(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0142686
(43) 공개일자 2017년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/02 (2006.01) *B01J 20/18* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
C07C 211/10 (2006.01) *C07C 211/11* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 39/02 (2013.01)
B01J 20/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0076573
(22) 출원일자 2016년06월20일
심사청구일자 2016년06월20일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호 (옥동, 롯데인벤스로얄아파트)
팜티흐엉
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동)
(74) 대리인
특허법인다나

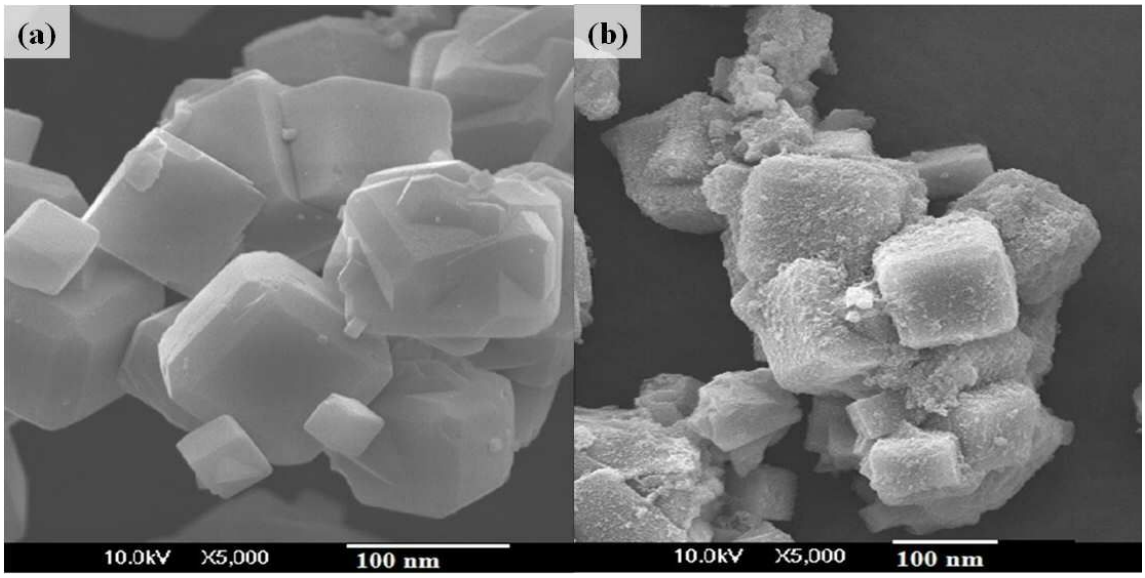
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 나노 제올라이트는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질되어 일반적인 제올라이트와 대비하여 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피가 최적화되어 대기 중의 이산화탄소나 수중 중금속 등의 오염물질에 대한 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 높은 선택성으로 분리 및/또는 흡착할 수 있으므로 대기 및/또는 수중의 오염물질에 대한 분리 및/또는 제거가 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 20/28064 (2013.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
C07C 211/10 (2013.01)
C07C 211/11 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/14 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트.

청구항 2

제1항에 있어서,

알킬렌디아민은 에틸렌디아민 및 프로필렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 나노 제올라이트.

청구항 3

제1항에 있어서,

알킬렌디아민은 나노 제올라이트와 수소 결합을 이루는 것을 특징으로 하는 나노 제올라이트.

청구항 4

제1항에 있어서,

개질된 나노 제올라이트의 평균 입도는 500㎚ 이하인 나노 제올라이트.

청구항 5

제1항에 있어서,

개질된 나노 제올라이트는, 평균 BET 비표면적이 700 ㎡/g 이상인 나노 제올라이트.

청구항 6

제1항에 있어서,

개질된 나노 제올라이트는 기공을 포함하고,

상기 기공의 평균 부피는 0.1 내지 2 ㎤/g인 나노 제올라이트.

