

폼 형태의 다공성 탄화규소 지지체 표면 위에 ZSM-5 합성

정은진* · 이윤주* · 원지연* · 김영희* · 김수룡* · 신동근* · 이현재** · 권우택*†

*한국세라믹기술원
153-801 서울 금천구 디지털로 10길 77
**(주)엔바이온

305-501 대전 유성구 탑립동 841
(2014년 11월 15일 접수, 2014년 12월 8일 수정본 접수, 2014년 12월 11일 채택)

Synthesis of ZSM-5 on the Surface of Foam Type Porous SiC Support

Eunjin Jung*, Yoon Joo Lee*, Ji Yeon Won*, Younghee Kim*, Soo Ryong Kim*,
Dong-Geun Shin*, Hyun Jae Lee** and Woo Teck Kwon*†

*Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
77 Digital-ro 10 gil, Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

**Enbion Inc., 841 Tamnip-dong Yuseong-gu, Daejeon 305-501, Korea

(Received 15 November 2014; Received in revised form 8 December 2014; accepted 11 December 2014)

요 약

고분자 복제방법을 이용하여 제조한 폼 형태의 다공성 탄화규소 표면에 수열 합성 방법을 적용하여 ZSM-5를 합성하였다. 다공성 탄화규소 표면으로부터 ZSM-5가 합성될 수 있도록 유도하기 위하여 합성단계에 앞서 탄화규소 표면에 산화 층을 형성하였다. 수열합성 반응은 산화처리 된 다공성 탄화규소와 TEOS, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 및 TPAOH를 원료로 사용하여 150 °C에서 7시간 진행하였다. XRD 및 SEM 분석을 통하여 1~3 μm 크기의 ZSM-5가 다공성 탄화규소 표면에 코팅되어 성장하였음을 확인하였다. BET 분석결과 ZSM-5 합성 후에 10Å이하의 미세기공이 급격히 증가하였으며, 비표면적이 0.83 m^2/g 에서 30.75 m^2/g 으로 급격히 증가되었음을 알 수 있었다.

Abstract – ZSM-5 crystals grew by hydrothermal synthesis method on the surface of foam type porous silicon carbide ceramics which fabricated by polymer replica method. Oxide layer was developed on the surface of the porous silicon carbide ceramics to induce growth of ZSM-5 from the surface. In this study, hydrothermal synthesis was carried out for 7 h at 150 °C using TEOS, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and TPAOH as raw materials in the presence of the porous silicon carbide ceramics. X-ray Powder Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) analyses were confirmed 1~3 μm sized ZSM-5 crystals have grown on the surface of porous silicon carbide ceramics. BET data shows that small pores about 10Å size drastically enhanced and surface area increased from 0.83 m^2/g to 30.75 m^2/g after ZSM-5 synthesis on the surface of foam type porous silicon carbide ceramics.

Key words: Zeolite, ZSM-5, Porous, Silicon Carbide

1. 서 론

제올라이트는 규칙적인 미세 기공구조 특성을 보유한 알루미늄도 실리케이트 물질로써 이온교환 과정을 통하여 특정한 화학반응에 적합한 구조를 제어할 수 있기 때문에 다양한 촉매반응에 사용되고 있다 [1-4]. ZSM-5는 대표적인 제올라이트 물질로써 1972년 합성된 이래 석유정제, 화학 및 환경산업 등 다양한 분야에 적용되고 있다. 반응

기 내에서 ZSM-5와 같은 제올라이트가 반응물과 균일한 반응을 진행하여 생성물의 수율을 높이기 위해서는 반응물과 제올라이트와의 반응조건이 일정해야 한다. 하지만 지금까지 대부분의 제올라이트는 미세한 과립이나 펠릿 형태로 고정층 반응기 내에서 불규칙적으로 적재하여 사용되어졌기 때문에, 반응기 내에서 열과 물질전달이 일정하지 않고 생성물의 수율이 낮을 뿐만 아니라 파울링 현상으로 인하여 촉매의 활성도가 떨어지는 문제점이 있었다 [5-7]. 더군다나 제올라이트를 과립이나 펠릿 형태로 성형할 때 사용하는 무기바인더는 제올라이트 기공을 막기 때문에 반응효율을 저하시키는 단점이 있다. 최근 들어 이러한 단점을 해결하고 반응기 내에서 균일한 화학반응을 유도하기 위하여 제올라이트의 미세기공과 지지체의 조대기공이 규칙적으로 혼재되어있는 구조화된 다공체 제조에 대한 연구가 증가

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wtkwon@kicet.re.kr

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하고 있다[8-10].

