(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0111523
(43) 공개일자 2024년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/18 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/18 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0003468
(22) 출원일자 2023년01월10일
심사청구일자 2023년01월10일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
박민범
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61, 803동 703호
권성준
인천광역시 연수구 하모니로 271, 633호
이시연
경기도 부천시 원미로164번길 6, 404호
(74) 대리인
차준용

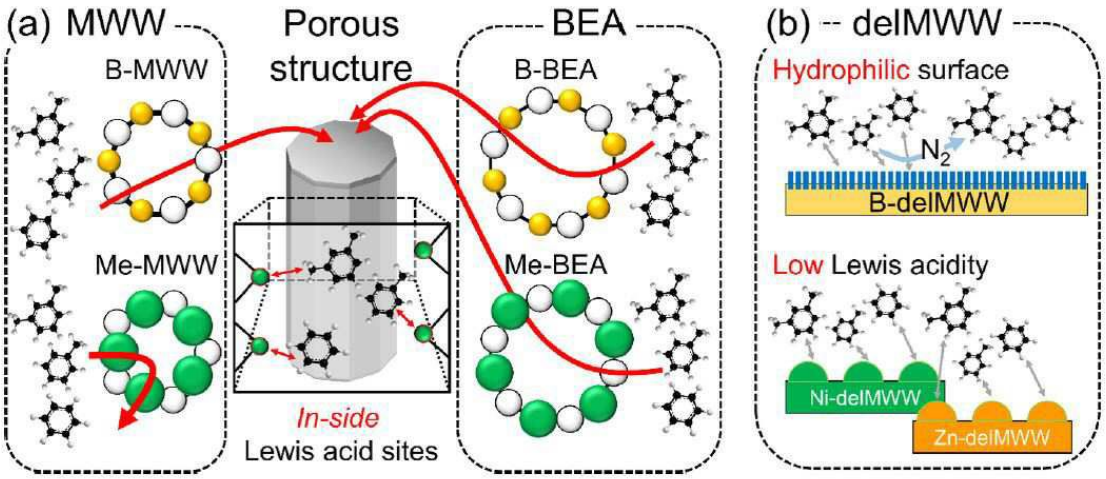
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **MWW-제올라이트 또는 BEA-제올라이트를 포함하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제**

(57) 요 약

본 발명은 MWW-제올라이트 또는 BEA-제올라이트를 포함하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제에 관한 것으로, 본 발명의 MWW-제올라이트 또는 BEA-제올라이트를 포함하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제는 유기화합물 특히 방향족 화합물인 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌에 뛰어난 흡착 능력을 나타내므로, 상기 유기화합물을 제거하기 위한 흡착제로 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
B01D 2257/708 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1055000850
과제번호 2022M3J5A1051733
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 폐플라스틱 탄소자원 대상 석유기반 고부가 기초화학물질 대체 생산기술 개발
기 여 율 0.5/1
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2022.04.01 ~ 2026.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711171680
과제번호 2022R1F1A1065523
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기본연구지원사업
연구과제명 나노다공성소재 기반 불균일계 촉매 합성 플랫폼 기술 개발
기 여 율 0.5/1
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2022.06.01 ~ 2025.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

MWW-제올라이트 또는 BEA-제올라이트를 포함하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제올라이트는 골격 구조 내에 붕소(B), 니켈(Ni) 또는 아연(Zn)을 포함하는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 휘발성 유기화합물은 방향족 화합물인 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 휘발성 유기화합물은 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 BEA-제올라이트는 MWW-제올라이트에 비하여 높은 유기화합물 흡착 능력을 나타내는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제.

청구항 6

제1항에 있어서,

아연(Zn)을 포함하는 제올라이트에 비하여, 니켈(Ni)을 포함하는 제올라이트는 유기화합물의 방향족 고리와 상호작용을 일으켜 높은 유기화합물 흡착 능력을 나타내는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 MWW-제올라이트에 니켈(Ni)이 포함되는 경우 자일렌에 대하여 특이적으로 높은 흡착 능력을 나타내는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 BEA-제올라이트에 니켈(Ni)이 포함되는 경우 벤젠에 대하여 특이적으로 높은 흡착 능력을 나타내는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 MWW-제올라이트 또는 BEA-제올라이트를 포함하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 호흡기 질환, 두통, 눈 자극성을 일으킬 수 있어 인체에 매우 유해하고, 대기 중에서 질소산화물과 함께 광화학 반응을 일으켜 광화학 산화성 물질인 오존 등을 생성시켜 광화학스모그를 발생시키기도 한다.

[0003] 또한 VOCs는 최근 가장 큰 주목을 받고 있는 미세먼지 생성의 1차 전구체로 알려져 있어 매우 유독한 대기오염물질 중 하나이다. 이 같은 VOCs는 다양한 발생원을 통해 생성될 수 있는데, 통계에 따르면 2017년 한 해 동안 배출된 총 VOCs 약 100만톤 중 일반적으로 도로 위를 다니는 승용차, 버스, 이륜차, 등으로 대표되는 도로이동오염원의 배출량은 약 46,000톤으로 전체의 약 5 %를 차지한다.

[0004] 특히, 도로이동오염원으로부터 VOCs의 주 발생원은 방향족 탄화수소 화합물 즉, 대표적으로 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 자일렌(Xylene)(BTX)으로 알려져 있으며, 이들 화합물의 저감은 환경적으로 중요한 이슈라고 할 수 있다.

[0005] BTX 저감을 위한 다양한 시도 중 흡착에 의한 제거는 상대적으로 쉽고 에너지 효율적인 공정으로 인한 경제적 이점이 높아 가장 많은 관심을 받고 있으며, 다양한 관련 연구 결과들이 발표되고 있다. US EPA는 여러 흡착 물질 후보군 중 활성탄(Activated Carbon, AC), 유기 폴리머(Organic Polymer, OP), 제올라이트(Zeolite)를 가장 유망한 세 개의 흡착제로 평가하고 있다.

[0006] 이 중 AC는 높은 비표면적(600~1,400 m^2/g)과 세공 부피(0.5~1.4 cm^3/g)로 인해 높은 VOCs 흡착량을 나타내지만, 가연성에 의한 화재 위험성을 가지고 있고 재생이 어렵다는 단점이 있다. OP는 높은 비표면적 뿐만 아니라 높은 소수성으로 인해 VOCs에 대한 차세대 흡착제로 평가되고 있다. 하지만, 복잡한 합성 과정으로 인해 상용화에 한계가 있다는 평가를 받는다. 이에 반해 제올라이트는 높은 비표면적과 열적 안정성을 가지고 있고, 골격 구성원소의 조성을 조절하여 표면 흡착 특성을 조절할 수 있어 유망한 흡착제로써 활발히 연구되고 있다.

[0007] 제올라이트를 흡착제로서 이용한 VOCs 흡착 연구에 있서 중요한 변수는 세공의 직경과 비표면적으로 알려져 있으며, 이 값이 클수록 흡착 성능이 뛰어나다. MFI 제올라이트의 독특한 구조적 특성 즉, 직진 및 지그재그 형태의 채널에 따른 톨루엔 흡착 특성의 변화가 보고되었다. 이 같은 제올라이트의 물리적 특성 뿐 아니라 화학적 특성도 VOCs 흡착에 지대한 영향을 끼치는 것이 보고되기도 하였다. 여러 금속 또는 무기 양이온의 종류에 따라 생성 되는 루이스 산점을 통해 더 높은 흡착특성이 나타나는 것으로 알려져 있다. 또한, 비극성인 BTX 화합물은 물의 극성을 1.0으로 할 때 각각의 극성지수가 0.111, 0.099, 0.074를 나타내며, 따라서 소수성이 강한 흡착제에 더 높은 흡착 효율이 나타나는 것으로 보고되어 있다. 하지만, 물리적 특성과 화학적 특성은 상충관계에 있을 수 있으며, 따라서 적절한 처리를 통한 최적의 제올라이트 흡착제 개발은 여전히 진행 중에 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1736197호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 유기화합물 특히 방향족 화합물인 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌에 흡착 능력이 뛰어난 MWW-제올라이트 또는 BEA-제올라이트를 포함하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, MWW-제올라이트 또는 BEA-제올라이트를 포함하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제를 제공한다.

