



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월21일
(11) 등록번호 10-1940409
(24) 등록일자 2019년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/04 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 39/04 (2013.01)
B01J 29/7015 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0102840
(22) 출원일자 2017년08월14일
심사청구일자 2017년08월14일
(56) 선행기술조사문헌
Chem. Commun. 2015, 51, 9965~9968

(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
특허법인인상

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 합성 모액의 조성을 조절하여 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법

(57) 요약

제올라이트 합성 모액의 수산화나트륨 몰농도를 조절하여 합성된 CHA의 알루미늄 함량을 조절할 수 있는 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법이 제공된다. 제공되는 방법으로 제조된 알루미늄 함량이 낮은 CHA는 고온의 수열 처리 후에도 구조가 붕괴되지 않아 촉매로써 활성을 유지시킬 수 있다. 또한, 제조된 CHA는 구조 내 알루미늄 함량을 조절함으로써, 특성이 상이하게 달라지므로 다양한 분야에 적용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)

(72) 발명자

박순희

광주광역시 광산구 산월로 81 부영그린아파트 110
5호 901호

박진희

광주광역시 북구 문산로 40 모아아파트 102동 120
7호

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

실리카와 알루미나 원료인 제올라이트 Y, 구조유도물질로서 트리메틸아다멘틸암모늄 하이드록사이드, 수산화나트륨, 및 물을 포함하는 합성 모액을 제조하는 제1단계; 및

상기 합성 모액을 수열반응하고 소성하여 수열 처리된 CHA를 제조하는 제2단계를 포함하는 CHA 제올라이트의 제조방법에 있어서,

상기 합성 모액에서 수산화나트륨/실리카의 몰비를 조절하여 생성된 CHA 제올라이트의 Si/Al 몰비를 제어하는 것을 특징으로 하는 CHA 제올라이트의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 합성 모액에서 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 구조유도물질은 0.1 내지 0.4 몰농도로 첨가되는 것인 CHA 제올라이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 합성 모액에서 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 수산화나트륨을 0.2 내지 0.6 몰농도로 첨가하여 생성된 CHA 제올라이트의 Si/Al 몰비를 4.5 내지 14.2로 제어하는 것인 CHA 제올라이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 수열반응은 120 내지 140 °C에서 정치된 상태이거나 60 rpm 이하로 회전시키며 2 내지 6일간 수행되어 CHA가 제조되는 것인 CHA 제올라이트의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제올라이트에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 합성 모액의 조성을 조절하여 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제올라이트는 알루미늄 실리케이트(aluminosilicate)의 삼차원적인 특이한 결정구조를 갖고 있으며, 표면적이 넓고 산성도를 폭넓게 조절할 수 있어 촉매, 흡착제, 분자체, 이온교환제 등으로 널리 사용되고 있다.

[0003] 제올라이트는 골격에 존재하는 알루미늄 원자로 인해 전자 밀도가 낮은 산점이 생성되므로 알루미늄 함량에 따라 산세기와 산량이 달라져 다양한 산촉매 반응에 널리 응용되고 있다. 알루미늄 함량이 높은 제올라이트는 물이 있는 조건에서 고온에 노출되면 제올라이트 골격 내에서 정사면체 배위를 하고 있던 알루미늄 원자가 골격 밖으로 빠져나와 제올라이트 구조가 무너지므로 수열 안정성이 낮다는 단점이 있다. 반면에, 제올라이트의 알루미늄 함량이 너무 적으면 산 촉매로서의 기능도 낮아지기 때문에, 반응에 따라 적절한 알루미늄 함량을 갖는 제올라이트가 필요하다. 이처럼 알루미늄 함량을 나타내는 Si/Al 몰비는 촉매의 특성을 결정하는 중요한 인자여서

, 합성 방법을 적절한 조절하여 이를 제어하려는 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 자동차 배기가스의 질소산화물을 제거하기 위한 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR)반응에 사용되는 구리 이온이 교환된 Cu/SSZ-13(CHA)은 넓은 온도 범위에서 높은 활성을 보이고, 다른 제올라이트에 비해 수열 안정성도 우수하여 자동차 후처리 촉매로 각광받고 있다. 그러나, 자동차 후처리 장치 특성상 SCR 촉매는 높은 수열 안정성이 필수이므로, 현재 상용화된 제올라이트 촉매로는 사용에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 제올라이트를 촉매로 사용할 때, 제올라이트의 활성 및 수열 안정성을 향상시키기 위해 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 제공함에 있다.

[0005] 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은 제올라이트 Y를 기준으로 구조유도물질과 수산화나트륨의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계; 및 상기 합성 모액을 수열반응하고 소성하여 수열 처리된 CHA을 제조하는 제2단계를 포함하는 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0007] 상기 제올라이트 Y는 실리카와 알루미나 원료인 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.

[0008] 상기 구조유도물질은 트리메틸아다멘틸암모늄 하이드록사이드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH), 벤질암모늄 하이드록사이드(benzyl ammonium hydroxide), 벤질암모늄 클로라이드 (benzyl ammonium chloride) 또는 콜린 클로라이드(choline chloride) 인 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0009] 상기 합성 모액은 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 구조유도물질은 0.1 내지 0.4 몰농도로 첨가되는 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 합성 모액은 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 수산화나트륨을 0.1 내지 0.7 몰농도로 첨가되는 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0011] 상기 수열반응은 120 내지 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0 내지 60 rpm으로 회전시키며 2 내지 6일간 수행되어 CHA가 제조되는 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 CHA 구조 내 알루미늄 함량을 조절하여 제올라이트를 촉매로 사용할 때, 제올라이트의 활성 및 수열 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0013] 아울러, 제조된 CHA는 구조 내 알루미늄 함량을 조절함으로써, 특성이 상이하므로 다양한 분야에 적용될 수 있다.

