



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0045111
(43) 공개일자 2020년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 39/48 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)
C01B 39/06 (2006.01) C07C 209/90 (2006.01)
C07C 211/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 39/48 (2013.01)
B01D 53/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0125715

(22) 출원일자 2018년10월22일

심사청구일자 2018년10월22일

(71) 출원인

포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

(72) 발명자

홍석봉
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 4동 703호(지곡동, 교수아파트)

이화준

대구광역시 북구 태전로7길 13 (태전동) . 태전한라아파트 104동 1201호

신지호

경상북도 포항시 남구 지곡로 102 4동 301호 (포스빌)

(74) 대리인

박상훈

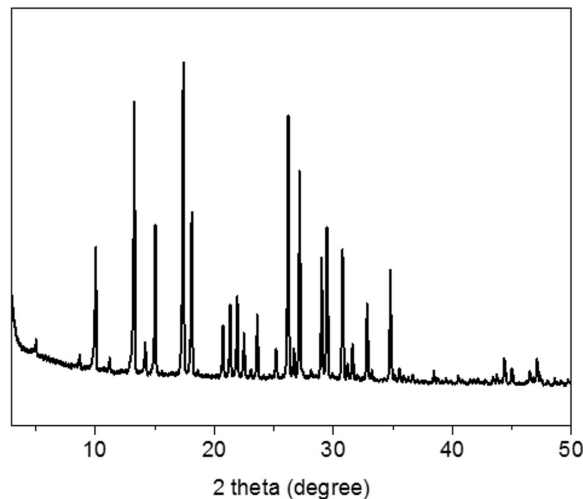
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 제올라이트 PST-29 및 그 제조방법, 이를 이용한 이산화탄소의 선택적 분리 및 메틸아민의 제조

(57) 요약

본 발명은 새로운 골격 구조를 갖는 PST-29 제올라이트 및 그 제조방법과 이 제올라이트를 이용한 기체의 선택적 분리 및 흡착에 관한 것으로 지금까지 보고 된 제올라이트와는 전혀 다른 새로운 골격 구조를 갖는 작은 세공을 가진 알루미늄 실리케이트 PST-29 제올라이트를 제조하고, 이산화탄소를 선택적으로 흡착/분리할 수 있는 PST-29 제올라이트를 흡착제 및 분리제로 사용할 수 있는 방법에 관한 것이며, 또한 메틸아민 생성반응을 선택적으로 산출할 수 있는 촉매로의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 29/061 (2013.01)

B01J 29/70 (2013.01)

C01B 39/06 (2013.01)

C07C 209/90 (2013.01)

C07C 211/04 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711058470

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 재단법인한국연구재단

연구사업명 창의연구지원사업

연구과제명 나노다공성 재료 합성 연구단

기 여 율 1/1

주관기관 포항공과대학교 산학협력단

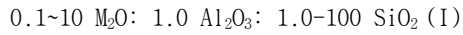
연구기간 2017.09.01 ~ 2018.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식(I)로 표현되는 조성을 가지며,



여기서, 상기 M은 1가 금속 원소에서 하나 이상 선택되고,

하기 표 1에 나타난 XRD 패턴에 따른 골격 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라이트.

[표 1]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	W
6.6 ~ 6.7	10.1 ~ 10.2	W
10.0 ~ 10.1	8.8 ~ 8.9	M-S
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	W
13.2 ~ 13.3	6.6 ~ 6.7	VS
14.1 ~ 14.2	6.2 ~ 6.3	W-M
15.0 ~ 15.1	5.8 ~ 5.9	M-S
15.5 ~ 15.6	5.6 ~ 5.7	W
17.2 ~ 17.4	5.0 ~ 5.1	VS
18.1 ~ 18.2	4.7 ~ 5.0	S-VS
18.5 ~ 18.6	4.7 ~ 4.8	W
20.7 ~ 21.8	4.2 ~ 4.3	W-M
21.2 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	W-M
21.9 ~ 22.0	4.0 ~ 4.1	W-M
22.4 ~ 22.5	3.9 ~ 4.0	W-M
23.0 ~ 23.1	3.8 ~ 3.9	W
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	W-M
24.1 ~ 24.2	3.6 ~ 3.7	W
24.6 ~ 24.7	3.6 ~ 3.7	W
25.1 ~ 25.2	3.5 ~ 3.6	W
26.1 ~ 26.2	3.4 ~ 3.5	VS
26.6 ~ 26.7	3.3 ~ 3.4	W
27.1 ~ 27.2	3.2 ~ 3.3	S-VS
28.0 ~ 28.1	3.1 ~ 3.2	W
29.0 ~ 29.1	3.0 ~ 3.1	W-M
29.4 ~ 29.5	3.0 ~ 3.1	M-S
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	W-M
29.9 ~ 30.0	2.9 ~ 3.0	W
30.7 ~ 30.8	2.9 ~ 3.0	M-S
31.1 ~ 31.2	2.8 ~ 2.9	W
31.5 ~ 31.6	2.8 ~ 2.9	W-M
32.0 ~ 32.1	2.7 ~ 2.8	W
32.4 ~ 32.5	2.7 ~ 2.8	W
32.8 ~ 32.9	2.7 ~ 2.8	W-M
32.9 ~ 33.0	2.7 ~ 2.8	W-M
33.2 ~ 33.3	2.6 ~ 2.7	W
34.3 ~ 34.4	2.6 ~ 2.7	W
34.7 ~ 34.8	2.5 ~ 2.6	M-S
34.8 ~ 34.9	2.5 ~ 2.6	W-M
35.1 ~ 35.2	2.5 ~ 2.6	W

표 1에서, θ , d, I는 각각 브래그(Bragg)각, 격자간격, 그리고 X-선 회절 피크의 강도를 의미한다. 이 분말 X-선 회절 패턴을 포함하여 본 발명에서 보고되는 모든 분말 X-선 회절 데이터는 표준 X-선 회절 방법을 이용하여 측정하였으며, 방사원으로는 구리 K α 선과 40 kV, 30 mA에서 작동하는 X-선 튜브를 사용하였다. 수평으로 압축된 분말시료로부터 분당 5도(2θ)의 속도로 측정하였으며, 관찰된 X-선 회절 피크의 2θ 값과 피크 높이로부터 d와 I를 계산하였으며, 여기서, $100 \times I/I_0$ 는 W(약함:0~20), M(중간:20~40), S(강함:40~60), VS(매우 강

함:60~100)임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 PST-29 제올라이트는 Al_2O_3 와 SiO_2 의 비가 1:2~45이며, 상기 표 1의 2θ , d , $100 \times I/I_0$ 는 하기 표 2로 표현되는 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라이트.

[표 2]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	0 ~ 10
8.6 ~ 8.7	10.1 ~ 10.2	0 ~ 5
10.0 ~ 10.1	8.8 ~ 8.9	30 ~ 60
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	0 ~ 5
13.2 ~ 13.3	6.6 ~ 6.7	80 ~ 100
14.1 ~ 14.2	6.2 ~ 6.3	0 ~ 15
15.0 ~ 15.1	5.8 ~ 5.9	45 ~ 55
15.5 ~ 15.6	5.6 ~ 5.7	0 ~ 5
17.3 ~ 17.4	5.0 ~ 5.1	95 ~ 100
18.1 ~ 18.2	4.9 ~ 5.0	50 ~ 55
18.5 ~ 18.6	4.7 ~ 4.8	0 ~ 5
20.7 ~ 21.8	4.2 ~ 4.3	15 ~ 20
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	20 ~ 25
21.9 ~ 22.0	4.0 ~ 4.1	25 ~ 30
22.4 ~ 22.5	3.9 ~ 4.0	10 ~ 15
23.0 ~ 23.1	3.8 ~ 3.9	0 ~ 5
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	20 ~ 25
24.1 ~ 24.2	3.6 ~ 3.7	0 ~ 5
24.6 ~ 24.7	3.6 ~ 3.7	0 ~ 5
25.1 ~ 25.2	3.5 ~ 3.6	5 ~ 10
26.1 ~ 26.2	3.4 ~ 3.5	80 ~ 85
26.6 ~ 26.7	3.3 ~ 3.4	5 ~ 10
27.1 ~ 27.2	3.2 ~ 3.3	65 ~ 70
28.0 ~ 28.1	3.1 ~ 3.2	0 ~ 5
29.0 ~ 29.1	3.0 ~ 3.1	0 ~ 40
29.4 ~ 29.5	3.0 ~ 3.1	45 ~ 50
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	20 ~ 25
29.9 ~ 30.0	2.9 ~ 3.0	0 ~ 5
30.7 ~ 30.8	2.9 ~ 3.0	40 ~ 45
31.1 ~ 31.2	2.8 ~ 2.9	5 ~ 10
31.5 ~ 31.6	2.8 ~ 2.9	10 ~ 15
32.0 ~ 32.1	2.7 ~ 2.8	0 ~ 5
32.4 ~ 32.5	2.7 ~ 2.8	0 ~ 5
32.8 ~ 32.9	2.7 ~ 2.8	20 ~ 25
32.9 ~ 33.0	2.7 ~ 2.8	10 ~ 15
33.2 ~ 33.3	2.6 ~ 2.7	0 ~ 5
34.3 ~ 34.4	2.6 ~ 2.7	0 ~ 5
34.7 ~ 34.8	2.5 ~ 2.6	35 ~ 40
34.8 ~ 34.9	2.5 ~ 2.6	15 ~ 20
35.1 ~ 35.2	2.5 ~ 2.6	0 ~ 5

표 2에서, θ , d , I 는 각각 브래그(Bragg)각, 격자간격, 그리고 X-선 회절 피크의 강도를 의미한다. 이 분말 X-선 회절 패턴을 포함하여 본 발명에서 보고되는 모든 분말 X-선 회절 데이터는 표준 X-선 회절 방법을 이용하여 측정하였으며, 방사원으로는 구리 $K\alpha$ 선과 40 kV, 30 mA에서 작동하는 X-선 튜브를 사용하였다. 수평으로 압축된 분말시료로부터 분당 5도(2θ)의 속도로 측정하였으며, 관찰된 X-선 회절 피크의 2θ 값과 피크 높이로부터 d 와 I 를 계산.

청구항 3

제1항에 있어서, 정육면체 결정계(Cubic crystal system)의 $Im\bar{3}m$ 의 공간군에 속하며, 결정 축 단위세포 길이 a , b , c 는 모두 20 Å(Angstrom)이상인 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라이트.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 결정 축 단위세포 길이 a , b , c 는 25 Å(Angstrom)인 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라

이트.

청구항 5

제1항에 있어서, 1~20 중량%의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라이트.

청구항 6

제1항에 있어서, 1~20 중량%의 유기물 구조 유도 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라이트.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 1가 금속은 Li, Na, K, Rb, Cs로 이루어진 그룹에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라이트.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 비는 0.5~7.0 M_2O : 1.0 Al_2O_3 : 1~25 SiO_2 인 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라이트.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 유기구조유도물질은 Me_2 -DABCO 이온인 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라이트.

청구항 10

이산화탄소를 포함하는 기류를 PST-29 제올라이트와 접촉시켜, 이산화탄소를 선택적으로 흡착하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 PST-29 제올라이트는 Na^+ 이온교환된 제올라이트인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 PST-29 제올라이트는 500 °C 이상에서 소성 후 Na^+ 이온 교환된 제올라이트인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 분리 방법.

청구항 13

PST-29 제올라이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제.

청구항 14

암모니아와 메탄올을 반응시켜 메틸아민을 제조하는 방법에 있어서, 탈수된 PST-29 제올라이트를 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

PST-29 제올라이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 메틸아민 제조용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 새로운 골격 구조를 갖는 PST-29 제올라이트 및 그 제조방법과 이 제올라이트를 이용한 기체의 선택적 분리 및 흡착 그리고 메틸아민 생성반응에 관한 것으로, 보다 상세하게는 지금까지 보고된 제올라이트와는 전혀 다른 새로운 골격 구조를 갖는 작은 세공을 가진 알루미늄 실리케이트 PST-29 제올라이트를 제조하고, 이산화탄소를 선택적으로 흡착/분리할 수 있는 PST-29 제올라이트를 흡착제 및 분리제로 사용할 수 있는 방법과 메틸아민 생성반응의 촉매로의 용도로 사용할 수 있는 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 제올라이트는 내부 골격 구조에 의해서 균일한 크기와 모양을 가지는 세공을 포함하고 있어 일반적인 무정형 산화물에서는 발견되지 않는 독특한 형상 선택성이 나타나는 대표적인 나노다공성 구조체이다. 이러한 특성들로 인하여 제올라이트는 석유화학, 정밀화학뿐 만 아니라 여러 화학분야에서 이온교환제, 분리제, 촉매 또는 촉매 지지체로서 다양하게 사용되고 있는 실정이다. 제올라이트는 세공의 크기에 따라 분자의 흡착유무가 나타나는 분자체 효과가 나타나 다른 무기소재에 비해서 기체의 투과율/선택도 가 높다. 이 밖에 열적/기계적 안정성이 우수하며, 이온교환을 통한 극성 조절로 인하여 흡착 제거제 및 분리제로 활용도가 높다.
- [0003] 이와 같은 제올라이트 합성연구는 1940년대 Barrer 와 Miltion에 의해 수열합성방법이 개발된 이래 지난 수 십 년 간 다양한 알킬아민과 알킬암모늄이온과 같은 유기구조유도물질을 사용한 이래, 2018년 기준으로 235가지의 각기 다른 제올라이트가 보고 되었으며, 그 구조가 Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth 2007, <http://www.iza-structure.org/>에 개시되어 있다.
- [0004] 그러나 실제 상업화가 이루어진 구조는 LTA, FAU, MFI, MOR, BEA, FER, LTL 등을 포함하여 약 18 종으로 그 응용이 극히 제한적이다. 이런 제올라이트의 응용에 대한 일차적인 제약은 세공 크기에 있으며, 세공 구조, 산성도, 수열 안정성 또한 그 활용 가능성을 결정하는 주요 인자이다. 그러므로, 새로운 골격 구조 및 조성을 가지는 제올라이트는 기존의 화학공정의 획기적인 개선뿐만 아니라 상업적으로 중요한 새로운 공정 개발이 가능하다는 점에서 매우 중요하다. 이에 따라, 기존 제올라이트에는 없던 새로운 구조 또는 새로운 조성의 제올라이트에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 새로운 결정 구조를 가지는 알루미늄 실리케이트 제올라이트를 제공하고 또한 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 새로운 결정 구조를 알루미늄실리케이트 제올라이트를 이용하여 이산화탄소를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 새로운 결정 구조를 가지는 알루미늄실리케이트 제올라이트의 메틸아민 생성반응 촉매로의 용도를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 지금까지 알려진 제올라이트와는 전혀 다른 골격구조를 갖는 알루미늄실리케이트 PST-29 제올라이트를 제조하여 환경 및 에너지 분야의 다양한 산업공정에서 이온교환제, 촉매 또는 촉매 지지체, 특히 이산화탄소의 분리, 회수 공정의 흡착제 및 분리제뿐만 아니라, 용매 및 살충제를 만드는데 필요한 중간체인 메틸아민을 생성하는 촉매로 유용한 PST-29 제올라이트 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에 따른 제올라이트는 하기 화학식(I)로 표현되는 조성을 가지며,
- [0010] $0.1 \sim 10 \text{ M}_2\text{O} : 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.0 \sim 100 \text{ SiO}_2 \text{ (I)}$
- [0011] 여기서, 상기 M은 1가 금속 원소에서 하나 이상 선택될 수 있다. 그리고 하기 표 1에 나타난 XRD 패턴에 따른 골격 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.

