



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0099817
(43) 공개일자 2019년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/46 (2006.01) C01B 39/48 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 39/46 (2013.01)
C01B 39/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0019757
(22) 출원일자 2018년02월20일
심사청구일자 2018년02월20일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김도희
서울특별시 서초구 효령로 84 대우효령아파트 10 6동 604호
김중현
서울특별시 동대문구 장한로31길 33 401호
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호
(74) 대리인
강문호

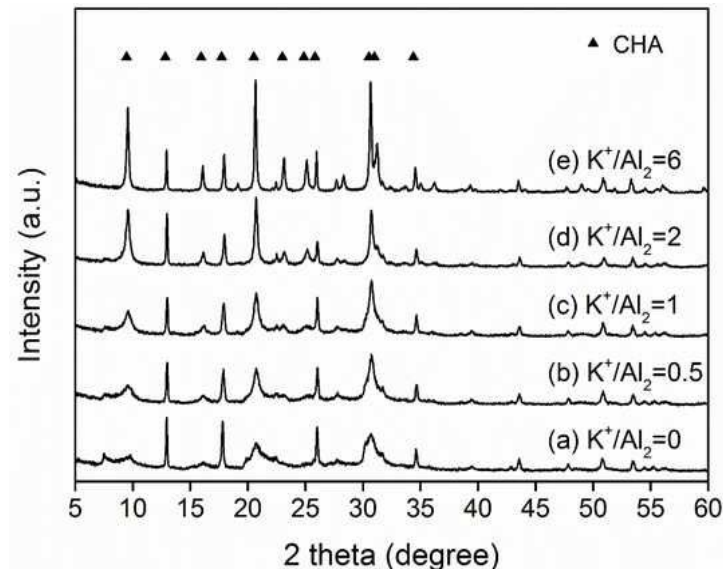
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 CHA형 제올라이트 및 그 합성 방법

(57) 요약

CHA형 제올라이트 및 그 합성 방법이 제공된다. 상기 CHA형 제올라이트의 합성 방법은 규소 및 알루미늄을 포함하는 모재 제올라이트, 상기 CHA형 제올라이트의 구조를 유도하는 구조유도물질, 착물화물질, 및 물을 혼합하는 단계 및 상기 혼합물을 수열 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부(전 미래창조과학부)
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

CHA형 제올라이트의 합성 방법으로,

규소 및 알루미늄을 포함하는 모재 제올라이트, 상기 CHA형 제올라이트의 구조를 유도하는 구조유도물질, 착물 화물질, 및 물을 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 수열 합성하는 단계를 포함하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구조유도물질은 알칼리 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 착물화물질은 무기화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 무기화합물은 나트륨 종을 포함하는 것을 특징으로 하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 모재 제올라이트는,

상기 알루미늄에 대한 상기 규소의 몰비(Si/Al_2)가 2 내지 15 인 것을 특징으로 하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 CHA형 제올라이트는 구조적 결함을 가지고,

상기 구조적 결함의 정도가 제어되는 것을 특징으로 하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 구조적 결함의 정도는 알칼리 금속 이온에 의해 제어되는 것을 특징으로 하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 알칼리 금속 이온은 나트륨 이온, 칼륨 이온, 루비듐 이온, 및 세슘 이온 중 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 구조적 결함의 정도가 알칼리도에 의해 제어되는 것을 특징으로 하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 CHA형 제올라이트 전체 구조에 대해,

상기 구조적 결함의 정도가 1 내지 85% 범위인 것을 특징으로 하는 CHA형 제올라이트 합성 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 의한 합성 방법에 따라 제조된 CHA형 제올라이트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 CHA형 제올라이트 및 그 합성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제올라이트는 Si, Al, O로 이루어지고 매우 규칙적인 구조를 가진 고 안정성 물질이다. 1nm 이하의 독특한 기공 구조로 촉매, 기체 분리 및 이온 교환 물질로 사용될 수 있다.