조대 기공을 갖는 다공성 지지체의 제조방법은 기공을 생성하는 방법에 따라서 복제 템플릿(replica template)방법, 희생 템플릿(sacrificial template) 방법 및 직접기공형성(direct foaming) 방법으로 구분할 수 있다. 복제 템플릿 방법은 희생 템플릿이나 직접기공형성 방법과 비교하여 기공율이 높거나 열린 기공(open pore)을 갖는 세라믹 다공체 제조에 유리한 것으로 알려져 있다[11]. 사용하는 목적 및 형상에 따라서 다양한 방법 및 원료가 적용될 수 있으며 복제 템플릿 방법의 경우에는 폴리우레탄 폼을 이용하여 폼 형태의 지지체를 제조하는 것이 일반적이다. 폼 형태의 조대 기공 구조는 반응기 내부에서 낮은 압력뿐만 아니라 반응물의 흐름을 균일하게 하여 반응효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 이러한 다공성 지지체는 반응기 내부에서 ZSM-5와 같은 제올라이트의 균일한 반응을 유도하기 위하여 사용하고 있는데, 사용하는 목적 및 용도에 따라서 유리, 실리카이트, 코디얼라이트 및 금속물질들을 다양하게 선택할 수 있다[12-14]. 최근에는 높은 열전도성, 내부식성 및 고온안정성을 갖는 탄화규소(silicon carbide) 지지체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[15-19]. 특히 높은 열전도 특성을 갖는 다공성 탄화규소 지지체에 촉매를 코팅함으로써, 촉매와 반응물과의 급격한 발열반응이 발생할 경우에 높은 열전도 특성을 갖는 탄화규소 지지체로 열이 분산됨으로써 촉매 층에서 코크(cokes) 현상 및 촉매활성 저하 특성을 최소화할 수 있는 것으로 알려져 있다[20,21].

이러한 촉매반응 특성은 탄화규소와 같은 지지체 소재의 특성뿐만 아니라 지지체 위에 촉매를 코팅하는 방법에 따라서 민감한 영향을 받는다. 일반적으로 알루미늄, 실리카 또는 실리카 나트륨과 같은 무기질 바인더를 이용하여 침지코팅(dip coating)하거나 슬러리 코팅(slurry coating) 방법으로 탄화규소 지지체 위에 ZSM-5를 부착하고 있으나, 이 경우에는 무기질 바인더가 ZSM-5의 미세기공을 막기 때문에 촉매 활성도를 저하시키고 가혹한 반응조건에서 ZSM-5가 쉽게 유실될 수 있는 단점이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 최근에는 수열합성 방법을 이용하여 탄화규소 지지체 위에 ZSM-5를 직접 코팅하는 연구가 진행되고 있다[22-24]. 하지만 일반적인 수열합성 반응에서는 대부분의 ZSM-5 결정이 용액 내의 과포화 조건에서 합성되기 때문에 합성된 ZSM-5 결정의 대부분이 지지체위에서 성장하지 않고 용액 내에서 결정화되어 침전된다. 따라서 탄화규소 지지체 위에서 성장하는 ZSM-5의 양은 매우 제한적인 것으로 알려져 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 Ivanova 등은 ZSM-5 코팅과정을 반복하였다[25,26]. 또한 Katsuki 등은 탄화규소 지지체 표면에 ZSM-5 결정 합성이 용이하도록 수용액에서 용해도가 높은 실리카나 실리콘 분말을 지지체에 포함하여 탄화규소 다공체를 제조하였다[27].

이와 같이 탄화규소 지지체위에 ZSM-5 결정의 부착을 용이하기 위해서는 탄화규소 지지체 표면에 ZSM-5 결정성장이 용이하도록 과포화 조건을 조성하는 것이 필요하다. 하지만 탄화규소는 화학적으로 매우 안정하기 때문에 수열반응이 진행되는 고온의 수용액 조건에서도 탄화규소 표면에 ZSM-5 결정을 성장시키는 것에 어려움이 있었다. 따라서 본 연구에서는 ZSM-5 결정 성장이 용이하도록 실리콘이 혼입된 폼 형태의 탄화규소 지지체를 사용하였다. 또한 별도의 산화열처리 과정을 통하여 실리콘과 탄화규소 표면에 비정질 이산화규소(SiO_2)가 생성되도록 하여 다공성 탄화규소 지지체 위에 ZSM-5 결정 합성특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

ZSM-5 합성을 위한 폼 형태의 다공성 탄화규소 지지체는 기존 연구에서 발표한 고분자 복제방법을 이용하여 제조한 시료를 사용하였다[19]. 제조된 지지체의 부피밀도는 0.245 g/cm^3 이며 기공의 직경은 약 1 mm 수준이었다. ZSM-5의 지지체 부착실험에 앞서, 다공성 탄화규소 지지체 표면에 ZSM-5 결정이 형성되는 것을 돕기 위하여 탄화규소 지지체를 1300°C , 공기 분위기에서 6시간 열처리하여 표면을 산화처리하였다.