청구항 7

나노 제올라이트 1 중량부; 및 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민 0.5 내지 20 중량부를 혼합하는 단계를 포함하는 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

나노 제올라이트와 알킬렌디아민을 혼합하는 단계는,

나노 제올라이트와 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민을 혼합하여 알킬렌디아민과 나노 제올라이트를 수소 결합시키는 단계; 및

알킬렌디아민이 수소 결합된 나노 제올라이트를 건조시키는 단계를 포함하는 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

나노 제올라이트와 알킬렌디아민의 혼합은 50rpm 내지 500rpm의 속도로 5분 내지 200분 동안 수행되는 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

건조는 70℃ 내지 150℃에서 1시간 내지 5시간 동안 수행되는 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 현대 산업사회에서는 인구의 증가와 집중, 산업 발전, 소비 증대에 따라 에너지·수자원·토지·각종 자원 등의 수요가 급격히 증대하였다. 이에 따라 막대한 양의 매연·오수·폐기물·유독화합물·소음·진동·방사능 물질 등이 배출되고, 이것이 넓은 지역으로 확대됨으로써 환경오염이 발생한다. 이런 현상은 경제 발전에 따라 더욱 심화되어 그 지역의 자연 생태를 파괴하고 생물의 생존을 위협하며, 자연 자원의 고갈, 악화를 더욱 촉진하여 인간의 생활 환경을 위협하게 된다.

[0004] 한편, 흡착이란 특정 물질이 그 상태에 상관없이 고체의 표면에 달라붙는 현상을 말하며, 오염물질이 달라붙는 상기 고체를 흡착제라고 한다. 일반적으로 흡착제는 표면이 거칠거나 다공성인 경우 단위 부피당 또는 단위 중량당 표면적이 넓어 흡착효율이 우수하다. 따라서, 이러한 다공성 구조를 갖는 물질로서 활성탄·규조토·제올라이트·실리카겔·녹말·벤토나이트·알루미나 등이 흡착제로 많이 사용되어 오고 있다.

[0005] 최근에는 흡착제를 이용하여 대기나 수질에 존재하는 오염물, 구체적으로는 대기 중에 존재하는 이산화탄소나 수중에 존재하는 중금속 등을 흡착하여 분리 및/또는 제거하는 기술에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다.

[0006] 그 예로서 특허문헌 1은 알칼리금속 또는 알칼리토금속 이온을 포함하는 차바자이트 제올라이트를 포함하는 이산화탄소 흡착제를 개시하고 있고, 특허문헌 2는 제올라이트를 이용하여 산성 폐수 내에 존재하는 중금속을 제거하는 기술을 개시하고 있다.

[0007] 그러나, 현재까지 개발된 흡착제들은 비표면적이 작아 대기나 수중에 존재하는 오염물질을 흡착시키는 효율 및/또는 선택성이 낮거나 오염물 흡착 시 높은 에너지가 요구되어 추가 오염물을 발생시키는 한계가 있다.

[0008] 따라서, 오염물질이 존재하는 조건에 상관없이 오염물질에 대한 흡착능이 뛰어날 뿐만 아니라 오염물질에 대한 선택성이 높고, 흡착 시 추가 오염물질을 발생시키지 않고 오염물질을 분리 및/또는 제거할 수 있는 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2014-0111549호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1151772호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 대기 중의 이산화탄소(CO_2)나 수중 중금속 등의 오염물질의 분리 및/또는 흡착 과정에서 오염물질이 추가로 배출되지 않고, 대기 중의 이산화탄소나 수중 중금속 등의 오염물질을 분리 및/또는 흡착시키는 효율이 뛰어날 뿐만 아니라 처리 조건에 따라 오염물질에 대한 높은 선택성을 갖는 흡착 소재를 제공하는데 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 흡착 소재의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 이에, 본 발명은 일실시예에서, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 나노 제올라이트 1 중량부; 및 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민 10 내지 50 중량부를 혼합하는 단계를 포함하는 알킬렌디아민으로 개질된 상기 나노 제올라이트의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 나노 제올라이트는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질되어 일반적인 제올라이트와 대비하여 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피가 최적화되어 대기 중 이산화탄소나 수중 중금속 등의 오염물질에 대한 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 낮은 온도에서 오염물질을 높은 선택성으로 분리 및/또는 흡착할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 알킬렌디아민과 나노 제올라이트의 결합관계를 나타낸 이미지이다.

도 2는 (a) 나노 제올라이트와 (b) 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 주사전자현미경(SEM) 분석한 이미지이다.