[0003] 상기 제올라이트의 합성은 매우 복잡하다. 초기 배치의 조성 및 Si와 Al 공급원의 유형에 의해 크게 영향을 받고 합성시 구조 유도 물질을 사용할 수 있다. 상기 구조 유도 물질로 유기물을 사용하는 경우 강한 구조 유도 효과가 나타나지만 비용이 비싸다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 무기물을 이용한 CHA형 제올라이트의 합성 방법을 제공한다.

[0005] 본 발명은 상기 합성 방법에 의해 제조된 CHA형 제올라이트를 제공한다.

[0006] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해 질 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시예들에 따른 CHA형 제올라이트 합성 방법은 규소 및 알루미늄을 포함하는 모재 제올라이트, 상기 CHA형 제올라이트의 구조를 유도하는 구조유도물질, 착물화물질, 및 물을 혼합하는 단계 및 상기 혼합물을 수열 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0008] 상기 구조유도물질은 알칼리 금속을 포함할 수 있다.

[0009] 상기 착물화물질은 무기화합물을 포함할 수 있고, 상기 무기화합물은 나트륨 종을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 모재 제올라이트는 상기 알루미늄에 대한 상기 규소의 몰비(Si/Al₂)가 2 내지 15 일 수 있다.

[0011] 상기 CHA형 제올라이트는 구조적 결함을 가지고, 상기 구조적 결함의 정도가 제어될 수 있다.

[0012] 상기 구조적 결함의 정도는 알칼리 금속 이온에 의해 제어될 수 있다.

[0013] 상기 알칼리 금속 이온은 나트륨 이온, 칼륨 이온, 루비듐 이온, 및 세슘 이온 중 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 구조적 결함의 정도가 알칼리도에 의해 제어될 수 있다.

[0015] 상기 CHA형 제올라이트 전체 구조에 대해 상기 구조적 결함의 정도가 1 내지 85% 범위일 수 있다.

[0016] 본 발명의 실시예들에 따른 CHA형 제올라이트는 상기 합성 방법에 따라 제조될 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 실시예들에 따른 CHA형 제올라이트 합성 방법으로 무기물을 이용하여 친환경소재 CHA형 제올라이트를 합성할 수 있다.

[0018] 본 발명의 실시예들에 따른 CHA형 제올라이트는 구조적 결함 정도를 조절하여 다양한 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수산화나트륨/알루미늄(NaOH/Al_2) 비에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 모재 제올라이트 Y 및 수산화나트륨/알루미늄 비가 6.7인 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 함께 나타낸다.

도 3은 수산화이온/알루미늄(OH^-/Al_2) 비에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 4는 나트륨이온/알루미늄(Na^+/Al_2) 비에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 5는 다양한 종류의 나트륨 염을 사용하는 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 6은 칼륨이온/알루미늄(K^+/Al_2) 비에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 7은 적층 결함의 정도에 따른 CHA 구조의 시뮬레이션된 XRD 패턴을 나타낸다.

도 8은 알칼리 금속 이온에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 9 및 도 10은 도 8의 알칼리 금속 이온의 농도를 달리한 알칼리 금속 이온의 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 11은 서로 다른 조건에서 합성된 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 12는 결함 정도가 다른 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 고광도 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 13은 다양한 결함 정도의 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 ^{29}Si NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 14는 다양한 결함 정도의 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타낸다.

도 15는 다른 유형의 골격외 양이온을 포함하는 60% 결함을 가진 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타낸다.

도 16은 다양한 결함 정도의 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 ^{27}Al NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 17은 암모늄 이온 교환된 다양한 결함 정도의 결함이 있는 CHA형 제올라이트로부터 탈착된 종의 스펙트럼을 나타낸다.

도 18은 나트륨 만의 조건에서 합성 시간에 따른 액체상 화학종의 진화 및 고체상의 결정성 및 수율을 나타낸다.

도 19는 나트륨 및 칼륨 조건에서 합성 시간에 따른 액체상 화학종의 진화 및 고체상의 결정성 및 수율을 나타낸다.