[0011] 상기 제올라이트는 골격 구조 내에 붕소(B), 니켈(Ni) 또는 아연(Zn)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 휘발성 유기화합물은 방향족 화합물인 것을 특징으로 하고, 상기 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌 중 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0013] 상기 BEA-제올라이트는 MWW-제올라이트에 비하여 높은 유기화합물 흡착 능력을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 아연(Zn)을 포함하는 제올라이트에 비하여, 니켈(Ni)을 포함하는 제올라이트는 유기화합물의 방향족 고리와 상호작용을 일으켜 높은 유기화합물 흡착 능력을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 MWW-제올라이트에 니켈(Ni)이 포함되는 경우 자일렌에 대하여 특이적으로 높은 흡착 능력을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 BEA-제올라이트에 니켈(Ni)이 포함되는 경우 벤젠에 대하여 특이적으로 높은 흡착 능력을 나타내는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 MWW-제올라이트 또는 BEA-제올라이트를 포함하는 휘발성 유기화합물 제거용 흡착제는 유기화합물 특히 방향족 화합물인 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌에 뛰어난 흡착 능력을 나타내므로, 상기 유기화합물을 제거하기 위한 흡착제로 유용하게 사용될 수 있다. 특히, Ni-BEA는 높은 루이스 산도와 소수성 때문에 화학 흡착된 BTX의 함량이 가장 높았다. 이 최고 성능의 흡착제는 또한 습한 조건 및 높은 온도에서 흡착하는 동안에도 우수한 재사용성과 BTX 화학 흡착 능력을 나타냈다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 (a-c) 분말 XRD 패턴 및 (d-f) deB-, B-, Ni- 및 Zn-의 N_2 흡착 등온선 그래프이다; (a,d) MWW-유형, (b,e) delMWW-유형 및 (c,f) BEA 유형 흡착제. 상기 등온선은 y축에서 100(MWW 유형), 900(B-) 및 500(Ni 및 Zn-)(delMWW 유형) 및 150(BEA 유형) $cm^3 g^{-1}$ 간격으로 누적된다.

도 2는 Ni- 및 Zn- (a,b) MWW 유형, (c,d) delMWW 유형 및 (e,f) BEA 유형 흡착제의 STEM-EDS 이미지이다.

도 3은 (a-c) 400 ~ 1600cm^{-1} 구조 영역의 IR 스펙트럼 및 (d-f) UV-DRS 스펙트럼을 나타내는 그래프이다; deB-, B-, Ni- 및 Zn- (a,d) MWW 유형, (b,e) delMWW 유형 및 (c,f) BEA 유형 흡착제.

도 4는 (a-c) 3200-4000 cm^{-1}의 수산기 영역의 IR 스펙트럼 및 (d-f) 100℃에서 피리딘 흡착 IR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다; deB-, B-, Ni- 및 Zn- (a,d) MWW 유형, (b,e) delMWW 유형 및 (c,f) BEA 유형 흡착제, 450℃에서 전처리 후 배경 스펙트럼으로 인해 미확인 IR 밴드는 별표로 표시된다.

도 5는 60℃ 건조한 상태에서 deB-, B-, Ni- 및 Zn- (a,d,g) MWW 유형, (b,e,h) delMWW 유형 (c,f,i) BEA 유형 흡착제의 (a-c) 벤젠, (d-f) 톨루엔 및 (g-i) 자일렌의 흡착 파과 곡선을 나타내고, 막대 그래프는 각 흡착제의 파과 곡선을 기준으로 결정된 (j) 벤젠, (k) 톨루엔 및 (l) 자일렌의 총 흡착 용량을 나타낸다.

도 6은 60℃ 건조한 상태에서 deB-, B-, Ni- 및 Zn- (a,d,g) MWW 유형, (b,e,h) delMWW 유형 및 (c,f,i) BEA 유형 흡착제의 (a-c) 벤젠, (d-f) 톨루엔 및 (g-i) 자일렌의 TPD 프로파일을 나타내고, 막대 차트는 각 TPD 프로파일의 면적을 기준으로 결정된 (j) 벤젠, (k) 톨루엔 및 (l) 자일렌의 화학 흡착 용량을 나타낸다.

도 7은 120℃ 5 vol%의 물이 포함된 습한 조건에서 (a-c) Ni-BEA에 대한 (a,d) 벤젠, (b,e) 톨루엔 및 (c,f)

크실렌의 흡착 파과 곡선 및 (d-f) TPD 프로파일을 나타내고, 60℃ 건조한 상태 및 1-5번째 후속 주기에서 (g) 벤젠 흡착 파과 곡선 및 (h) Ni-BEA에 대한 TPD 프로파일을 나타낸다.

도 8은 (a) MWW- 및 BEA-유형 및 (b) delMWW-유형 보로- 또는 메탈로실리케이트 흡착제에 대한 흡착 체계를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0020] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0022] **<실시예>**

[0023] **1. 흡착제 제조**

[0024] (1) B-MWW(P) 및 B-MWW 제조

[0025] B-MWW 전구체(B-MWW(P))는 이전에 보고된 절차에 따라 준비되었다. 헥사메틸렌이민(Hexamethyleneimine) 및 50% 수산화나트륨 용액(sodium hydroxide solution)을 탈이온수에 용해시켰다. 이어서 50℃에서 붕산(boric acid)을 혼합물에 첨가하였다. 건식 실리카(fumed silica)를 첨가한 후, 혼합물을 균질화될 때까지 교반하였다. 상기 균질화된 최종 용액을 테프론 라이닝 스테인리스강 오토클레이브에 옮겼다. 결정화는 100 rpm에서 7일 동안 175℃에서 수행되었다. 결정화 후 생성물을 탈이온수로 수회 세척하고 여과를 통해 회수하여 실온(RT)에서 건조하여 B-MWW(P)를 수득하였다. B-MWW는 B-MWW(P)를 550℃에서 8시간 동안 하소(calcination)하여 얻을 수 있다.

[0027] (2) B-delMWW 제조

[0028] B-delMWW는 전형적인 3단계 절차를 사용하여 B-MWW(P)의 층간박리(delamination)를 통해 제조되었다. B-MWW(P), 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide) 및 40% 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 용액(tetrapropylammonium hydroxide solution)을 탈이온수에 첨가하고 혼합하였다. MWW 층의 팽윤(swelling)은 혼합물을 80℃에서 16시간 동안 환류시키면서 진행되는 반면, 상기 층의 박리는 50℃에서 3시간 동안 초음파 처리를 통해 일어난다. 이어서 염산(1M)을 pH가 2 미만이 될 때까지 용액에 적가하였다. 고체 생성물을 분리하기 위해 최종 용액을 원심분리하고 실온에서 밤새 건조시킨 다음 주변 조건에서 550℃에서 8시간 동안 소성하여 생성물에서 유기 화합물을 제거했다.

[0030] (3) Me-MWW 및 Me-delMWW 제조

[0031] Me-MWW(Me = Ni 및 Zn) 및 Me-delMWW는 B-MWW(P)를 니켈(II) 및 질산아연(II) 6수화물 용액(1M)으로 단일단계 수열 처리를 적용하여 합성되었다. 이 용액을 4일 동안 100℃(Me-MWW)와 160℃(Me-delMWW)로 가열하여 각각 Me-MWW와 Me-delMWW를 얻었다. 수열 합성 후, 고체 생성물을 여과에 의해 회수하고 실온에서 건조시켰다. 마지막으로 생성물을 550℃에서 8시간 동안 소성하여 유기 화합물을 제거하였다.

[0033] (4) BEA 제조

[0034] B-, Ni- 및 Zn-BEA는 각 골격-원자 MWW의 1단계 제올라이트 간 전환(interzeolite transformation)을 통해 합성되었다. 하소된 모체 Me-MWW를 탈알루미늄화 베타 제올라이트(Me-MWW의 SiO_2에 대해 10wt%) 및 35% 테트라에틸암모늄 용액(TEAOH, tetraethylammonium solution)과 혼합하였다. 이어서 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride)를 첨가하고 균일 혼합 모액(0.3TEAOH0.5HF1.0SiO_2)을 균질화가 일어날 때까지 교반하였다. 그런 다음 모액을 80℃에서 1시간 동안 완전히 건조시켰다. 건조된 혼합물을 테프론 라이닝 스테인리스강 오토클레이브에

옮기고 190℃에서 12시간 동안 가열하였다. 고체 생성물을 여러 번 세척하여 정제한 다음 상온에서 실온에서 건조시켰다. 샘플은 *BEA 구조에서 유기 화합물을 제거하기 위해 550℃에서 8시간 동안 하소되었다.

[0035] 비교를 위해 탈붕소화된(deB-) MWW, delMWW 및 BEA 유형 흡착제를 산 처리를 통해 준비했다. B-MWW, B-delMWW, B-BEA는 HNO_3 용액(13M; Samchun)을 사용하여 100℃에서 24시간 동안 환류하여 각 골격에서 B종을 침출시켰다. 마지막으로, 처리된 샘플을 실온에서 밤새 건조시켰다.

[0037] **<실험방법>**

[0038] **1. 흡착 특성**

[0039] 분말 X-선 회절(XRD) 패턴은 2Θ = 3-50° (스캔 속도 = 4° min^{-1})에서 Cu-Kα 방사선이 있는 Rigaku SmartLab X-선 회절계를 사용하여 획득했다. 흡착제의 표면적은 Micromeritics Tristar II 분석기에서 수행된 N_2 흡착 실험을 기반으로 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방정식을 적용하여 계산되었다. 외부 표면적은 t-plot 방법을 사용하여 결정되었다. PerkinElmer OPTIMA 7300DV 유도 결합 플라즈마(ICP) 분광계를 사용하여 원소 분석을 수행했다.

