(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
B01J 29/18 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0117448
(43) 공개일자 2006년11월17일

(21) 출원번호 10-2005-0039227
(22) 출원일자 2005년05월11일

(71) 출원인 한밭대학교 산학협력단
대전 유성구 덕명동 산16-1

(72) 발명자 홍석봉
대전 유성구 어은동 한빛아파트 108동 1103호

(74) 대리인 권오식
박창희

심사청구 : 있음

(54) 나노미터크기의 산화갈륨입자가 세공 내에 담지된모더나이트 제올라이트 및 그 제조 방법

요약

본 발명은 나노미터 크기의 산화갈륨(Ga_2O_3) 입자가 제올라이트 세공내에 담지된 모더나이트(Mordenite) 제올라이트 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기구조유도분자의 사용이 필수적인 종래의 합성 방법과 전혀 다른 새로운 합성조건에서 골격내에 갈륨(Ga), 또는 갈륨과 알루미늄(Al)이 동시에 치환된 모더나이트 제올라이트를 제조한 후, 암모늄이온 교환 및 고온 소성을 통해 나노미터크기의 산화갈륨입자가 모더나이트 세공내에 담지된 다기능성 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 최소 300 m^2/g 이상의 표면적과 함께 550 ℃ 이상의 고온에서도 골격구조를 유지하는 높은 열적 안정성을 가지고 있어 정밀화학, 석유화학공업 등에서 촉매로 사용될 수 있는 물리화학적 성질을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 갈로실리케이트 및 갈로알루미노실리케이트 모더나이트에 관한 것이다.

색인어

제올라이트, 갈로실리케이트 모더나이트, 갈로알루미노실리케이트 모더나이트, 산화갈륨, 수산화나트륨

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 나노미터(nanometer)크기의 산화갈륨(Ga_2O_3) 입자가 세공내에 담지된 모더나이트 제올라이트 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기구조유도분자의 사용이 필수적인 종래의 합성 방법과 전혀 다른 새로운 합성조건

에서 골격내에 갈륨(Ga), 또는 갈륨과 알루미늄(Al)이 동시에 치환된 모더나이트 제올라이트를 제조한 후, 암모늄이온 교환 및 고온 소성을 통해 나노미터크기의 갈륨산화물입자가 제올라이트 세공내에 균일하게 담지된 다기능성 모더나이트 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

내부에 0.3-2 nm 크기의 극미 세공을 포함하고 있는 제올라이트와 분자체는 정밀화학, 석유화학 등의 다양한 분야에서 이온교환제, 분리제, 촉매 또는 촉매 지지체로 광범위하게 사용되고 있는 대표적인 나노구조체이다. 갈륨이 담지된 ZSM-5 제올라이트는 현재 프로판으로부터 방향족화합물을 제조하는 Cyclar공정의 핵심 촉매로 사용되고 있다[Oil Gas J., 1985, 83권, 1288페이지]. 제올라이트 세공내에 담지된 금속 또는 금속산화물 촉매는 지지체로 사용된 제올라이트의 골격구조에 따라 그 활성과 선택성이 크게 달라지기 때문에[Molecular Transport and Reaction in Zeolites, VCH, 1994], ZSM-5와 다른 골격구조를 갖고 있는 제올라이트 세공내에 갈륨이 담지된 촉매의 제조는 보다 높은 촉매능을 갖는 방향족화반응 촉매의 개발에서 중요한 의미를 가진다. 모더나이트는 12-ring과 8-ring으로 이루어진 세공구조를 갖고 있는 제올라이트로 이성화반응, 아킬화반응 등 다양한 탄화수소 전환공정에서 상용촉매로 사용되고 있어 상업적으로 매우 중요한 제올라이트이다[J. Catal., 2003, 216권, 32페이지]. 지금까지 보고된 갈륨의 제올라이트내 세공의 담지방법으로는, 함침법, 이온교환법, 화학증착법, 갈륨산화물과 제올라이트를 기계적 혼합 후 고온 소성하는 방법, 그리고 갈륨이 골격에 치환된 제올라이트를 직접 합성하여 고온에서 소성하여 제조하는 방법 등이 있다. 그러나, 모더나이트 제올라이트의 경우, 화학증착[J. Catal., 2003, 219권, 352페이지] 그리고 유기암모늄이온하에 갈륨을 모더나이트 골격에 치환시키는 직접 합성방법[Zeolites, 1993, 13권, 470페이지]만이 알려져 있어, 보다 많은 양의 갈륨을 경제적으로 모더나이트 세공내에 균일하게 담지시킬 수 있는 방법의 개발이 필요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트를 구조유도인자로서 고가의 유기암모늄이온의 사용이 필수적이었던 종래의 합성 방법과 달리 상대적으로 가격이 저렴한 무기 시약만을 사용하는 새로운 합성조건에서 골격내에 갈륨, 또는 갈륨과 알루미늄이 동시에 치환된 모더나이트 제올라이트를 제조한 후, 암모늄이온 교환 및 고온 소성을 통해 보다 많은 양의 나노산화갈륨입자가 제올라이트 세공내에 균일하게 담지된 다기능성 모더나이트 촉매 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 기본적인 골격조성이 하기 화학식 1, 화학식 2에 기재된 바와 같은 몰 비의 산화물로 이루어져 있으며, 300 m^2/g 이상의 표면적과 함께 550 ℃ 이상의 고온에서도 골격구조를 유지하는 갈로실리케이트 또는 갈로알루미노실리케이트 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 모더나이트 제올라이트들을 제공한다.