[0014] 다만, 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 소성 전과 후의 XRD 그래프이다.

도 3은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 질소 흡착등온선이다.

도 4는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 제조예 7 내지 제조예 11에 따른 정치된 상태로 수열반응 한 후의 XRD 그래프이다.

도 6은 본 발명의 제조예 7 내지 제조예 11에 따른 SEM 이미지이다.

도 7은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 알루미늄과 실리콘의 화학적 상태를 알아보기 위한 NMR 그래프이다.

도 8은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 암모니아 승온탈착(TPD) 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 합성 모액의 Na/Si 몰비에 따라 변화하는 생성물의 Si/Al 몰비를 나타낸 그래프이다.

도 10 내지 도 11은 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 수열 안정성 특성을 나타낸 그래프이다.

도 12 내지 도 13은 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 촉매 성능 특성(NH₃-SCR)을 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 촉매 반응(MTO 반응) 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0017] 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당 기술 분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등을 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도이다.

[0020] 도 1을 참조하면, 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법이 제시된다.

[0021] S100은 제올라이트 Y를 기준으로 구조유도물질과 수산화나트륨의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계이다. 제올라이트 Y는 실리카와 알루미나 원료일 수 있다. 실리카의 공급원의 일 예로써, 제올라이트, 실리카이트, 실리카 하이드로겔, 규산, 콜로이드 실리카, 건식(fumed) 실리카, 테트라알킬 오르토실리케이트, 실리카 하이드록사이드 및 침전 실리카를 포함할 수 있다. 또한, 알루미나 공급원의 일 예로써, 알루미늄 나트륨(NaAlO₂), AlCl₃, Al₂(SO₄)₃, 알루미늄 하이드록사이드(Al(OH)₃), 카올린, 클레이 및 제올라이트를 포함할 수 있다.

[0022] 구조유도물질은 트리메틸아다멘틸암모늄 하이드록사이드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH), 벤질암모늄 하이드록사이드(benzyl ammonium hydroxide), 벤질암모늄 클로라이드(benzyl ammonium chloride) 또는 콜린 클로라이드(choline chloride) 일 수 있으며, 이외에도 일반적으로 CHA의 제조에 사용하는 물질을 포함할 수 있다.

[0023] 합성 모액은 수산화나트륨과 구조유도물질의 물농도를 조절한 수화젤 상태의 합성 모액일 수 있다. 합성 모액은 일 예로써, 실리카(SiO₂) 1 몰 농도를 기준으로 수산화나트륨을 0.1 내지 0.7 몰농도로 첨가할 수 있으며, 이때, 구조유도물질은 0.1 내지 0.4 몰농도로 첨가한 것일 수 있다. 따라서, 첨가되는 수산화나트륨의 함량에 따라 제조되는 CHA의 구조 내 알루미늄 함량이 달라질 수 있다.

[0024] S200은 상기 합성 모액을 수열반응하고 소성하여 수열 처리된 CHA를 제조하는 제2단계이다. 상기 합성 모액은 고압솜(autoclave)에 넣어 120 내지 140 °C에서 0 내지 60 rpm으로 회전시키며 2 내지 6일간 수열반응하고 그 후, 원심분리를 통해 분리, 세척한 후 550 °C에서 12시간 소성하여 CHA를 제조할 수 있다.

[0026] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0028] 하기 표 1은 CHA 합성 모액을 제조하는 실험예의 조건을 정리한 것이다.

표 1

[0029]

	합성 모액 조성 (SiO ₂ :NaOH:AdaOH:H ₂ O) 몰 비	합성 조건		
		온도(℃)	시간(d)	회전속도(rpm)
제조예 1	1.0 : 0.2 : 0.15 : 22	140	4	40
제조예 2	1.0 : 0.3 : 0.15 : 22			
제조예 3	1.0 : 0.4 : 0.15 : 22			
제조예 4	1.0 : 0.45 : 0.15 : 22			
제조예 5	1.0 : 0.5 : 0.15 : 22			
제조예 6	1.0 : 0.6 : 0.15 : 22			
제조예 7	1.0 : 0.2 : 0.14 : 22			0
제조예 8	1.0 : 0.3 : 0.14 : 22			
제조예 9	1.0 : 0.4 : 0.14 : 22			
제조예 10	1.0 : 0.45 : 0.14 : 22			
제조예 11	1.0 : 0.5 : 0.14 : 22			

[0031]

< 제조예 1 >

[0032]

조성이 1.0 SiO₂ : 0.2 NaOH : 0.15 AdaOH : 22 H₂O 몰농도인 합성 모액을 140 에서 40 rpm으로 회전시키며 4일간 수열반응하고, 그 후 원심분리를 통해 분리, 세척한 후 550℃ 에서 12시간 소성하여 CHA를 제조했다.