표 1

[0012]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	W
8.6 ~ 8.7	10.1 ~ 10.2	W
10.0 ~ 10.1	8.8 ~ 8.9	M~S
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	W
13.2 ~ 13.3	6.6 ~ 6.7	VS
14.1 ~ 14.2	6.2 ~ 6.3	W~M

15.0 ~ 15.1	5.8 ~ 5.9	M~S
15.5 ~ 15.6	5.6 ~ 5.7	W
17.3 ~ 17.4	5.0 ~ 5.1	VS
18.1 ~ 18.2	4.9 ~ 5.0	S~VS
18.5 ~ 18.6	4.7 ~ 4.8	W
20.7 ~ 21.8	4.2 ~ 4.3	W~M
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	W~M
21.9 ~ 22.0	4.0 ~ 4.1	W~M
22.4 ~ 22.5	3.9 ~ 4.0	W~M
23.0 ~ 23.1	3.8 ~ 3.9	W
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	W~M
24.1 ~ 24.2	3.6 ~ 3.7	W
24.6 ~ 24.7	3.6 ~ 3.7	W
25.1 ~ 25.2	3.5 ~ 3.6	W
26.1 ~ 26.2	3.4 ~ 3.5	VS
26.6 ~ 26.7	3.3 ~ 3.4	W
27.1 ~ 27.2	3.2 ~ 3.3	S~VS
28.0 ~ 28.1	3.1 ~ 3.2	W
29.0 ~ 29.1	3.0 ~ 3.1	W~M
29.4 ~ 29.5	3.0 ~ 3.1	M~S
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	W~M
29.9 ~ 30.0	2.9 ~ 3.0	W
30.7 ~ 30.8	2.9 ~ 3.0	M~S
31.1 ~ 31.2	2.8 ~ 2.9	W
31.5 ~ 31.6	2.8 ~ 2.9	W~M
32.0 ~ 32.1	2.7 ~ 2.8	W
32.4 ~ 32.5	2.7 ~ 2.8	W
32.8 ~ 32.9	2.7 ~ 2.8	W~M
32.9 ~ 33.0	2.7 ~ 2.8	W~M
33.2 ~ 33.3	2.6 ~ 2.7	W
34.3 ~ 34.4	2.6 ~ 2.7	W
34.7 ~ 34.8	2.5 ~ 2.6	M~S
34.8 ~ 34.9	2.5 ~ 2.6	W~M
35.1 ~ 35.2	2.5 ~ 2.6	W

[0013] 표 1에서, θ , d, I는 각각 브래그(Bragg)각, 격자간격, 그리고 X-선 회절 피크의 강도를 의미한다. 이 분말 X-선 회절 패턴을 포함하여 본 발명에서 보고되는 모든 분말 X-선 회절 데이터는 표준 X-선 회절 방법을 이용하여 측정하였으며, 방사원으로는 구리 K α 선과 40 kV, 30 mA에서 작동하는 X-선 튜브를 사용하였다. 수평으로 압축된 분말시료로부터 분당 5도(2θ)의 속도로 측정하였으며, 관찰된 X-선 회절 피크의 2θ 값과 피크 높이로부터 d와 I를 계산하였으며, 여기서, $100I/I_0$ 는 W(약함:0~20미만), M(중간:20~40미만), S(강함:40~60미만), VS(매우강함:60~100)로 구분된다.

[0014] 상기 결과에 따라 골격구조가 화학식 (I)과 같은 조성으로 이루어져 있으며, 표 1에 주어진 격자간격들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 제올라이트를 PST-29 (POSTECH Number 29)으로 명명한다. 보고된 문헌에 따르면 아직까지 PST-29과 유사한 골격구조를 가지고 있는 제올라이트는 존재하지 않는다 [Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth 2007], [<http://www.iza-structure.org/>]. 본 발명에 있어서, 상기 제올라이트에서 Al_2O_3 와 SiO_2 의 비는 바람직하게는 1.0 Al_2O_3 : 2~45 SiO_2 으로 표현될 수 있으며, 보다 바람직하게는 1:2~25 이며, 상기 표 1의 2θ , d, $100 \times I/I_0$ 는 하기 표 2로 표현될 수 있다.

표 2

[0015]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	0 ~ 10
8.6 ~ 8.7	10.1 ~ 10.2	0 ~ 5
10.0 ~ 10.1	8.8 ~ 8.9	30 ~ 60

11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	0 ~ 5
13.2 ~ 13.3	6.6 ~ 6.7	80 ~ 100
14.1 ~ 14.2	6.2 ~ 6.3	0 ~ 15
15.0 ~ 15.1	5.8 ~ 5.9	45 ~ 55
15.5 ~ 15.6	5.6 ~ 5.7	0 ~ 5
17.3 ~ 17.4	5.0 ~ 5.1	95 ~ 100
18.1 ~ 18.2	4.9 ~ 5.0	50 ~ 55
18.5 ~ 18.6	4.7 ~ 4.8	0 ~ 5
20.7 ~ 21.8	4.2 ~ 4.3	15 ~ 20
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	20 ~ 25
21.9 ~ 22.0	4.0 ~ 4.1	25 ~ 30
22.4 ~ 22.5	3.9 ~ 4.0	10 ~ 15
23.0 ~ 23.1	3.8 ~ 3.9	0 ~ 5
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	20 ~ 25
24.1 ~ 24.2	3.6 ~ 3.7	0 ~ 5
24.6 ~ 24.7	3.6 ~ 3.7	0 ~ 5
25.1 ~ 25.2	3.5 ~ 3.6	5 ~ 10
26.1 ~ 26.2	3.4 ~ 3.5	80 ~ 85
26.6 ~ 26.7	3.3 ~ 3.4	5 ~ 10
27.1 ~ 27.2	3.2 ~ 3.3	65 ~ 70
28.0 ~ 28.1	3.1 ~ 3.2	0 ~ 5
29.0 ~ 29.1	3.0 ~ 3.1	0 ~ 40
29.4 ~ 29.5	3.0 ~ 3.1	45 ~ 50
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	20 ~ 25
29.9 ~ 30.0	2.9 ~ 3.0	0 ~ 5
30.7 ~ 30.8	2.9 ~ 3.0	40 ~ 45
31.1 ~ 31.2	2.8 ~ 2.9	5 ~ 10
31.5 ~ 31.6	2.8 ~ 2.9	10 ~ 15
32.0 ~ 32.1	2.7 ~ 2.8	0 ~ 5
32.4 ~ 32.5	2.7 ~ 2.8	0 ~ 5
32.8 ~ 32.9	2.7 ~ 2.8	20 ~ 25
32.9 ~ 33.0	2.7 ~ 2.8	10 ~ 15
33.2 ~ 33.3	2.6 ~ 2.7	0 ~ 5
34.3 ~ 34.4	2.6 ~ 2.7	0 ~ 5
34.7 ~ 34.8	2.5 ~ 2.6	35 ~ 40
34.8 ~ 34.9	2.5 ~ 2.6	15 ~ 20
35.1 ~ 35.2	2.5 ~ 2.6	0 ~ 5

[0016] 표 2에서, θ , d , I 는 각각 브래그(Bragg)각, 격자간격, 그리고 X-선 회절 피크의 강도를 의미한다. 이 분말 X-선 회절 패턴을 포함하여 본 발명에서 보고되는 모든 분말 X-선 회절 데이터는 표준 X-선 회절 방법을 이용하여 측정하였으며, 방사원으로는 구리 K α 선과 40 kV, 30 mA에서 작동하는 X-선 튜브를 사용하였다. 수평으로 압축된 분말시료로부터 분당 5도(2θ)의 속도로 측정하였으며, 관찰된 X-선 회절 피크의 2θ 값과 피크 높이로부터 d 와 I 를 계산하였다. 본 발명에 있어서, 상기 1가 금속은 바람직하게는 알칼리 금속이며, Li, Na, K, Rb, Cs 등을 하나 이상 사용할 수 있다.

[0017] 상기 M_2O 와 Al_2O_3 의 비는 바람직하게는 0.1~10.0 M_2O : 1.0 Al_2O_3 이며, 보다 더 바람직하게는 0.5~7.0 M_2O : 1.0 Al_2O_3 이다.

[0018] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 제올라이트는 0.5~7.0 M_2O : 1.0 Al_2O_3 : 1~25 SiO_2 이다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 PST-29 제올라이트는 정육면체 결정계(Cubic crystal system)의 $Im\bar{3}m$ 의 공간군에 속하며, 결정 축 단위세포 길이 a , b , c 는 모두 대략 20Å(Angstrom)이상, 예를 들어, 20~30Å일 수 있으며, 바람직하게는 결정 축 단위세포 길이 a , b , c 가 25 Å인 제올라이트이다. X-선 회절분석을 통해 결정된 PST-29 제올라이트의 구조를 도 1에 나타내었다. PST-29 제올라이트는 작은 세공 물질로서, 그 내부에 8개의 산소고리로 구성된 다양한 동공을 포함하고 있다.

- [0020] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 PST-29 제올라이트는 1~20 중량%의 물을 포함할 수 있으며, 예를 들어 5~15 중량%의 물을 포함할 수 있다. 상기 물은 가열에 의해서 탈수될 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 PST-29 제올라이트는 1~20 중량%의 유기 분자, 바람직하게는 유기물 구조 유도 분자를 포함할 수 있다. 상기 유기물은 가열에 의해서 분해되어 제거될 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 PST-29 제올라이트는 반응 혼합물 내 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{NaOH}+\text{KOH})/\text{SiO}_2$ 및 알칼리 금속 종류와 양을 조절하고, 1,4-다이메틸다이아바이클로[2.2.2]옥테인(*N,N'*-dimethyl-diazabicyclo[2.2.2]octane, 이하 $\text{Me}_2\text{-DABCO}$)를 유기구조유도물질로서 사용하여 수열합성법을 통해 제조할 수 있다.
- [0023] 상기 $\text{Me}_2\text{-DABCO}$ 유기구조유도분자는 기존 KFI, MOZ, AFX, VET, IFR, EEI 등의 제올라이트 합성에 사용된 바 있다.
- [0024] 본 발명의 실시예에 있어서, 가열 조건은 80~150 °C 에서 5 ~ 16 일 동안 가열되는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 바람직한 실시예에 있어서 따른 제올라이트는 다음과 같이 제조된다. 먼저, 금속알루미늄(Al_2O_3) 1몰에 대하여 1가의 수산화나트륨(NaOH)수용액을 0 내지 5몰, 바람직하게는 1~5몰의 비율이 되도록 첨가하고, 수산화칼륨(KOH)수용액을 0 내지 5몰, 바람직하게는 1~5몰의 비율이 되도록 첨가하여 1시간 교반시켜 제1 용액을 만든다. 다음, 실리카 졸 또는 무정형의 실리카를 금속알루미늄 1몰에 대하여 5 내지 20몰의 비율이 되도록 첨가하여 녹인 후, 마지막으로 유기구조유도물질인 ($\text{Me}_2\text{-DABCO}$) OH_2 를 1 내지 25몰의 비율이 되도록 첨가하고 1시간 동안 교반하여 제2 용액을 만든다. 제조된 제1용액을 제2용액에 천천히 한 방울 첨가한 후 상온에서 24시간 교반시켜 화학식(II)와 같은 조성의 반응 혼합물을 수득한다.
- [0026] 1.0-25.0 ($\text{Me}_2\text{-DABCO}$) OH_2 :0-5.0 NaOH :0-5.0 KOH :1.0 Al_2O_3 :5.0-25.0 SiO_2 :100-1000 H_2O (II)
- [0027] 여기에서 유기구조유도분자 ($\text{Me}_2\text{-DABCO}$) OH_2 는 우선 1 몰의 1,4-다이아바이클로[2.2.2]옥테인 (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)을 2 몰의 메틸 아이오다이드(Methyliodide)와 반응시켜 *N,N'*-다이메틸다이아바이클로[2.2.2]옥테인 다이아이오다이드(*N,N'*-dimethyl-diazabicyclo[2.2.2]octane diiodide)를 얻은 후, 합성수지를 이용하여 수산화물(hydroxide) 형태로 전환하여 합성하였다.
- [0028] 위에 서술된 순서와 시약을 사용하여 얻은 반응혼합물을 테프론 반응기에 옮기고 다시 스테인레스 강철로 만든 용기에 넣어 80-150 °C에서 가열하여 5-16일 동안, 가열하는 것을 특징으로 하는 PST-29 제올라이트의 제조방법을 제공한다. 상기 가열 시간이 지나치게 경과할 경우, 장시간의 가열로 구조가 변형될 우려가 있다. 본 발명의 실시예에 있어서, PST-29의 순도를 높일 수 있도록, 제2 용액과 제1용액을 혼합하는 과정에서 소량의 PST-29를 씨앗(seed)으로 사용하는 것이 좋다.
- [0029] 본 발명은 다른 일 측면에서, 이산화탄소를 포함하는 기류를 PST-29 제올라이트, 바람직하게는 소성 후 나트륨(Na^+)으로 이온 교환된 PST-29제올라이트와 접촉시켜 이산화탄소를 선택적으로 흡착하여 이산화탄소를 분리하는 방법을 제공한다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 PST-29의 소성 후 나트륨(Na^+)으로 이온교환된 제올라이트는 화학식(II)의 반응 혼합물을 이용하여 수득한 PST-29 제올라이트를 550 °C에서 8시간 소성 후 1.0 M 질산나트륨(NaNO_3) 용액으로 80°C에서 두 번 이온교환 후에 얻을 수 있다. 상기 조건에서 소성 후 나트륨(Na^+)으로 이온교환 된 PST-29 제올라이트는 표 3의 X-선 회절 데이터에 의해서 표현되는 결정 구조를 가진다.