[0040] 표 1의 $Me_{cluster}/Me_{framework}$ 비율은 다음 절차를 적용하여 결정되었다. MWW 및 *BEA 단위 셀의 사면체 골격 원자의 수는 각각 72 및 64이다. B-MWW(Si = 65.2, B = 6.8) 및 B-BEA(Si = 62.1, B = 1.9)의 골격 Si 및 B 원자의 수는 ICP 원소 분석의 Si/B 비율에 의해 결정되었다. 그리고 본 연구에서 적용한 수열 내부 구조 전환 동안 우리가 제조한 흡착제의 MWW 및 *BEA 구조의 Si 원자의 수는 프레임워크에서의 충분한 안정성으로 인해 변경되지 않는다고 가정하였다. 이 가정과 ICP 분석에 의해 결정된 Si/Me 비율을 기반으로 합성된 메탈로실리케이트 흡착제(Me = Ni 또는 Zn)의 Me 원자($Me_{framework}$) 수를 계산했다. 마지막으로 4면체 골격 원자의 총 수인 (Si + B + Me)의 수를 계산하여 빈 사이트 또는 과잉 금속 원자의 수를 결정했다. 여기서 초과 금속 원자의 수는 $Me_{cluster}$이다.

[0041] 결정 형태와 평균 크기는 15kV의 가속 전압에서 주사 전자 현미경(SEM; Hitachi SU8010)을 사용하여 결정되었다. 주사 투과 전자 현미경 및 에너지 분산 분광법(STEMEDS) 이미지는 200kV에서 작동하는 FEI TALOS F200X를 사용하여 얻었다. 히타치 STA7200 열분석기에서 혼합 공기가스를 이용하여 열중량분석(TGA)을 수행하였고, 동일한 장비를 이용하여 시차열분석(DTA)을 수행하였다. 흡착제의 수분 함량은 30℃에서 300℃까지의 중량 손실로 결정되었다.

[0042] UV 확산 반사 분광법(DRS)은 Shimadzu UV-2600 UV-vis 분광광도계를 사용하여 수행되었으며 스펙트럼은 Kubelka-Munk 기능을 사용하여 플롯되었다. 구조 영역(400-1600 cm^{-1})의 IR 스펙트럼은 ATR 모드에서 Shimadzu IRTracer-100 FT-IR 분광계를 사용하여 기록되었다. 또한, 동일한 IR 장비와 피리딘 흡착법을 사용하여 흡착제의 산도를 측정하였다. 이 측정에서 자체 지지 고체 웨이퍼(시료 20mg, 직경 1.3cm)를 자체 제작 IR 셀 내부에서 450℃에서 2시간 동안 활성화했다. 수산기 영역(OH-IR)의 IR 스펙트럼은 450℃에서 활성화한 후 기록되었다. 그런 다음 샘플을 100℃로 냉각하고 10분 동안 피리딘이 로드된 He 흐름으로 포화시키고 같은 온도에서 과량의 He로 30분 동안 플러싱하여 물리 흡착된 피리딘을 제거했다. Bronsted 및 Lewis 산성 사이트의 농도는 Emeis의 수학식을 사용하여 각각 약 1550 및 1450cm^{-1}에서 IR 밴드 강도로부터 결정되었으며 세부 사항은 다음과 같다:

[0043] [수학식]

[0044] 산성 사이트의 농도(μmol g^{-1}) = $$\frac{1.42 \times I.A.(B \text{ or } L) \times R^2}{W} \times 1000$$

[0045] 여기서 I.A.(B 또는 L) = 약 1550 또는 1450cm^{-1}에서 피리딘 흡착 후 IR 스펙트럼에서 피크의 적분 면적, R = 고체 웨이퍼의 반경(cm), W(g) = 고체의 무게 웨이퍼. 모든 스펙트럼 분해 및 계산 작업은 Origin 9.0의 곡선 맞춤 기능을 사용하여 수행되었다.

[0047] (2) BTX 흡착-탈착

[0048] 흡착-탈착 실험은 고정층 마이크로 반응기가 있는 연속 흐름 장치에서 대기압 하에서 수행되었다. 첫째, 흡착제

는 반복적으로 500℃에서 2시간 동안 순수한 N_2 흐름(30mL min^{-1})에서 활성화되었다. 그런 다음 샘플을 60 또는 120℃로 냉각했다. BTX 흡착파과곡선(adsorption breakthrough curve)은 60℃에서 순수한 N_2를 통과시키면서 각각 200ppm benzene(20mL min^{-1}), 100ppm toluene(40mL min^{-1}), 100ppm xylenes(40mL min^{-1})로 포화시켜 별도로 얻었다. 필요한 경우 샘플을 120℃에서 순수한 N_2를 흐르게 하여 5vol%의 물과 함께 200ppm 벤젠(20mL min^{-1})으로 포화시켰다. 물리적으로 흡착된 부분을 제거하기 위해 포화 흡착제를 흡착 온도에서 30분 동안 순수한 N_2로 플러싱하였다. 온도 프로그래밍 탈착(TPD) 프로파일은 10℃ min^{-1}에서 60(또는 120)-500℃의 온도 범위에서 기록되었다. 재사용성 테스트는 200ppm 벤젠을 사용하여 샘플을 60℃로 냉각하고 다시 벤젠으로 40분 동안 포화시켜 TPD 후 수행되었다. 그런 다음 TPD 프로파일을 반복적으로 얻었다. 탈착된 생성물은 VF-5 ms 캐필러리 컬럼(60m X 0.32mm)과 화염 이온화 검출기(FID)가 장착된 Scion 456 가스 크로마토그래프(GC)를 사용하여 온라인으로 분석했으며, 첫 번째 분석은 스트림에서 2분 후에 수행되었다.

[0050] **<실험결과>**

[0051] **1. 흡착제의 합성 및 특성**

[0052] 도 1a-c는 본 발명에서 제조된 흡착제의 분말 XRD 패턴을 보여준다. 도 1a에 도시된 바와 같이, MWW 유형 흡착제는 (100), (101) 및 (102) 평면에 해당하는 2Θ = 7.4° , 8.1° 및 9.9° 에서 3차원 MWW 구조에 대한 특징적인 피크를 명확하게 나타낸다. 산 처리로 프레임워크 붕소 원자를 상당히 추출한 후에도 deB-MWW는 여전히 안정적인 XRD 패턴을 보여준다. 그러나 delamination으로 인해 2D MWW 층이 해체되기 때문에 deBand B-delMWW에서 MWW에 대한 특징적인 피크가 거의 없다(도 1b). Ni-delMWW 및 Zn-delMWW는 무질서한 2D MWW 층뿐만 아니라 각각 니켈 및 징코필로실리케이트도 나타낸다. 모든 BEA 유형 흡착제는 *BEA 구조의 전형적인 XRD 패턴을 나타내며, 이는 각각의 부모 Me-MWW(도 1c)로부터 완전한 제올라이트 변환을 나타낸다. 모든 Ni 및 Zn 함유 샘플이 프레임워크 이종 원자의 상당한 농도를 가지고 있지만(Si/Ni = 4.0-24 및 Si/Zn = 3.5-28), 이 샘플은 37.3° 및 43.2° 에서 NiO 및 33° -36° 에서 ZnO에 대한 XRD 피크를 나타내지 않아 금속 종이 각 구조에 고도로 분포되어 있음을 나타낸다.

[0053] 도 1d-f는 연구된 모든 흡착제의 N_2 흡착 등온선을 보여준다. deB-MWW와 B-MWW는 3D 미세다공성 물질에 대한 전형적인 유형 I 등온선을 나타내지만, Ni-MWW와 Zn-MWW는 부분적인 박리(도 1d)로 인해 추가로 약한 히스테리시스 루프를 나타내고 이는 두 개의 이전 3D MWW(표 1)보다 더 높은 외부 표면적을 가진다는 것을 뜻한다.

표 1

[0054]

Adsorbent[a]	BET surface area ($m^2 g^{-1}$)[b]			ICP elemental analysis				Crystal size (μm)[d]	Water content (wt.%)[e]	Acidity (μmol g^{-1})[f]		
	Total	Micropore	External	Si/B	Si/Ni	Si/Zn	$Me_{cluster}/Me_{framework}$[c]			Brønsted	Lewis	Total
deB-MWW	413	399	14	37	–	–	–	12	5	0	244	244
B-MWW	477	452	25	9.5	–	–	–	12	2	0	n.d.	–
Ni-MWW	500	391	109	19	24	–	0.0	8.4	6	50	175	225
Zn-MWW	474	362	112	21	–	25	0.0	12	5	44	167	212
deB-delMWW	840	80	760	∞	–	–	–	8.9	10	0	133	133
B-delMWW	846	81	765	58	–	–	–	2.1	5	0	38	38
Ni-delMWW	376	20	356	120	4.0	–	1.6	4.5	1	0	139	139
Zn-delMWW	165	0	165	240	–	3.5	1.8	17	1	0	84	84
deB-BEA	429	342	87	920	–	–	–	0.19	6	0	106	106
B-BEA	557	432	125	40	–	–	–	0.24	4	8	256	264
Ni-BEA	450	428	22	42	15	–	0.0	0.23	1	73	373	446
Zn-BEA	366	336	30	32	–	28	0.0	0.24	4	32	160	192

[0055] 도 1e에 도시된 바와 같이, deB-delMWW 및 B-delMWW는 2차원 MWW 층 사이의 입자 간 공극 부피로 인해 H3 히스테리시스를 갖는 유형 IV를 나타낸다. Ni-delMWW 및 Zn-delMWW가 보다 명확한 히스테리시스 루프를 나타내지만, 비표면적은 이전의 두 delMWW보다 현저히 낮다(표 1). Ni(58.69 g mol 1) 및 Zn(65.38 g mol 1)의 무거운 분자량 때문에 높은 금속 함량(>25wt%)을 가진 이러한 금속 함유 샘플은 낮은 비표면적으로만 계산되기 때문이다. 또한, 모든 3D BEA 유형 흡착제는 우수한 미세다공성 특성을 갖는 유형 I 등온선을 나타낸다(도 1f).