[0034]

< 제조예 2 >

[0035]

NaOH를 0.3 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[0037]

< 제조예 3 >

[0038]

NaOH를 0.4 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[0040]

< 제조예 4 >

[0041]

NaOH를 0.45 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[0043]

< 제조예 5 >

[0044]

NaOH를 0.5 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[0046]

< 제조예 6 >

[0047]

NaOH를 0.6 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[0049]

< 제조예 7 >

[0050]

조성이 1.0 SiO₂ : 0.2 NaOH : 0.14 AdaOH : 22 H₂O 몰농도인 합성 모액을 140 에서 회전 없이 정치된 상태로 4일간 수열반응하고, 그 후 원심분리를 통해 분리, 세척한 후 550℃ 에서 12시간 소성하여 CHA를 제조했다.

[0052]

< 제조예 8 >

[0053]

NaOH를 0.3 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[0055]

< 제조예 9 >

[0056]

NaOH를 0.4 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법을 사용하여 CHA를

합성했다.

< 제조예 10 >

NaOH를 0.45 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

< 제조예 11 >

NaOH를 0.5 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

도 2는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 소성 전과 후의 XRD 그래프이다.

도 2를 참조하면, 합성 모액의 수산화나트륨 몰농도와 상관없이 제조예 1 내지 제조예 6 모두 결정성이 우수한 CHA가 제조된 것을 확인할 수 있다. 또한, 소성 후에도 CHA의 결정성이 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다.

도 3은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 질소 흡착등온선이다.

도 3을 참조하면, 하기 표2와 같이 미세세공이 발달하여 표면적이 넓고 세공 부피가 큰 CHA가 제조된 것을 확인할 수 있다.

표 2

	BET 표면적 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	세공 부피 ^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
제조예 1	857	0.33
제조예 2	834	0.31
제조예 3	813	0.32
제조예 4	793	0.32
제조예 5	781	0.31
제조예 6	682	0.27

^a P/P_0 값이 0.99일 때 계산한 총 세공부피

표 2를 참조하면, 첨가되는 수산화나트륨의 몰농도 즉, 함량이 커질수록 표면적은 작아지지만 세공 부피는 큰 차이가 없다는 것을 확인할 수 있다. 단, 수산화나트륨 몰농도가 0.6으로 높은 합성 모액에서 제조된 CHA는 다른 제조예에 비해 표면적과 세공 부피가 매우 작다.

도 4는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 SEM 이미지이다.

도 4를 참조하면, 제조예 1 내지 제조예 6 모두 균일한 크기의 입자가 생성되며, 합성 모액의 수산화나트륨 농도에 따라 입자크기가 달라짐을 확인할 수 있다. 따라서, 합성 모액의 수산화나트륨 농도를 조절하면 입자 크기를 0.1 내지 5.0 μm 까지 폭넓게 조절할 수 있다.

도 5는 본 발명의 제조예 7 내지 제조예 11에 따른 정치된 상태로 수열반응 한 후의 XRD 그래프이다.

도 5를 참조하면, 제조예 7 내지 제조예 11은 정치된 상태로 수열반응을 하여도 CHA가 잘 합성되는 것을 확인할 수 있다.

도 6은 본 발명의 제조예 7 내지 제조예 11에 따른 SEM 이미지이다.

도 6을 참조하면, 제조예 7 내지 제조예 11은 정치된 상태로 수열반응을 하여도 균일한 크기의 입자가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 또한 정치된 상태로 수열반응한 경우에도 회전하면서 합성한 경우와 비슷하게 입자 크기를 0.1 내지 5.0 μm 로 조절할 수 있다.

도 7은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 알루미늄과 실리콘의 화학적 상태를 알아보기 위한 NMR 그래프이다.

도 7을 참조하면, 제조예 1 내지 제조예 6으로 제조된 CHA의 알루미늄과 실리콘 원자는 모두 제올라이트 골격

내에서 정사면체 배위를 하고 있음을 확인할 수 있다.

[0084] 하기 표 3은 도 7에 의해 산출된 값을 정리한 것이다.

표 3

[0085]

	합성 모액의 Na/Si 몰비	생성물의 Na/Al 몰비 ^a	생성물의 Si/Al 몰비	
			EDX ^a	NMR ^b
제조예 1	0.20	0.40	14.2	12.5
제조예 2	0.30	0.33	12.8	11.4
제조예 3	0.40	0.48	9.9	9.2
제조예 4	0.45	0.53	8.9	9.3
제조예 5	0.50	0.68	5.9	6.7
제조예 6	0.60	0.67	4.5	4.4
제조예 7	0.20	0.36	11.7	-
제조예 8	0.30	0.45	11.0	-
제조예 9	0.40	0.48	10.1	-
제조예 10	0.50	0.74	5.6	-
제조예 11	0.60	0.86	3.7	-

[0086] ^a EDX 결과로부터 계산된 값

[0087] ^b ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼으로부터 계산된 값

[0089] 표 3을 참조하면, EDX와 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼에서 구한 Si/Al 몰비는 합성 모액의 수산화나트륨 농도가 높아짐에 따라 작아진다. 이는 제올라이트 골격 내의 알루미늄 함량이 많아졌음을 의미하며, 합성 모액의 수산화나트륨 농도를 조절하면 Si/Al 몰비를 4 내지 14까지 폭넓게 조절할 수 있음을 보여준다.

[0091] 도 8은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 암모니아 승온탈착(TPD) 그래프이다.