도 3은 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 적외선 분광(IR) 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 대기 중 및/또는 수중에 존재하는 오염물질의 분리 및/또는 제거에 사용 가능한 나노 제올라이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0021] 현대 산업사회에서는 인구의 증가와 집중, 산업 발전, 소비 증대에 따라 에너지·수자원·토지·각종 자원 등의 수요가 급격히 증대하였다. 이에 따라 막대한 양의 매연·오수·폐기물·유독화합물·소음·진동·방사능물질 등이 배출되고, 이것이 넓은 지역으로 확대됨으로써 환경 오염이 발생한다. 이런 현상은 경제 발전에 따라 더욱 심화되어 그 지역의 자연 생태를 파괴하고 생물의 생존을 위협하며, 자연 자원의 고갈, 악화를 더욱 촉진하여 인간의 생활 환경을 위협하게 된다.

[0022] 최근에는 흡착제를 이용하여 대기나 수질에 존재하는 오염물, 구체적으로는 대기 중에 존재하는 이산화탄소나 수중에 존재하는 중금속 등을 흡착하여 분리 및/또는 제거하는 기술에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 그러나, 현재까지 개발된 흡착제들은 비표면적이 작아 대기나 수중에 존재하는 오염물을 흡착시키는 효율이 낮거나 오염물 흡착 시 높은 에너지가 요구되어 추가 오염물을 발생시키는 한계가 있다.

[0023] 이에, 본 발명은 비표면적 및 기공의 평균 부피가 넓은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명에 따른 나노 제올라이트는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질되어 일반적인 제올라이트와 대비하여 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피가 최적화되어 대기 중의 이산화탄소나 수중 중금속 등의 오염물질에 대한 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 높은 선택성으로 오염물질을 분리 및/또는 흡착할 수 있으므로 대기 및/또는 수중의 오염물질에 대한 분리 및/또는 제거가 요구되는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0026] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명은 일실시예에서, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 제공한다.

[0029] 본 발명에 따른 나노 제올라이트는 규소 산화물(SiO_4)과 알루미늄 산화물(AlO_4)이 3차원적으로 산소(O) 원자를 공유하면서 네트워크를 형성하는 구조를 갖는다. 이때 상기 나노 제올라이트는 내·외부에 수 나노미터(㎚) 수준의 채널과 기공을 포함하고, 입자 표면과 내·외부에 형성된 기공 및 채널의 표면은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 형태를 갖는다.

[0030] 여기서, 개질이란 도 1에 나타낸 바와 같이 나노 제올라이트와 알킬렌디아민이 수소 결합을 이루는 것을 말한다. 구체적으로, 도 1과 같이 알킬렌디아민의 질소(N) 원자가 나노 제올라이트의 하이드록시기(-OH)에 결합된 수소(H) 원자와 수소결합을 형성하거나 또는 나노 제올라이트의 표면에 존재하는 산소(O) 원자가 알킬렌디아민의 수소(H) 원자와 수소 결합을 형성하는 것을 의미한다.

[0031] 본 발명에 따른 나노 제올라이트는 입자의 표면과 내·외부에 형성된 기공 및 채널의 표면이 알킬렌디아민으로 개질된 형태를 가져 평균 BET 비표면적은 물론 기공 및 채널의 평균 부피가 최적화되어 이산화탄소나 중금속 등의 오염물질을 높은 효율로 흡착시킬 수 있다.

[0032] 이때, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민은 알킬렌기 양 말단에 아민기를 포함하는 화합물이라면 특별히 제한되는 것은 아니나 알킬렌기의 사슬 길이가 길어질수록 오염물질에 대한 흡착능이 저하되므로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 포함하는 알킬렌디아민을 사용하는 것이 바람직하다. 하나의 예로서, 상기 알킬렌디아민은 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 또는 부틸렌디아민일 수 있으며, 구체적으로는 이산화탄소 등의 오염물질에 대한 흡수 효율이 높은 에틸렌디아민 및 프로필렌디아민 중 어느 하나일 수 있다.

[0033] 또한, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민은 나노 제올라이트를 개질하여 분자 내에 존재하는 2개의 아민기 중 어느 하나는 나노 제올라이트와 수소 결합을 형성하여 4급 암모늄 이온($-NH_3^+$) 형태를 띠고, 나머지 하나는 1차 아민기($-NH_2$)로 존재할 수 있다. 하나의 예로서, 개질된 나노 제올라이트를 대상으로 적외선 분광분석을 수행할 경우, 1차 아민 결합을 나타내는 피크는 약 $1600\pm5㎝^{-1}$ 및 $2880\pm10㎝^{-1}$에서 확인할 수 있다.