표 3

[0031]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	W
8.7 ~ 8.8	10.1 ~ 10.2	W
10.0 ~ 10.1	8.8 ~ 8.9	VS
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	W
13.2 ~ 13.3	6.6 ~ 6.7	VS
14.2 ~ 14.3	6.2 ~ 6.3	W-M
15.0 ~ 15.1	5.8 ~ 5.9	S-VS

15.8 ~ 15.9	5.5 ~ 5.6	W
17.4 ~ 17.5	5.0 ~ 5.1	S~VS
18.1 ~ 18.2	4.8 ~ 4.9	M~S
20.7 ~ 20.8	4.2 ~ 4.3	W~M
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	W~M
21.9 ~ 22.0	4.0 ~ 4.1	W~M
22.5 ~ 22.6	3.9 ~ 4.0	W
23.0 ~ 23.1	3.8 ~ 3.9	W
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	W~M
25.2 ~ 25.3	3.5 ~ 3.6	W
25.7 ~ 25.8	3.4 ~ 3.5	W
26.2 ~ 26.3	3.3 ~ 3.4	VS
26.7 ~ 26.8	3.3 ~ 3.4	W
27.2 ~ 27.3	3.2 ~ 3.3	VS
29.0 ~ 29.1	3.0 ~ 3.1	M
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	M~S
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	W~M
30.8 ~ 30.9	2.9 ~ 3.0	M~S
31.2 ~ 31.3	2.8 ~ 2.9	W
31.6 ~ 31.7	2.8 ~ 2.9	W
32.8 ~ 32.9	2.7 ~ 2.8	W~M
32.2 ~ 32.3	2.6 ~ 2.7	W
34.8 ~ 34.9	2.5 ~ 2.6	W~M
34.9 ~ 35.0	2.5 ~ 2.6	W
35.5 ~ 35.6	2.5 ~ 2.6	W
35.9 ~ 36.0	2.4 ~ 2.5	W
36.7 ~ 36.8	2.4 ~ 2.5	W
37.0 ~ 37.1	2.4 ~ 2.5	W
37.8 ~ 37.9	2.3 ~ 2.4	W
38.5 ~ 38.6	2.3 ~ 2.4	W

[0032] 표 3에서, θ , d, I는 각각 브래그(Bragg)각, 격자간격, 그리고 X-선 회절 피크의 강도를 의미한다. 이 분말 X-선 회절 패턴을 포함하여 본 발명에서 보고되는 모든 분말 X-선 회절 데이터는 표준 X-선 회절 방법을 이용하여 측정하였으며, 방사원으로는 구리 K α 선과 40 kV, 30 mA에서 작동하는 X-선 튜브를 사용하였다. 수평으로 압축된 분말시료로부터 분당 5도(2θ)의 속도로 측정하였으며, 관찰된 X-선 회절 피크의 2θ 값과 피크 높이로부터 d와 I를 계산하였으며, 여기서, $100 \times I/I_0$ 는 W(약함:0~20), M(중간:20~40), S(강함:40~60), VS(매우 강함:60~100)로 구분된다.

[0033] 본 발명의 바람직한 실시예 있어서, 상기 표 3의 소성 후 나트륨(Na^+)으로 이온교환된 PST-29제올라이트은 하기 표 4로 표현된다.

표 4

[0034]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	5 ~ 10
8.7 ~ 8.8	10.1 ~ 10.2	5 ~ 10
10.0 ~ 10.1	8.8 ~ 8.9	90 ~ 95
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	0 ~ 5
13.2 ~ 13.3	6.6 ~ 6.7	95 ~ 100
14.2 ~ 14.3	6.2 ~ 6.3	20 ~ 25
15.0 ~ 15.1	5.8 ~ 5.9	55 ~ 60
15.8 ~ 15.9	5.5 ~ 5.6	0 ~ 5
17.4 ~ 17.5	5.0 ~ 5.1	50 ~ 55
18.1 ~ 18.2	4.8 ~ 4.9	45 ~ 50
20.7 ~ 20.8	4.2 ~ 4.3	10 ~ 15
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	20 ~ 25

21.9 ~ 22.0	4.0 ~ 4.1	15 ~ 20
22.5 ~ 22.6	3.9 ~ 4.0	5 ~ 10
23.0 ~ 23.1	3.8 ~ 3.9	0 ~ 5
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	15 ~ 20
25.2 ~ 25.3	3.5 ~ 3.6	5 ~ 10
25.7 ~ 25.8	3.4 ~ 3.5	0 ~ 5
26.2 ~ 26.3	3.3 ~ 3.4	75 ~ 80
26.7 ~ 26.8	3.3 ~ 3.4	10 ~ 15
27.2 ~ 27.3	3.2 ~ 3.3	65 ~ 70
29.0 ~ 29.1	3.0 ~ 3.1	25 ~ 30
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	40 ~ 45
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	20 ~ 25
30.8 ~ 30.9	2.9 ~ 3.0	30 ~ 35
31.2 ~ 31.3	2.8 ~ 2.9	0 ~ 5
31.6 ~ 31.7	2.8 ~ 2.9	10 ~ 15
32.8 ~ 32.9	2.7 ~ 2.8	15 ~ 20
32.2 ~ 32.3	2.6 ~ 2.7	0 ~ 5
34.8 ~ 34.9	2.5 ~ 2.6	25 ~ 30
34.9 ~ 35.0	2.5 ~ 2.6	10 ~ 15
35.5 ~ 35.6	2.5 ~ 2.6	0 ~ 5
35.9 ~ 36.0	2.4 ~ 2.5	0 ~ 5
36.7 ~ 36.8	2.4 ~ 2.5	0 ~ 5
37.0 ~ 37.1	2.4 ~ 2.5	0 ~ 5
37.8 ~ 37.9	2.3 ~ 2.4	0 ~ 5
38.5 ~ 38.6	2.3 ~ 2.4	0 ~ 5

[0035] 표 4에서, θ , d, I는 각각 브래그(Bragg)각, 격자간격, 그리고 X-선 회절 피크의 강도를 의미한다. 이 분말 X-선 회절 패턴을 포함하여 본 발명에서 보고되는 모든 분말 X-선 회절 데이터는 표준 X-선 회절 방법을 이용하여 측정하였으며, 방사원으로는 구리 K α 선과 40 kV, 30 mA에서 작동하는 X-선 튜브를 사용하였다. 수평으로 압축된 분말시료로부터 분당 5도(2θ)의 속도로 측정하였으며, 관찰된 X-선 회절 피크의 2θ 값과 피크 높이로부터 d와 I를 계산하였다.

[0036] 이론적으로 한정된 것은 아니지만, 본 발명에서 PST-29는 Webley 그룹에서 제안한 분자문 메카니즘에 의해 이산화탄소에 대해 높은 선택성을 나타낸다. 분자문 메카니즘은 작은 세공의 카바자이트(Chabazite) 제올라이트가 이산화탄소를 선택적으로 분리 및 흡착하는 현상을 설명하게 위해서 Webley 그룹이 제안한 메커니즘(Journal of the American Chemical Society, 134, (2012), 19246-19253)으로, 제올라이트 입구를 막고 있는 양이온(Cs^+)이 특정 손님분자(Guest-Molecule)에 대해서만 더 큰 상호작용을 하게 되면서 양이온의 위치가 입구의 중앙으로부터 이동하게 되어 세공으로 통하는 문이 열리게 되면서 특정 손님분자만을 선택적으로 흡착하는 원리이다. 작은 세공의 PST-29 제올라이트에서도 나트륨 양이온이 세공 입구에서 사중극자 모멘트와 분극률이 높은 이산화탄소 기체와만 상호작용하여 선택적으로 이산화탄소를 흡착할 수 있고, 사중극자 모멘트와 분극률이 매우 낮은 메탄 혹은 질소기체들은 흡착하지 않게 되는 것이다.

[0037] 본 발명은 일 측면에서, 암모니아와 메탄올을 포함하는 기류에 프로톤(H^+)으로 골격 내 Al의 전하 보상이 이루어진 PST-29 제올라이트 (이하 H-PST-29)와 반응시켜 메틸아민을 생성할 수 있으며, H-PST-29는 촉매로 사용될 수 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, H-PST-29 제올라이트는 화학식(II)의 반응 혼합물을 이용하여 수득한 PST-29 제올라이트를 550 °C에서 8시간 소성 후 1.0 M 암모늄나트륨(NH_4NO_3) 용액으로 80 °C에서 두 번 이온교환 후에 다시 550 °C에서 4시간 소성 후 얻을 수 있다. 상기 조건에서 H-PST-29 제올라이트는 표 5의 X-선 회절 데이터에 의해서 표현되는 결정 구조를 가진다.

표 5

[0039]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	W ~M

8.7 ~ 8.8	10.1 ~ 10.2	W~M
10.0 ~ 10.1	8.7 ~ 8.8	VS
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	W
13.3 ~ 13.4	6.6 ~ 6.7	VS
14.2 ~ 14.3	6.2 ~ 6.3	W~M
15.1 ~ 15.2	5.8 ~ 5.9	S
15.9 ~ 16.0	5.5 ~ 5.6	W
17.4 ~ 17.5	5.0 ~ 5.1	M~S
18.1 ~ 18.2	4.8 ~ 4.9	M
20.8 ~ 20.9	4.2 ~ 4.3	W
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	W~M
22.0 ~ 22.1	4.0 ~ 4.1	W~M
22.5 ~ 22.6	3.9 ~ 4.0	W
23.1 ~ 23.2	3.8 ~ 3.9	W
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	W
25.3 ~ 25.4	3.5 ~ 3.6	W
26.3 ~ 26.4	3.3 ~ 3.4	M~S
27.2 ~ 27.3	3.2 ~ 3.3	M~S
29.1 ~ 29.2	3.0 ~ 3.1	W~M
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	W~M
30.8 ~ 30.9	2.8 ~ 2.9	W~M
31.7 ~ 31.8	2.8 ~ 2.9	W
32.9 ~ 33.0	2.7 ~ 2.8	W

[0040] 표 5에서, θ , d, I는 각각 브래그(Bragg)각, 격자간격, 그리고 X-선 회절 피크의 강도를 의미한다. 이 분말 X-선 회절 패턴을 포함하여 본 발명에서 보고되는 모든 분말 X-선 회절 데이터는 표준 X-선 회절 방법을 이용하여 측정하였으며, 방사원으로는 구리 K α 선과 40 kV, 30 mA에서 작동하는 X-선 튜브를 사용하였다. 수평으로 압축된 분말시료로부터 분당 5도(2θ)의 속도로 측정하였으며, 관찰된 X-선 회절 피크의 2θ 값과 피크 높이로부터 d와 I를 계산하였으며, 여기서, $100 \times I/I_0$ 는 W(약함:0~20), M(중간:20~40), S(강함:40~60), VS(매우 강함:60~100)로 구분된다.

[0041] 본 발명의 바람직한 실시예 있어서, 상기 표 5의 H-PST-29 제올라이트는 하기 표 6로 표현된다.

표 6

[0042]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	15 ~ 20
8.7 ~ 8.8	10.1 ~ 10.2	15 ~ 20
10.0 ~ 10.1	8.7 ~ 8.8	95 ~ 100
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	0 ~ 5
13.3 ~ 13.4	6.6 ~ 6.7	95 ~ 100
14.2 ~ 14.3	6.2 ~ 6.3	15 ~ 20
15.1 ~ 15.2	5.8 ~ 5.9	45 ~ 50
15.9 ~ 16.0	5.5 ~ 5.6	5 ~ 10
17.4 ~ 17.5	5.0 ~ 5.1	40 ~ 45
18.1 ~ 18.2	4.8 ~ 4.9	30 ~ 35
20.8 ~ 20.9	4.2 ~ 4.3	5 ~ 10
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	15 ~ 20
22.0 ~ 22.1	4.0 ~ 4.1	10 ~ 15
22.5 ~ 22.6	3.9 ~ 4.0	5 ~ 10
23.1 ~ 23.2	3.8 ~ 3.9	0 ~ 5
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	5 ~ 10
25.3 ~ 25.4	3.5 ~ 3.6	5 ~ 10
26.3 ~ 26.4	3.3 ~ 3.4	35 ~ 40
27.2 ~ 27.3	3.2 ~ 3.3	30 ~ 35
29.1 ~ 29.2	3.0 ~ 3.1	10 ~ 15
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	20 ~ 25

30.8 ~ 30.9	2.8 ~ 2.9	15 ~ 20
31.7 ~ 31.8	2.8 ~ 2.9	5 ~ 10
32.9 ~ 33.0	2.7 ~ 2.8	5 ~ 10

[0043] 상기 H-PST-29 제올라이트는 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 표면적을 가질 수 있으며, 바람직하게는 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 예를 들어 $300 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명에서는 정육면체 결정계(Cubic crystal system)의 $Im\bar{3}m$ 의 공간군에 속하며, 결정 축 단위세포 길이 a , b , c 는 모두 대략 $25 \text{ \AA}$ (Angstrom)이상인 새로운 골격 구조를 가지는 제올라이트가 새롭게 제조되었다.

[0046] 또한, 본 발명에서 이를 이용해서 이산화탄소를 선택적으로 흡착할 수 있는 새로운 흡착제가 제공되었다.