[0056] 금속 함유 MWW, delMWW 및 BEA 샘플에 균일하게 분포된 Ni 및 Zn 종은 STEM-EDS 분석에서도 관찰된다(도 2).

3D MWW와 비교하여 2D 레이어 형태는 delMWW에서 더 명확하게 관찰된다. EDS 원소 매핑 이미지에서 볼 수 있듯이 160℃에서 수열 합성으로 얻은 Ni- 및 Zn-delMWW(100℃에서 모 MWW보다 큼)는 금속 함량이 모 MWW보다 4배 더 많다. 이는 ICP 원소 분석 결과와 잘 일치한다(표 1). 이 합성 시스템에서는 결정화 온도가 증가함에 따라 3D에서 2D MWW로의 상호 변환이 일어나고 금속 함량이 증가하는데 이는 이전 연구에서 입증되었다. ICP 원소 분석(표 1)에 나타난 바와 같이, 금속성 Ni 및 Zn 클러스터는 프레임워크에 통합되지 않은 과도한 양의 Ni 및 Zn 때문에 Ni- 및 Zn-delMWW에 존재한다. 이러한 클러스터는 Lewis 기본 사이트 역할을 한. 부모 3D MWW의 구조적 변형을 통해 준비된 Ni- 및 Zn-BEA는 부모와 유사한 금속 함량을 나타낸다. 결정자 형태와 크기는 SEM을 수행하여 결정된다. 표 1에서 볼 수 있듯이 MWW 유형 흡착제는 모양이 다른 플레이트를 포함하여 마이크로미터 크기의 응집체를 보여준다. delMWW 유형 흡착제는 흡착에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 불규칙하게 배향된 2차원 MWW 시트로 구성된다. 대조적으로, BEA 유형 흡착제는 흡착에 긍정적인 영향을 미칠 수 있는 불규칙한 모양을 가진 나노미터 크기(약 190~240nm)이다.

[0057] 400-1600cm^{-1}의 구조 영역에서 흡착제의 IR 스펙트럼은 도 3a-c에 나와 있다. MWW-(도 3a) 및 delMWW-type(도 3b) 흡착제 모두 445, 569, 611, 809, 1183, 1243 및 1398 cm^{-1}에서 MWW 구조에 대한 특징적인 IR 흡수 밴드를 나타낸다. Ni 및 Zn 함유 MWW 및 delMWW는 1020 및 1014cm^{-1}에서 Si-O-Ni 및 Si-O-Zn에 할당할 수 있는 추가 밴드를 보여주며 분해된 IR 스펙트럼에서 더욱 명확하게 나타난다. 또한, 보로실리케이트 대응물과 비교할 때, 914 및 1356cm^{-1}에서 Si-O-B에 대한 밴드는 금속 함유 MWW 및 delMWW에서 프레임워크 B의 추출 대신에 Ni 및 Zn의 동시 치환으로 인해 감소한다. BEA 유형 흡착제(도 3c)에서 *BEA 구조의 주기적인 구성 단위(예: 6원 및 5원 고리)에 대한 일반적인 흡수 밴드는 각각 525 및 573cm^{-1}에서 관찰된다. Si-O-Ni 및 Si-O-Zn 진동 밴드는 제올라이트 간 변환 후에도 Ni-BEA 및 Zn-BEA에서 명확하게 관찰된다.

[0058] 프레임워크-금속 종의 존재는 UV-DRS를 적용하여 추가로 확인되었다. Ni 종의 경우, 210-225 및 270-290 nm의 두 피크는 각각 니켈 실리케이트 및 NiO에서 산소에서 Ni^{2+}로의 전하 이동 전이에 할당될 수 있다. Zn 종의 경우, 230nm 미만의 UV 흡수 밴드는 동형으로 치환된 Zn 원자와 ZnO에서 $O_2^- \rightarrow Zn^{2+}$ 리간드의 금속 전하 전이에 기인할 수 있다. 도 3d-f에서 볼 수 있듯이 Ni 및 Zn으로 치환된 모든 MWW, delMWW 및 BEA 유형 흡착제는 프레임워크 Ni 및 Zn 종에 대해 밴드를 표시하며 deB 및 B 대응물에서는 특징적인 피크가 관찰되지 않는다. 붕규산 MWW, delMWW 및 BEA에서는 프레임워크 결합 B에 대해 약 250nm에서 작은 UV 흡수 밴드만 관찰된다.

[0059] 도 4a-c는 MWW, delMWW 및 BEA-type 흡착제의 OH-IR 스펙트럼을 보여준다. B-MWW는 각각 3732 및 3684cm^{-1}에서 결함 부위(결함 실라놀) 및 $OB(OH)_2$의 실라놀 그룹과 연결된 수소 결합을 포함하여 분리된 실라놀 및 중첩된 피크를 보여준다(도 4a). deB-MWW는 3640-3700cm^{-1} 범위에서 더 높은 강도를 가진 결함 있는 실라놀 그룹을 보여주며, 이는 산 처리에 의한 프레임워크 B의 추출로 인해 발생한다. Ni-MWW 및 Zn-MWW는 프레임워크에 금속 삽입으로 인해 각각 3621(Ni) 및 3635 cm^{-1}(Zn)에서 Si-O-Me 부분에 대한 밴드를 나타낸다. 도 4b에 도시된 바와 같이, B-delMWW는 박리 공정으로 인해 B-MWW에 비해 격리되고 결함이 있는 실라놀에 해당하는 증가된 피크 강도를 나타낸다. deB-delMWW는 추가적인 탈붕소화로 인해 결함이 더 많은 실라놀을 나타낸다. Ni- 및 Zn-delMWW 흡착제는 프레임워크에서 Ni 및 Zn 종의 농도가 더 높기 때문에 Ni- 및 Zn-MWW 흡착제에 비해 Si-O-Me에 대해 증가하는 피크 강도를 나타낸다(표 1). 그러나 분리되고 결함이 있는 실라놀의 피크 강도는 금속으로 치환된 MWW 유사체의 피크 강도보다 낮다. 왜냐하면 이 두 박리 샘플에는 무정형 Ni- 및 Zn-필로실리케이트도 포함되어 있기 때문이다. 대조적으로, B-, Ni- 및 Zn-BEA는 결함이 있는 실라놀에 대해 MWW 대응물보다 더 강한 OH-IR 밴드를 나타낸다(도 4c). 이는 제올라이트 간 변환 동안 골격 원자(B, Ni 및 Zn)에 의해 채워지지 않은 빈 사이트 때문일 수 있다. 그러나 Si-O-Ni 및 Si-O-Zn에 대한 특징적인 IR 밴드는 여전히 각각 3621 및 3635 cm^{-1}에서 관찰되며 금속이 프레임워크에 존재함을 나타낸다.

[0060] 제조된 흡착제의 친수성/소수성 특성을 조사하기 위해 TGA/DTA를 사용하여 흡착된 수분 함량을 측정하였다(표 1). 측정을 수행하기 전에 모든 샘플을 80℃에서 24시간 동안 건조하고 밤새 주변 공기에 노출시켰다. deB-MWW(5wt%)는 탈붕소화를 통해 형성된 결함 부위로 인해 B-MWW(2wt%)보다 수분 함량이 2.5배 더 높았다. 이것은 OH-IR 결과와 일치했다(도 4a). Ni-MWW와 Zn-MWW는 또한 부분적인 박리로 인한 결함 사이트의 수가 더 많기 때문에 B-MWW보다 더 많은 양의 물을 가지고 있다. deB-delMWW는 상승적인 박리 및 탈붕소화 효과 때문에 가장 많은 양의 흡착수(10wt%)를 보유했다. Ni- 및 Zn-delMWW는 프레임워크에서 금속 종(Ni 및 Zn)을 보상함으로써 결

함 부위의 감소로 인해 낮은 수분 함량(1wt%)을 나타냈다. 더욱이 B-BEA에 흡착된 수분 함량은 OH-IR에 대해 논의된 바와 같이 인터제올라이트 변환 동안 빈 사이트 형성으로 인해 부모 B-MWW의 두 배였다(도 4c). 여기에서 Ni-BEA가 제올라이트 변환 동안 프레임워크의 빈 자리에 포함된 Ni 종으로 인해 수분 함량이 1wt% 미만인 소수성을 보였다는 점에 주목하는 것이 흥미롭다. Zn-BEA는 Ni-BEA와 달리 친수성을 나타냈는데, 이는 골격으로의 Zn 치환도가 Ni보다 낮기 때문인 것으로 보인다(표 1).

