



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월01일
(11) 등록번호 10-1902694
(24) 등록일자 2018년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 39/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 39/06 (2013.01)

C01P 2006/32 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0046110

(22) 출원일자 2017년04월10일

심사청구일자 2017년04월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130133245 A*

KR1020140057616 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

전남대학교산학협력단

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

조성준

광주광역시 북구 설죽로 595 롯데아파트 101동 1702호

이관영

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 공과대학 화공생명공학과

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 7 항

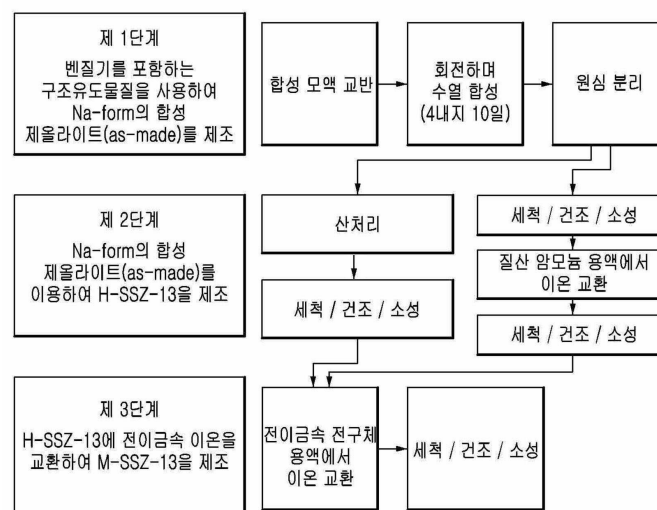
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 전이 금속이 이온 교환된 제올라이트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 이용하여 Na-form의 제올라이트(as-made)를 만들고 산처리 하거나, 소성 후 이온교환 하여 H-SSZ-13을 합성하는 단계를 거친다. 이렇게 H-form을 거쳐 제조된 전이금속이 이온 교환된 제올라이트는 Na-form에서 바로 제조된 전이금속이 이온 교환된 제올라이트에 비해 높은 수열 안정성을 보였다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박순희

광주광역시 광산구 산월로 81 부영그린아파트 110
5호 901호

이승관

전라남도 담양군 담양읍 천변4길 20-1 (천변리)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A5A1009592

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 초저에너지 자동차 초저배출 사업단

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리카의 원료, 알루미나의 원료, 염기성 물질, 증류수 및 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 교반하여 수화젤 상태의 합성 모액이되, 실리카(SiO_2) 1.0M 당 벤질기를 포함하는 구조유도물질 0.2 내지 0.4M인 합성 모액을 준비하는 단계;

상기 합성 모액을 회전시키며 수열처리 하여 얻은 고형물을 분리, 세척, 건조하여 Na-form의 제올라이트(as-made)를 제조하는 제1 단계;

상기 Na-form의 제올라이트(as-made)에 잔존하는 Na 이온을 제거하기 위하여 수소 이온을 교환하여 H-SSZ-13을 제조하는 제2 단계; 및

상기 H-SSZ-13에 전이금속 이온을 교환하여 M은 전이금속인 M-SSZ-13을 제조하는 제3 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 수열안정성이 향상된, 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 벤질기를 포함하는 구조유도물질은 벤질트리메틸 암모늄 하이드록사이드(BTMAOH) 및 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드(BTMACl) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 합성 모액은 실리카(SiO_2) 1.0M 당 수산화나트륨 (NaOH) 0.2 내지 0.4M, 구조유도물질 0.2 내지 0.4M 및 증류수 23M의 조성비를 갖는 것을 특징으로 하는 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Na-form의 제올라이트(as-made)에 잔존하는 Na 이온을 제거하기 위하여 수소 이온을 교환하여 상기 H-SSZ-13을 제조하는 제2 단계는,

상기 Na-form의 제올라이트(as-made)를 산처리하여 H-form의 제올라이트를 얻는 단계; 및

상기 H-form의 제올라이트를 소성하여 상기 구조유도물질을 제거하고 상기 H-SSZ-13을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Na-form의 제올라이트(as-made)에 잔존하는 Na 이온을 제거하기 위하여 수소 이온을 교환하여 H-SSZ-13을 제조하는 제2 단계는

상기 Na-form의 제올라이트(as-made)를 소성하여 Na-SSZ-13을 합성하는 단계;

상기 Na-SSZ-13을 질산암모늄 용액에서 가열 및 교반하여 NH_4 -form의 제올라이트로 이온 교환하는 단계; 및

상기 NH_4 -form의 제올라이트를 소성하여 상기 H-SSZ-13을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전이금속인 M은 Cu, Fe, Co 및 Mn 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 H-SSZ-13에 전이금속 이온을 교환하여 M은 전이금속인 M-SSZ-13을 제조하는 제3 단계는,

상기 H-SSZ-13를 전이금속 전구체 용액에 넣고, 25 내지 80℃에서 1 내지 24시간 동안 이온 교환하여 M-form의 제올라이트를 제조하는 단계; 및