[0034] 아울러, 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트는 나노 수준의 평균 입도를 갖는 입자일 수 있다. 본 발명은 개질된 제올라이트의 평균 입도를 나노 수준으로 조절함으로써 평균 BET 비표면적을 극대화할 수 있다. 구체적으로 개질된 나노 제올라이트의 평균 입도는 500㎚ 이하 일 수 있으며, 보다 구체적으로 400㎚ 이하, 300㎚ 이하, 200㎚ 이하일 수 있고, 보다 구체적으로는 10 내지 200 nm, 20 내지 150 nm, 50 내지 150 nm, 50 내지 100 nm, 90 내지 150 nm, 120 내지 150 nm, 90 내지 110 nm, 80 내지 120 nm, 80 내지 110 nm 또는 90 내지 100 nm 일 수 있다. 또한, 입자의 평균 입도분포는 평균 입도가 80 내지 110 nm인 제올라이트가 전체 제올라이트의 약 80%이고, 평균 입도가 90 내지 100 nm인 제올라이트가 전체 제올라이트의 약 90%일 수 있다.

[0035] 본 발명은 개질된 나노 제올라이트의 평균 입도를 상기 범위로 조절함으로써 낮은 입도로 인한 결정성 저하를 방지하면서 평균 BET 표면적 및 기공의 평균 부피를 최적화할 수 있다.

[0036] 하나의 예로서, 개질된 나노 제올라이트의 평균 BET 비표면적은 700㎡/g 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 평균 BET 비표면적은 700 내지 1200㎡/g, 700 내지 1000㎡/g, 700 내지 950㎡/g, 700 내지 800㎡/g, 또는 700 내지 750㎡/g일 수 있다.

[0037] 다른 하나의 예로서, 개질된 나노 제올라이트에 형성된 기공의 평균 부피는 0.1 내지 2㎤/g일 수 있다. 보다 구체적으로 기공의 평균 부피는 0.1 내지 1㎤/g, 0.3 내지 1㎤/g, 0.37 내지 1㎤/g, 0.4 내지 1㎤/g, 0.4 내지 0.8㎤/g, 또는 0.4 내지 0.6㎤/g일 수 있다.

[0038] 이와 더불어, 개질된 나노 제올라이트의 입자 형태는 평균 BET 표면적이 넓은 형태라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 나노 제올라이트는 비드(Bead), 펠렛(pellet), 큐브(cube) 또는 칩(chip) 등의 형태를 가질 수 있다.

[0039] 나아가, 개질된 나노 제올라이트는 알킬렌디아민을 나노 제올라이트 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 나노 제올라이트 100 중량부에 대하여 0.1 내지 40 중량부, 0.1 내지 30 중량부, 0.5 내지 20 중량부, 0.5 내지 15 중량부, 1 내지 15 중량부, 5 내지 20 중량부 또는 2 내지 10 중량부로 포함할 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 나노 제올라이트 1 중량부; 및 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민 0.5 내지 20 중량부를 혼합하는 단계를 포함하는 상기 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 제조방법을 제공한다.

[0042] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 나노 제올이트와 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민을 혼합하는 단계를 포함한다. 본 발명은 나노 제올라이트를 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민이 용해된 용액에 첨가하여 혼합함으로써 나노 제올라이트와 알킬렌디아민을 접촉시켜 나노 제올라이트의 입자 표면과 기공 및 채널의 표면을 알킬렌디아민으로 개질할 수 있다.

[0043] 구체적으로, 나노 제올라이트와 아킬렌디아민을 혼합하는 상기 단계는,

[0044] 나노 제올라이트와 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민을 혼합하여 알킬렌디아민과 나노 제올라이트를 수소 결합시키는 단계; 및

[0045] 알킬렌디아민이 수소 결합된 나노 제올라이트를 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0046] 여기서, 상기 나노 제올라이트는 그 종류를 특별히 제한하는 것은 아니나, 바람직하게는 졸겔법에 의해 합성된 것일 수 있다. 구체적으로 상기 나노 제올라이트는 NaOH와 소듐 알루미네이트가 용해된 수용액을 숙성시키고, 숙성된 수용액에 실리카졸을 적가하여 혼합한 후 160 내지 200℃에서 열처리한 다음, 형성된 생성물을 분리하고 증류수로 pH가 5±0.2가 될 때까지 세척하여 제조된 것일 수 있다. 이렇게 제조된 나노 제올라이트는 단시간에 고온 열처리되어 열에 대한 안정성이 우수한 이점이 있다.