[0092] 도 8을 참조하면, 합성 모액의 수산화나트륨 함량이 달라짐에 따라 제조된 제조예 1 내지 제조예 6의 CHA의 알루미늄 함량이 달라지고 이에 따라 강산점과 약산점의 세기와 양이 달라지는 것을 확인할 수 있다.

[0093] 하기 표 4는 도 8에 의해 산출된 값을 정리한 것이다.

표 4

[0094]

	약산점 양 (mmol/g)	강산점 양 (mmol/g)	산점 총량 (mmol/g)
제조예 1	0.521	0.443	0.964
제조예 2	0.585	0.441	1.026
제조예 3	0.698	0.440	1.138
제조예 4	0.776	0.463	1.239
제조예 5	1.050	0.678	1.728
제조예 6	0.982	0.513	1.495

[0096] 표 4를 참조하면, 약산점 양은 도 8의 TPD 결과에서 300 °C 이하의 피크 면적으로부터 산출된 값이며, 강산점 양은 도 8의 TPD 결과에서 300 °C 이상의 피크 면적으로부터 산출된 값이고, 산점 총량은 약산점 양과 강산점 양을 합한 값이다. 합성 모액의 수산화나트륨 농도가 높을수록 합성되는 CHA의 알루미늄 함량이 높아져 산점의 총량이 많아짐을 알 수 있다.

[0098] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 합성 모액의 Na/Si 몰비에 따라 변화하는 생성물의 Si/Al 몰비를 나타낸 그래프이다.

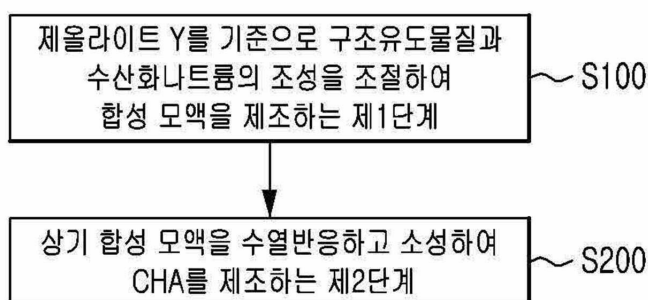
[0099] 도 9를 참조하면, (a)는 EDX 결과를 토대로 합성 모액의 Na/Si 몰비와 생성물의 Si/Al 몰비 사이의 상관관계를 모사한 것이고, (b)는 NMR 결과를 토대로 합성 모액의 Na/Si 몰비와 생성물의 Si/Al 몰비 사이의 상관관계를 모사한 것이다. 합성 모액의 Na/Si 몰비에 따라 합성되는 CHA의 Si/Al 몰비 사이의 상관 관계는 이차 함수로 잘

모사할 수 있다. 따라서, 목표로 하는 CHA의 알루미늄 함량을 합성 모액의 수산화나트륨 농도를 조절하여 쉽고 재현성 있게 조절할 수 있다.

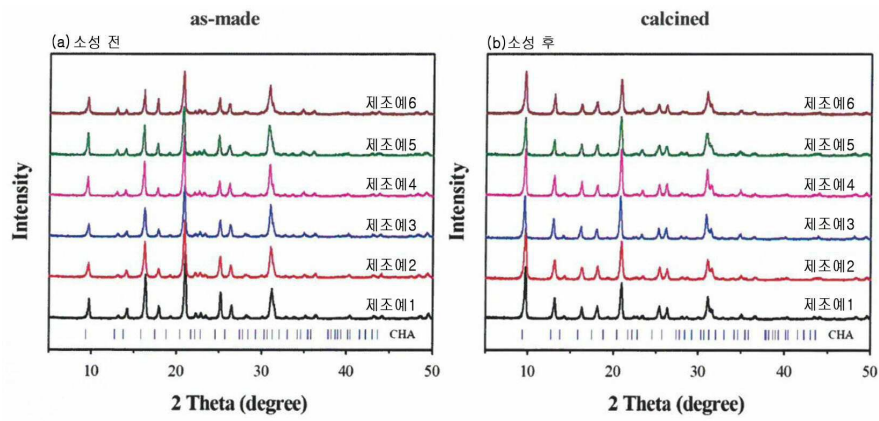
- [0101] 도 10 내지 도 11은 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 수열 안정성 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0102] 도 10 내지 도 11을 참조하면, 첨가되는 수산화나트륨 함량이 많은 경우(제조예 6), 알루미늄 함량이 높은 CHA가 합성되고, 이 경우 800 ℃ 수열 처리에도 결정구조가 무너지고 표면적이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이에 비해 알루미늄 함량이 낮은 제조예 1은 800 ℃ 수열 처리에도 질소 흡착량이 거의 줄어들지 않아 수열 안정성이 상당히 우수함을 알 수 있다.
- [0104] 도 12 내지 도 13은 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 촉매 성능 특성(NH_3 -SCR)을 나타낸 그래프이다.
- [0105] 도 12 내지 도 13을 참조하면, 수열 처리 전 NH_3 -SCR의 고온 활성은 알루미늄 함량이 높은 CHA(제조예 6)가 가장 우수하지만, 400 ℃ 이하에서는 다른 촉매에 비해 활성이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 수열 처리 후에는 알루미늄 함량이 많아질수록 고온 활성이 떨어졌는데, 특히 알루미늄 함량이 가장 높은 CHA(제조예 6)는 전체 온도 영역에서 활성을 거의 보이지 않았다. 따라서 알루미늄 함량이 많으면 CHA의 수열 안정성이 매우 취약해지므로, 합성 모액의 수산화나트륨 함량을 조절하여 알루미늄 함량이 높은 CHA를 합성하면 수열 안정성이 크게 향상됨을 확인하였다.
- [0107] 도 14는 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 촉매 반응(MTO 반응) 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0108] 도 14를 참조하면, 알루미늄 함량이 적절한 제조예 1 및 제조예 3에서는 메탄올 전환 반응 결과 에틸렌과 프로필렌에 대한 선택성이 높고 촉매의 활성 저하도 느리게 나타나지만, 알루미늄 함량이 높은 제조예 6에서는 세공 내 탄소 침적으로 인해 활성 저하가 급격하게 진행되는 것을 알 수 있다.
- [0109] 따라서, 제올라이트 합성 모액 제조 시에 수산화나트륨의 몰농도를 적절히 조절하면 합성되는 CHA의 알루미늄 함량이 제어되어, 제올라이트를 촉매로 사용할 때 활성 및 수열안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0110] 아울러, 제조된 CHA는 구조 내 알루미늄 함량을 조절함으로써, 특성이 상이하게 달라지므로 다양한 분야에 적용될 수 있다.