ZSM-5 제조에 사용된 실리카와 알루미늄 공급원으로는 tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Sigma Aldrich)와 aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, > 98%, Sigma Aldrich)를 사용하였으며, template로는 tetrapropylammonium hydroxide(TPAOH, 1.0 M in H_2O , Sigma Aldrich)를 사용하였다. TEOS와 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, TPAOH, H_2O 를 각각 1 : 1.5 : 0.03 : 107.5의 몰비로 에탄올에 첨가한 혼합 용액을 상온에서 50분간 교반하였다. 상기 용액과 산화처리된 다공성 탄화규소 지지체를 테프론 용기에 넣고 150°C 예열된 오븐에서 7시간 수열 합성하였다. 합성이 종료된 후 반응용기는 자연 냉각 시키고 증류수를 이용하여 수 회 세척한 후 동결 건조 하였다. 동결 건조된 분말은 550°C 에서 10시간 하소 하였다.

실험에서 사용된 다공성 탄화규소 지지체 및 ZSM-5 부착특성을 파악하기 위하여 미세구조, 광물생성 및 기공특성 변화를 측정하였다. ZSM-5의 형상 및 지지체 표면과의 부착여부 확인은 FE-SEM (JSM-6700F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다. 탄화규소 지지체 및 ZSM-5의 광물특성은 X-선 회절분석(P/MAX 2200V/PC, Rigaku Corp., Cu target($K_\alpha=1.54\text{\AA}$))을 이용하여 측정하였다. 기공특성 변화는 BET 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP 2010)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용한 탄화규소 다공체의 X-선 회절 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석결과 35.7° , 41.4° , 60.0° 위치에서 X-선 회절 피크가 뚜렷하게 나타나는 것으로 보아 β -상으로 형성된 입자임을 확인할 수 있었다(JCPDS No.74-2307). 이렇게 β -상의 SiC 결정이 관찰되는 것은 폼 형태의 탄화규소 다공체를 제조하는 과정에서 1550°C 의 낮은 온도에서 반응시키기 때문에 SiC 결정상이 α -상으로 전환되지

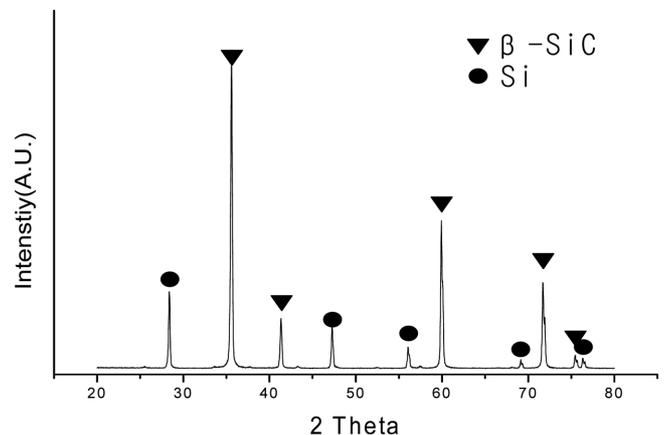


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of porous SiC support.

않았기 때문이다. 또한 β -SiC 결정과 함께 실리콘(Si) 결정이 관찰됨을 확인하였는데, 이것은 다공체 제조과정에서 혼입된 미반응 실리콘이 존재하기 때문이다. 탄화규소가 수용액에서 불용성이기 때문에 ZSM-5를 표면에 부착하기 위해서는 표면의 산화처리가 필요하지만 높은 안정성으로 인해서 표면산화가 쉽지 않다. 따라서 앞에서 언급한 바와 같이 탄화규소 지지체 표면에 수열반응 조건에서 용해도가 높은 실리카나 실리콘 분말이 지지체에 포함되도록 하였다[27]. 이러한 관점에서 보면 탄화규소 지지체에 미반응 실리콘이 존재하는 것은 ZSM-5 결정이 지지체에 부착되는 것을 용이하게 할 것으로 판단되었다.