[화학식 1]

1.0 Ga_2O_3: 10.0-20.0 SiO_2

[화학식 2]

x Ga_2O_3: (1.0-x) Al_2O_3 : 10.0-20.0 SiO_2 (0<x<1.0)

본 발명에 개시된 갈로실리케이트와 갈로알루미노실리케이트 조성의 모더나이트들을 이하 각각 Ga-MOR과 GaAl-MOR으로 명명한다.

상기 골격조성을 갖는 모더나이트들을 유기암모늄이온의 첨가 없이 직접 합성한 예는 지금까지 보고된 바가 없다.

본 발명에 따른 모더나이트 촉매는 하기의 두 가지 방법에 의하여 제조된다.

먼저, 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트로부터 제조하는 방법을 설명한다.

a) 산화갈륨(Ga_2O_3) 1몰에 대하여 3 내지 10몰비의 수산화나트륨(NaOH)을 수용액으로 첨가하여 90 내지 120℃에서 10 내지 15 시간 가열하여 산화갈륨(Ga_2O_3)을 용해시키는 단계;

b) 상기 용해된 산화갈륨 수용액에 산화갈륨 1몰에 대하여 실리카 졸 또는 무정형의 실리카를 상온에서 10 내지 20몰비로 가하고 20 내지 30시간 교반시켜 반응혼합물을 제조하는 단계;

c) 상기 b) 단계에서 얻어진 반응혼합물을 100 내지 200 ℃에서 3 내지 14 일 동안 가열하는 단계;

d) 상기 C) 단계에서 제조된 상기 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트를 암모늄이온 교환 후 500 내지 700 ℃의 온도에서 열처리하여 하기 화학식 1의 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트를 제조하는 단계;

에 의하여 나노미터크기의 산화갈륨입자가 담지된 모더나이트 촉매를 제조한다.

[화학식 1]

1.0 Ga_2O_3: 10.0-20.0 SiO_2

본 발명에 따른 모더나이트 촉매를 제조하기 위한 또 다른 방법은 다음과 같다.

e) 산화갈륨(Ga_2O_3)과 수산화알루미늄($Al(OH)_3 \cdot H_2O$) 혼합물 1몰에 대하여 3 내지 10몰비의 수산화나트륨(NaOH)을 수용액으로 첨가하여 90 내지 120℃에서 10 내지 15 시간 동안 가열하여 용해시키는 단계;

f) 상기 산화갈륨과 수산화알루미늄 수용액에 산화갈륨 1몰에 대하여 실리카 졸 또는 무정형의 실리카를 상온에서 10 내지 20몰비로 가하고 20 내지 30시간 교반시키는 단계;

g) 상기 f) 단계에서 얻어진 반응혼합물을 얻은 최종 반응혼합물을 100 내지 200℃에서 3 내지 14 일 동안 가열하는 단계;

h) 상기 g) 단계에서 제조된 상기 갈로알루미노실리케이트 모더나이트 제올라이트를 암모늄이온 교환 후 500 내지 700 ℃의 온도에서 열처리하여 하기 화학식 2의 갈로알루미노실리케이트 모더나이트 제올라이트를 제조하는 단계;

에 의하여 나노미터크기의 산화갈륨입자가 담지된 모더나이트 촉매를 제조한다.