[0047] 본 발명은, 메틸아민 생성반응을 선택적으로 산출할 수 있는 촉매로의 용도를 제공하는 유용한 발명인 것이다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 실시예 1에 따라 만들어진 알루미늄실리케이트 PST-29 제올라이트의 구조이다.

도 2는 실시예 1에 따라 만들어진 알루미늄실리케이트 PST-29의 X-선 회절(XRD) 결과이다.

도 3은 실시예 1에 따라 만들어진 알루미늄실리케이트 PST-29의 주사현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 실시예 2에 따라 만들어진 알루미늄실리케이트 PST-29의 X-선 회절(XRD) 결과이다.

도 5는 실시예 2에 따라 만들어진 알루미늄실리케이트 PST-29의 주사현미경(SEM) 이미지이다.

도 6은 실시예 3에 따라, PST-29 제올라이트를 이용하여 25°C 에서 이산화탄소 기체의 압력을 연속적으로 변화시켜가며 이산화탄소 흡착량을 측정한 흡착등온선 결과이다.

도 7은 실시예 4에 따라, 나트륨(Na^+)으로 이온교환된 25°C 에서 이산화탄소 기체의 압력을 연속적으로 변화시켜가며 이산화탄소 흡착량을 측정한 흡착등온선 결과이다.

도 8은 실시예 5에 따라 만들어진 알루미늄실리케이트 PST-29의 X-선 회절(XRD) 결과이다.

도 9는 실시예 5에 따라, 소성 후 나트륨(Na^+)으로 이온교환된 25°C 에서 이산화탄소 기체의 압력을 연속적으로 변화시켜가며 이산화탄소 흡착량을 측정한 흡착등온선 결과이다.

도 10은 비교예 5-1에 따라, 25°C 에서 질소 기체의 압력을 연속적으로 변화시켜가며 질소 흡착량을 측정한 흡착등온선 결과이다.

도 11은 비교예 5-1에 따라, 25°C 에서 메탄 기체의 압력을 연속적으로 변화시켜가며 질소 흡착량을 측정한 흡착등온선 결과이다.

도 12는 실시예 6에 따라, 소성 후 나트륨(Na^+)으로 이온교환된 PST-29 제올라이트를 포함하는 반응기에 이산화탄소와 질소의 혼합기체를 상온에서 흘려주었을 때, 시간에 따라 반응기를 통과한 기체를 질량 분석기로 분석한 파괴곡선 그림이다.

도 13은 실시예 7에 따라, 소성 후 나트륨(Na^+)으로 이온교환된 PST-29 제올라이트를 포함하는 반응기에 이산화탄소와 메탄의 혼합기체를 흘려주었을 때, 시간에 따라 반응기를 통과한 기체를 질량 분석기로 분석한 파괴곡선 그림이다.

도 14는 실시예 8에 따라, 소성 후 나트륨(Na^+)으로 이온교환된 PST-29 제올라이트를 이용하여 상온에서 이산화탄소를 흡착시켜 1.2 bar 의 평형압력에 도달하기까지 소요되는 시간을 측정한 그림이다.

도 15는 실시예 9에 따라 만들어진 알루미늄실리케이트 PST-29의 X-선 회절(XRD) 결과이다.

도 16은 알루미늄실리케이트 PST-29의 표면적 측정 (BET) 결과이다.

도 17은 현재 메틸아민 형성반응의 주요 촉매로 사용되고 있는 제올라이트 로우(H-Rho, Si/Al=3.9)와 본 발명의 일 실시예 따른 제올라이트를 동일한 조건 하에서 메틸아민 생성반응을 수행한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 다음의 실시예는 본 발명의 본질 및 그의 실행방법을 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 국한되는 것은 아니다.

실시예 1. PST-29 제올라이트의 제조

플라스틱 비커에 먼저 0.56 g의 50 중량% 수산화나트륨(NaOH)과 0.12 g의 45 중량% 수산화칼륨(KOH)을 3.21 g의 3차 증류수에 넣고, 0.054 g의 금속 알루미늄(Al_2O_3)을 첨가하여 1시간 교반하여 수용액 A를 만든 후 그것에, 2.45 g의 $(Me_2-DABCO)OH_2$ 를 넣고 30분 동안 교반한다. 그리고 2.25g의 콜로이달 실리카 졸(Ludox Hs-40)을 천천히 가한 후 24시간 교반하여 하기한 화학식 1에 나타낸 조성의 반응혼합물을 얻었다.

[화학식 1]

$3.5 Na_2O : 0.5 K_2O : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 (Me_2-DABCO)OH_2 : 15 SiO_2 : 400 H_2O$

이어서 상기에서 얻은 반응 혼합물을 테프론 반응기에 옮겨 넣은 후 다시 스테인레스 강철로 만든 용기에 넣어 120 °C에서 14일 동안 가열한 후 얻어진 고체 생성물을 물로 반복 세척하여 상온에서 건조하였다.

상기 실시예 1에서 얻은 고체분말로 X-선 회절 측정시험을 한 결과(도 2), 기존에 보고된 제올라이트들의 X-선 회절 패턴들과 비교하였을 때 알루미늄실리케이트 PST-29과 동일한 패턴은 전혀 발견할 수 없었다. 이는 PST-29가 지금까지 전혀 알려지지 않은 새로운 골격구조를 갖고 있음을 의미한다. 상기 실시예 1에서 얻은 고체분말로 X-선 회절 측정시험을 한 결과를 표 7과 도 2에 나타내었다.

표 7

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	4
8.6 ~ 8.7	10.1 ~ 10.2	3
10.0 ~ 10.1	8.8 ~ 8.9	38
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	4
13.2 ~ 13.3	6.6 ~ 6.7	84
14.1 ~ 14.2	6.2 ~ 6.3	9
15.0 ~ 15.1	5.8 ~ 5.9	47
15.5 ~ 15.6	5.6 ~ 5.7	0
17.3 ~ 17.4	5.0 ~ 5.1	100
18.1 ~ 18.2	4.9 ~ 5.0	51
18.5 ~ 18.6	4.7 ~ 4.8	1
20.7 ~ 21.8	4.2 ~ 4.3	16
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	23
21.9 ~ 22.0	4.0 ~ 4.1	26
22.4 ~ 22.5	3.9 ~ 4.0	14
23.0 ~ 23.1	3.8 ~ 3.9	2
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	20
24.1 ~ 24.2	3.6 ~ 3.7	0
24.6 ~ 24.7	3.6 ~ 3.7	1
25.1 ~ 25.2	3.5 ~ 3.6	9
26.1 ~ 26.2	3.4 ~ 3.5	84
26.6 ~ 26.7	3.3 ~ 3.4	9
27.1 ~ 27.2	3.2 ~ 3.3	65
28.0 ~ 28.1	3.1 ~ 3.2	2
29.0 ~ 29.1	3.0 ~ 3.1	3

29.4 ~ 29.5	3.0 ~ 3.1	49
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	22
29.9 ~ 30.0	2.9 ~ 3.0	1
30.7 ~ 30.8	2.9 ~ 3.0	40
31.1 ~ 31.2	2.8 ~ 2.9	5
31.5 ~ 31.6	2.8 ~ 2.9	11
32.0 ~ 32.1	2.7 ~ 2.8	1
32.4 ~ 32.5	2.7 ~ 2.8	1
32.8 ~ 32.9	2.7 ~ 2.8	24
32.9 ~ 33.0	2.7 ~ 2.8	10
33.2 ~ 33.3	2.6 ~ 2.7	3
34.3 ~ 34.4	2.6 ~ 2.7	1
34.7 ~ 34.8	2.5 ~ 2.6	35
34.8 ~ 34.9	2.5 ~ 2.6	15
35.1 ~ 35.2	2.5 ~ 2.6	2

[0057] 상기 실시예 1에서 얻은 고체분말로 열중량 분석법 및 원소분석 결과, PST-29 제올라이트 내 약 9.4 중량%의 물과 10.2 중량%의 $\text{Me}_2\text{-DABCO}$ 양이온을 함유하고 있는 것으로 확인되었다. 또한 유도결합플라즈마 분석법(Inductive Coupled Plasma, 약어로 ICP)을 사용하여 생성된 제올라이트의 Si/Al 비율이 3.5임을 확인하였다.

[0058] 이와 함께, PST-29이 불순물이 섞이지 않은 순수한 물질임을 확인하기 위하여 주사현미경(Scanning Electron Microscope, 약어로 SEM)을 측정된 결과(도 3), 매우 균일한 구형의 결정모양이 관측되었으며, 다른 결정모양은 관측되지 않았다.

[0059] 실시예 2. PST-29 제올라이트의 제조

[0060] 플라스틱 비커에 먼저 0.44 g의 50 중량% 수산화나트륨(NaOH)과 0.12 g의 45 중량% 수산화 칼륨(KOH)을 3.35 g의 3차 증류수에 넣고, 0.054 g의 금속 알루미늄(Al_2O_3)을 첨가하여 1시간 교반하여 수용액 A를 만든 후 그것에, 2.45 g의 $(\text{Me}_2\text{-DABCO})\text{OH}_2$ 를 넣고 30분 동안 교반한다. 그리고 2.25g의 콜로이달 실리카 졸(Ludox Hs-40)을 천천히 가한 후 24시간 교반하여 실시예 1에서 얻은 0.021 g의 PST-29 제올라이트 씨앗(seed)을 넣은 후 24시간 교반하여 상기 화학식 1과 같은 조성의 반응혼합물을 얻었다. 이어서 상기에서 얻은 반응 혼합물을 테프론 반응기에 옮겨 넣은 후 다시 스테인레스 강철로 만든 용기에 넣어 120 °C에서 7일 동안 가열한 후 얻어진 고체 생성물을 물로 반복 세척하여 상온에서 건조하였다. 상기 실시예 2에서 얻은 고체분말로 X-선 회절 측정시험을 한 결과를 표 8과 도 4에 나타내었다.

표 8

[0061]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	7
7.0 ~ 7.1	12.4 ~ 12.5	1
8.6 ~ 8.7	10.1 ~ 10.2	5
10.0 ~ 10.1	8.8 ~ 8.9	53
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	5
12.2 ~ 12.3	7.2 ~ 7.3	0
13.2 ~ 13.3	6.6 ~ 6.7	100
14.2 ~ 14.3	6.2 ~ 6.3	12
15.0 ~ 15.1	5.8 ~ 5.9	51
17.3 ~ 17.4	5.0 ~ 5.1	96
18.1 ~ 18.2	4.8 ~ 4.9	50
20.7 ~ 20.8	4.2 ~ 4.3	15
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	25
21.9 ~ 22.0	4.0 ~ 4.1	24
22.5 ~ 22.6	3.9 ~ 4.0	14
23.0 ~ 23.1	3.8 ~ 3.9	3
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	21
24.7 ~ 24.8	3.6 ~ 3.7	1

25.1 ~ 25.2	3.5 ~ 3.6	10
26.2 ~ 26.3	3.4 ~ 3.5	86
26.6 ~ 26.7	3.3 ~ 3.4	8
27.1 ~ 27.2	3.2 ~ 3.3	69
28.0 ~ 28.1	3.1 ~ 3.2	1
29.0 ~ 29.1	3.0 ~ 3.1	36
29.4 ~ 29.5	3.0 ~ 3.1	50
30.7 ~ 30.8	2.9 ~ 3.0	41
31.1 ~ 31.2	2.8 ~ 2.9	4
31.6 ~ 31.7	2.8 ~ 2.9	11
32.0 ~ 32.1	2.7 ~ 2.8	1
32.8 ~ 32.9	2.7 ~ 2.8	23
32.9 ~ 33.0	2.7 ~ 2.8	10
33.2 ~ 33.3	2.6 ~ 2.7	3
34.7 ~ 34.8	2.5 ~ 2.6	34
34.8 ~ 34.9	2.5 ~ 2.6	14
35.1 ~ 35.2	2.5 ~ 2.6	2
35.5 ~ 35.6	2.5 ~ 2.6	3
35.9 ~ 36.0	2.4 ~ 2.5	2
36.2 ~ 36.3	2.4 ~ 2.5	1
36.6 ~ 36.7	2.4 ~ 2.5	2

[0062] 상기 실시예 2에서 얻은 고체분말로 열중량 분석법 및 원소분석 결과, PST-29 제올라이트 내 약 8.2 중량%의 물과 11.2 중량%의 $\text{Me}_2\text{-DABCO}$ 양이온을 함유하고 있는 것으로 확인되었다. 또한 유도결합플라즈마 분석법(Inductive Coupled Plasma, 약어로 ICP)을 사용하여 생성된 제올라이트의 Si/Al 비율이 4.5임을 확인하였다.

[0063] 실시예 3. PST-29 제올라이트의 이산화탄소 흡착

[0064] 실시예 2에서 제조한 PST-29 제올라이트의 이산화탄소 기체에 대한 흡착량 평가를 위하여, 먼저 제올라이트 시료 100 mg을 Quartz tube에 채운 뒤, 0.009 torr까지 감압하면서, 분당 10℃로 250 ℃까지 승온하여 250 ℃에서 2시간 동안 유지시켜 완전히 탈수시켰다. 그 물질은 진공상태에서 상온으로 냉각된 뒤, 물 상온 펌프(Water circulator)를 이용하여 25 ℃를 유지시키면서, 이산화탄소 압력을 연속적으로 변화시켜가며 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었으며, 0.1 bar(75 Torr)에서 1.4 mmol/g($31.3 \text{ cm}^3/\text{g}$)의 이산화탄소 흡착량, 1.0 bar(750 Torr)에서 2.7 mmol/g($60.9 \text{ cm}^3/\text{g}$)의 이산화탄소 흡착량을 보이는 것으로 확인되었다.