도면

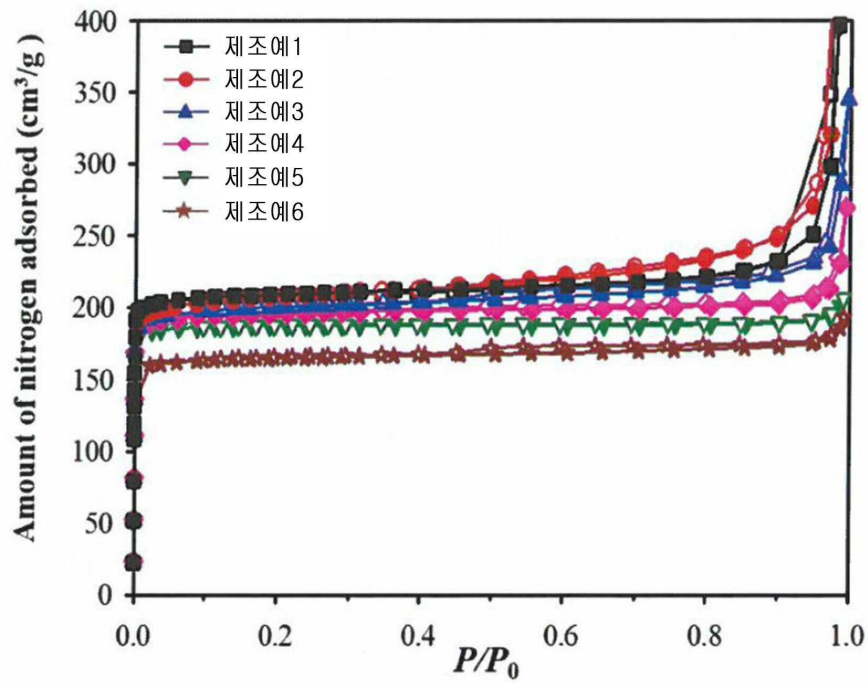
도면1



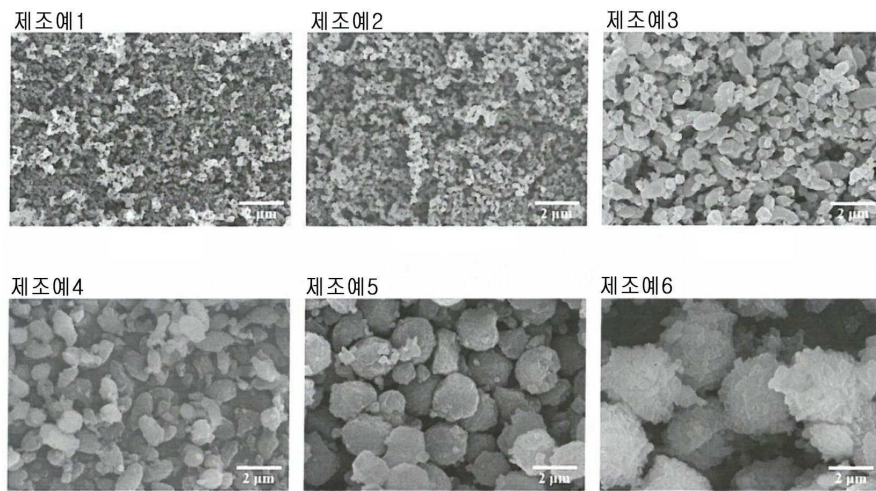
도면2



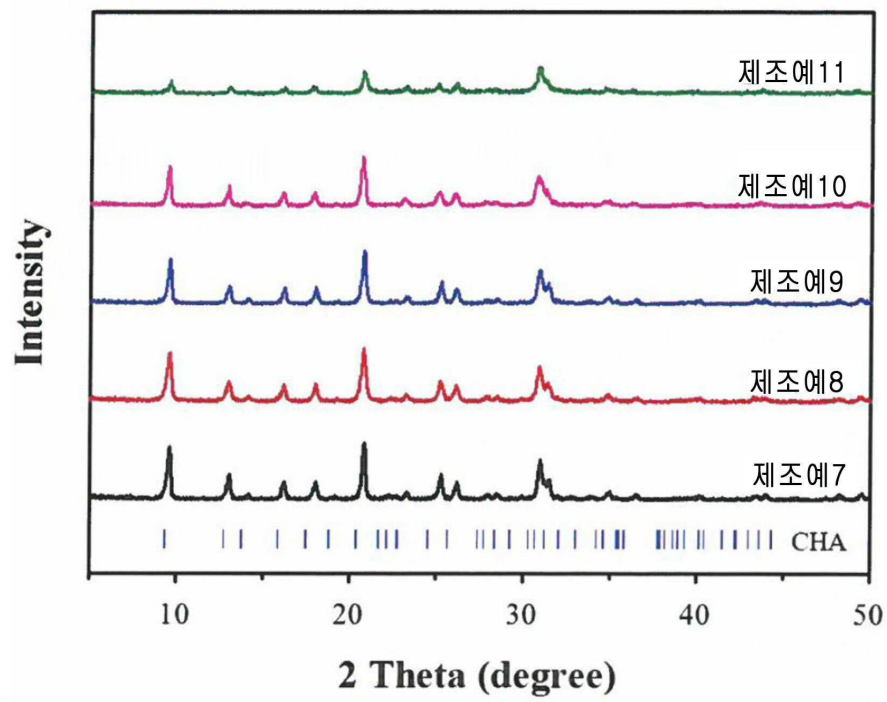
도면3