탄화규소 지지체 표면에서 ZSM-5 성장을 용이하게 하기 위해서 표면의 산화처리가 필요하다. 고온 산화분위기에서 열처리 할 경우에는 SiC 표면의 탄소 원자(C)는 산소와 함께 CO를 형성하여 gas 상태로 소실되고, 남은 실리콘 원자(Si)는 산소와 함께 Si-O network을 이루어 SiC 표면에 산화층을 형성하게 된다. Ivanova 등은 탄화규소 지지체 표면에 실리카 산화층을 형성할 경우에는 ZSM-5 합성과정에서 과포화 및 결정석출이 반복되면서 지지체와 ZSM-5 사이에 강한

결합이 형성한다고 보고하였다[25]. 본 연구에서는 탄화규소 지지체를 공기분위기에서 1300 °C, 6시간 열처리하여 표면에 산화 층을 유도하였다.

ZSM-5의 합성은 150 °C 온도에서 7시간 동안 수열 반응하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 합성 여부를 확인하였다. Fig. 2는 본 실험에 사용한 탄화규소 지지체 및 수열반응 조건(150 °C, 7h)에서 탄화규소 지지체위에 ZSM-5를 성장시킨 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 이 결과에 의하면, 탄화규소 지지체는 대부분 응착되어 있는 표면에 수 μm 크기의 기공이 존재한다(Fig. 2(a)). 하지만, ZSM-5를 성장시킨 경우에는 표면에 기공이 없이 미세한 돌기가 부착되어 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 2(b)). 이를 좀더 자세히 관찰하기 위하여 ZSM-5를 성장시킨 시료의 고배율 이미지를 Fig. 3에 도시하였다. 그림에서와 같이 지지체 표면에 약 1~3 μm 크기의 ZSM-5 결정이 합성되었음을 알 수 있었다. 또한 ZSM-5와 탄화규소 지지체와의 경계가 뚜렷하지 않은 것으로 보아 ZSM-5의 성장이 탄화규소 지지체의 표면에서부터 형성된 것임을 확인할 수 있었다.

ZSM-5의 결정특성을 확인하기 위하여 XRD를 측정하였으며, 분

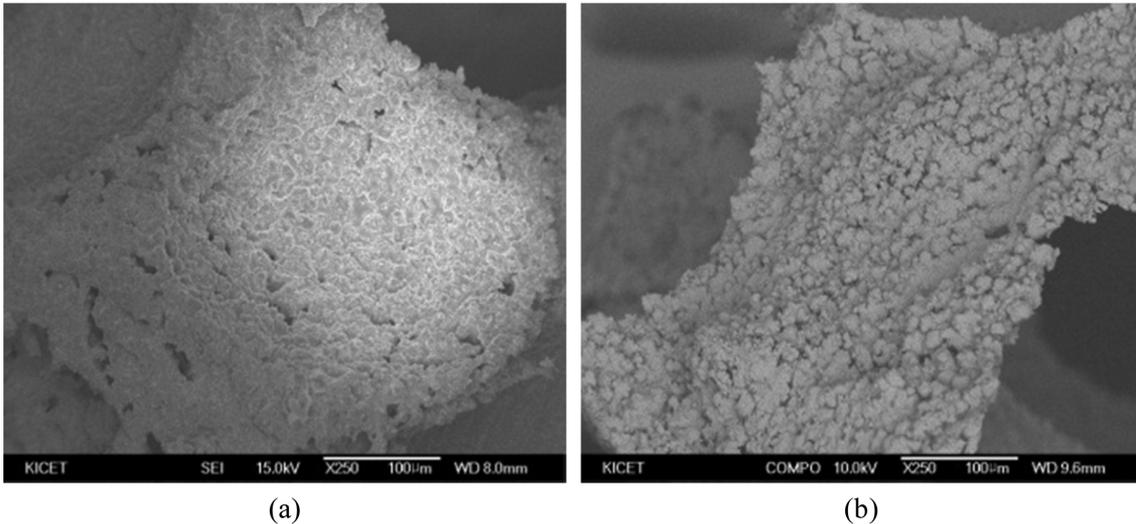


Fig. 2. SEM images of (a) SiC support and (b) ZSM-5 which was grown on SiC support at 150 °C.