상기 M-form의 제올라이트를 세척 및 건조한 후 소성하여 M-SSZ-13을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전이금속이 이온 교환된 제올라이트를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 합성된 제올라이트의 양이온 교환을 통해 수열 안정성이 우수한 제올라이트를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제올라이트는 실리콘과 알루미늄 원자 각각이 산소 원자 네 개와 정사면체 형태로 결합하면서 규칙적인 방법으로 배열되어 다양한 구조를 이루고 있는 결정성 물질이다. 제올라이트 골격을 이루고 있는 실리콘 원자는 +4가 산소 네 개와 결합하고 있어 전기적으로 중성인 반면, 알루미늄 원자는 +3가여서 중성이 되기 위해 추가적인 양이온이 필요하다. 따라서 제올라이트는 양이온과의 결합을 통해 전기적으로 중성이 되려 하고, 결합한 양이온은 조건에 따라 다른 양이온으로 교환될 수 있다. 결합한 양이온은 제올라이트에 특정한 물리 화학적 성질을 부여하므로, 제올라이트가 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0003] 제올라이트는 골격에 존재하는 알루미늄 원자로 인해 산/염기성을 보이므로 알루미늄 함량은 여러 촉매 반응의 응용에 있어 중요한 변수로 작용하지만, 한편으로는 수열 안정성을 저하시키는 가장 큰 원인이 된다. 제올라이트는 고온에서 물과 접촉하면 제올라이트 골격 내에서 정사면체 배위를 하고 있던 알루미늄 원자가 골격 밖으로 빠져나오므로 제올라이트 구조가 무너지게 된다. 한편, 실리카 함량이 많아지면 제올라이트 표면은 소수성이 되고 수열 안정성은 높아진다. 제올라이트의 실리카와 알루미늄 몰비는 촉매의 특성을 결정하는 중요한 인자이므로, 합성 방법을 적절하게 조절하여 알루미늄의 함량을 낮추려는 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 최근 자동차 배기가스의 질소산화물을 제거하기 위한 방법으로 암모니아를 이용한 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR) 반응이 널리 사용되고 있다. 선택적 촉매 환원 반응의 촉매로는 금속이 담지된 제올라이트가 널리 사용되고 있는데, 최근에는 구리가 담지된 SSZ-13이 넓은 온도 범위에서 활성이 우수하고 수열 안정성도 높아 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 SSZ-13을 합성하기 위해 사용하는 구조유도물질(Structure-Directing Agent, SDA)인 트리메틸아다만틸 암모늄 하이드록시드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH)는 고가의 화합물이어서, 이를 이용하여 제조된 SSZ-13의 가격이 상승하여 촉매로서 응용에 한계가 있다. 따라서 AdaOH를 대신할 경제적인 구조유도물질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 SSZ-13을 합성하고, 양이온 교환 과정을 통하여 수열 안정성이 향상된 전이금속으로 이온 교환된 제올라이트를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 Na-form의 제올라이트(as-made)를 제조하는 제1 단계, 상기 Na-form의 제올라이트(as-made)에 수소이온을 교환하여 H-SSZ-13을 제조하는 제2 단계, 및 상기 H-SSZ-13에 전이금속 이온을 교환하여 M은 전이금속인 M-SSZ-13을 제조하는 제3 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속이 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 상기 벤질기를 포함하는 구조유도물질은 벤질트리메틸 암모늄 하이드록사이드(BTMAOH) 및 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드(BTMACl) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0008] 상기 Na-form의 제올라이트(as-made)를 합성하는 제 1단계는 실리카의 원료, 알루미늄의 원료, 염기성 물질, 증류수 및 상기 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 교반하여 수화젤 상태의 합성 모액을 준비하는 단계, 상기 합성 모액을 회전시키며 4 내지 10일간 수열반응 하여 얻은 고형물을 분리, 세척, 건조하여 Na-form의 제올라이트(as-made)를 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 합성 모액은 실리카(SiO_2) 1.0M 당 수산화나트륨 (NaOH) 0.2 내지 0.4M, 구조유도물질 0.2 내지 0.4M 및 증류수 23M의 조성비를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 Na-form의 제올라이트(as-made)에 수소 이온을 교환하여 상기 H-SSZ-13을 제조하는 제2 단계는, 상기 Na-form의 제올라이트(as-made)를 소성하여 Na-SSZ-13을 합성하는 단계, 상기 Na-SSZ-13을 질산암모늄 용액에서 가열 및 교반하여 NH_4 -form의 제올라이트로 이온 교환하는 단계, 및 상기 NH_4 -form의 제올라이트를 세척, 건조 및 소성하여 상기 H-SSZ-13을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 Na-form의 제올라이트(as-made)에 수소 이온을 교환하여 H-SSZ-13을 제조하는 제2 단계는, 상기 Na-form의 제올라이트(as-made)를 산처리하여 H-form의 제올라이트를 얻는 단계, 및 상기 H-form의 제올라이트를 세척, 건조 및 소성하여 상기 구조유도물질을 제거하고 상기 H-SSZ-13을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 M-SSZ-13에 있어, M은 전이금속 이온 Cu, Fe, Co 및 Mn 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0013] H-SSZ-13에 전이금속 이온을 교환하여 M은 전이금속인 M-SSZ-13을 제조하는 제3 단계는, 상기 H-SSZ-13을 전이금속 전구체 용액에 넣고, 25 내지 80℃에서 1 내지 24시간 동안 이온 교환하여 M-form의 제올라이트를 제조하는 단계, 및 상기 M-form의 제올라이트를 세척 및 건조한 후 소성하여 M-SSZ-13을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0014] 상술한 본 발명에 따르면, 상대적으로 가격이 저렴한 벤질기를 포함하는 구조유도물질인 벤질 트리메틸 수산화 암모늄 또는 벤질 트리메틸 염화 암모늄을 사용하여 보다 경제적으로 SSZ-13을 제조할 수 있다. 제조된 SSZ-13에 양이온 교환 과정 및 전이금속 이온 교환 과정을 수행하여 900℃의 수열처리 후에도 구조가 잘 유지되고, 높은 활성을 보이는 전이금속으로 이온 교환된 제올라이트를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 전이금속으로 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2은 합성에 사용된 구조유도물질의 종류에 따른 SSZ-13의 특성을 도시하는 그래프이다.