[화학식 2]

x Ga_2O_3: (1.0-x) Al_2O_3 : 10.0-20.0 SiO_2 (0<x<1.0)

본 발명에서 상기 첫 번째 방법인 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트로부터 제조하는 방법에 대하여 자세히 설명한다.

본 발명에서 상기 산화갈륨(Ga_2O_3) 1몰에 대하여 3내지 10몰의 수산화나트륨(NaOH)을 그래뉼 또는 수용액으로 첨가하여 Ga_2O_3를 90 내지 120℃의 온도에서 10 내지 15시간 동안 가열하여 용해한다.

이때 상기 수산화나트륨 이외에 KOH 또는 LiOH 등 다른 염기를 사용하는 경우에는 원하는 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트가 제조되지않고 다른 상의 제올라이트가 제조된다.

상기 반응액을 상온에서 실리카 졸 또는 무정형의 실리카를 산화갈륨 1몰에 대하여 10내지 20몰비로 5분 내지 10분에 걸쳐 천천히 가하여 24시간 교반시킨다.

실리카의 몰비가 10보다 작으면 TNU-7, 매자이트와 같은 다른 종류의 제올라이트가 불순물로 생성되며, 20보다 큰 경우에는 층상화합물이 불순물로 모더나이트와 같이 제조된다.

이렇게 얻은 반응혼합물의 조성은 화학식 3과 같다.

[화학식 3]

1.5-3.0 Na_2O: 1.0 Ga_2O_3: 10.0-20.0 SiO_2: 100-200 H_2O

상기 반응혼합물을 100-200 ℃에서 3-14 일 동안 가열하며, 이때 상기 가열반응이 알칼리 수용액을 고온에서 장시간 압력조건 하에서 가열하는 것이므로 테프론 반응기에 옮기고 다시 스테인레스 스틸로 만든 용기에 옮겨서 반응시키는 것이 바람직하다.

반응혼합물로부터 하기 화학식 4의 조성을 갖는 순수한 Ga-MOR를 제조하기 위한 가장 바람직한 반응조건은 150 ℃에서 7 일 동안 가열하는 것이다.

[화학식 4]

2.0 Na_2O: 1.0 Ga_2O_3: 10~15 SiO_2: 150 H_2O

다음으로 본 발명의 또 다른 제조방법인 갈로알루미노실리케이트 모더나이트 제올라이트로부터 제조하는 방법에 대하여 자세히 설명한다.

본 발명에서는 산화갈륨과 수산화알루미늄($Al(OH)_3 \cdot H_2O$)을 적당한 비로 넣고 상기 혼합물 1몰에 대하여 3 내지 10몰의 수산화나트륨을 수용액 또는 그래뉼로 첨가하여 90 내지 120℃에서 10 ~ 15시간 가열하여 녹인다.

산화갈륨과 수산화알루미늄 혼합물 기준으로 수산화나트륨이 3 내지 10몰의 범위를 벗어날 경우 TNU-7, 매자이트와 같은 다른 종류의 제올라이트가 불순물로 생기거나 층상화합물이 불순물이 모더나이트와 함께 생성된다.

또한 앞서 언급한 바와 같이 이때 상기 수산화나트륨 이외에 KOH 또는 LiOH 등 다른 염기를 사용하는 경우에는 원하는 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트를가 제조되지 않고 TNU-7과 같은 다른 상의 제올라이트가 제조된다.

마지막으로 실리카 졸 또는 무정형의 실리카를 10 내지 20몰비로 5분 내지 10분에 걸쳐 천천히 가하여 24시간 교반시킨다. 이렇게 얻은 반응혼합물의 조성은 화학식 5와 같다.

[화학식 5]

1.5-3.0 Na_2O: x Ga_2O_3: (1.0-x) Al_2O_3: 10.0-20.0 SiO_2: 100-200 H_2O ($0<x<1.0$)

상기 반응혼합물을 테프론 반응기에 옮기고 다시 스테인레스 강철로 만든 용기에 넣어 100-200 ℃에서 3-14 일 동안 가열한다.