[0047] 또한, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민은 알킬렌기(alkylene group) 양 말단에 아민기를 포함하는 화합물이라면 특별히 제한되는 것은 아니나 알킬렌기의 사슬 길이가 길어질수록 오염물질에 대한 흡착능이 저하되므로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 포함하는 알킬렌디아민을 사용하는 것이 바람직하다. 하나의 예로서, 상기 알킬렌디아민은 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 또는 부틸렌디아민일 수 있으며, 구체적으로는 이산화탄소 등의 오염물질에 대한 흡수 효율이 높은 에틸렌디아민 및 프로필렌디아민 중 어느 하나일 수 있다.

[0048] 아울러, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민은 탄소수 1 내지 6의 알킬알코올에 용해된 용액 상태일 수 있다. 상기 알킬알코올로는 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 메탄올 또는 에탄올을 들 수 있다.

[0049] 이와 더불어, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민은 나노 제올라이트 1 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부로 혼합될 수 있으며, 구체적으로는 0.5 내지 15 중량부, 1 내지 10 중량부, 또는 5 내지 8 중량부로 혼합될 수 있다. 본 발명은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민을 나노 제올라이트와 상기 함량으로 혼합함으로써 나노 제올라이트를 개질하는 알킬렌디아민의 양을 용이하게 제어할 수 있다.

[0050] 나아가, 나노 제올라이트와 알킬렌디아민의 혼합은 50rpm 내지 500rpm의 속도로 5분 내지 200분 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로는 50rpm 내지 400rpm, 50rpm 내지 300rpm, 50rpm 내지 200rpm, 200rpm 내지 400rpm, 100rpm 내지 200rpm 또는 140rpm 내지 160rpm으로 5분 내지 100분, 또는 30분 내지 90분으로 수행될 수 있다.

[0051] 또한, 알킬렌디아민이 수소 결합된 나노 제올라이트의 건조는 70℃ 내지 150℃에서 1시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있고, 보다 구체적으로는 70℃ 내지 100℃, 100℃ 내지 150℃, 80℃ 내지 120℃ 또는 90℃ 내지 110℃에서 1시간 내지 4시간, 2시간 내지 4시간, 1시간 내지 3시간 또는 2시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0054] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0056] **실시예 1 내지 3. 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 제조**

[0057] NaOH(0.7 g)과 소듐 알루미네이트($NaAlO_2$, 0.294 g)을 증류수(120 mL)에 용해시킨 혼합용액을 20±3℃에서 5시간 동안 숙성시킨 후, 실리카졸(13.2 g)을 적가하고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 그 후 균일한 혼합물을 180℃에서 24시간 동안 가열하고, 고체 생성물을 원심분리한 다음 증류수로 pH가 5에 도달할 때까지 세척하였다. 세척된 고체 생성물을 120℃에서 12시간 동안 건조 하여 나노 제올라이트를 얻었다.

[0058] 메탄올에 에틸렌디아민을 용해시켜 30 부피% 농도로 에틸렌디아민이 용해된 용액을 제조하고, 제조된 용액에 앞서 얻은 나노 제올라이트(2g)를 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 22±2℃에서 150±10rpm으로 60분간 교반하고 여과한 다음 여과된 고형물을 100±5℃에서 3시간 동안 건조시켜 에틸렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트를 얻었다. 이때, 에틸렌디아민 용액의 사용량 및 개질된 나노 제올라이트에 함유된 에틸렌디아민의 함량은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0059]

	에틸렌디아민 용액의 사용량	이산화탄소 흡착제에 함유된 에틸렌디아민의 함량
실시예 1	5㎖	1 중량%
실시예 2	50㎖	10 중량%
실시예 3	75㎖	15 중량%

[0061] **비교예 1. 나노 제올라이트의 제조**

[0062] NaOH(0.7 g)과 소듐 알루미네이트($NaAlO_2$, 0.294 g)을 증류수(120 mL)에 용해시킨 혼합용액을 20±3℃에서 5시간 동안 숙성시킨 후, 실리카졸(13.2 g)을 적가하고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 그 후 균일한 혼합물을 180℃에서 24시간 동안 가열하고, 고체 생성물을 원심분리한 다음 증류수로 pH가 5에 도달할 때까지 세척하였다. 세척된 고체 생성물을 120℃에서 12시간 동안 건조 하여 나노 제올라이트를 얻었다.