도 3는 합성에 사용된 구조유도물질의 종류에 따른 SSZ-13의 입자 모양을 도시하는 SEM 영상이다.

도 4은 합성에 사용된 구조유도물질의 종류에 따른 Cu-SSZ-13의 수열 안정성을 도시하는 그래프이다.

도 5는 합성에 사용된 구조유도물질의 종류에 따른 Cu-SSZ-13의 수열처리 전 후의 암모니아-선택적 촉매 환원 (NH_3 -SCR)반응 활성 차이를 도시하는 그래프이다.

도 6는 H-SSZ-13과 Na-SSZ-13의 수열 안정성을 도시하는 그래프이다.

도 7는 Na-form에서 구리 이온으로 이온 교환된 Cu/Na-SSZ-13과 H-form에서 구리 이온으로 이온 교환된 Cu/H-SSZ-13의 수열 안정성을 도시하는 그래프이다.

도 8은 Na-form에서 구리 이온으로 이온 교환된 Cu/Na-SSZ-13과 H-form에서 구리 이온으로 이온 교환된 Cu/H-SSZ-13의 수열처리 전 후의 암모니아-선택적 촉매 환원(NH_3 -SCR)반응 활성 차이를 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0017] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0018] 본 발명에서, 합성 모액의 수열 반응 후 생성된 고형물로서, 소성의 단계를 거치지 않아 구조유도물질 등을 포함하는 고형물을 제올라이트(as-made)라고 명칭한다.
- [0019] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0021] 실시예
- [0022] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 전이금속으로 이온 교환된 제올라이트의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0023] 제 1단계에서 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 Na-form의 제올라이트(as-made)를 합성한다. Na-form의 제올라이트(as-made)를 합성하기 위한 합성 모액은 바람직하게는 실리카(SiO_2) 1.0 : 수산화나트륨 (NaOH) 0.2 내지 0.4 : 구조유도물질 0.2 내지 0.4 : 증류수 23 의 몰비 조성을 가지나, 조건에 따라 변동될 수 있다. 특히 각 물질을 균일하게 혼합하기 위하여 증류수의 양이 가감될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에서 실리카의 공급원으로 제올라이트, 실리케이트, 실리카 하이드로겔, 규산, 콜로이드 실리카, 건식(fumed) 실리카, 테트라알킬 오르토실리케이트 실리카 하이드록사이드, 침전 실리카 및 점토를 포함할 수 있다. 알루미늄의 공급원으로 AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 알루미늄 하이드록사이드($\text{Al}(\text{OH})_3$), 카올린 클레이 및 제올라이트를 포함할 수 있다. 게르마늄, 붕소, 갈륨 및 철은 그들의 알루미늄 및 실리콘 대응물에 상응하는 형태로 추가될 수 있다. 염 특히, 염화 나트륨과 같은 알칼리 금속 할로젠화 물질(halides)은 반응 혼합물에 추가되거나 형성될 수 있다.
- [0025] 상기 벤질기를 포함하는 구조유도물질은 벤질트리메틸 암모늄 하이드록사이드(BTMAOH) 및 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드(BTMACl) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0026] 상기 합성 모액은 균일하게 교반되어 수화겔 상태가 된다. 합성 모액은 120℃ 내지 150℃에서 회전되면서 4 내지 10일간 수열 합성된다. 수열 합성이 완료된 합성 모액을 원심분리 한 후 세척 및 건조하여 Na-form의 제올라이트(as-made)를 회수한다.
- [0027] 제 2단계에서 상기 Na-form의 제올라이트(as-made)를 이온교환 하거나 산처리 하여 나트륨 이온을 수소 이온으로 치환하고 H-SSZ-13을 합성한다.
- [0028] 먼저, 이온교환을 통해 H-SSZ-13을 합성하기 위해 상기 Na-form의 제올라이트(as-made)를 550℃에서 소성하여 구조유도물질을 제거한 Na-SSZ-13을 얻는다. 상기 Na-SSZ-13을 질산 암모늄 수용액에 넣고 이온 교환을 할 수 있다. 충분히 이온 교환하여 수득한 NH_4 -form의 제올라이트를 세척과 건조, 소성을 거쳐 H-SSZ-13을 합성할 수 있다.
- [0029] 다른 수소 이온 치환 방법으로는, 상기 Na-form의 제올라이트(as-made)에 질산 또는 염산의 산처리(0.5 내지 3