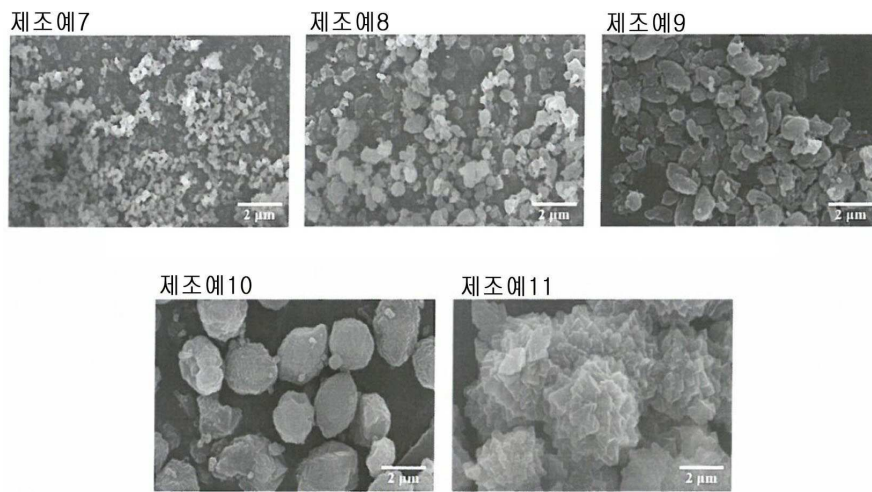
도면4



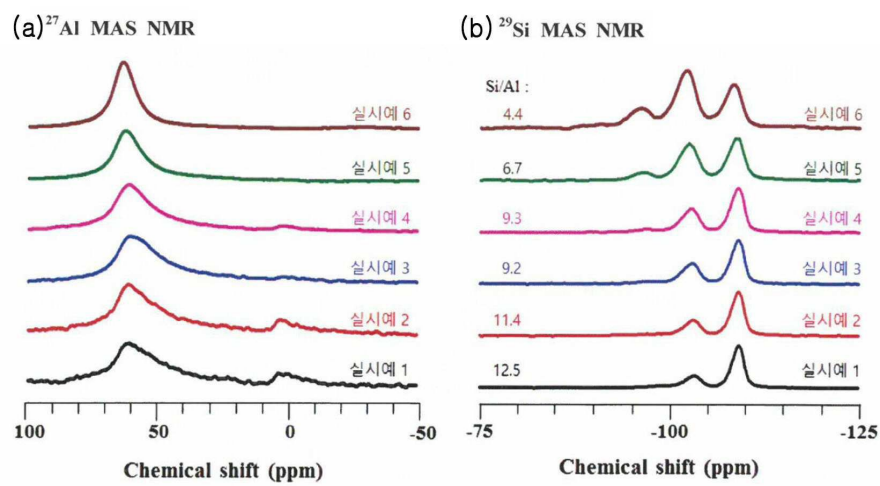
도면5



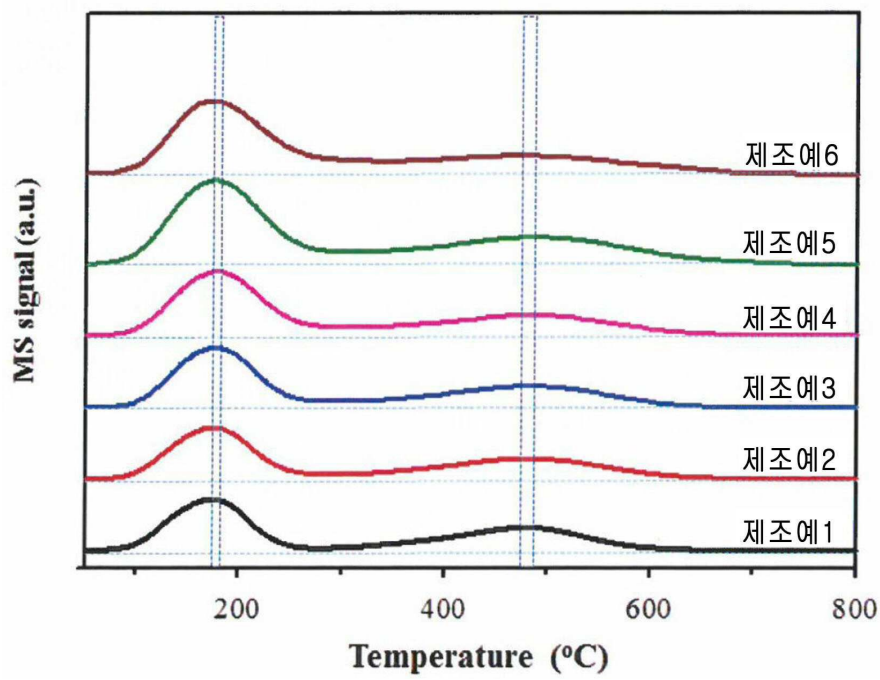
도면6