[0064] **비교예 2. 알킬렌디아민으로 개질된 제올라이트의 제조**

[0065] 상기 실시예 1에서 나노 제올라이트 대신에 평균 입도가 2±1㎛인 제올라이트를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 에틸렌디아민으로 개질된 제올라이트를 얻었다.

[0067] **실험예 1.**

[0068] 본 발명에 따라 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 표면 특성을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0069] 먼저, 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 3에서 얻은 제올라이트를 대상으로 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4700, Japan) 분석을 수행하여 나노 제올라이트의 평균 입도를 측정하였다.

[0070] 또한, 상기 제올라이트를 100±5℃에서 탈기하고, 질소(N_2) 가스 및 BET 분석기(ASAP 2020, Micormeritics Instrument Co., Norcross, GA, USA)를 이용하여 제올라이트의 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피를 측정하였다. 측정된 결과를 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

표 2

[0071]

	평균 입도	평균 BET 비표면적	기공의 평균 부피
실시예 1	80~110 nm	701.24±0.5 ㎡/g	0.332±0.002 ㎤/g
실시예 2	80~110 nm	736.85±0.5 ㎡/g	0.293±0.002 ㎤/g
실시예 3	80~110 nm	776.18±0.5 ㎡/g	0.198±0.002 ㎤/g
비교예 1	80~110 nm	698.19±0.5 ㎡/g	0.369±0.002 ㎤/g
비교예 2	2±1㎛	25.2±0.5 ㎡/g	0.131±0.002 ㎤/g

[0072] 도 2를 살펴보면, 본 발명에 따라 에틸렌디아민으로 개질된 실시예 2의 나노 제올라이트는 육면체를 포함하는 다면체의 입자 형태를 갖고, 평균 입도는 80 내지 110㎚, 구체적으로는 90 내지 100㎚인 것으로 확인되었다. 또한, 알킬렌디아민으로 개질되어 표면이 거친 것으로 나타났다. 반면, 제조예 1의 나노 제올라이트는 평균 입도와 입자 형태는 실시예 2의 나노 제올라이트와 유사하나 표면이 알킬렌디아민으로 개질되지 않아 매끈한 것으로 알 수 있다.

[0073] 또한, 표 2를 살펴보면, 실시예의 나노 제올라이트는 비교예 1의 나노 제올라이트와 대비하여 평균 BET 비표면적은 증가하는 것으로 확인되었다. 이는 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트가 알킬렌디아민으로 개질되지 않은 나노 제올라이트와 비교하여 평균 입도는 유사하나 평균 BET 비표면적 및 기공의 평균 부피는 상이함을 나타내는 것이다.

[0075] **실험예 2.**

[0076] 본 발명에 따른 나노 제올라이트에 함유된 알킬렌디아민의 결합상태를 확인하여 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0077] 구체적으로, 실시예 2에서 얻은 나노 제올라이트로 KBr 펠렛을 제조한 후 400 내지 4500cm^{-1}의 적외선 영역에서 4cm^{-1}의 분해능으로 퓨리에 변환-적외선 분광(FT-IR) 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0078] 도 3을 살펴보면, 실시예 2의 나노 제올라이트는 510±10cm^{-1} 및 1000±10cm^{-1} 영역에 제올라이트에 함유된 알루미늄 산화물과 규소 산화물을 나타내는 피크가 존재하고, 1600±10cm^{-1} 및 2880±10cm^{-1} 영역에 1차 아민기에서 확인되는 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 나노 제올라이트는 물을 포함하여 1620±25cm^{-1}와 3432±10cm^{-1} 영역에서 OH기의 신축(stretching) 및 굽힘(bending) 진동을 나타내는 피크를 존재하는 것으로 나타났다.

[0079] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 나노 제올라이트는 표면에 알킬렌디아민이 결합된 구조를 갖고, 내부에 소량의 물을 함유하는 것을 알 수 있다.