시간 동안 교반)를 하고 세척, 건조, 소성하여 바로 H-SSZ-13을 합성할 수 있다. 산처리를 통한 수소 이온 치환 방법은 Na-form의 제올라이트(as-made)를 소성하여 구조유도물질을 제거하고, 나트륨 이온을 암모늄 이온으로 교환한 후 다시 세척과 건조 과정을 거쳐 소성하여야 하는 번거로운 단계를 생략할 수 있다.

[0030] 제 3단계에서 상기 H-SSZ-13을 전이금속 전구체 용액 내에서 이온 교환하여 전이금속으로 이온 교환된 제올라이트를 합성할 수 있다. 전이금속의 전구체는 주로 질산염, 경우에 따라서 염산염이나 황산염을 사용할 수 있다. 이온의 교환은 전이금속의 종류와 교환하고자 하는 이온의 양에 따라 25 내지 80℃에서 1 내지 24시간 동안 실시할 수 있다. 상기 전이금속 이온 M은 모든 전이금속 이온을 나타내며, 특히 Cu, Fe, Co 및 Mn 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 상기 전이금속으로 이온 교환된 제올라이트를 세척, 건조, 소성하여 전이금속으로 이온 교환된 M-SSZ-13을 제조할 수 있다.

[0032] 제조예1: 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용한 SSZ-13의 합성

[0033] 벤질기를 포함하는 구조유도물질(Structure Directing Agent, SDA)를 사용하여 실리카 함량이 높은 SSZ-13을 합성하였다. 실리카와 알루미나의 원료로 제올라이트 Y와 구조유도물질, 염기성물질, 증류수 등을 혼합하여 수화겔 상태의 합성 모액을 준비하였다. 이때 합성 모액의 대략적인 몰비 조성은 실리카(SiO₂) 1.0 : 수산화나트륨(NaOH) 0.2 내지 0.4 : 구조유도물질 0.2 내지 0.4 : 증류수 23 이다.

[0034] 균일한 상태의 합성 모액은 120℃ 내지 150℃에서 20 내지 60 rpm으로 회전되면서 4 내지 10일 동안 합성된 후 원심분리를 통해 시료를 회수하였다. 회수한 고형물은 세척되고 건조된 후 550℃에서 12시간동안 소성되어, 나트륨(Na) 양이온이 포함된 Na-SSZ-13이 준비되었다. 합성에 사용된 구조유도물질은 벤질기를 포함하는 벤질트리메틸 암모늄 하이드록사이드(benzyltrimethyl ammonium hydroxide, BTMAOH)와 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드(benzyltrimethyl ammonium chloride, BTMACl)이다. 구조유도물질의 종류에 따라 합성되는 SSZ-13의 Si/Al₂ 몰비와 입자의 크기가 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

[0035] 도 2은 제조예 1에 따라 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 제조한 SSZ-13과, 비교를 위하여 동일한 방법으로 트리메틸아다만틸 암모늄 하이드록시드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH)를 사용하여 제조한 SSZ-13의 X선 회절분석(XRD)과 질소 흡착등온선(N₂ adsorption-desorption isotherm)을 나타낸 그래프이다.

[0036] X선 회절분석 결과 구조유도물질의 종류와 상관없이 결정성이 우수한 SSZ-13이 제조되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 표면적이 넓고 세공 부피가 큰 SSZ-13이 생성되었음을 질소 흡착등온선을 통해 확인할 수 있었다.

[0037] 도 3는 제조예 1에 따라 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 제조한 SSZ-13과, 비교를 위하여 동일한 방법으로 트리메틸아다만틸 암모늄 하이드록시드를 사용하여 제조한 SSZ-13의 주사전자현미경(SEM) 영상이다. 제조된 각 SSZ-13 입자는 크기가 균일하고 각진 모양이며, 구조유도물질의 종류에 따라 입자 크기를 조절할 수 있었다.

표 1

제올라이트	BET 표면적 (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹) ^a	입자 크기 (μm)	Si/Al ₂ 몰비	
				EDX ^b	NMR ^c
SSZ-13(BTMAOH)	589	0.347	0.30	22.2	24.0
SSZ-13(BTMACl)	579	0.287	0.50	27.2	26.6
SSZ-13(AdaOH1)	630	0.461	0.15	26.8	25.6
SSZ-13(AdaOH2)	623	0.573	1.5	11.2	9.2

[0039] ^a P/P₀ 값이 0.99일 때 계산한 총세공부피

[0040] ^b EDX 결과로부터 계산된 값

[0041] ^c ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼으로부터 계산된 값

[0042] 표 1은 각각의 구조유도물질로부터 제조된 SSZ-13 입자의 물리화학적 특성을 나타내는 표이다.