[0065] 실시예 4. Na^+ 이온교환된 PST-29의 이산화탄소 흡착

[0066] 실시예 2에서 제조한 1.0 g의 PST-29 제올라이트를 50 ml 의 1.0 M 의 질산나트륨(NaNO_3) 용액에 넣고 6시간 동안 80 ℃ 에서 이온교환을 한 후에 얻은 고체생성물을 물로 반복 세척하여 상온에서 건조하였다. 같은 과정을 2번 반복하여 얻은 제올라이트 시료 100 mg을 Quartz tube에 채운 뒤, 0.009 torr까지 감압하면서, 분당 10 ℃ 로 350 ℃까지 승온하여 250 ℃에서 2시간 동안 유지시켜 완전히 탈수시켰다. 그 물질은 진공상태에서 상온으로 냉각된 뒤, 물 상온 펌프(Water circulator)를 이용하여 25 ℃를 유지시키면서, 이산화탄소 압력을 연속적으로 변화시켜가며 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. 그 결과를 도 7에 나타내었으며, 0.1 bar(75 Torr)에서 1.8 mmol/g($40.3 \text{ cm}^3/\text{g}$)의 이산화탄소 흡착량, 1.0 bar(750 Torr)에서 2.9 mmol/g($64.9 \text{ cm}^3/\text{g}$)의 이산화탄소 흡착량을 보이는 것으로 확인되었다.

[0068] 실시예 5. 소성 후 Na^+ 이온교환된 PST-29와 이를 이용한 이산화탄소 흡착

[0069] 실시예 2에서 제조한 PST-29 제올라이트를 550 ℃ 의 공기 하에서 8시간 소성 한 후 1.0 g의 제올라이트를 50 ml 의 1.0 M 질산나트륨(NaNO_3) 용액에 넣고 6시간 동안 80 ℃ 에서 이온교환을 두 번 반복 후에 얻은 고체생성물을 물로 반복 세척하여 상온에서 건조하였다. 열중량 분석법 및 원소분석 결과, PST-29 제올라이트 내 유기구조유도물질($\text{Me}_2\text{-DABCO}$)이 모두 연소되고, 10.3 중량%의 물만 함유하고 있는 것으로 확인되었다. 이때 얻은 고

체분말로 X-선 회절 측정시험을 하고 그 결과를 표 9와 도 8에 나타내었다.

표 9

[0070]

2θ	d	100 × I/I ₀
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	6
8.7 ~ 8.8	10.1 ~ 10.2	9
10.0 ~ 10.1	8.8 ~ 8.9	93
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	2
13.2 ~ 13.3	6.6 ~ 6.7	100
14.2 ~ 14.3	6.2 ~ 6.3	20
15.0 ~ 15.1	5.8 ~ 5.9	59
15.8 ~ 15.9	5.5 ~ 5.6	4
17.4 ~ 17.5	5.0 ~ 5.1	52
18.1 ~ 18.2	4.8 ~ 4.9	45
20.7 ~ 20.8	4.2 ~ 4.3	11
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	24
21.9 ~ 22.0	4.0 ~ 4.1	19
22.5 ~ 22.6	3.9 ~ 4.0	7
23.0 ~ 23.1	3.8 ~ 3.9	2
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	16
25.2 ~ 25.3	3.5 ~ 3.6	6
25.7 ~ 25.8	3.4 ~ 3.5	4
26.2 ~ 26.3	3.3 ~ 3.4	78
26.7 ~ 26.8	3.3 ~ 3.4	10
27.2 ~ 27.3	3.2 ~ 3.3	69
29.0 ~ 29.1	3.0 ~ 3.1	25
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	44
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	22
30.8 ~ 30.9	2.9 ~ 3.0	34
31.2 ~ 31.3	2.8 ~ 2.9	4
31.6 ~ 31.7	2.8 ~ 2.9	11
32.8 ~ 32.9	2.7 ~ 2.8	16
32.2 ~ 32.3	2.6 ~ 2.7	2
34.8 ~ 34.9	2.5 ~ 2.6	27
34.9 ~ 35.0	2.5 ~ 2.6	14
35.5 ~ 35.6	2.5 ~ 2.6	3
35.9 ~ 36.0	2.4 ~ 2.5	1
36.7 ~ 36.8	2.4 ~ 2.5	1
37.0 ~ 37.1	2.4 ~ 2.5	0
37.8 ~ 37.9	2.3 ~ 2.4	0
38.5 ~ 38.6	2.3 ~ 2.4	5

[0071]

소성된 그리고 이온교환 된 PST-29 제올라이트의 이산화탄소 기체에 대한 흡착량 평가를 위하여 실시예 3과 같은 방법으로 25 ℃에서 이산화탄소 압력을 연속적으로 변화시켜 가며 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. 그 결과를 도 9에 나타내었으며, 0.1 bar(75 Torr)에서 2.5 mmol/g(56.0 cm³/g)의 이산화탄소 흡착량, 1.0 bar(750 Torr)에서 4.3 mmol/g(96.3 cm³/g)의 이산화탄소 흡착량을 보이는 것으로 확인되었다. 소성된 그리고 이온교환 된 PST-29 제올라이트(실시예 5)가 소성되기 전 PST-29 제올라이트(실시예 3) 및 이온교환 된 PST-29 제올라이트(실시예 4)에 비해 상대적으로 이산화탄소의 흡착량이 높게 측정되는 이유는 550 ℃에서 유기물질이 공기 중 산소에 의해 연소되면서 생기는 공간으로 인해 PST-29의 흡착될 수 있는 공간이 증가하였기 때문이다.

[0073]

실시예 5-1. 소성 후 Na⁺ 이온교환된 PST-29의 질소 흡착

[0074]

실시예 5에서 제조한 PST-29 제올라이트의 질소 기체에 대한 흡착량 평가를 위하여, 상기 실시예 3과 같은 방법

으로 25 ℃에서, 질소 기체의 압력을 연속적으로 변화시켜가며 PST-29 제올라이트의 질소 흡착량을 측정하였다. 그 결과를 도 10에 나타내었으며, 0.1 bar(75 Torr)에서 0.05 mmol/g(1.1 cm³/g)의 질소 흡착량, 1.0 bar(750 Torr)에서 0.6 mmol/g(13.4 cm³/g)의 질소 흡착량을 보이는 것으로 확인되었다.

[0075] 실시예 5-2. 소성 후 Na⁺이온교환된 PST-29의 메탄 흡착

[0076] 실시예 5에서 제조한 PST-29 제올라이트의 메탄 기체에 대한 흡착량 평가를 위하여, 상기 실시예 3과 같은 방법으로 25 ℃에서, 메탄 기체의 압력을 연속적으로 변화시켜가며 PST-29 제올라이트의 메탄 흡착량을 측정하였다. 그 결과를 도 11에 나타내었으며, 0.1 bar(75 Torr)에서 0.02 mmol/g(0.4 cm³/g)의 메탄 흡착량, 1.0 bar(750 Torr)에서 0.6 mmol/g(13.3 cm³/g)의 메탄 흡착량을 보이는 것으로 확인되었다.

[0077] 상기 실시예 5과 실시예 5-1, 5-2에서 측정된 다양한 기체에 대한 흡착량 결과를 바탕으로 0.1 bar 및 1.0 bar의 압력에서 이산화탄소에 대한 질소, 메탄의 선택도 결과를 표 10에 나타내었다. 특히, PST-29 제올라이트는 질소와 메탄 혼합기체에서 이산화탄소에 대해 높은 선택도를 보이는 것으로 확인되었다.

표 10

	0.1 bar	1.0 bar
CO ₂ /N ₂ 선택도	50	125
CO ₂ /CH ₄ 선택도	7.2	7.2

[0079] 실시예 6. 소성 후 Na⁺이온교환된 PST-29를 이용한 이산화탄소/질소 분리실험

[0080] 실시예 5에서 제조한 PST-29 제올라이트 300 mg을 0.64 cm 내경의 고정층 마이크로 반응기에 채우고, 분당 100 cc의 헬륨 기체를 흘려주면서 반응기의 온도를 분당 2 ℃로 350 ℃까지 승온하여 350 ℃에서 6시간 동안 유지하여, 시료를 완전히 탈수시켰다. 그 물질을 헬륨 기류하에 상온으로 냉각시켰다. 이어서, 이산화탄소와 질소의 혼합가스를 상기 반응기에 분당 20 cc로 흘려주었으며, 반응기를 통과한 가스의 양은 Pfeiffer Prisma QMS 200 질량분석 시스템을 사용하여 분석하였다. 그 결과를 도 12에 나타내었다. 반응기를 통과한 질소는 PST-29 제올라이트에 흡착되지 않고 바로 질량분석 시스템에서 검출이 되었으나, 이산화탄소는 약 300초 동안 PST-29 제올라이트에 선택적으로 흡착되면서 질량분석 시스템에서 검출되지 않았다. 그 후, 제올라이트 내에 이산화탄소의 흡착이 끝난 시점(포화상태)부터 이산화탄소도 질소와 함께 질량분석 시스템에서 검출이 되었다. 이러한 결과는 이산화탄소/질소의 혼합기체에서 PST-29 제올라이트의 이산화탄소 기체에 대한 선택적 흡착 및 분리능을 잘 보여주고 있으며, 이산화탄소의 분리 및 회수 공정에서 매우 유용한 분리제 혹은 흡착제로서 용도를 제공할 수 있다.

[0081] 실시예 7. 소성 후 Na⁺이온교환된 PST-29를 이용한 이산화탄소/메탄 분리실험

[0082] 실시예 5에서 제조한 PST-29 제올라이트 300 mg을 0.64 cm 내경의 고정층 마이크로 반응기에 채웠다. 분당 100 cc의 헬륨 기체를 흘려주면서 반응기의 온도를 분당 2 ℃로 350 ℃까지 승온하여 350 ℃에서 6시간 동안 유지하여, 시료를 완전히 탈수시켰다. 그 물질을 헬륨 기류하에 의해 상온으로 냉각시켰다. 이어서, 이산화탄소와 메탄의 혼합가스를 상기 반응기에 분당 20 cc로 흘려주었으며, 반응기를 통과한 가스의 양은 Pfeiffer Prisma QMS 200 질량분석 시스템을 사용하여 분석하였다. 그 결과를 도 13에 나타내었다. 반응기를 통과한 메탄은 PST-29 제올라이트에 흡착되지 않고 바로 질량분석 시스템에서 검출이 되었으나, 이산화탄소는 약 200초 동안 PST-29 제올라이트에 선택적으로 흡착되면서 질량분석 시스템에서 검출되지 않았다. 그 후, 제올라이트 내에 이산화탄소의 흡착이 끝난 시점(포화상태)부터 이산화탄소도 메탄과 함께 질량분석 시스템에서 검출이 되었다. 이러한 결과는 이산화탄소/메탄의 혼합기체에서 PST-29 제올라이트의 이산화탄소 기체에 대한 선택적 흡착 및 분리능을 잘 보여주고 있으며, 이산화탄소의 분리 및 회수 공정에서 매우 유용한 분리제 혹은 흡착제로서 용도를 제공할 수 있다.

[0083] 실시예 8. 소성 후 Na⁺이온교환된 PST-29의 이산화탄소 흡착속도 측정

[0084] 실시예 5에서 제조한 PST-29 제올라이트 130 mg을 5 ml의 고압 용기(Autoclave)에 채웠다. 0.009 torr까지 감

압하면서, 분당 10 ℃로 200 ℃까지 승온하여 200 ℃에서 6시간 동안 유지시켜 완전히 탈수시켰다. 그 물질은 진공상태에서 상온으로 냉각된 뒤, 물 상온 펌프(Water circulator)를 이용하여 25 ℃로 유지되었다. 그 후, 12.39 ml의 리저버(Reservoir)에서 시료를 포함하는 고압용기로 2.7 bar의 압력을 가했을 때, 시료가 이산화탄소를 흡착하여 리저버와 고압용기의 최종 평형압력이 1.2 bar가 되기까지의 소요되는 시간을 측정하였다. 그 결과를 도 14에 나타내었으며, 3분 내에 PST-29 제올라이트가 이산화탄소를 흡착하여 포화상태가 되면서 1.2 bar의 평형압력을 유지하는 것으로 확인되었다. 이는 PST-29 제올라이트가 매우 빠르게 이산화탄소를 흡착하고 있음을 입증하고 있다.

[0085] 실시예 9. H-PST-29의 메틸아민 생성 반응

[0086] 본 실시예 2에서 제조한 PST-29 제올라이트를 550 ℃의 공기하에서 8시간 소성 한후 1.0 g의 제올라이트를 50 ml 의 1.0 M 암모늄나트륨 (NH_4NO_3) 용액에 넣고 6시간 동안 80 ℃ 에서 이온교환을 두 번 반복 후에 얻은 고체 생성물을 물로 반복 세척하여 상온에서 건조한 후, 550 ℃ 의 공기 하에서 4시간 소성하여 H-PST-29 제올라이트로 변환한 후 다시 X-선 회절 패턴을 측정하였을 때 소성된 시료는 실시 예 2의 경우와 근본적으로 동일한 X-선 패턴을 나타내는 것으로 관찰되었으며, 그 결과를 표 11와 도 15에 나타내었다. 열중량 분석법 및 원소분석 결과, H-PST-29 제올라이트 내 유기구조유도물질($\text{Me}_2\text{-DABCO}$)이 모두 연소되고, 8.2 중량%의 물만 함유하고 있는 것으로 확인되었다. 또한, 질소 흡착 실험 결과 H-PST-29 제올라이트는 약 $390 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 것으로 관찰되었으며, 이는 도 16에 나타내었다.

표 11

[0087]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
5.0 ~ 5.1	17.5 ~ 17.6	16
8.7 ~ 8.8	10.1 ~ 10.2	15
10.0 ~ 10.1	8.7 ~ 8.8	96
11.2 ~ 11.3	7.8 ~ 7.9	3
13.3 ~ 13.4	6.6 ~ 6.7	100
14.2 ~ 14.3	6.2 ~ 6.3	18
15.1 ~ 15.2	5.8 ~ 5.9	49
15.9 ~ 16.0	5.5 ~ 5.6	5
17.4 ~ 17.5	5.0 ~ 5.1	43
18.1 ~ 18.2	4.8 ~ 4.9	31
20.8 ~ 20.9	4.2 ~ 4.3	8
21.3 ~ 21.4	4.1 ~ 4.2	17
22.0 ~ 22.1	4.0 ~ 4.1	12
22.5 ~ 22.6	3.9 ~ 4.0	6
23.1 ~ 23.2	3.8 ~ 3.9	2
23.6 ~ 23.7	3.7 ~ 3.8	7
25.3 ~ 25.4	3.5 ~ 3.6	6
26.3 ~ 26.4	3.3 ~ 3.4	38
27.2 ~ 27.3	3.2 ~ 3.3	32
29.1 ~ 29.2	3.0 ~ 3.1	12
29.5 ~ 29.6	3.0 ~ 3.1	20
30.8 ~ 30.9	2.8 ~ 2.9	16
31.7 ~ 31.8	2.8 ~ 2.9	5
32.9 ~ 33.0	2.7 ~ 2.8	8

[0088] H-PST-29 제올라이트 100mg 을 이용하여 대기압에서 450 ℃, 24 h^{-1} 의 WHSV, 4.29의 질소 대 메탄을 그리고 암모니아 몰비로 메틸아민 생성 반응을 수행하는데 사용하였으며, 10시간 동안의 반응특성을 조사하여 도 17에 나타내었다.