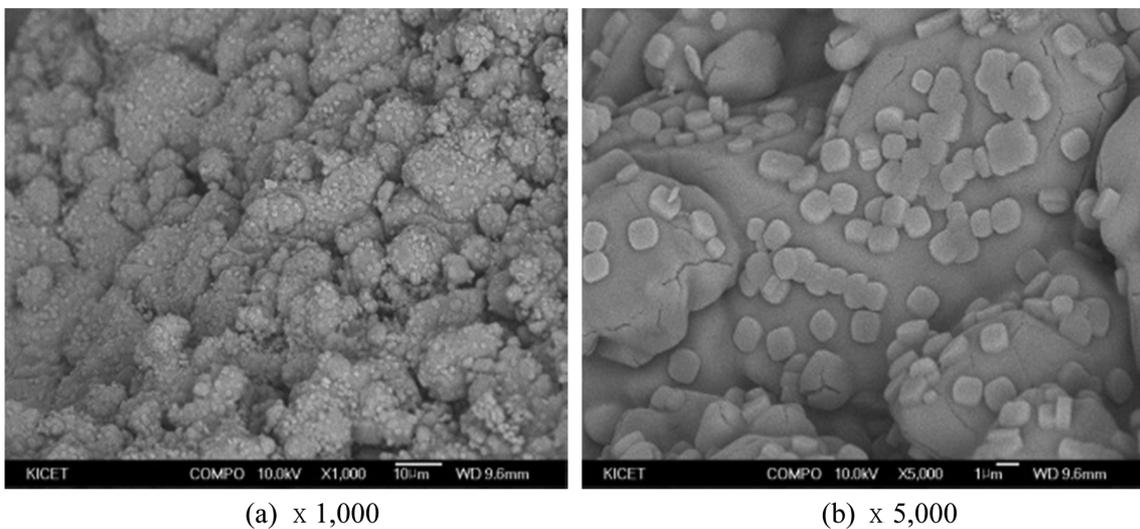


Fig. 3. High-magnification SEM images of ZSM-5 which were grown on SiC support at 150 °C.

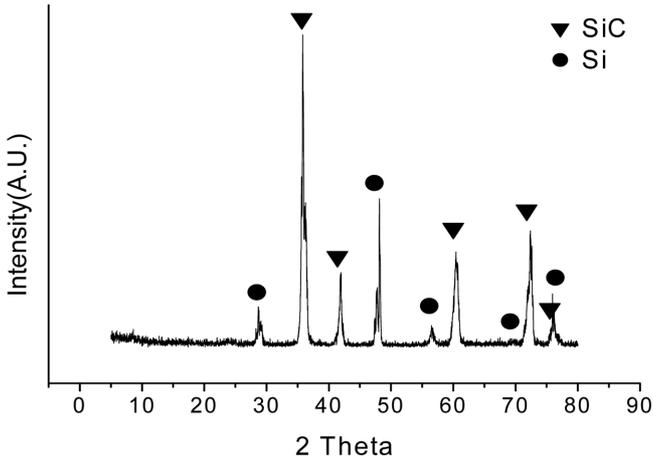


Fig. 4. XRD spectra of ZSM-5 which was grown on β -SiC at (a) 150 °C for 7 h.

석결과를 Fig. 4에 도시하였다. 일반적으로 ZSM-5와 같은 다공성 실리케이트는 30° 이하의 저각(low angle) 영역에서 확인할 수 있기 때문에 5° 부터 80°까지 측정하였다. ZSM-5는 Al₂O₃에 대한 SiO₂의

몰비가 약 30에 해당하는 제올라이트로 7~9° 영역과 22~25° 영역에서 확인이 가능한데(JCPDS No.44-0003), 7~9° 영역과 22~25° 영역에서 확인이 가능한 제올라이트 피크를 관찰할 수 없었다. 이 결과는 탄화규소 지지체 표면에서 성장하여 전체 시료에서 차지하는 비율이 적고, 지지체위에 합성된 ZSM-5의 결정성이 크지 않고 때문이라 판단되었다. 본 분석결과를 위에 언급한 Fig. 1의 탄화규소 지지체의 X-선 회절 분석결과를 비교해볼 때, 29° 부근의 실리콘 주 피크 강도가 감소한 것을 알 수 있었다. 이 결과는 ZSM-5 합성을 위한 표면 산화처리과정에서 실리콘이 일부 산화하여 비정질 이산화 규소(SiO₂)로 전환되었기 때문이라 판단된다.