- [0043] 제조예 2: 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 합성한 SSZ-13의 전이금속 이온 교환
- [0044] 제조예 1의 과정을 통하여 제조한 SSZ-13 시료에 다양한 종류의 전이금속 이온을 교환할 수 있다. 전이금속의 전구체는 주로 질산염, 경우에 따라서 염산염이나 황산염을 사용할 수 있다. 이온의 교환은 전이금속의 종류와 교환하고자 하는 이온의 양에 따라 25 내지 80℃에서 1 내지 24시간 동안 실시할 수 있다. 본 제조예에서는 선택적 촉매 환원 반응에 사용하기 위해 이온교환할 전이금속을 Cu로 선택하였다. 1.0M의 질산구리(copper nitrate) 수용액에 제조예 1의 과정을 통하여 제조한 SSZ-13 시료를 넣고 25℃에서 24시간 동안 이온 교환하였다. 제조된 Cu-SSZ-13은 2 내지 3wt%의 Cu^{2+} 이온을 포함하였다. 충분히 이온 교환된 시료는 세척하여 건조한 후 500℃에서 4시간 동안 소성하였다. 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 합성한 SSZ-13은 900℃에서 수열처리하여도 구조가 남아 있지만, AdaOH를 사용하여 합성한 SSZ-13은 구조가 급격하게 붕괴되는 것을 볼 수 있었다.
- [0045] 도 4은 벤질기를 포함하는 구조유도물질 또는 AdaOH를 사용하여 제조한 Cu-SSZ-13의 900℃에서의 수열 처리 후, X선 회절분석(XRD)과 질소 흡착등온선(N_2 adsorption-desorption isotherm)을 나타낸 그래프이다.
- [0046] AdaOH를 사용하여 제조한 Cu-SSZ-13의 경우 900℃의 수열 처리 후 회절피크의 세기가 급격히 줄어들고, 질소의 흡착량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 제조한 Cu-SSZ-13은 수열처리 후에도 회절피크의 세기가 유지되고, 질소의 흡착량도 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 벤질기를 포함한 구조유도물질을 사용할 경우 900℃의 수열 처리 후에도 제올라이트 구조가 잘 유지되어 표면적이 비교적 넓게 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0047] 도 5는 벤질기를 포함하는 구조유도물질 또는 AdaOH를 사용하여 제조한 Cu-SSZ-13의 900℃에서의 수열 처리 전후의 암모니아-선택적 촉매 환원 반응의 활성을 도시한 그래프이다.
- [0048] 수열 처리 전에는 구조유도물질의 종류에 따라 반응 활성 차이가 크지 않지만, 900℃에서 수열 처리 후에는 구조유도물질의 종류에 따라 반응 활성 차이가 크게 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 질소산화물(NO_x)의 전환율은 AdaOH를 사용하여 제조한 Cu-SSZ-13에서 수열 처리 이후 급격히 감소하여 고온에서는 40% 이하였다. 특히 Si/ Al_2 몰비가 작은 Cu-SSZ-13(AdaOH2)의 경우, SSZ-13의 결정 구조는 완전히 사라지고 켈츠(quartz)로 상이 변한다. 이 경우 암모니아-선택적 촉매 환원 반응의 활성은 전혀 없었다. 반면 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 제조한 Cu-SSZ-13에서는 수열 처리 후에도 질소산화물(NO_x)의 전환율이 80%가 넘는 고효율 영역이 200 내지 450℃로 넓게 존재하였다.
- [0049] 제조예 3: 양이온 교환을 통한 H-SSZ-13의 합성
- [0050] 제조예 1에 서술한 방법으로, 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용하여 제조한 Na-SSZ-13을 이온 교환을 통하여 H-form의 H-SSZ-13으로 전환하였다. 1.5M 질산암모늄(NH_4NO_3) 수용액에 Na-SSZ-13을 넣고 80℃에서 3시간 이상 교반한다. NH_4 형태의 제올라이트를 충분히 이온 교환을 한 후 세척과 건조, 소성을 거쳐 H-SSZ-13 시료를 제조하였다.
- [0051] 제조예 4: 산처리를 통한 H-SSZ-13의 합성
- [0052] 제조예 1의 과정에 포함되는 Na-form의 제올라이트(as-made)의 세척 과정에서 산처리 하여 H-form의 H-SSZ-13을 바로 제조하였다. 제조예 1에서 수득된 Na-form의 제올라이트(as-made)를 0.1M의 염산 또는 질산 용액으로 산처리 한 후 증류수로 세척하였다. 이를 소성하여 잔류하는 구조유도물질을 제거하면 H-form의 H-SSZ-13을 간단한 공정을 통해 얻을 수 있다.
- [0053] 도 6은 H-SSZ-13과 Na-SSZ-13의 X선 회절분석(XRD)과 질소 흡착등온선(N_2 adsorption-desorption isotherm)을 나타낸 그래프이다. 그래프의 fresh는 수열 처리 전의 SSZ-13을, HTA는 900℃에서 수열 처리 후의 SSZ-13을 의미한다. X선 회절 분석 결과 Na-form과 H-form의 SSZ-13 모두 결정성이 우수하며, 수열처리 후에 피크의 세기가 조금 저하되나 결정성이 잘 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 수열 처리 전의 SSZ-13은 양이온의 종류에 상관없이 미세 세공이 잘 발달되어 있으며, 수열 처리 후에는 질소 흡착량이 조금 감소하나 상당량의 미세 세공이 유지됨을 알 수 있다. X-선 회절피크의 세기나 질소 흡착량의 감소 데이터로 보아 Na-form의 SSZ-13에 비하여 H-form의 SSZ-13이 더 안정하며, 900℃의 수열처리 후에도 구조를 잘 유지하는 것으로 보인다.