[0089] [비교예 9-1]

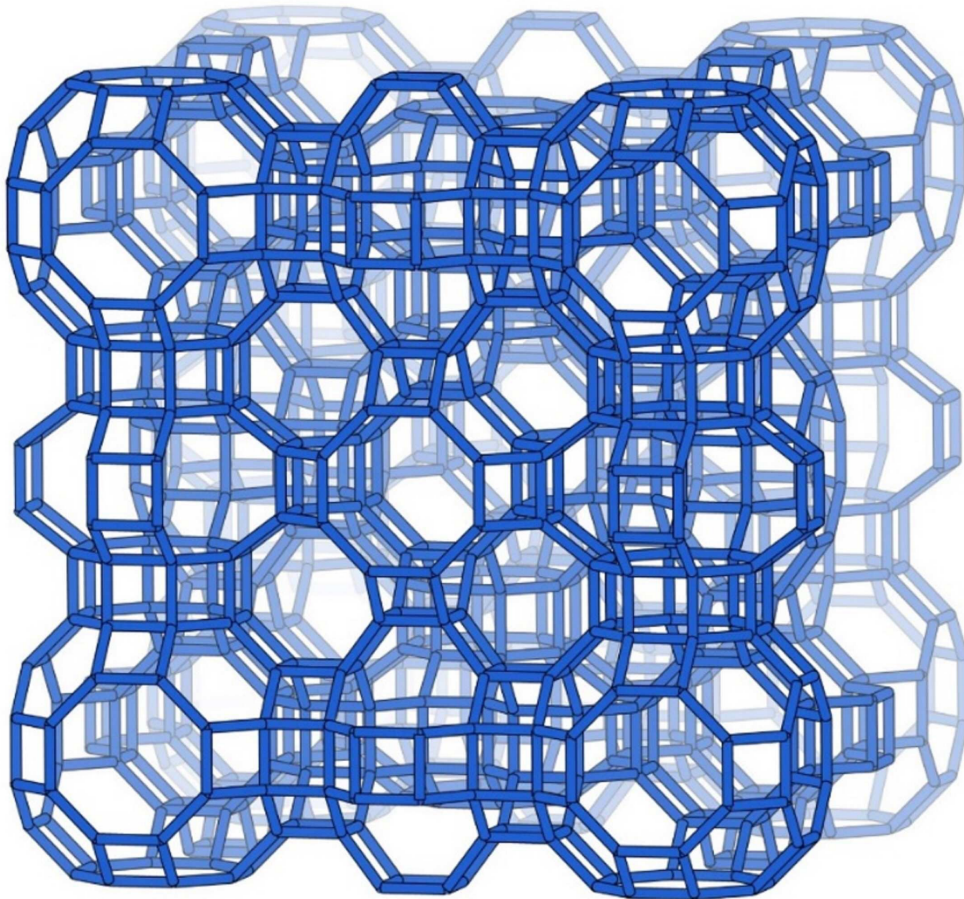
[0090] 현재 메틸아민 생성반응의 촉매로 주로 사용되고 있는 제올라이트 로우(H-Rho, Si/Al=3.9)를 상기 실시예 9와 동일한 조건 하에서 메틸아민 생성반응을 10시간 동안 수행하여, 그 결과를 도 17에 나타내었다.

[0091]

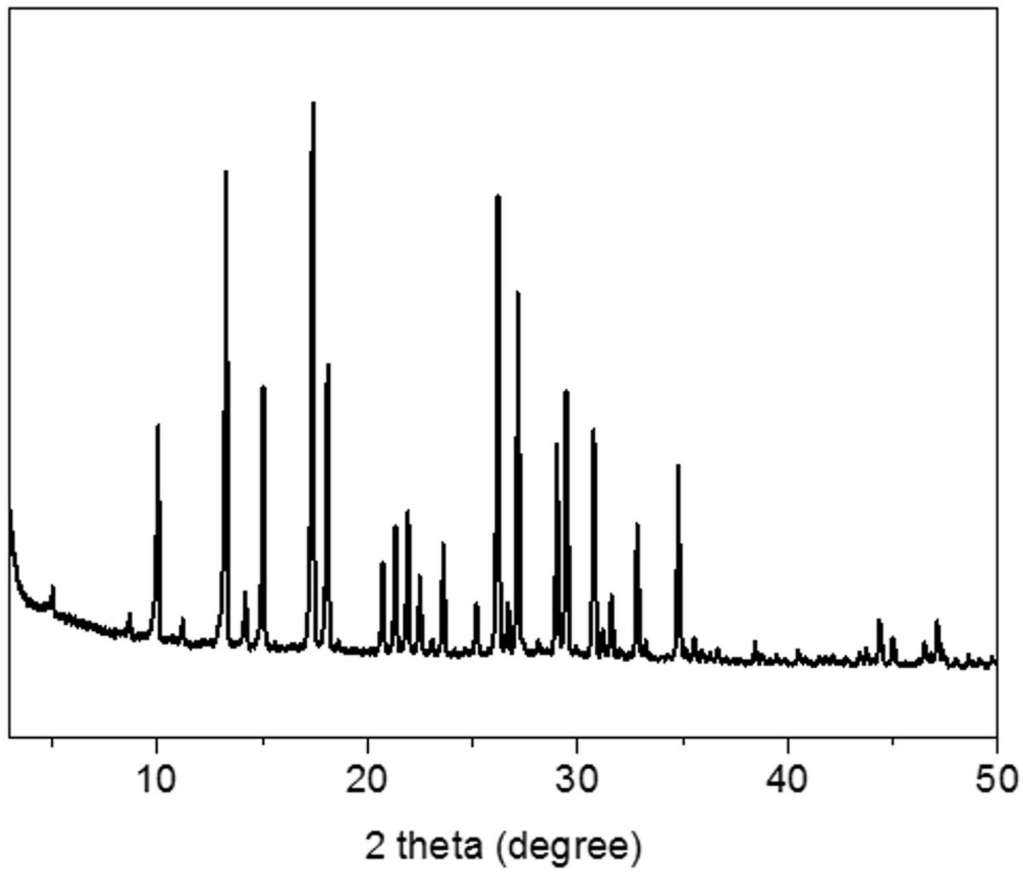
상기 실시예 9와 비교예 9-1로부터 본 발명에서 제조된 H-PST-29 제올라이트가 메틸아민 생성반응의 주요 촉매인 H-Rho 제올라이트와 비슷한 메틸아민 산출량을 보이는 것으로 확인되었다.