하기 화학식 6과 같은 조성을 갖는 순수한 GaAl-MOR의 합성하기 위해서는 반응혼합물을 150 ℃에서 7 일 동안 가열하는 것이 바람직하다.

[화학식 6]

2.0 Na_2O: 0.5 Ga_2O_3: 0.5 Al_2O_3: 10-15 SiO_2: 150 H_2O

상기의 제조방법에 의하여 제조된 Ga-MOR과 GaAl-MOR 제올라이트를 80 ℃에서 암모늄이온 교환을 2회 반복한 후 550 ℃에서 열처리하여 본 발명에 따른 나노미터크기의 산화갈륨입자가 담지된 모더나이트 촉매의 제조한다. 상기 이온교환은 질산암모늄 용액에 Ga-MOR 또는 GaAl-MOR 제올라이트 분말을 가함으로서 수행되며, 상기 이온교환 단계는 당업자에게는 통상적인 반응단계로 공지된 것이므로 상세한 설명은 생략한다.

제조된 나노미터크기의 산화갈륨입자가 담지된 모더나이트 촉매의 X-선 회절 측정결과를 표 1에 나타내었다. Θ, d, I는 각각 브래그(Bragg)각, 격자간격, 그리고 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, 이 분말 X-선 회절 패턴을 포함하여 본 발명에

서 보고되는 모든 분말 X-선 회절 데이터는 표준 X-선 회절 방법을 이용하여 측정하였으며, 방사원으로는 구리 Kα선과 30 kV, 40 mA에서 작동하는 X-선 튜브를 사용하였다. 수평으로 압축된 분말시료로부터 분당 2도(2Θ)의 속도로 측정하였으며, 관찰된 X-선 회절 피크의 2Θ값과 피크 높이로부터 d와 I를 계산하였다.

[표 1]

2Θ	d	100 x I/I0
6.50 ~ 6.65	13.55 ~ 13.36	25 ~ 40
8.65 ~ 8.80	10.20 ~ 10.06	15 ~ 30
9.75 ~ 9.85	9.10 ~ 8.96	85 ~ 100
13.50 ~ 13.60	6.55 ~ 6.51	55 ~ 70
14.65 ~ 14.80	6.05 ~ 5.96	10 ~ 20
15.25 ~ 15.40	5.80 ~ 5.75	20 ~ 35
19.65 ~ 19.80	4.51 ~ 4.47	40 ~ 60
22.30 ~ 22.49	4.00 ~ 3.95	55 ~ 75
23.25 ~ 23.40	3.83 ~ 3.80	15 ~ 25
23.70 ~ 23.85	3.75 ~ 3.71	5 ~ 15
25.70 ~ 25.85	3.45 ~ 3.42	90 ~ 100
26.30 ~ 26.50	3.38 ~ 3.36	40 ~ 55
27.60 ~ 27.80	3.23 ~ 3.20	60 ~ 75
27.85 ~ 28.00	3.20 ~ 3.18	30 ~ 40
30.95 ~ 31.15	2.90 ~ 2.86	15 ~ 25

표 1에 나타난 바와 같이 기존에 보고된 제올라이트들의 X-선 회절 패턴들과 비교하였을 때 Ga-MOR과 GaAl-MOR 제올라이트는 모더나이트와 동일한 구조를 갖고 있는 것으로 확인되었다[Collection of Simulated XRD Patterns for Zeolites, Elsevier, 1996].

이하, 본 발명을 대표적인 몇 가지 실시 예를 들어 Ga-MOR과 GaAl-MOR 제올라이트 및 이들 제올라이트 세공내에 나노미터크기의 산화갈륨이 담지되어 있는 촉매의 제조방법의 상세한 이해를 위하여 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

<실시예 1>

Ga-MOR 제올라이트 및 산화갈륨이 담지된 모더나이트 촉매의 제조

플라스틱 비커에 먼저 50 중량% 수산화나트륨(NaOH) 수용액 2.13 g과 산화갈륨(Ga_2O_3)0.62 g을 물 10.69 g에 넣어 100 ℃에서 12시간 가열하여 녹인 후, 상온에서 10.0 g의 실리카 졸(Dupont, Ludox AS-40)을 천천히 첨가하여 하기 화학식 7의 반응혼합물을 제조하였다.