[0054] 제조예 5: 벤질기를 포함하는 구조유도물질을 사용한 H-SSZ-13의 전이금속 이온 교환

[0055] 제조예 3 또는 4의 과정을 통하여 제조한 H-SSZ-13에 제조예 2의 방법을 통하여 다양한 종류의 전이금속 이온을 교환할 수 있다. 본 제조예에서는 질산화물의 선택적 촉매 환원 반응에 사용하기 위해 이온교환할 전이금속을 Cu로 선택하였다. 1.0M의 질산구리(copper nitrate) 수용액에 제조예 3 또는 4의 과정을 통하여 제조한 H-SSZ-13 시료를 넣고 25℃에서 24시간 동안 이온 교환하였다. 제조된 Cu/H-SSZ-13은 2 내지 3wt%의 Cu²⁺ 이온을 포함하였다. 충분히 이온 교환된 시료는 세척하여 건조한 후 500℃에서 4시간 동안 소성하였다. 비교를 위하여 Na-SSZ-13을 상술한 전이금속 이온교환 과정을 통하여 Cu/Na-SSZ-13로 합성하였다.

[0056] 도 7은 H-SSZ-13과 Na-SSZ-13를 Cu 이온으로 교환한 Cu-SSZ-13의 X선 회절분석(XRD)과 질소 흡착등온선(N₂ adsorption-desorption isotherm)을 나타낸 그래프이다. Cu/H-SSZ-13은 H-form으로부터 Cu 이온으로 교환한 SSZ-13을 나타내고, Cu/Na-SSZ-13은 Na-form으로부터 Cu 이온으로 교환한 SSZ-13을 나타낸다.

[0057] 전이금속 이온으로 교환된 SSZ-13은 900℃에서 수열처리하면 X선 회절분석의 피크가 급격하게 저하되는 것을 볼 수 있는데, 특히 Na-form에서 이온 교환한 Cu/Na-SSZ-13의 경우 피크 저하 현상이 뚜렷이 나타난다. 또, 수열처리 전에는 H-form과 Na-form에서 이온교환된 Cu-SSZ-13의 질소 흡착량이 거의 유사하다. 900℃에서 수열처리 후에는 Cu/Na-SSZ-13의 질소 흡착량이 급격히 감소하여 미세 세공이 거의 남아있지 않음을 알 수 있다. 반면, H-form에서 이온 교환하여 제조한 Cu/H-SSZ-13에서는 900℃의 수열 처리 후에도 미세 세공이 더 많이 유지됨을 확인하였다. 제올라이트의 양이온을 나트륨에서 수소 이온으로 교환한 후 전이금속을 이온 교환하면 보다 우수한 수열 안정성을 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

표 2

[0058]

제올라이트	BET 표면적 (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	
		Total ^a	Micro ^b
Na-SSZ-13(fresh)	581	0.309	0.273
Na-SSZ-13(HTA)	511	0.284	0.224
Cu/Na-SSZ-13(fresh)	546	0.307	0.257
Cu/Na-SSZ-13(HTA)	27.5	0.047	0.014
H-SSZ-13(fresh)	614	0.387	0.283
H-SSZ-13(HTA)	582	0.375	0.234
Cu/H-SSZ-13(fresh)	551	0.377	0.255
Cu/H-SSZ-13(HTA)	154	0.133	0.064