ZSM-5는 5.5 × 5.1Å 크기의 미세한 다공성 물질로써, 수 mm 크기의 조대한 탄화규소 지지체위에 ZSM-5를 합성할 경우에 커다란 기공특성 변화가 예상되었다. 따라서 BET를 이용하여 탄화규소 지지체위에 ZSM-5를 성장시키기 전, 후에 기공특성 변화를 측정하였다. Fig. 5는 탄화규소 지지체 위에 수열반응(150 °C, 7 h) 과정에서 ZSM-5를 성장하기 전, 후의 비표면적 측정결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이, ZSM-5를 합성한 후에 비표면적이 0.8258 m²/g에서 30.7465 m²/g으로 약 37배 증가함을 확인할 수 있었다. 일반적으로 ZSM-5 결정의 비표면적은 1,000~1500 m²/g 수준으로 매우 높은 것으로 알려져 있다 [27]. 본 실험에서 측정된 시료의 비표면적이 ZSM-5 결정의 비표면적

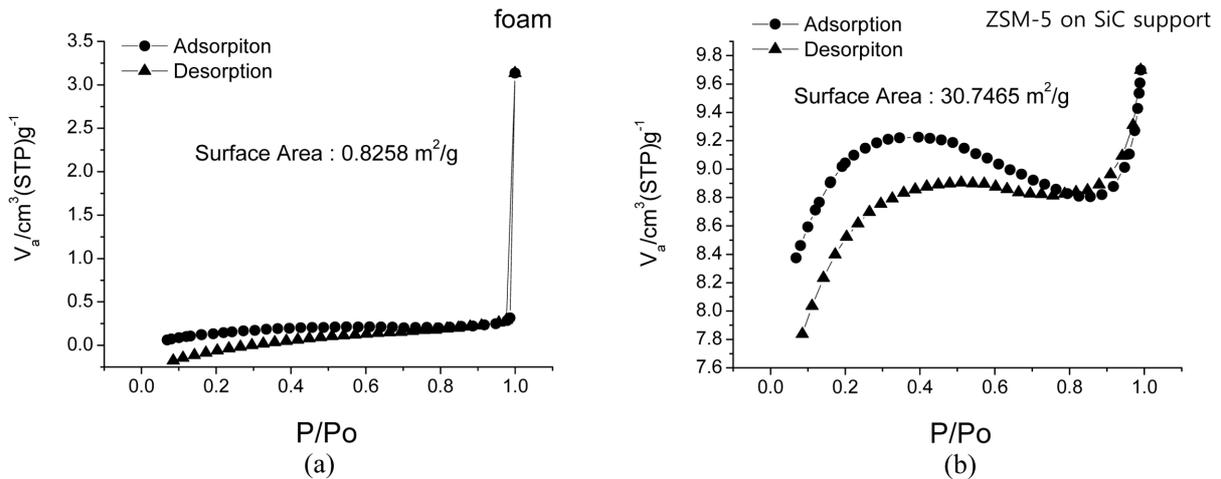


Fig. 5. BET surface area of (a) SiC support and (b) ZSM-5 which was grown on SiC support at 150 °C.

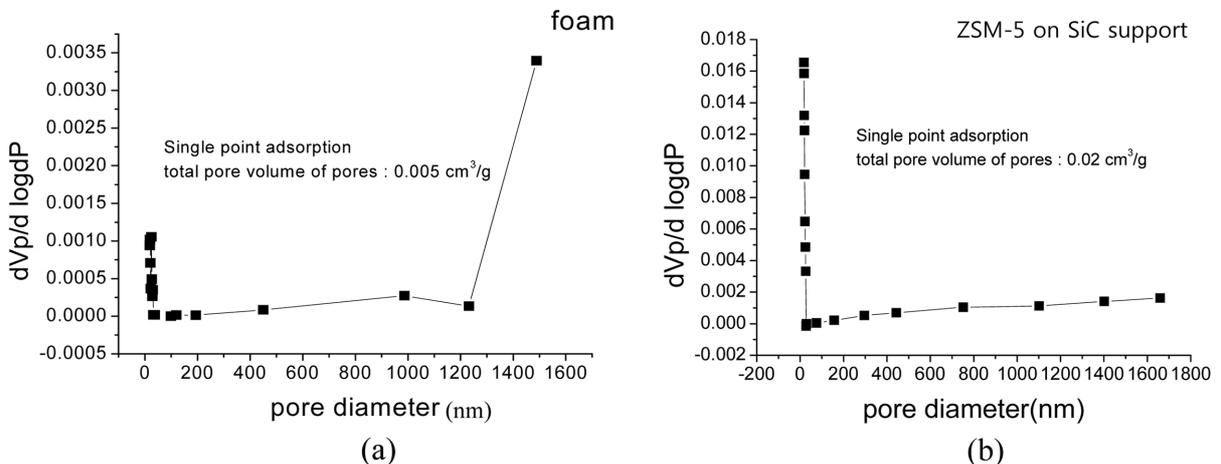


Fig. 6. BJH Adsorption of (a) SiC support and (b) ZSM-5 which was grown on SiC support at 150 °C.