[화학식 7]

$2.0\ Na_2O : 0.5\ Ga_2O_3 : 10.0\ SiO_2 : 150\ H_2O$

상기에서 얻은 반응혼합물을 24시간 교반하여 테프론 반응기에 옮겨 넣은 후 다시 스테인레스 강철로 만든 용기에 넣어 150 ℃에서 7 일 동안 분당 60회씩 회전시켜가며 가열한 다음, 얻어진 고체 생성물을 물로 반복 세척하여 상온에서 건조하였다.

상기의 제조방법으로 얻은 고체분말을 1M 질산암모늄(NH_4NO_3) 용액에 2 g고체/100 ml용액의 비로 첨가, 80 ℃에서 암모늄이온 교환을 2회 반복한 다음 물로 세척하여 상온에서 건조하였다. 다시 550 ℃에서 12시간 열처리한 분말에 대해 X-선 회절 측정시험을 하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

2Θ	d	100 x I/I0
6.54	13.50	33
8.69	10.17	16
9.77	9.05	96
13.51	6.55	64
14.68	6.03	11
15.29	5.79	27
19.65	4.51	41
22.33	3.98	57
23.26	3.82	19
23.74	3.75	9
25.71	3.46	100
26.33	3.38	45
27.64	3.22	65
27.85	3.20	33
28.34	3.15	9
30.95	2.89	20
35.72	2.51	10
36.53	2.46	8

상기 실시예 1에서 얻은 시료의 일부분에 대하여 질소흡착 실험을 한 결과 Ga-MOR 제올라이트는 약 350 m^2/g의 BET 표면적을 갖는 것으로 관찰되었으며, 이 시료의 조성을 규명하기 위하여 원소분석을 수행, 얻은 결과를 화학식 8에 나타내었다.

[화학식 8]

1.00 Ga_2O_3: 11.72 SiO_2

<실시예 2>

GaAl-MOR 제올라이트 및 산화갈륨이 담지된 모더나이트 촉매의 제조

플라스틱 비커에 먼저 50 중량% 수산화나트륨(NaOH)수용액 2.13 g과 산화갈륨(Ga_2O_3) 0.31 g을 물 10.69 g에 넣어 100 ℃에서 12시간 가열하여 녹인 후, 상온에서 수산화알루미늄($Al(OH)_3 \cdot H_2O$) 0.32 g과 10.0 g의 실리카 졸(Dupont, Ludox AS-40)을 천천히 첨가하여 하기 화학식 9에 나타낸 반응혼합물을 제조하였다.

[화학식 9]

2.0 Na_2O: 0.25 Ga_2O_3: 0.25 Al_2O_3: 10.0 SiO_2: 150 H_2O

상기에서 얻은 반응혼합물을 24시간 교반하여 테프론 반응기에 옮겨 넣은 후 다시 스테인레스 강철로 만든 용기에 넣어 150 ℃에서 7 일 동안 분당 60회씩 회전시켜가며 가열한 다음, 얻어진 고체 생성물을 물로 반복 세척하여 상온에서 건조하였다.

상기의 제조방법으로 얻은 고체분말을 1 M 질산암모늄(NH_4NO_3) 용액에 2 g고체/100 ml용액의 비로 첨가, 80 ℃에서 암모늄이온 교환을 2회 반복한 다음 물로 세척하여 상온에서 건조하였다. 다시 550 ℃에서 12시간 열처리한 후 최종분말에 대해 X-선 회절 측정시험을 하고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

2Θ	d	100 x I/I0
6.60	13.38	26
8.76	10.09	27
9.83	8.99	100
13.59	6.51	61
14.02	6.31	12
14.77	5.99	11
15.37	5.76	28
19.76	4.49	51
22.49	3.95	74
23.40	3.80	21
23.85	3.73	13
25.83	3.45	93
26.51	3.36	44
27.77	3.21	42
27.99	3.19	28
28.47	3.13	8
31.12	2.87	19
35.93	2.50	11
36.71	2.45	8

상기 실시예2에서 얻은 시료의 일부분에 대하여 질소흡착 실험을 한 결과 GaAl-MOR 제올라이트는 약 450 m^2/g의 BET 표면적을 갖는 것으로 관찰되었으며, 이 시료의 조성을 규명하기 위하여 원소분석을 수행, 얻은 결과를 화학식 10에 나타내었다.