[0061] 도 4d-f는 여기에서 연구된 흡착제에 피리딘이 흡착된 후의 IR 스펙트럼을 보여준다. Bronsted 및 Lewis 산도는 약 1540 및 1450cm^{-1}에서 관찰된 피크 면적을 사용하여 계산되며 표 1에 요약되어 있다. B-MWW는 산성도를 나타내지 않는 반면, deB-MWW는 프레임워크에서 탈붕소화에 의해 형성된 실라놀 네스트의 존재로 인해 루이스 산도가 높다. 동일한 경향이 2D MWW 유사체(B-delMWW 및 deB-delMWW)에서도 관찰된다. Me-delMWW의 금속 함량은 Me-MWW보다 높지만, Me-delMWW의 루이스 산도는 Me-MWW보다 낮다. 이는 이러한 2D 박리 구조에 응집된 금속 클러스터가 존재하기 때문일 수 있다. 대조적으로 모 MWW 유형 흡착제와 비교하여 B-, Ni- 및 Zn-BEA는 향상된 루이스 산도를 나타낸다. 특히, Ni-BEA 흡착제는 본 연구에서 제조된 모든 흡착제 중 가장 높은 산도를 나타내는데 이는 Ni-MWW로부터의 단일 단계 제올라이트간 변환시 B의 추출과 Ni의 삽입 증가 때문일 수 있다(표 1). 그러나 Zn-BEA에는 Ni-BEA보다 Zn-BEA에 더 적은 Brønsted 및 Lewis 산 사이트가 존재하는데, 이는 위에서 논의한 바와 같이 제올라이트 간 변환 절차 동안 B가 Zn으로 부분적으로 치환되기 때문이다.

[0063] **2. 흡착제의 BTX 흡착 특성**

[0064] 도 5는 본 연구에서 제조된 MWW-, delMWW- 및 BEA-유형 흡착제에 대한 60℃의 건조 조건에서 벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 흡착 파과 곡선과 총 흡착 용량을 보여준다. 흡착량은 [표 2]에 요약되어 있다.

표 2

[0065]

Adsorbent[a]	Total adsorption amount (μmol g^{-1})[d]			Chemisorption amount (μmol g^{-1})[e]		
	Benzene	Toluene	Xylene	Benzene	Toluene	Xylene
deB-MWW	986	269	319	84 (176)	31 (168)	28 (180)
B-MWW	768	223	545	242 (225)	104 (204)	90 (215)
Ni-MWW	2313	1336	3410	185 (200)	83 (194)	86 (184)
Zn-MWW	2462	774	1304	153 (158)	57 (150)	48 (173)
deB-delMWW	1813	1136	1669	6 (160)	11 (110)	7 (113)
B-delMWW	2202	2122	2695	6 (126)	5 (156)	105 (154)
Ni-delMWW	1036	341	1697	5 (143)	12 (155)	31 (156)
Zn-delMWW	839	224	496	3 (136)	2 (143)	5 (143)
deB-BEA	1745	1067	1062	232 (155)	129 (190)	122 (223)
B-BEA	2899	1235	1688	354 (194)	194 (218)	232 (237)
Ni-BEA	4002	1557	1718	361 (192)	197 (214)	267 (245)
Ni-BEA[b]	1183	1003	1015	8 (185)	24 (210)	31 (239)
Ni-BEA (2^{nd})[c]	3706	-	-	313 (185)	-	-
Ni-BEA (3^{rd})[c]	3556	-	-	264 (182)	-	-
Ni-BEA (4^{th})[c]	3765	-	-	281 (182)	-	-
Ni-BEA (5^{th})[c]	3707	-	-	278 (186)	-	-
Zn-BEA	3183	1011	1113	339 (185)	190 (220)	183 (239)

[0066] 벤젠의 총 흡착량은 붕규산염 흡착제를 비교했을 때 B-BEA > B-delMWW > B-MWW 순으로 나타났다. 이는 10MR((4.1 × 5.1Å) <-> (4.0 × 5.5Å))의 MWW보다 12-원 고리(MR)((6.6 × 6.7Å) <-> (5.6 × 5.6Å))의 *BEA 구조가 더 큰 기공 구멍을 갖기 때문이다. 대조적으로, 톨루엔(5.8Å)과 자일렌(6.7Å(p-xylene), 7.0Å(m- 및 o-자일렌))의 가장 높은 총 흡착은 B-delMWW에서 발생하는데, 이는 아마도 B-delMWW의 외부 표면적이 더 크기 때문일 것이다. 탈붕소화된 흡착제는 질감 특성으로 인해 붕규산염과 유사한 경향을 나타낸다. 그러나 두 개의 전이금속이 포함된 흡착제는 Ni-와 Zn-delMWW가 표면적이 훨씬 더 작기 때문에 BEA-형 > MWW-형 > del-

MWW-형 흡착제로 총 흡착 용량의 다른 경향을 보인다. 전체 흡착 결과는 전체 흡착이 흡착제 조직 특성에 의존한다는 것을 보여준다.

[0067] BTX 흡착 후, 흡착제를 물리적으로 흡착된 BTX를 탈착시키기에 충분한 시간 동안 흐르는 순수한 N_2로 플러싱한 다음, 지속적인 온도 상승을 기반으로 TPD 프로파일을 얻었다. GCFID 분석 결과 모든 TPD 구성 요소는 BTX였으며 열분해로 인한 다른 구성 요소는 없었다. 따라서, TPD 결과로부터 흡착제의 화학흡착 능력을 평가하였다. TPD 프로파일의 면적과 최고 피크 온도는 각각 화학 흡착의 양과 강도를 나타낸다. 도 6은 60~500℃의 온도 범위에서 MWW, delMWW 및 BEA 유형 흡착제에 대한 BTX TPD 결과를 나타내며 총 화학 흡착량은 표 2에 요약되어 있다. 전체 흡착량과 유사하게 분자 크기가 가장 작은 벤젠은 구조적 특징과 관계없이 다른 두 가지 방향족 화합물에 비해 화학 흡착량이 가장 높다. MWW 유형의 흡착제와 비교하여 deB-MWW는 주요 화학흡착 위치인 골격 원자의 부족으로 인해 가장 열악한 화학흡착 능력을 보인다. 골격 원자 치환(framework-atom substituted) MWW 흡착제 중에서 BTX의 화학흡착량과 강도는 B-MWW > Ni-MWW > Zn-MWW의 순서를 따른다. 3개의 헤테로원자, 즉 B, Ni 및 Zn의 크기가 각각 87, 149 및 142pm이므로, 전이 금속으로 치환된 MWW 프레임워크는 BTX 화학흡착에 부정적인 영향을 미치는 기공 차단(반응식 1a)을 유발한다. Ni- 및 Zn-MWW는 B-MWW보다 더 많은 산 부위를 가지고 있지만(표 1), BTX에 대한 접근이 Ni- 및 Zn-MWW의 더 좁은 기공에 의해 제한되기 때문에 BTX 화학흡착 용량은 B-MWW보다 낮았다. 또한 부분적으로 형성된 Ni-MWW 및 Zn-MWW의 2D MWW 층은 더 많은 실란올 그룹을 포함하고(도 4a) 더 높은 친수성을 유도하여(표 1) 소수성 BTX의 화학 흡착에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. Ni 종은 Zn보다 원자 직경이 더 크지만 Ni-MWW는 더 높은 산점 농도를 보여 BTX 방향족 고리와 강한 상호 작용을 일으켜 Zn-MWW보다 더 많은 양의 BTX 화학 흡착을 초래한다.

[0068] delMWW 흡착제는 B-delMWW에 대한 자일렌 화학흡착을 제외하고는 다른 구조보다 상당히 낮은 양의 BTX 화학흡착을 초래한다(도 6). 앞서 논의한 바와 같이, OH-IR 및 TGA/DTA 측정은 이러한 2D 박리 흡착제가 친수성이기 때문에(도 4b 및 표 1) 비극성 BTX 흡착물의 화학 흡착에 부정적인 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 그러나 B-delMWW는 아마도 붕소 구조 때문에 더 높은 자일렌 화학흡착을 나타낸다. Ni- 및 Zn-delMWW의 소수성에도 불구하고 표면적이 낮고 루이스 산도가 낮기 때문에(이러한 흡착제의 금속 클러스터로 인해) BTX의 화학 흡착이 적다(반응식 1b). 이들 2개의 금속 함유 흡착제의 비교는 더 높은 표면적 및 더 많은 루이스 산 부위를 갖는 Ni-delMWW가 Zn-delMWW보다 증가된 화학흡착을 나타냄을 나타낸다.

[0069] 전반적으로, BEA 유형 흡착제는 다른 두 구조보다 더 높은 BTX 화학흡착을 나타낸다. 도 6에서 볼 수 있듯이 Ni-BEA는 BTX의 가장 높은 화학 흡착을 나타내며 B- 및 Zn-BEA가 순서로 높은 화학 흡착을 나타낸다. 흥미롭게도 이 화학 흡착 능력은 BTX 방향족 고리와 공액 π-상호작용을 갖는 루이스 산 자리의 농도 순서를 따르며(도 4f), BEA 유형 흡착제는 골격 이종원자의 치환 여부와 상관없이 BTX에 들어가기에 충분한 기공 크기를 갖기 때문이다(도 8).