에 비하여 상대적으로 낮게 나온 것은 ZSM-5가 탄화규소 지지체 표면에 부착되어 있어 전체시료에서 차지하는 비중이 적기 때문이다. 탄화규소 지지체 위에 ZSM-5를 합성하기 전과 후의 기공분포와 부피변화를 BJH Adsorption을 이용하여 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 ZSM-5 합성 후에 10Å 이하의 미세한 기공이 급격히 증가하였다. 또한 기공의 전체부피도 0.005 cm³/g에서 0.02 cm³/g로 증가하였는데, 이 결과는 탄화규소 지지체 위에 미세한 기공의 ZSM-5가 합성되었음을 의미한다. ZSM-5를 합성한 후에 탄화규소 지지체에 존재하였던 1,200 nm 이상의 기공이 급격히 감소하였다. 이 결과는 탄화규소 지지체위에 1,000~3,000 nm 크기의 ZSM-5가 합성됨에 따라서 1,200 nm 이상의 조대 기공 감소되었기 때문으로 판단되며, 이 결과는 Fig. 2의 SEM 분석결과와도 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

수열합성 방법(150°C, 7h)을 적용하여 폼 형태의 다공성 탄화규소 지지체위에 ZSM-5를 합성하였다. ZSM 합성을 용이하게 하기 위하여 미반응 실리коны 혼합된 다공성 탄화규소 지지체를 사용하였다. 또한 1300°C에서 7시간 동안 열처리하여 지지체 표면에 산화막이 형성되도록 하였다. ZSM-5 합성 수열반응 후에 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰한 결과, 탄화규소 지지체위에 약 1~3 μm 크기의 ZSM-5 결정이 합성되었음을 알 수 있었다. 또한 ZSM-5와 탄화규소 지지체와의 경계가 뚜렷하지 않은 것으로 보아 ZSM-5의 성장이 탄화규소 지지체의 표면에서부터 형성된 것임을 확인할 수 있었다. ZSM-5의 결정특성을 확인하기 위하여 XRD를 측정하였으나 7~9° 영역과 22~25° 영역에 제올라이트 피크를 관찰할 수 없었다. 이 결과는 지지체위에 합성된 ZSM-5의 결정성이 크지 않기 때문이라 판단되었다. 지지체 위에 ZSM-5를 합성하기 전과 후의 기공특성 변화를 측정된 결과, ZSM-5를 합성한 후에 비표면적이 0.8258 m²/g에서 30.7465 m²/g로 약 37배 증가하였으며, 10Å 이하의 미세한 기공이 급격히 증가하였다. 또한 기공의 전체부피도 0.005 cm³/g에서 0.02 cm³/g로 증가하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 청정생산기반 전문기술개발사업(No. 10038591)과 환경부 환경기술 개발사업(RE201403136)의 연구비 지원을 통하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

References

1. Jens, W., "Zeolites and Catalysis," *Solid State Ion.*, **132**, 175-188 (2000).
2. Rona, J., Donahoe and J. G. Liou., "Synthesis and Characterization of Zeolites in the Synthesis of Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O," *Clay Clay Min.*, **32**, 433-443(1984).
3. Van Donk, S., Janssen, A. H., Bitter, J. H. and de Jong, K. P., "Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts," *Catal. Rev.*, **45**, 297-319(2003).
4. Kim, H. G., Yang, Y. C., Jeong, K. E., Kim, T. Y., Jeong, S. Y., Kim, C. U., Jhung, S. H. and Lee, K. Y., "Effect of Metal Addition