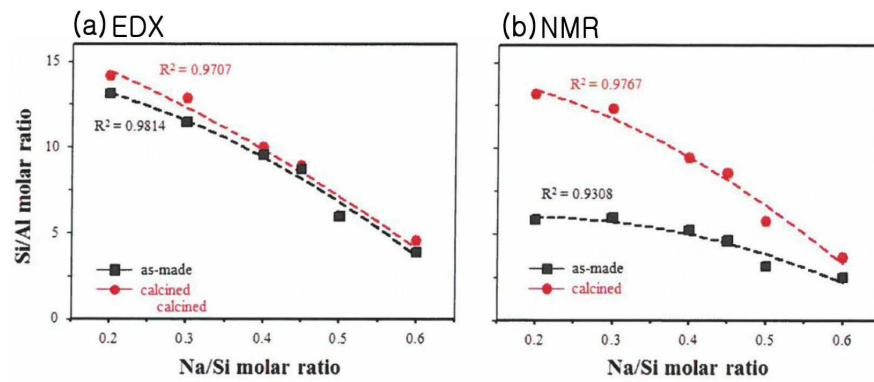
도면7



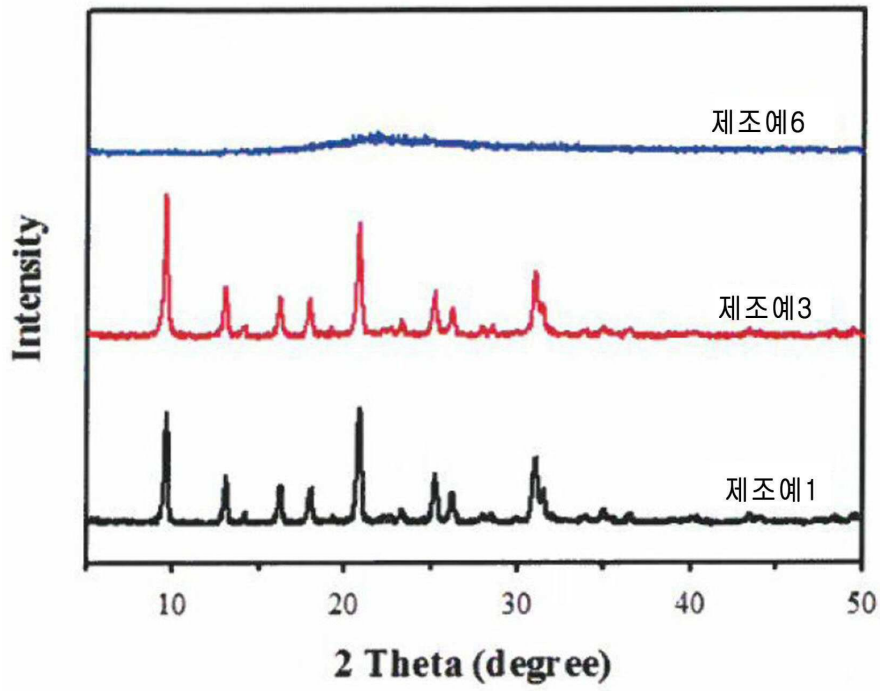
도면8



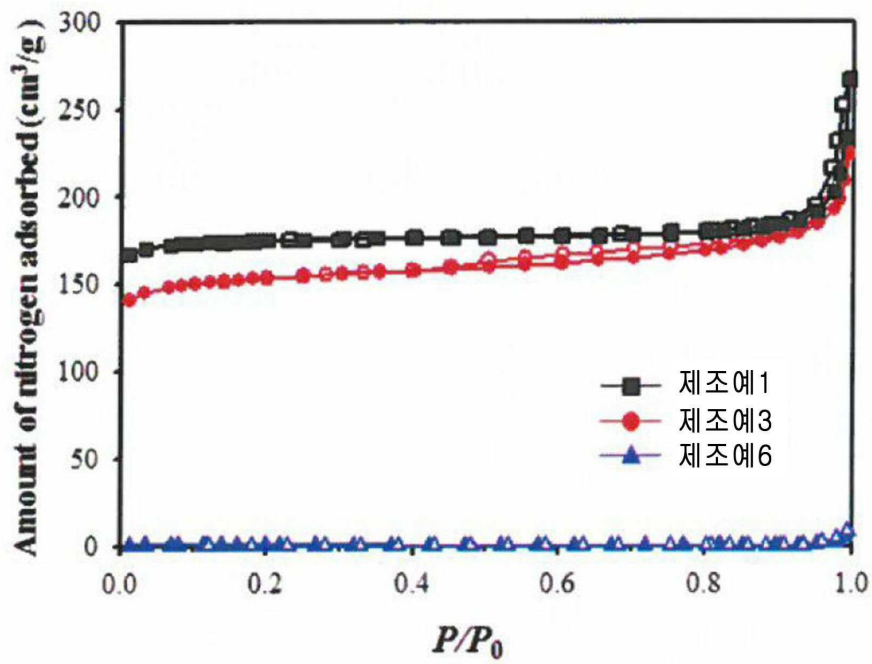
도면9



도면10