[0070] 또한 BEA 유형의 흡착제 중에서 Ni-BEA의 소수성은 BTX의 가장 높은 화학 흡착 성능을 나타낸다. 여기에서 Ni-MWW 및 Ni-delMWW와 비교할 때 Ni-BEA보다 화학 흡착된 BTX가 더 적다는 점에 유의해야 한다: 벤젠의 경우 52% 및 1%, 톨루엔의 경우 49% 및 3%, 자일렌의 경우 32% 및 10%. Ni-BEA는 더 큰 기공을 가지고 있으며 큰 프레임워크 Ni에도 불구하고 계속 열려 있다. 따라서 Ni-MWW와 비교하여 Ni-BEA는 루이스산 부위와 같은 BTX 화학흡착 부위에 훨씬 더 쉽게 접근할 수 있다. 또한 Ni-BEA 결정 크기가 작을수록 흡착 물질의 확산에 긍정적인 영향을 미친다. 이러한 현상은 다른 골격 원자 치환 BEA 유형 흡착제에도 적용되었다. 따라서 화학적 흡착 능력은 루이스 산도, 소수성 및 조직 특성에 크게 의존한다는 결론을 내릴 수 있다.

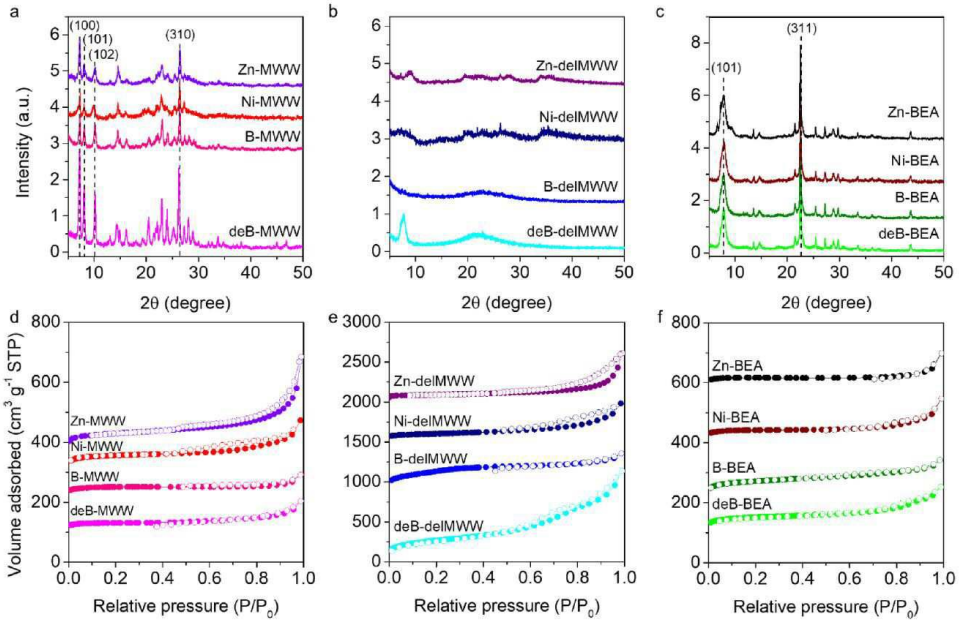
[0071] BTX에 대한 Ni-BEA의 화학 흡착 능력을 추가로 평가하기 위해 이 흡착제에 대해 추가 흡착-탈착 테스트를 수행했다. 도 7a-f는 120℃에서 5vol%의 물을 함유한 BTX에 대한 흡착 결과와 연속적인 TPD 프로파일을 나타낸다. Ni-BEA는 2배 더 높은 흡착 온도와 습한 조건에서도 여전히 화학 흡착 능력을 보여준다: 벤젠의 경우 8 $\mu mol\ g^{-1}$, 톨루엔의 경우 24 $\mu mol\ g^{-1}$, 자일렌의 경우 31 $\mu mol\ g^{-1}$, 60℃의 건조 조건에서 화학 흡착 용량과 비교하여 벤젠의 경우 2%, 톨루엔 및 자일렌의 경우 12%이다(도 6). 또한 Ni-BEA의 재사용성을 평가하였다. 도 7g에서 볼 수 있듯이 벤젠 흡착 파과 곡선은 건조한 조건에서 60℃에서 반복 흡착에도 불구하고 큰 변화를 나타내지 않았다. 또한, 이 Ni-BEA는 동일한 조건에서 1차 화학흡착 용량과 비교하여 2~5차 사이클에서 벤젠의 73~87% 화학흡착을 나타낸다(도 7h). 이는 Ni-BEA의 구조적 특성과 루이스 산 부위로 인해 벤젠 흡착질과 상호 작용하는 적절한 강도 때문이다. 벤젠 흡착-TPD 절차의 5번째 주기 후, TGA/DTA(표시되지 않음)에서 결정된 바와 같이 폐색된 잔류물의 2wt%만이 Ni-BEA에 남아 있으며, 이는 화학 흡착된 벤젠이 후속 5번째 흡착 주기 동안 효율적으로 탈착됨을 나타낸다. 이러한 결과는 이 흡착제가 BTX 저감을 위한 유망한 흡착제로 사용될 수 있음을 보여준다.

[0073] **<결론>**

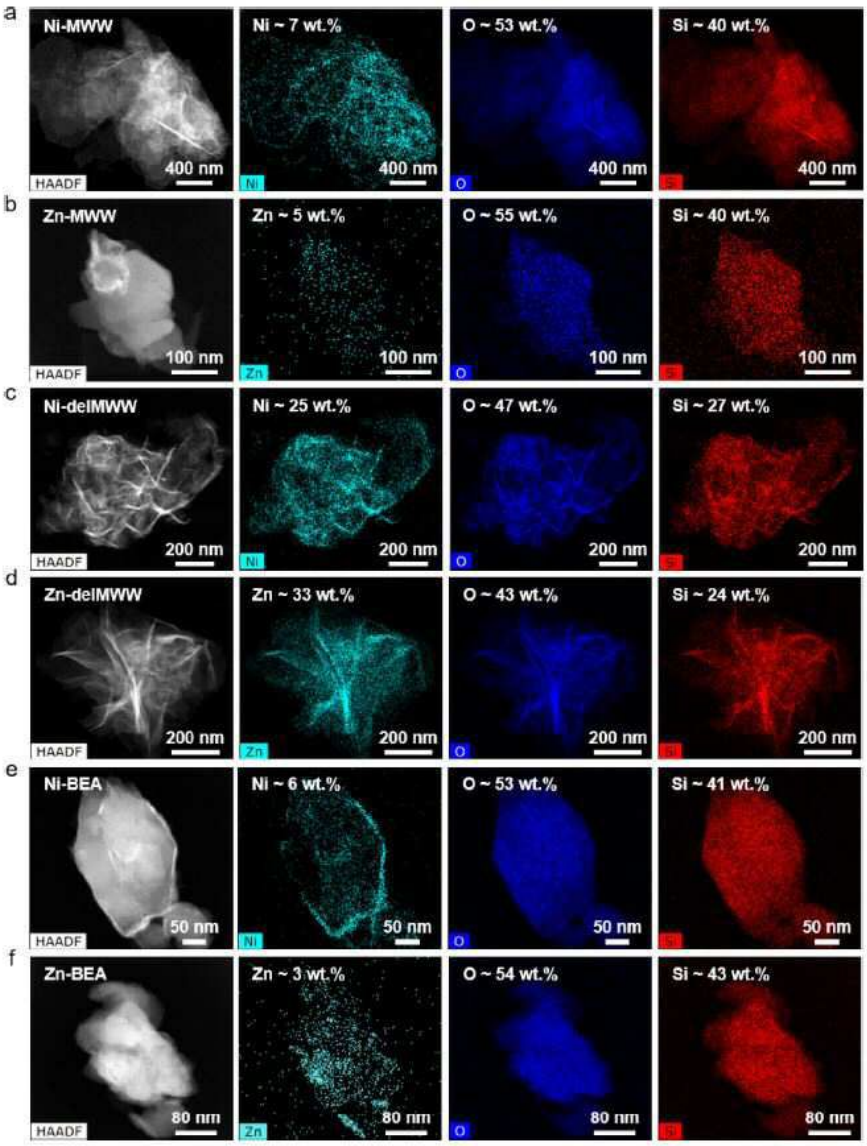
[0074] 이 연구에서는 탈붕소화 및 보로규산, 니켈 및 징코실리케이트 MWW 제올라이트 물질과 이들의 상호전환된 박리형 MWW 및 BEA 유형 흡착제를 준비하고 대기압 하 60℃에서 흡착된 BTX에 대한 흡착 특성을 비교했다. MWW 유형 흡착제의 경우, B의 추출은 deB-MWW에서 친수성을 유도하여 BTX의 화학흡착량이 가장 적었다. B-, Ni- 및 Zn-MWW 중에서, Ni- 및 Zn-MWW의 더 강한 루이스 산도에도 불구하고 B-MWW에서 BTX의 화학흡착량은 Ni- 및 Zn-MWW보다 더 높았다. 이는 Ni 및 Zn 프레임워크에 의해 10-고리 기공 입구가 차단되어 BTX가 내부 공간으로 덜 침투하기 때문일 수 있다. 박리된 delMWW 유형 흡착제는 모체 MWW보다 화학흡착된 BTX 함량이 실질적으로 적었다. 탈붕소화와 관계없이, deB- 및 B-delMWW는 박리 공정 동안 많은 친수성 실라놀 결함을 형성하여 낮은 BTX 화학흡착을 초래했다. Ni- 및 Zn-delMWW는 과량의 Ni 및 Zn에 의해 형성된 금속 클러스터로 인해 이 두 금속 함유 물질이 루이스산이 아닌 루이스 염기 사이트를 갖기 때문에 BTX-화학흡착 능력이 좋지 않은 것으로 나타났다. MWW보다 더 큰 기공 개구를 가진 BEA 유형 흡착제는 프레임워크에 결합된 Ni 및 Zn에 의한 기공 차단을 덜 일으켰다. 이러한 유리한 구조적 특성은 기공 구조 내부에서 더 많은 루이스 산 부위와 BTX의 접촉을 촉진하고, 결과적으로 다른 MWW 및 delMWW 흡착제보다 더 많은 양의 BTX 화학흡착을 유도했다. 특히, Ni-BEA는 높은 루이스 산도와 소수성 때문에 화학 흡착된 BTX의 함량이 가장 높았다. 이 최고 성능의 흡착제는 또한 습한 조건에서 120℃의 두 배 높은 온도에서 흡착하는 동안에도 우수한 재사용성과 BTX 화학 흡착 능력을 나타냈다.