도면

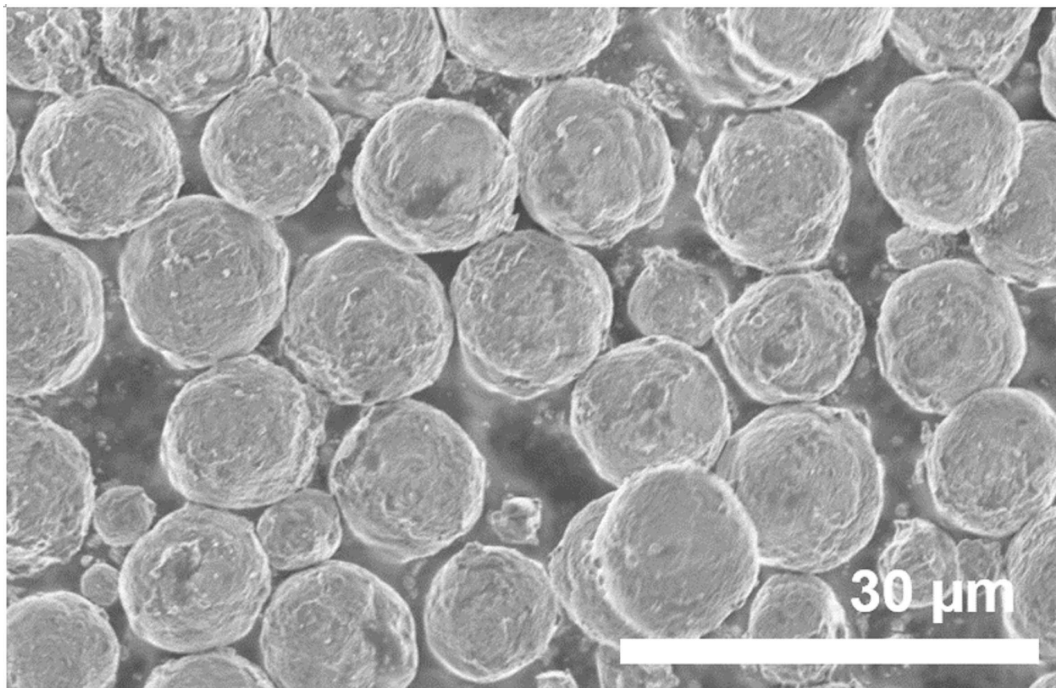
도면1



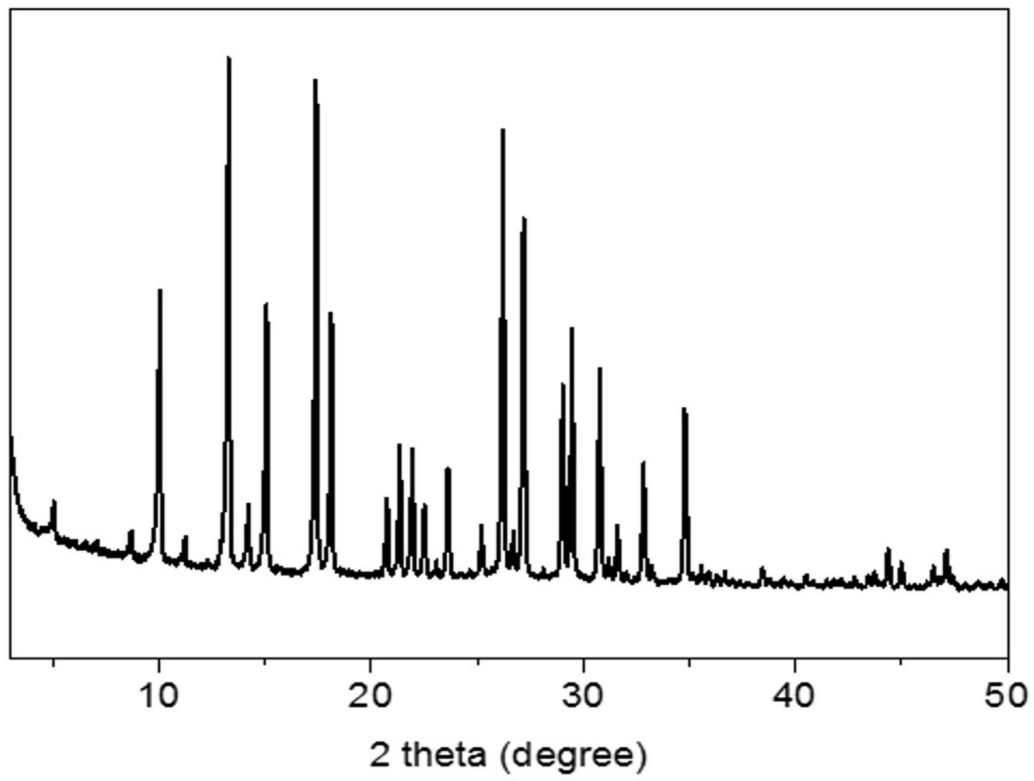
도면2



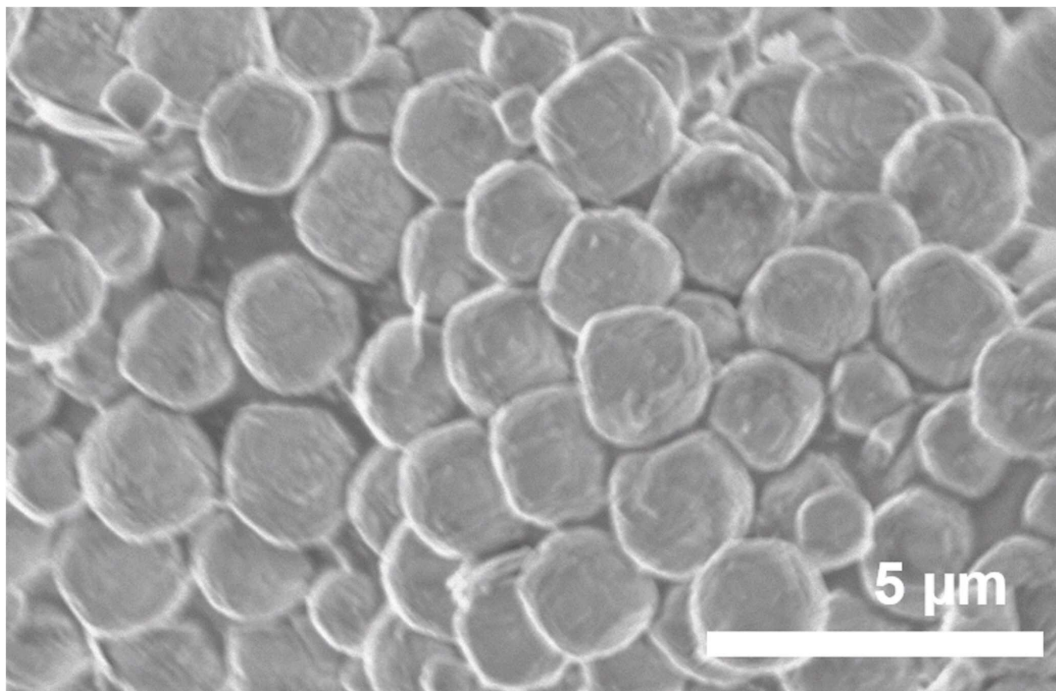
도면3



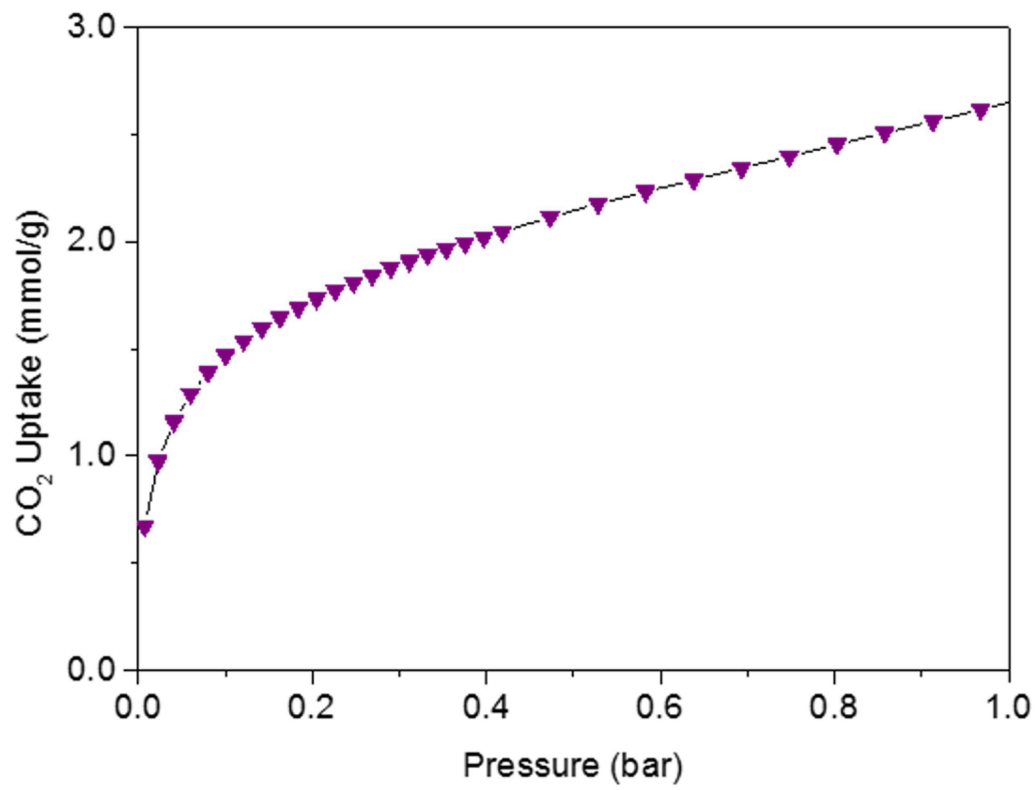
도면4



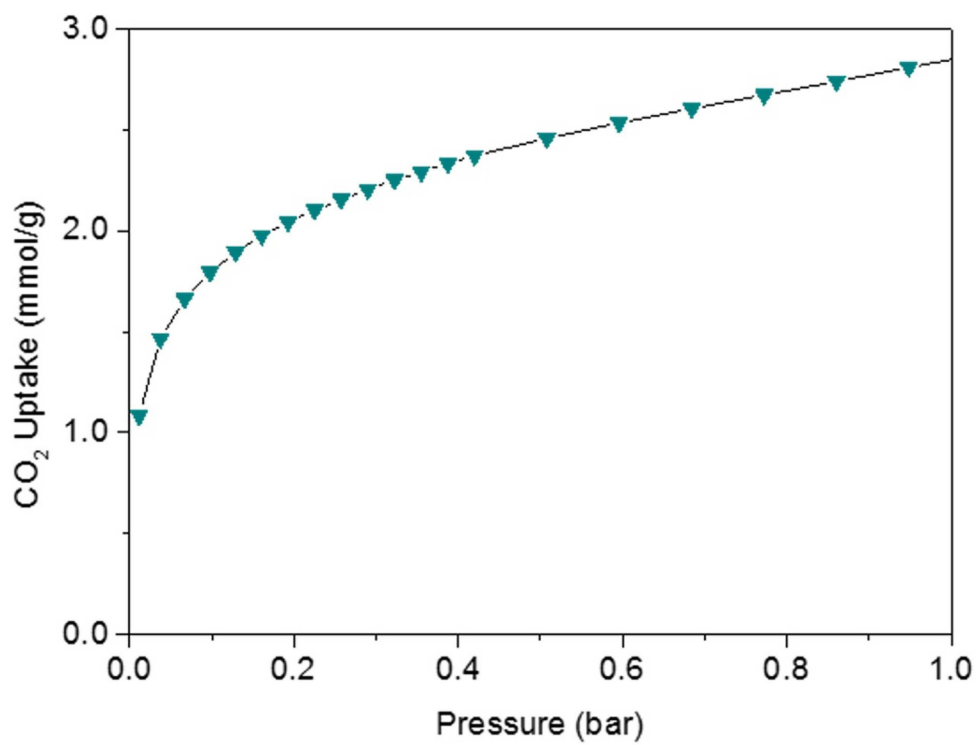
도면5



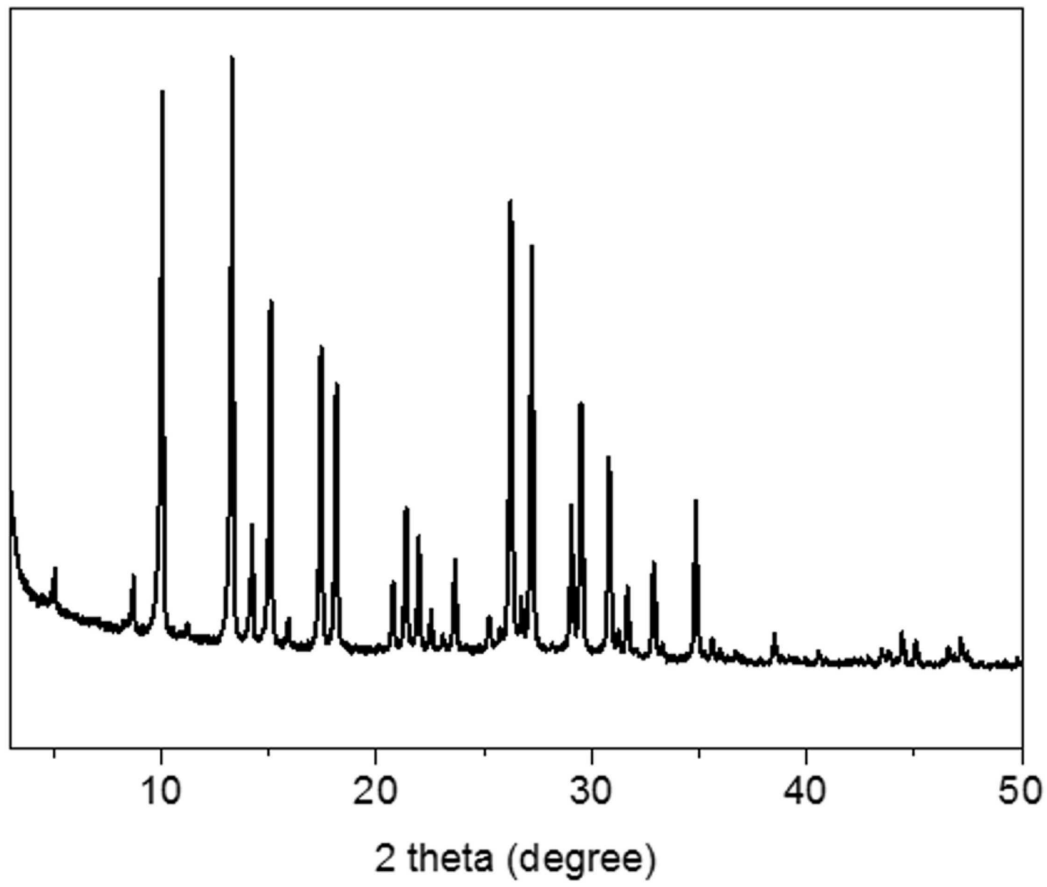
도면6



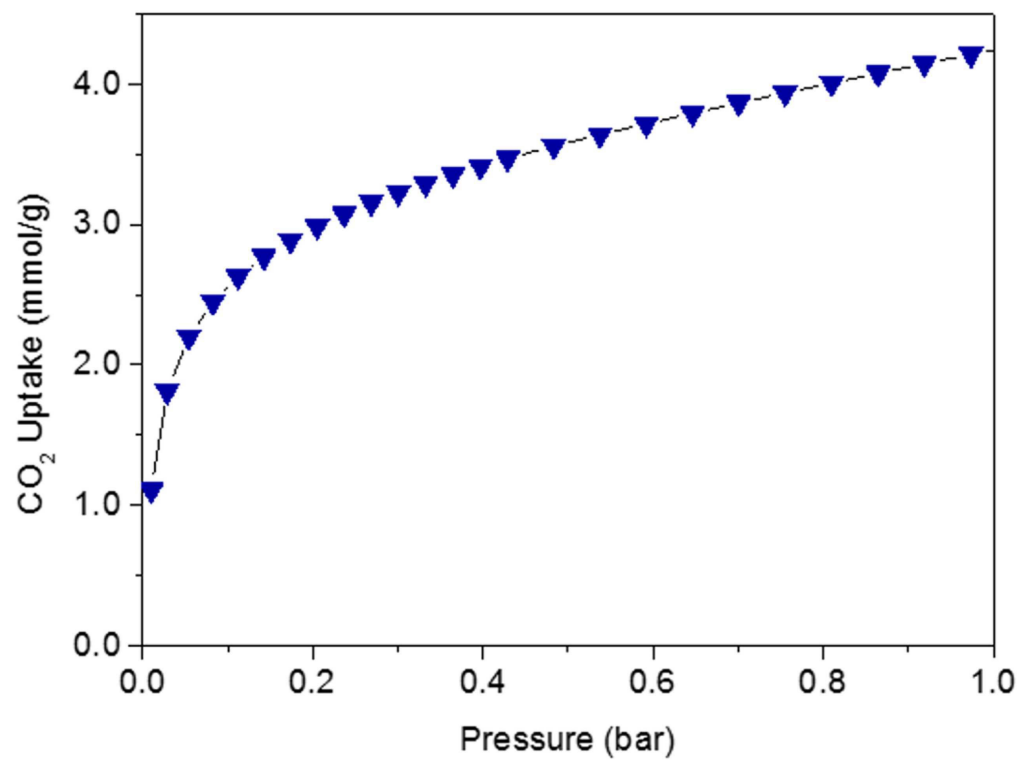
도면7