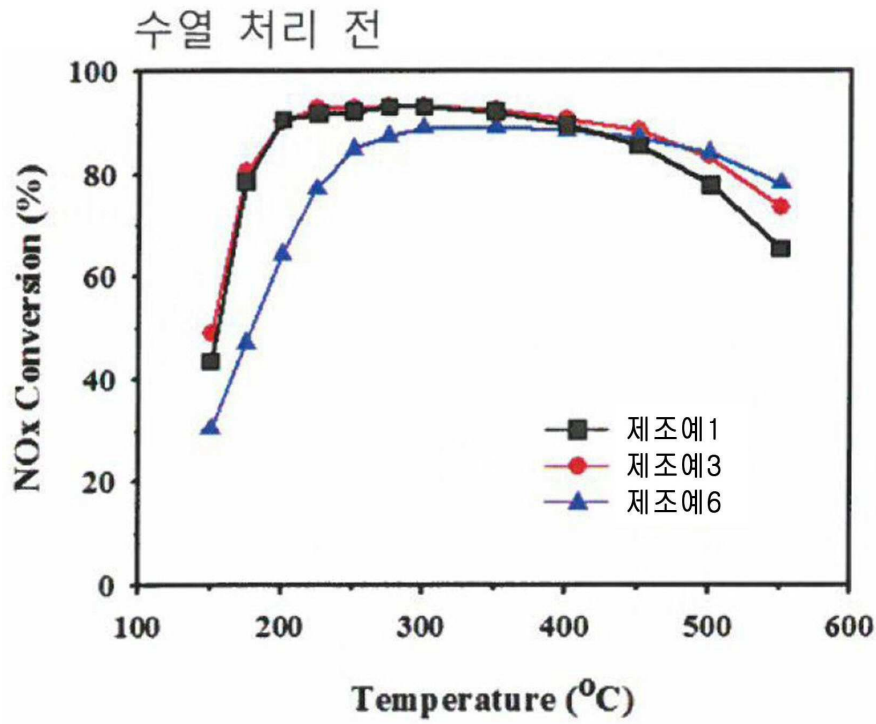


도면11

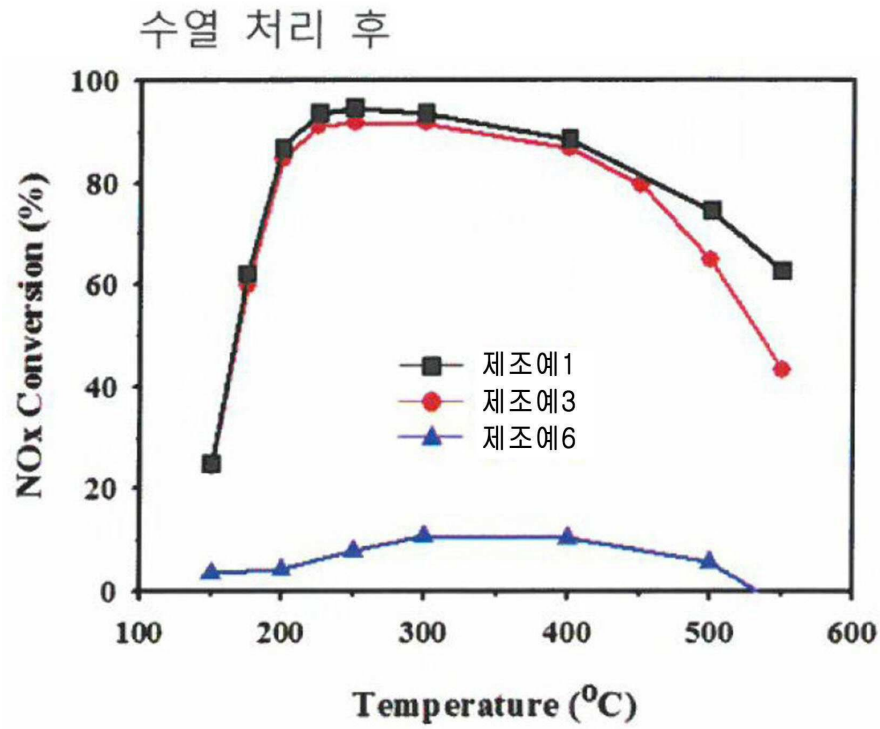


N₂ adsorption-desorption isotherm

도면12



도면13



도면14