도면

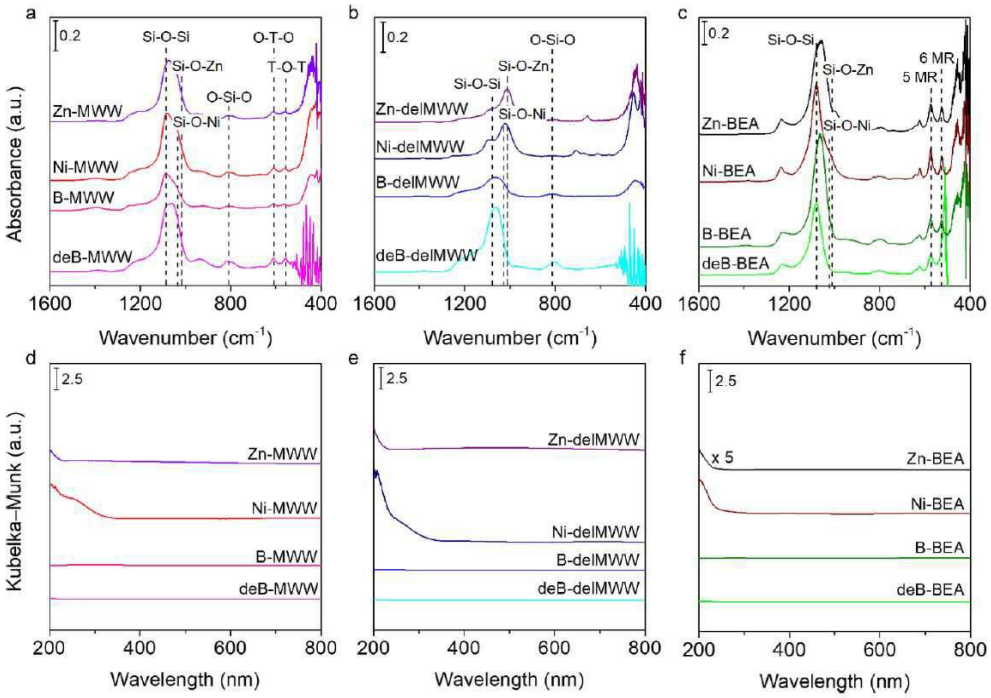
도면1



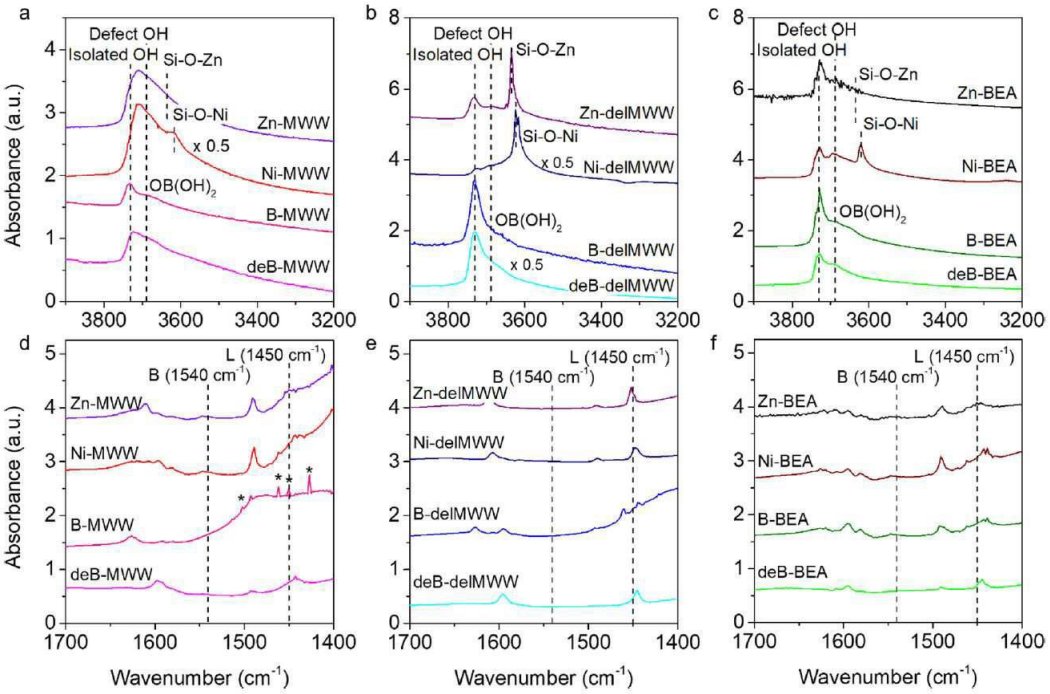
도면2


a
Ni-MWW
Ni ~ 7 wt.%
O ~ 53 wt.%
Si ~ 40 wt.%
400 nm
HAADF
Ni
O
Si
b
Zn-MWW
Zn ~ 5 wt.%
O ~ 55 wt.%
Si ~ 40 wt.%
100 nm
HAADF
Zn
O
Si
c
Ni-delMWW
Ni ~ 25 wt.%
O ~ 47 wt.%
Si ~ 27 wt.%
200 nm
HAADF
Ni
O
Si
d
Zn-delMWW
Zn ~ 33 wt.%
O ~ 43 wt.%
Si ~ 24 wt.%
200 nm
HAADF
Zn
O
Si
e
Ni-BEA
Ni ~ 6 wt.%
O ~ 53 wt.%
Si ~ 41 wt.%
50 nm
HAADF
Ni
O
Si
f
Zn-BEA
Zn ~ 3 wt.%
O ~ 54 wt.%
Si ~ 43 wt.%
80 nm
HAADF
Zn
O
Si

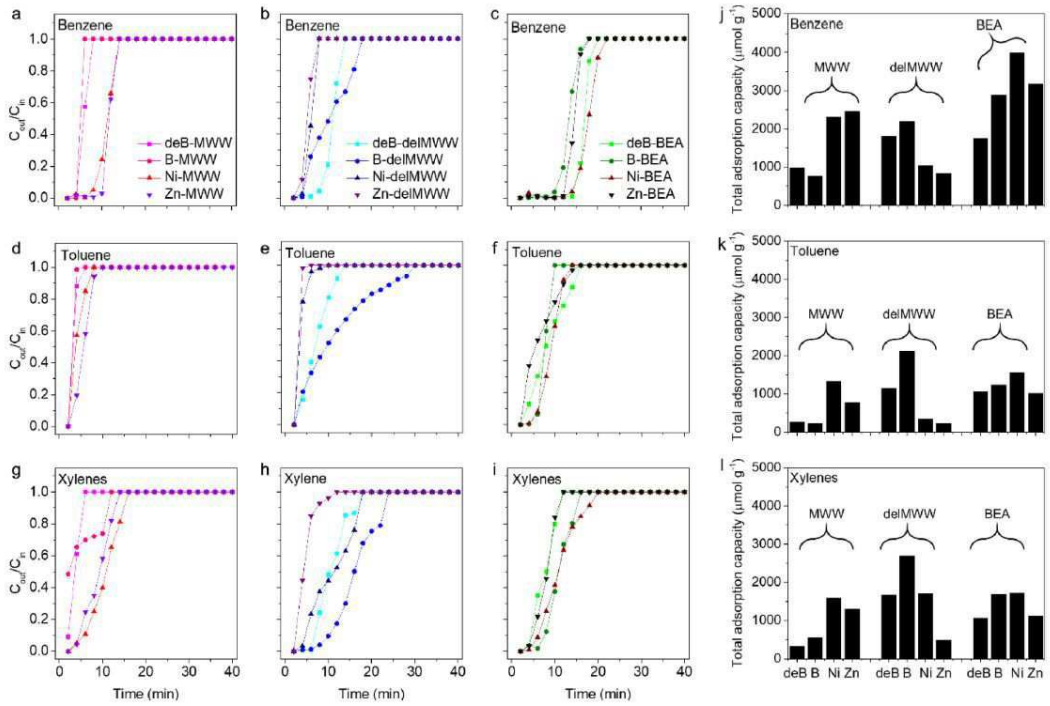
도면3


a
b
c
d
e
f
Absorbance (a.u.)
Kubelka–Munk (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
Wavelength (nm)
Si-O-Si
Si-O-Zn
O-T-O
T-O-T
O-Si-O
Si-O-Ni
6 MR
5 MR
Zn-MWW
Ni-MWW
B-MWW
deB-MWW
Zn-delMWW
Ni-delMWW
B-delMWW
deB-delMWW
Zn-BEA
Ni-BEA
B-BEA
deB-BEA
x 5