[0081] **실험예 3.**

[0082] 본 발명에 따라 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 이산화탄소 흡착성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0083] 구체적으로 반응기(직경: 3㎝, 높이: 40㎝) 안에 실시예 2에서 얻은 나노 제올라이트를 투입하고, 이산화탄소(CO_2)와 질소(N_2)의 혼합가스를 반응기 내에 30분간 공급한 후 이산화탄소 분석기(Series 9610-Alphal Omega Instruments)를 이용하여 나노 제올라이트를 거쳐 반응기 외부로 빠져 나오는 혼합가스의 이산화탄소(CO_2) 농도를 측정하였다. 이때, 상기 혼합가스는 반응기의 내부 압력이 1atm을 유지하도록 0.4±0.1 L/min의 속도로 반응기에 주입하고, 이산화탄소(CO_2)와 질소(N_2)의 혼합비율은 부피기준으로 1:1로 제어하였다. 또한, 혼합가스의 주

입 시 반응기의 온도는 70±2℃로 조절하였으며, 측정된 결과로부터 나노 제올라이트 단위 질량당 이산화탄소 흡착용량을 도출하였다.

[0084] 이와 동일한 방법으로 비교예 1 내지 3에서 얻은 제올라이트의 단위 질량당 이산화탄소 흡착용량을 함께 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0085]

	이산화탄소 흡착용량
실시예 2	7.48±0.05 mmol/g
비교예 1	2.86±0.05 mmol/g
비교예 2	0.17±0.05 mmol/g

[0087] 표 3에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따라 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트는 이산화탄소에 대한 흡착성능이 우수한 것으로 나타났다.

[0088] 구체적으로 실시예 2의 나노 제올라이트는 70±2℃에서 단위 g당 7.48±0.05 mmol의 이산화탄소를 흡착하는 것으로 나타났다. 반면, 알킬렌디아민으로 개질되지 않은 비교예 1의 나노 제올라이트와 알킬렌디아민이 개질된 마이크로미터 수준의 비교예 2의 제올라이트는 이산화탄소에 대한 흡착용량이 현저히 낮은 것으로 확인되었다.

[0089] 또한, 나노 제올라이트가 탄소수 5 이상의 알킬렌디아민으로 개질된 비교예 3의 경우 탄소수가 2인 알킬렌디아민으로 개질된 실시예 2의 제올라이트와 대비하여 이산화탄소에 대한 흡착성능이 낮은 것을 확인되었다.

[0090] 이러한 결과로부터 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트가 이산화탄소에 대한 흡착성능이 우수한 것을 알 수 있다.

[0092] **실험예 4.**

[0093] 본 발명에 따라 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트의 수중 중금속 흡착성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0094] 실시예 2와 비교예 1 내지 3에서 제조된 제올라이트(0.5 g)를 각각 플라스크에 투입한 다음 니켈(Ⅱ), 구리(Ⅱ), 카드뮴(Ⅱ) 및 납(Ⅱ)이 1:1:1:1의 몰비율로 용해된 수용액(200㎖)을 주입하였다. 그 후, 상온(24±3℃)에서 3시간 동안 교반하여 제올라이트와 수용액 내의 중금속들을 접촉시켰다. 이때 혼합물에 용해된 중금속의 농도는 300±20㎎/L으로 제어하고, 혼합물의 pH는 6이 되도록 조절하였다. 교반이 종료되면, 제올라이트를 여과하고, 여과액에 잔류하는 각 중금속의 함량을 측정하였으며, 이를 각각 3회씩 반복 수행하여 각 중금속에 대한 제올라이트의 평균 흡착용량 및 중금속 제거 효율을 도출하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0095]

		실시예 1	비교예 1	비교예 2
니켈	평균 흡착용량	129.7±0.5㎎/g	103.2±0.5㎎/g	8.87±0.05㎎/g
	제거효율	83±2%	66±2%	5.6±0.2%
구리	평균 흡착용량	142.1±0.5㎎/g	111.8±0.5㎎/g	8.53±0.05㎎/g
	제거효율	85±2%	67±2%	5.1±0.2%
카드뮴	평균 흡착용량	151.6±0.5㎎/g	124.3±0.5㎎/g	6.72±0.05㎎/g
	제거효율	89±2%	73±2%	3.9±0.2%
납	평균 흡착용량	183.6±0.5㎎/g	139.5±0.5㎎/g	9.91±0.05㎎/g
	제거효율	91±2%	69±2%	4.9±2%

[0096] 표 4에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따라 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트는 수중에 존재하는 중금속에 대한 흡착성능이 우수한 것으로 나타났다.