[화학식 10]

$0.48\ Ga_2O_3 : 0.52\ Al_2O_3 : 11.25\ SiO_2$

발명의 효과

상기에서 살펴본 바와 같이 본 발명은, 나노미터크기의 산화갈륨(Ga_2O_3)입자가 세공내에 담지된 모더나이트 제올라이트 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 유기구조유도분자의 사용이 필수적인 종래의 합성 방법과 달리 무기시약만을 사용하는 새로운 합성조건에서 골격내에 갈륨, 또는 갈륨과 알루미늄이 동시에 치환된 모더나이트 제올라이트를 제조한 후, 암모늄이온 교환 및 고온 소성을 통해 산화갈륨입자가 제올라이트 세공내에 균일하게 담지되게 함으로써 독특한 형상 선택성을 갖는 고체산 촉매로 사용할 수 있는 새로운 갈륨담지 제올라이트촉매 및 그 제조방법을 제공하는 유용한 발명인 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 산화갈륨(Ga_2O_3) 1몰에 대하여 3 내지 10몰 비율의 수산화나트륨을 수용액으로 첨가하여 90 내지 120℃에서 10 내지 15 시간 가열하여 산화갈륨(Ga_2O_3)을 용해시키는 단계;

b) 상기 용해된 산화갈륨 수용액에 산화갈륨 1몰에 대하여 실리카 졸 또는 무정형의 실리카를 상온에서 10 내지 20몰비로 가하고 20 내지 30시간 교반시켜 반응혼합물을 제조하는 단계;

c) 상기 b) 단계에서 얻어진 반응혼합물을 100 내지 200 ℃에서 3 내지 14 일 동안 가열하는 단계;

d) 상기 C) 단계에서 제조된 상기 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트를 암모늄이온 교환 후 500 내지 700 ℃의 온도에서 열처리하여 하기 화학식 1의 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트를 제조하는 단계;

를 특징으로 하는 나노미터크기의 산화갈륨입자가 담지된 모더나이트 촉매의 제조방법.

[화학식 1]

1.0 Ga_2O_3: 10.0-20.0 SiO_2

청구항 2.

e) 산화갈륨(Ga_2O_3)과 수산화알루미늄($Al(OH)_3 \cdot H_2O$)이 혼합된 혼합물 1몰에 대하여 3 내지 10몰비의 수산화나트륨(NaOH)을 수용액으로 첨가하여 90 내지 120℃에서 10 내지 15 시간 동안 가열하여 용해시키는 단계;

f) 상기 산화갈륨과 수산화알루미늄이 용해된 수용액에 산화갈륨 1몰에 대하여 실리카 졸 또는 무정형의 실리카를 상온에서 10 내지 20몰비로 가하고 20 내지 30시간 교반시켜 반응혼합물을 제조하는 단계;

g) 상기 f) 단계에서 얻어진 반응혼합물을 100 내지 200℃에서 3 내지 14 일 동안 가열하는 단계;

h) 상기 g) 단계에서 제조된 상기 갈로알루미노실리케이트 모더나이트 제올라이트를 암모늄이온 교환 후 500 내지 700 ℃의 온도에서 열처리하여 하기 화학식 2의 갈로알루미노실리케이트 모더나이트 제올라이트를 제조하는 단계;

를 특징으로 하는 나노미터크기의 산화갈륨입자가 담지된 모더나이트 촉매의 제조방법.

[화학식 2]

x Ga_2O_3: (1.0-x) Al_2O_3 : 10.0-20.0 SiO_2 (0<x<1.0)

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

암모늄이온 교환은 질산암모늄 용액에 갈로실리케이트 모더나이트 제올라이트 또는 갈로알루미노실리케이트 모더나이트 제올라이트 분말을 가하는 것을 특징으로 하는 나노미터크기의 산화갈륨입자가 담지된 모더나이트 촉매의 제조방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 300 m^2/g 이상의 표면적과 함께 550 ℃ 이상의 고온에서도 골격구조를 갖는 것을 특징으로 하는 나노미터크기의 산화갈륨입자가 담지된 모더나이트 촉매의 제조방법.