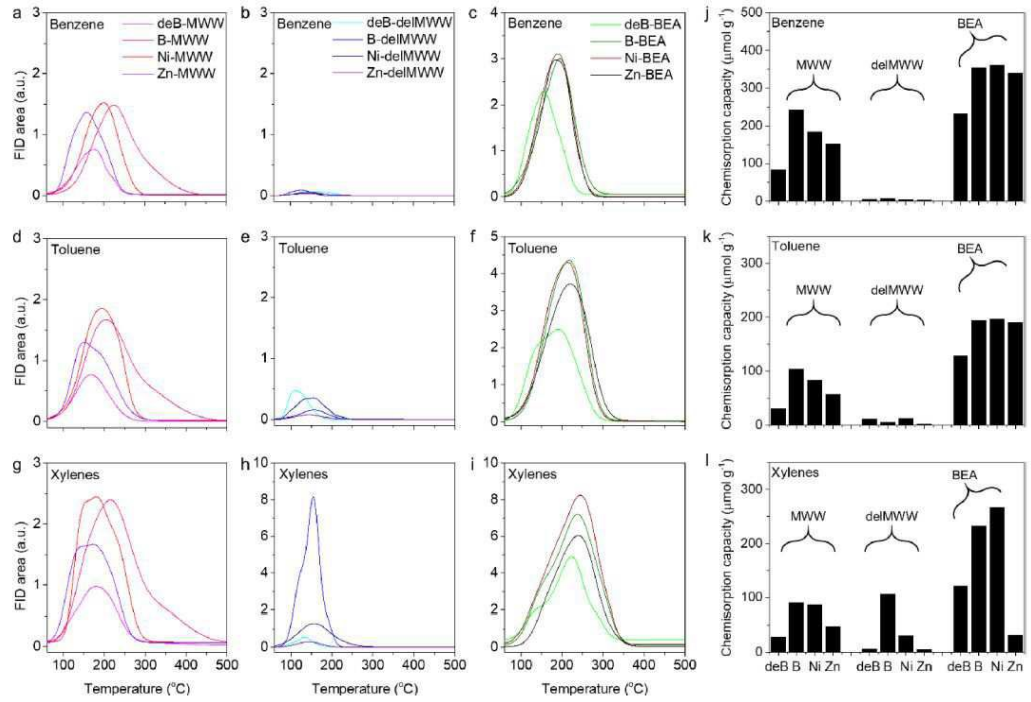
도면4


a
b
c
d
e
f
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
Defect OH
Isolated OH
Si-O-Zn
Si-O-Ni
OB(OH)2
x 0.5
L (1450 cm-1)
B (1540 cm-1)
Zn-MWW
Ni-MWW
B-MWW
deB-MWW
Zn-delMWW
Ni-delMWW
B-delMWW
deB-delMWW
Zn-BEA
Ni-BEA
B-BEA
deB-BEA

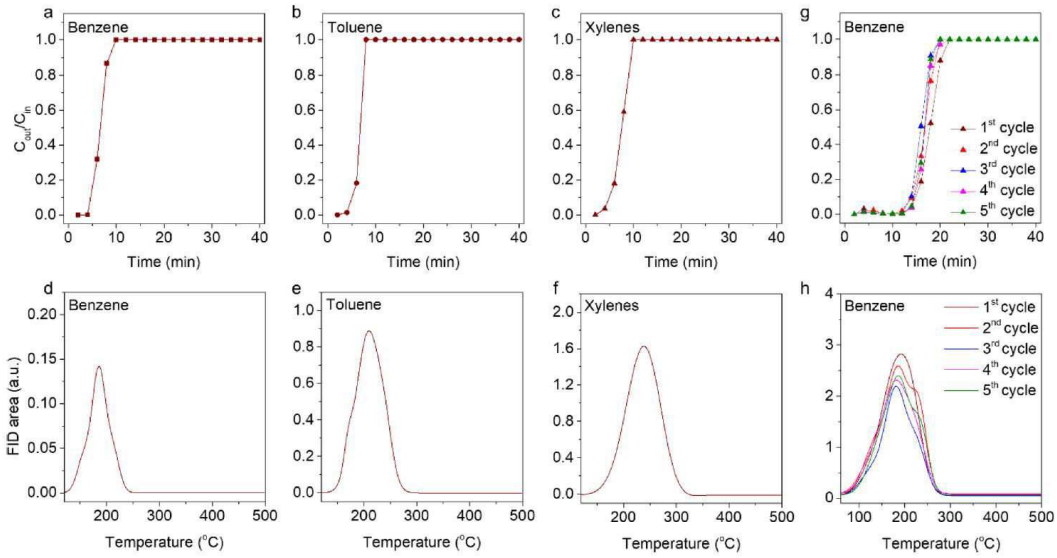
도면5


a
Benzene
deB-MWW
B-MWW
Ni-MWW
Zn-MWW
b
Benzene
deB-delMWW
B-delMWW
Ni-delMWW
Zn-delMWW
c
Benzene
deB-BEA
B-BEA
Ni-BEA
Zn-BEA
j
Benzene
MWW
delMWW
BEA
Total adsorption capacity (μmol g-1)
d
Toluene
e
Toluene
f
Toluene
k
Toluene
g
Xylenes
h
Xylene
i
Xylenes
l
Xylenes
Cout/Cin
Time (min)
deB B Ni Zn

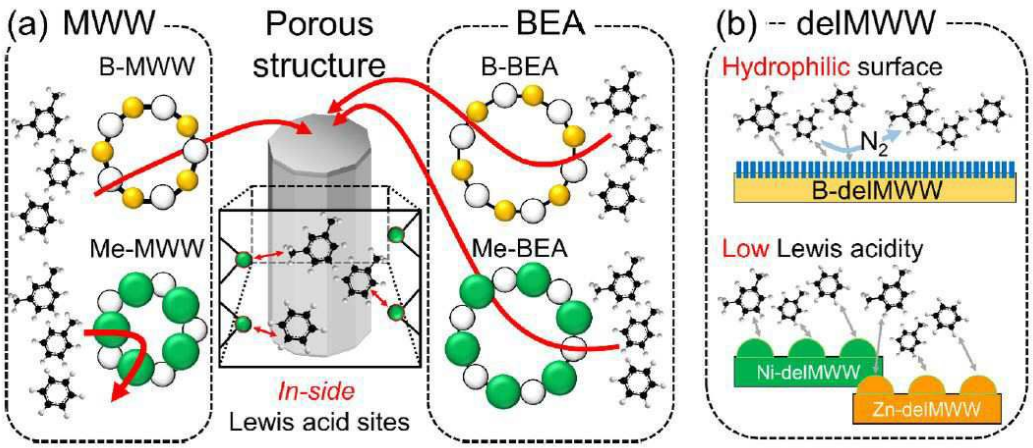
도면6


a
Benzene
deB-MWW
B-MWW
Ni-MWW
Zn-MWW
b
Benzene
deB-delMWW
B-delMWW
Ni-delMWW
Zn-delMWW
c
Benzene
deB-BEA
B-BEA
Ni-BEA
Zn-BEA
j
Benzene
MWW
delMWW
BEA
Chemisorption capacity (μmol g-1)
d
Toluene
e
Toluene
f
Toluene
k
Toluene
g
Xylenes
h
Xylenes
i
Xylenes
l
Xylenes
FID area (a.u.)
Temperature (°C)
deB B Ni Zn

도면7


a
Benzene
b
Toluene
c
Xylenes
g
Benzene
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle
4th cycle
5th cycle
Time (min)
d
Benzene
e
Toluene
f
Xylenes
h
Benzene
FID area (a.u.)
Temperature (°C)

도면8


(a) MWW
B-MWW
Me-MWW
Porous structure
In-side
Lewis acid sites
BEA
B-BEA
Me-BEA
(b) -- delMWW
Hydrophilic surface
N2
B-delMWW
Low Lewis acidity
Ni-delMWW
Zn-delMWW