- and Silica/Alumina Ratio of Zeolite on the Ethanol-to-Aromatics by Using Metal Supported ZSM-5 Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 418-425(2013).
5. Moulijn, J. A., Diepen, A. E. and Kapteijn, F., "Catalyst Deactivation : Is It Predictable? What to do," *Appl. Catal. A-Gen.*, **212**, 3-16(2001).
6. Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Atutxa, A., Prieto, R. and Bilbao, J., "Deactivation of a HZSM-5 Zeolite Catalyst in the Transformation of the Aqueous Fraction of Biomass Pyrolysis Oil into Hydrocarbons," *Energy Fuels*, **18**, 1640-1647(2004).
7. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G. and Jensen, A. D., "A Review of Catalytic Upgrading of Bio-Oil to Engine Fuels," *Appl. Catal. A-Gen.*, **407**, 1-19(2011).
8. Sepulveda P., "Gelcasting Foams for Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76**, 61-65(1997).
9. Fukuura, I. and Asano, T., "Fabrication and Properties of Some Oxide Ceramics: Alumina, Mullite and Zirconia," 165-74 in *Fine Ceramics*, Edited by S. Saito. Elsevier, New York(1985).
10. Zhu, X. W., Jiang, D. L., Tan, S. H. and Zhang, Z., "Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1654-1656(2001).
11. Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E. and Gauckler, L. J., "Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1771-1789(2006).
12. Rauscher, M., Selvam, T., Schwieger, W. and Freude, D., "Hydrothermal Transformation of Porous Glass Granules into ZSM-5 Granules," *Microporous Mesoporous Mater.*, **75**, 195-202(2004).
13. Louis, B., Ocampo, F., Yun, H. S., Tessonnier, J. P. and Pereira, M. M., "Hierarchical Pore ZSM-5 Zeolite Structures: From Micro to Macro-Engineering of Structured Catalysts," *Chem. Eng. J.*, **161**, 397-402(2010).
14. Eslava, S., Iacopi, F., Baklanov, M. R., Kirschhock, C. E., Maex, K. and Martens, J. A., "Ultraviolet-Assisted Curing of Polycrystalline Pure-Silica Zeolites: Hydrophobization, Functionalization, and Cross-Linking of Grains," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9288-9289(2007).
15. Ledoux, M. J. and Pham-Huu, C., "Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis," *Cattech*, **5**, 226-246 (2001).
16. Moene, R., Makkee, M. and Moulijn, J. A., "High Surface Area Silicon Carbide as Catalyst Support Characterization and Stability," *Appl. Catal. A: Gen.*, **167**, 321-330(1998).
17. Krawiec, P. and Kaskel, S., "Thermal Stability of High Surface Area Silicon Carbide Materials," *J. Solid State Chem.*, **179**, 2281-2289(2006).
18. Kwon, W. T., Kim, S. R., Kim, Y., Lee, Y. J., Won, J., Park, W. K. and Oh, S. C., "Effect of Temperature and Carbon Contents on the Synthesis of β-SiC from Silicon Sludge by Direct Carbonization Method," *Mater. Sci. Forum*, **724**, 45-48(2012).
19. Won, J. Y., Kim, S. R., Kim, Y., Shin, D. G., Lee, Y. J. and Kwon, W. T., "Preparation of Porous Silicon Carbide Foam Using a Polymer Replica Method(in Korean)," *J. Environ. Therm. Eng.*, **11**, 6-12(2014).
20. Leroi, P., Madani, B., Pham-Huu, C., Ledoux, M. J., Savin-Poncet, S. and Bousquet, J. L., "Ni/SiC: A Stable and Active Catalyst for Catalytic Partial Oxidation of Methane," *Catal. Today.*, **91-92**, 53-58(2004).
21. Wine, G., Ledoux, M. J. and Pham-Huu, C., "Supported BETA

- Zeolite on Preshaped β -SiC as Clean Friedel-Crafts Liquid-Phase Catalyst; *Top. Catal.*, **45**, 111-116(2007).
22. Seijger, G. B. F., Oudshoorn, O. L., Van Kooten, W. E. J., Jansen, J. C., Van Bekkum, H., Van Den Bleek, C. M. and Calis, H. P. A., "In Situ Synthesis of Binderless ZSM-5 Zeolitic Coatings on Ceramic Foam Supports;" *Microporous Mesoporous Mater.*, **39**, 195-204(2000).
 23. Jiao, Y., Jiang, C., Yang, Z. and Zhang, J., "Controllable Synthesis of ZSM-5 Coatings on SiC foam Support for MTP Application;" *Microporous Mesoporous Mater.*, **162**, 152-158(2012).
 24. Losch, P., Boltz, M., Soukup, K., Song, I. H., Yun, H. S. and Louis, B., "Binderless Zeolite Coating on Macroporous α -SiC Foam;" *Micropor. Mesopor. Mater.*, **188**, 99-107(2014).
 25. Inova, S., Louis, B., Madani, B., Tessonnier, J. P., Ledoux, M. J. and Pham-Huu, C., "ZSM-5 Coating on β -SiC Monoliths: Possible New Structured Catalyst for the Methanol-to-Olefins Process;" *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 4368-4374(2007).
 26. Katsuki, H., Furuta, S. and Komameni, S., "Formation of Novel ZSM5/Porous Mullite Composite from Sintered Kaolin Honeycomb by Hydrothermal Reaction;" *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 1093-1097(2000).
 27. First, E. L., Gounaris, C. E., Wei, J. and Floudas, C. A., "Computational Characterization of Zeolite Porous Networks: An Automated Approach;" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17339-17358(2011).