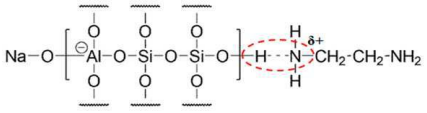
[0097] 구체적으로 실시예 2의 나노 제올라이트는 수중에 존재하는 니켈 이온, 구리 이온, 카드뮴 이온 및 납 이온을 각각 단위 g당 129.7±0.5㎎, 142.1±0.5㎎, 151.6±0.5㎎ 및 183.6±0.5㎎씩 흡착하여 수중에 존재하는 중금

속 이온을 약 80% 이상의 효율로 제거하는 것으로 확인되었다. 반면, 알킬렌디아민으로 개질되지 않은 비교예 1의 나노 제올라이트와 알킬렌디아민이 개질된 마이크로미터 수준의 비교예 2의 제올라이트는 중금속 이온에 대한 흡착용량이 현저히 낮은 효율로 중금속 이온을 제거하는 것으로 나타났다.

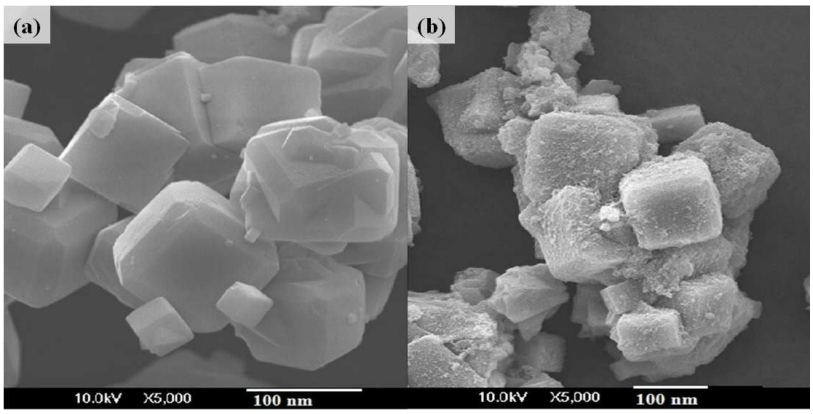
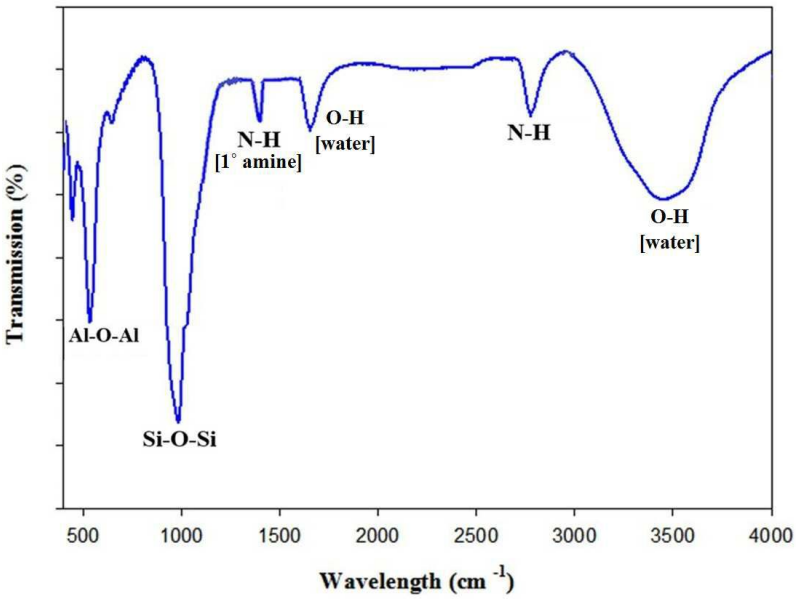
[0098] 이러한 결과로부터 탄소수 1 내지 4의 알킬렌디아민으로 개질된 나노 제올라이트가 수중에 존재하는 중금속에 대한 흡착성능이 우수한 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3