[0059] ^a P/P₀ 값이 0.99일 때 계산한 총세공부피

[0060] ^b t-plot으로 계산한 미세 세공의 부피

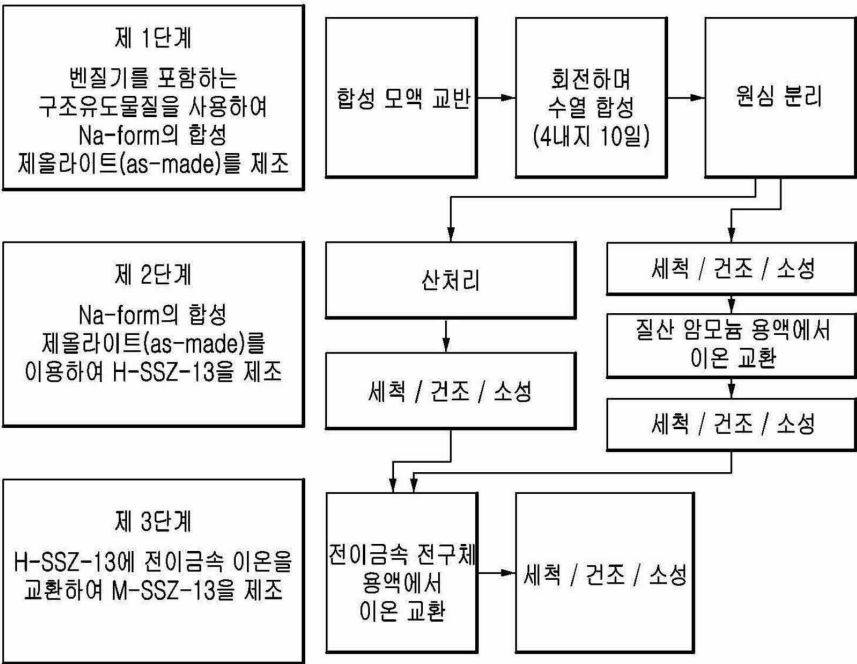
[0061] 표 2는 각 SSZ-13의 물리화학적 특성을 나타내는 표이다.

[0062] 도 8은 H-SSZ-13과 Na-SSZ-13를 Cu 이온으로 교환한 Cu-SSZ-13의 900℃에서의 수열 처리 전 후의 암모니아-선택적 촉매 환원 반응의 활성을 도시한 그래프이다.

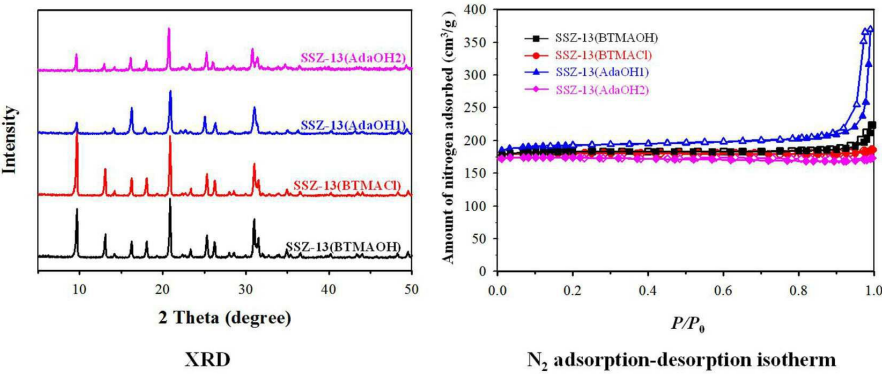
[0063] H-form을 Cu 이온으로 교환한 Cu/H-SSZ-13이 수열처리를 전후하여 모두 Na-form을 이온 교환한 Cu/Na-SSZ-13보다 활성이 우수하였다. 특히 900℃에서 24시간동안 수열 처리 후에는 그 차이가 더욱 뚜렷해져, H-form을 이온 교환한 Cu/H-SSZ-13이 Na-form을 이온 교환한 Cu/Na-SSZ-13보다 수열 안정성이 우수함을 확인할 수 있었다.

