여, 메조 기공이 없는 CeO_2 셸을 포함하는 탄화수소 흡착제를 제조한다.
- [0076] [실험예 1: 탄화수소 흡착제의 전자 현미경 관찰]
- [0077] 상기 실시예 1에서 제조된 탄화수소 흡착제를 전자 현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 1에서 사용된 제올라이트 코어를 전자 현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0078] 상기 도 2 및 도 3을 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 탄화수소 흡착제는 ZSM-5 제올라이트 코어를 메조포러스 CeO_2 셸이 둘러싸고 있는 코어-셸 구조인 것을 확인할 수 있다.
- [0079] [실험예 2: 탄화수소 흡착제의 흡착 성능 및 수열 안정성 평가]
- [0080] 탄화수소 흡착제의 탄화수소 흡/탈착 평가는 파우더 형태의 코어-셸 입자 샘플 60 mg을 반응관에 충전하고, He 플로우(flow) 하, 600 °C에서 30 분간 전처리한 후, 70 °C에서 5 분간 C_3H_6 , C_7H_8 , CO, H_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , 및 캐리어 가스인 Ar/He 혼합가스(Lambda 1 조건 혼합가스) 플로우 하에서 흡착한 후, 53 °C/min의 승온 속도로 온도를 올리며 흡탈착 성능 평가를 하였다.

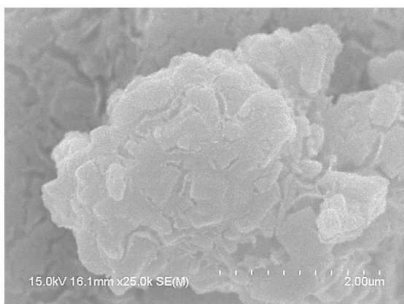
- [0081] 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 탄화수소 흡착제의 흡/탈착 평가 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0082] 상기 도 4를 참조하면, 상기 코어-셸 입자의 셸이 메조포러스 CeO_2 를 포함하는 경우 수열 안정성이 가장 우수함을 알 수 있다.
- [0083] 또한, 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 탄화수소 흡착제의 흡/탈착 평가 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0084] 상기 도 5를 참조하면, 상기 실시예 1과 같이 상기 제올라이트를 금속으로 이온 교환시키는 단계가 상기 셸 형성 전에 이루어지는 경우, 상기 메조포러스 금속 산화물 셸로 인해 상기 금속 이온의 신터링(sintering)이 억제되어 상기 탄화수소 흡착제의 수열 안정성이 더욱 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 실시예 1, 실시예 3, 실시예 4, 및 비교예 1에서 제조된 탄화수소 흡착제의 흡/탈착 평가 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0086] 상기 도 6을 참조하면, 상기 메조포러스 CeO_2 셸의 함량이 0.1 중량% 내지 4 중량%에서 탄화수소 흡착 성능 및 수열 안정성이 더욱 우수함을 알 수 있다.
- [0087] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

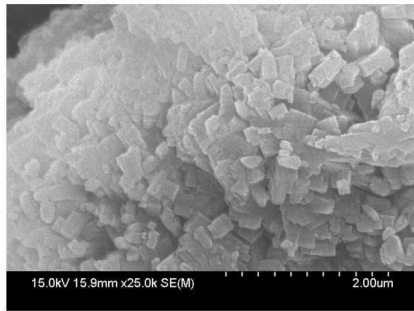
도면1



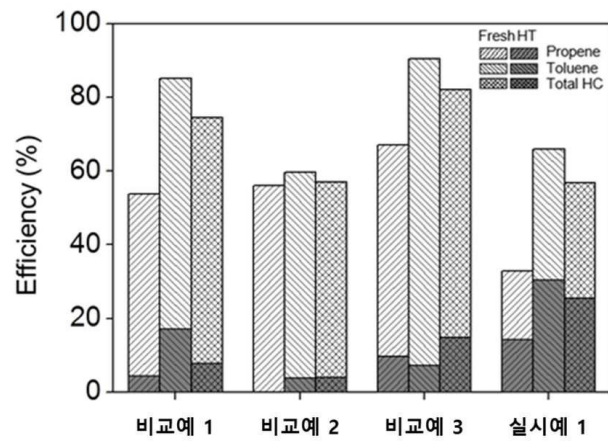
도면2



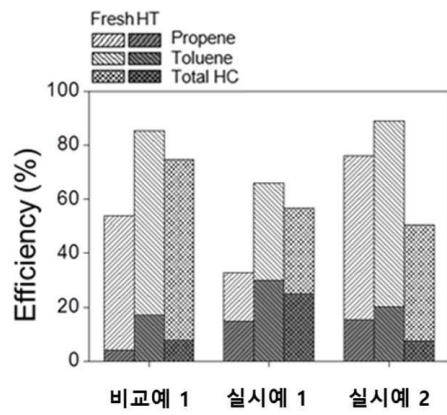
도면3



도면4



도면5



도면6