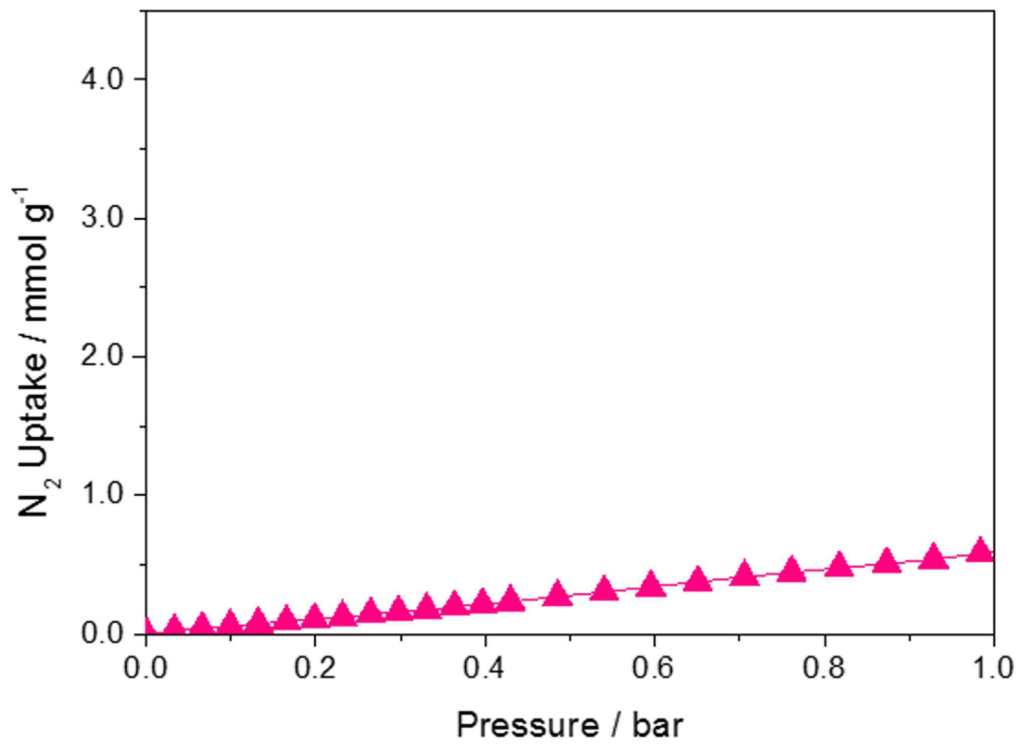
도면8



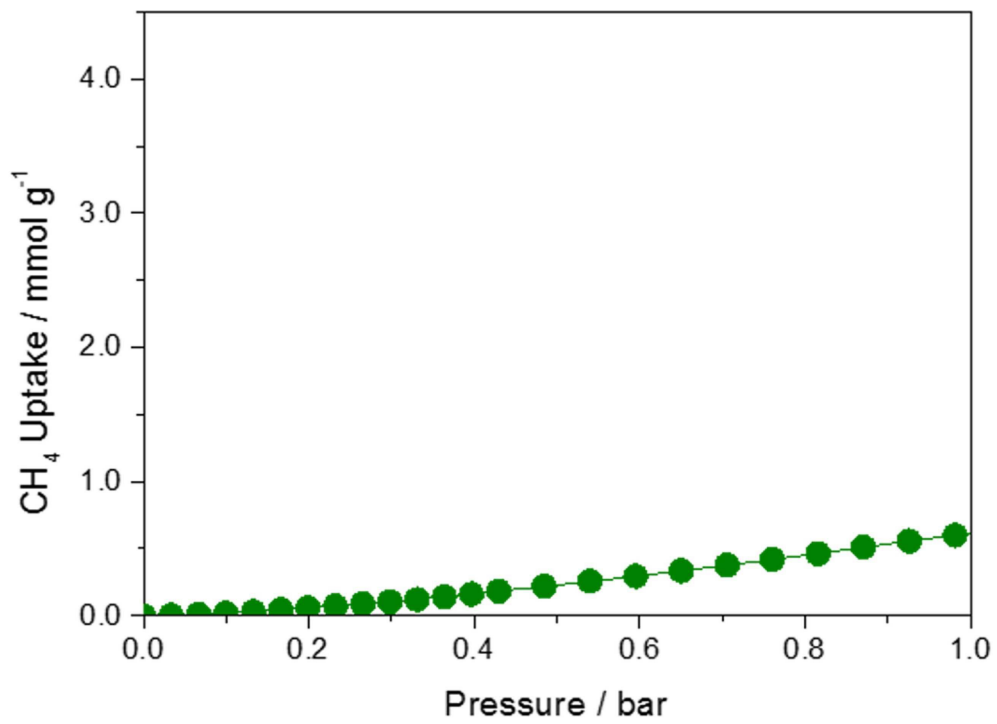
도면9



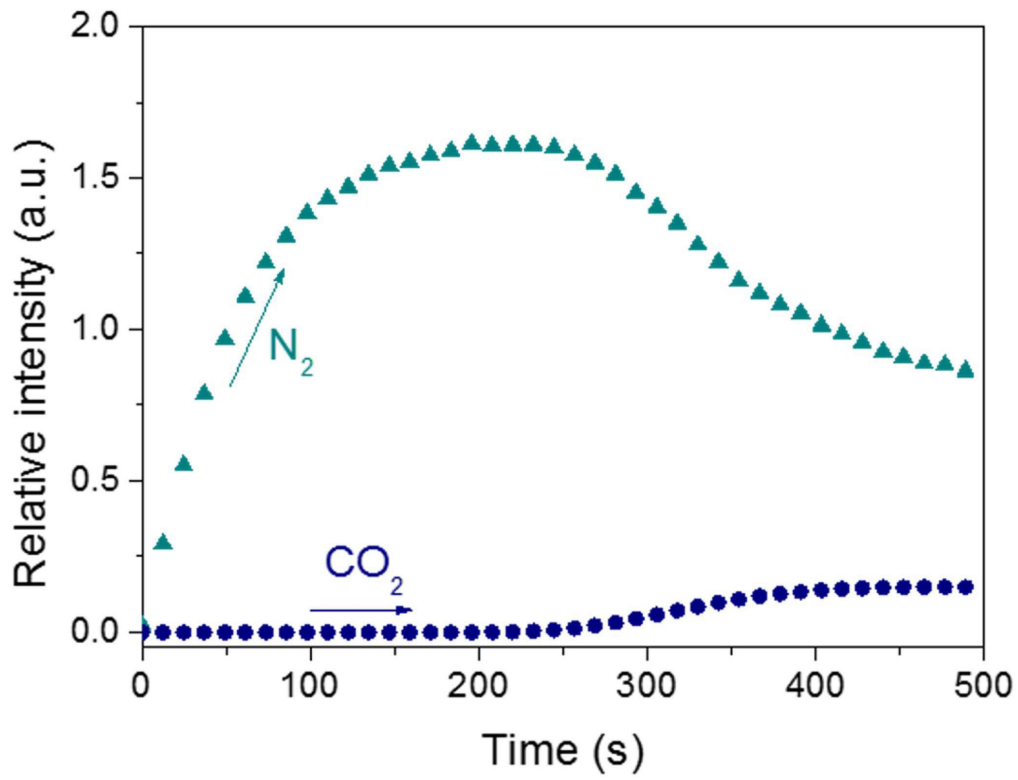
도면10



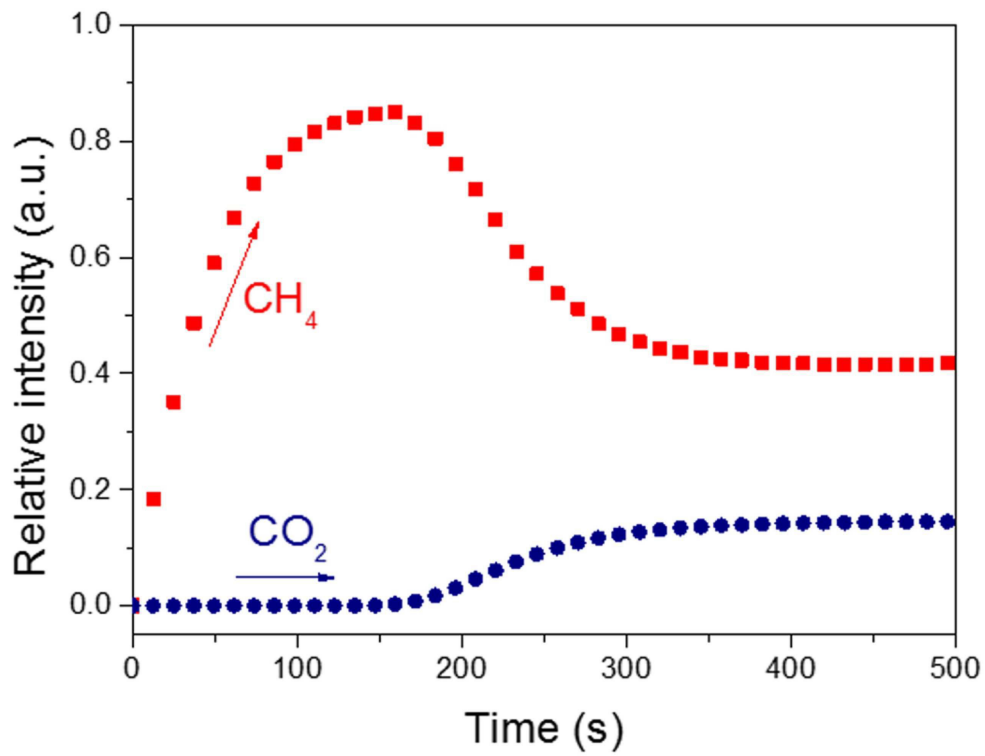
도면11



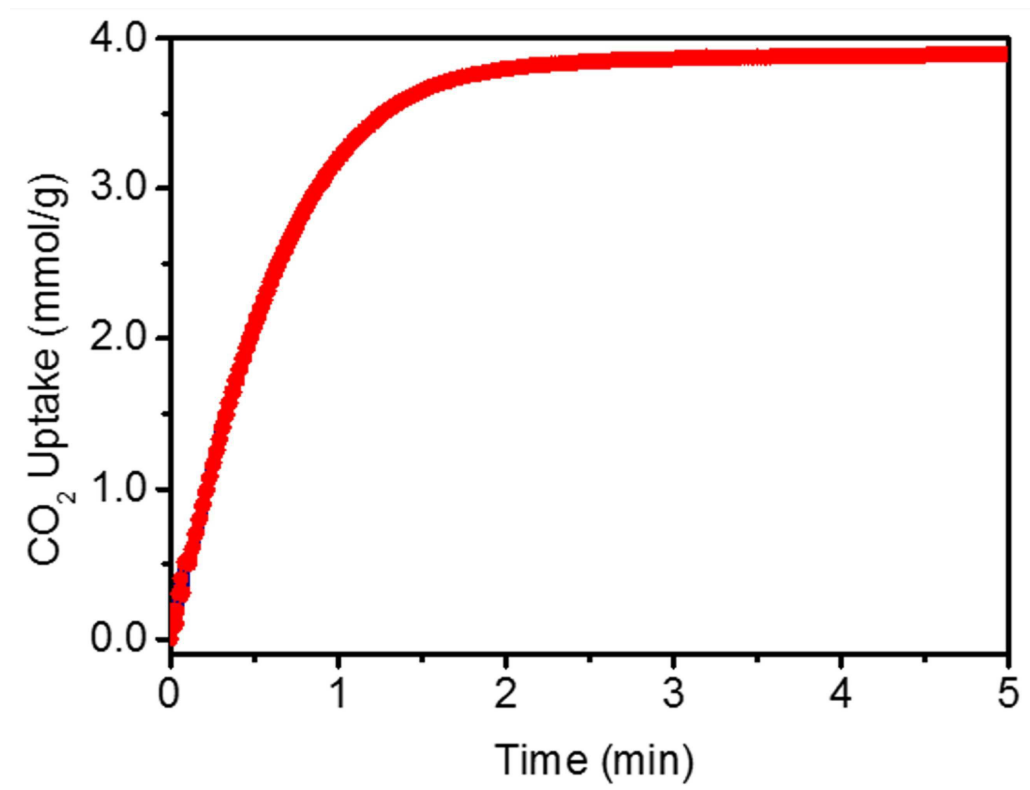
도면12



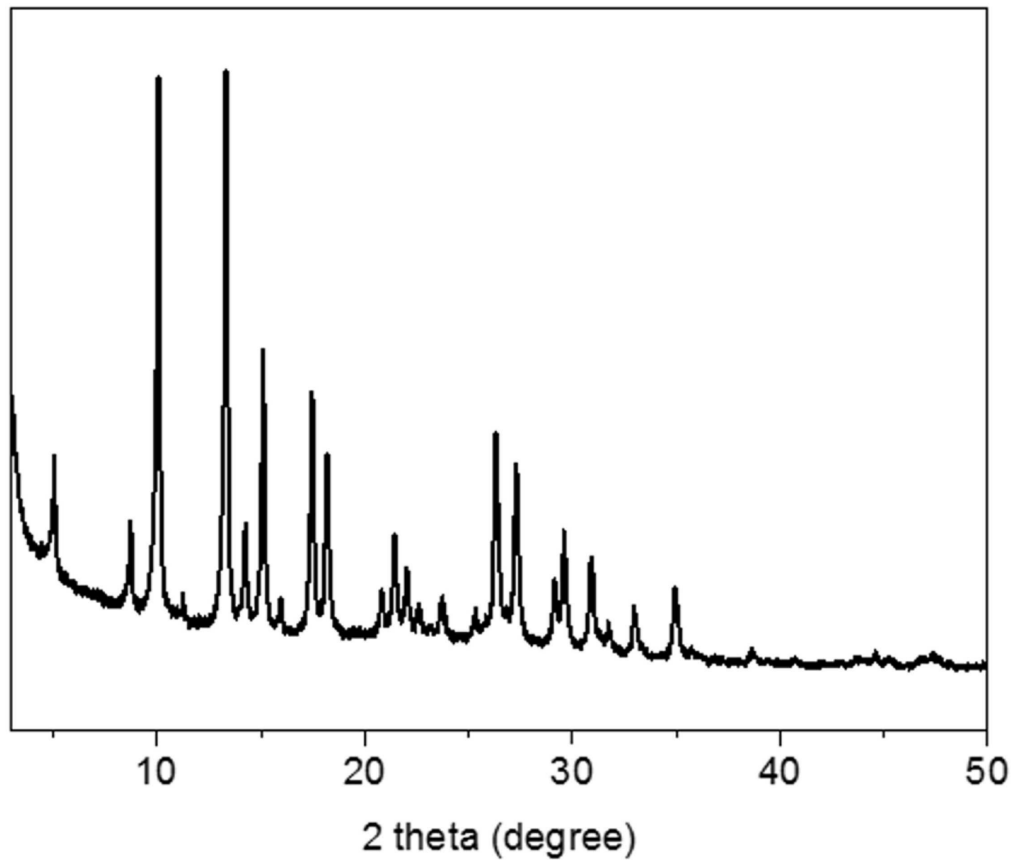
도면13



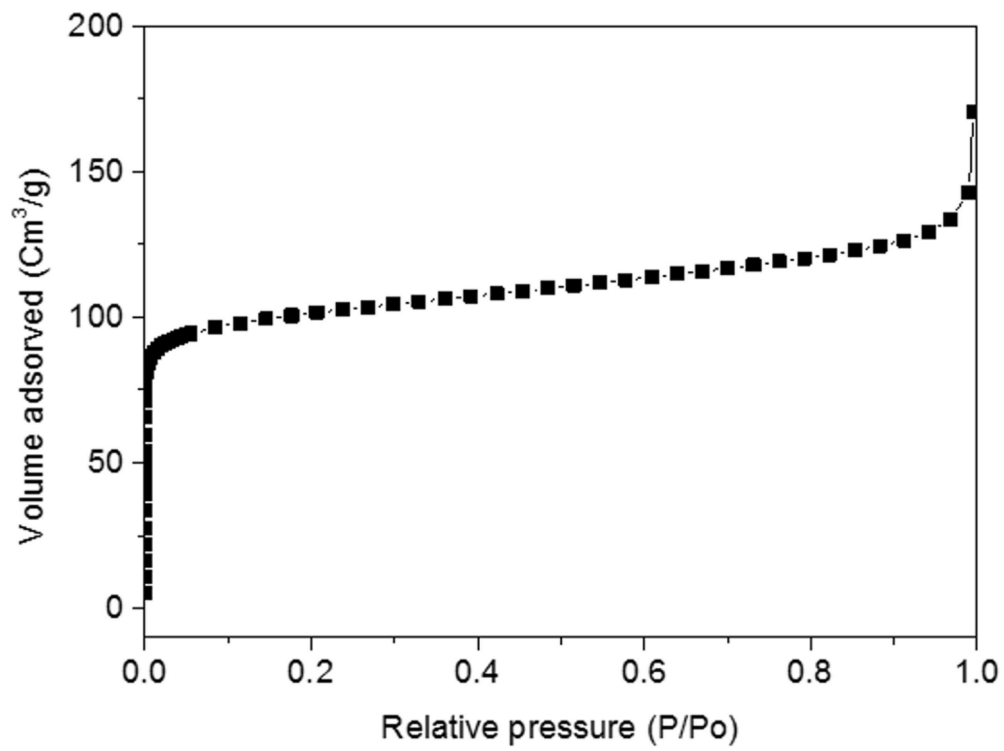
도면14



도면15



도면16



도면17