도면

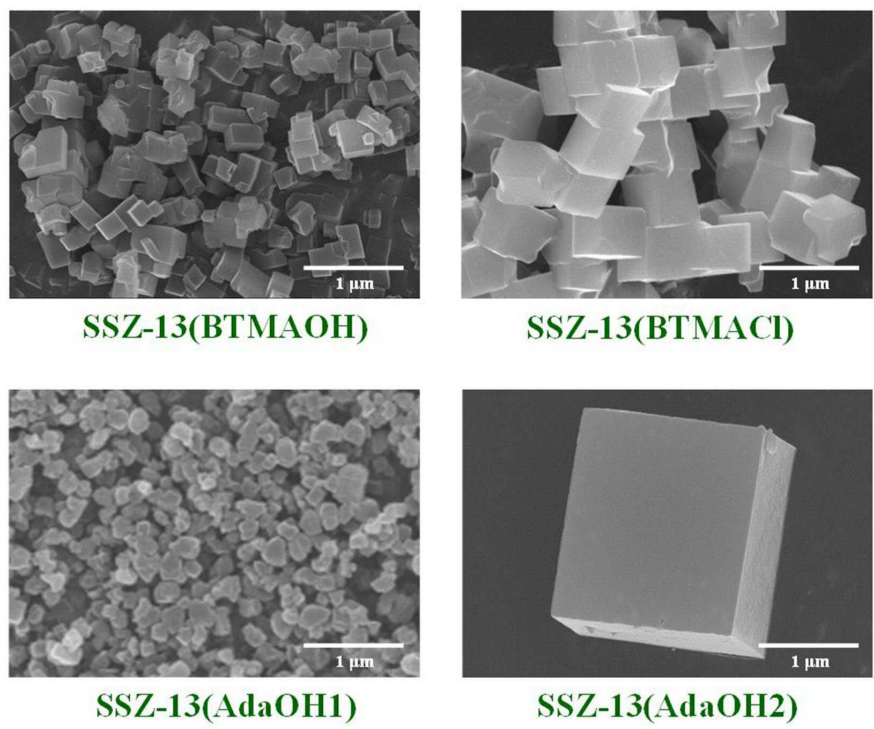
도면1



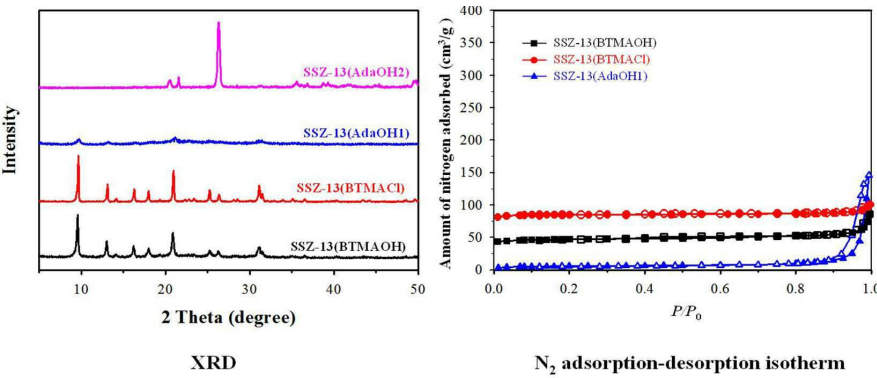
도면2



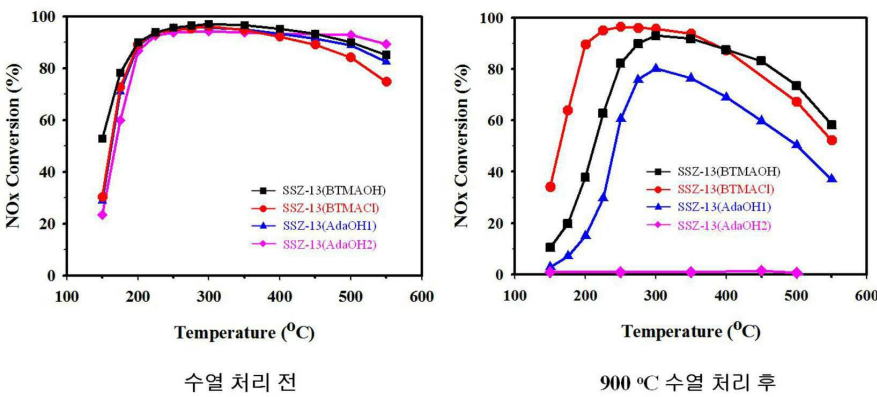
도면3



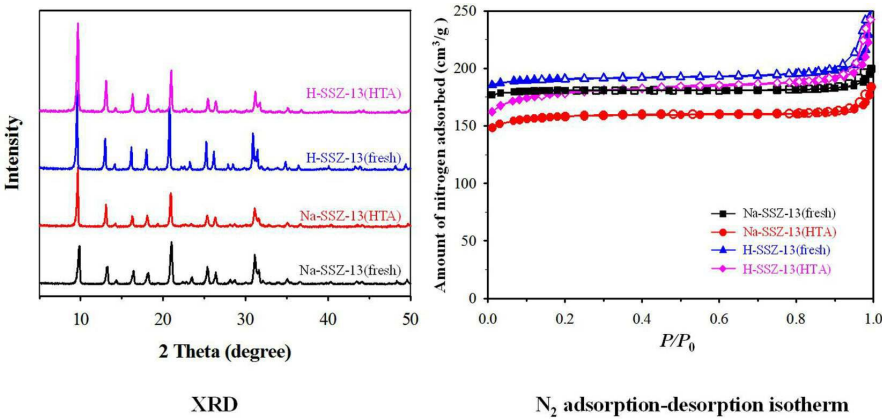
도면4



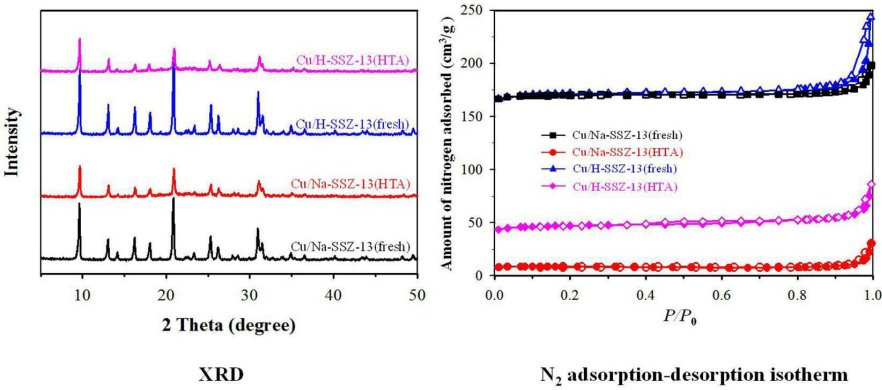
도면5



도면6



도면7



도면8