도 20은 모재 제올라이트 Y 및 나트륨 만의 조건에서 다양한 시간 동안 합성된 고체상 생성물의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 21은 나트륨 만의 조건에서 다양한 시간 동안 합성된 고체상 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 22는 나트륨 만의 조건에서 6시간 합성 후의 고체 생성물의 추가적인 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 23은 모재 제올라이트 Y 및 나트륨 및 칼륨 조건에서 다양한 시간 동안 합성된 고체 생성물의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 24는 나트륨 및 칼륨 조건에서 6 시간 합성 후의 고체 생성물의 추가적인 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 25는 나트륨 및 칼륨 조건에서 다양한 시간 동안 합성된 후의 고체상 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.
- [0021] 본 명세서에서 "결합이 있는 CHA형 제올라이트"는 구조적 결합을 가진 캐버사이트 타입의 제올라이트로 결합이 있는 CHA 상, CHA 구조, CHA 형 등으로 표현될 수 있고 이들 용어에 한정되지 않는다.
- [0024] 본 발명의 실시예들에 따른 CHA형 제올라이트 합성 방법은 구조유도물질, 착물화물질, 물 및 모재 제올라이트를 혼합하는 단계 및 상기 혼합물을 수열 합성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 CHA형 제올라이트는 규소 및 알루미늄을 포함하는 시작물질, 즉 모재 제올라이트를 상기 시작물질로 하여 합성될 수 있다. 제올라이트는 준 안정상(metastable phase)이기 때문에 상기 합성을 위한 상기 규소 및 상기 알루미늄의 공급원이 될 수 있다. 상기 모재 제올라이트는 수열(hydrothermal) 합성을 통해 다른 유형의 제올라이트로 전환될 수 있고, 이러한 전환 방법을 인터제올라이트 변형(interzeolite transformation)이라고 한다. 상기 방법을 이용하면, 모재 제올라이트와 합성된 제올라이트 사이의 구조적 유사성으로 인해 더 빠른 합성이 가능하다.
- [0026] 상기 모재 제올라이트는 FAU 구조를 가질 수 있고, 예를 들어 제올라이트 Y가 사용될 수 있다. 상기 모재 제올라이트는 상기 알루미늄에 대한 상기 규소의 몰비(Si/Al₂)가 2 내지 15 일 수 있고, 보다 정확하게는 12 일 수 있다.
- [0027] 상기 구조유도물질은 제올라이트의 구조를 유도하여 상기 구조 형성에 영향을 주는 물질로, 상기 구조유도물질로 인해 상기 제올라이트는 200가지 이상의 다양한 구조를 가질 수 있다. 상기 구조유도물질은 유기물과 무기물 모두 사용될 수 있고, 상기 유기물 또는 상기 무기물만이 사용될 수도 있다. 상기 구조유도물질은 알칼리 금속 이온, 특히 나트륨 이온을 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 착물화물질은 수산기를 포함한 무기화합물을 포함할 수 있고, 상기 무기화합물은 나트륨 종을 포함한, 예를 들어 수산화나트륨일 수 있다.
- [0030] 상기 합성 방법에 의해 제조된 CHA형 제올라이트는 이중 6원 고리(double six-ring, D6R)를 기본 구조로 하는 작은 기공을 가진 제올라이트이다. 다른 세 곳의 위치 A, B, C 에 ABCABC 순서로 상기 이중 6원 고리를 쌓으면 CHA 구조가 만들어지지만, 매우 복잡한 과정으로 부분적으로 ABCBABC 등 다른 순서를 갖는 구조가 생성될 수 있다. 상기 CHA형 제올라이트 이러한 구조적 결합을 가질 수 있다.
- [0031] 상기 구조적 결합은 제어될 수 있다. 상기 착물화물질 및 상기 구조 유도 물질의 알칼리도(alkalinity)와 알칼리 금속 이온 등을 조절하면 상기 구조적 결합 정도가 제어될 수 있다. 상기 알칼리 금속 이온은 나트륨 이온,

칼륨 이온, 루비듐 이온, 및 세슘 이온 중 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 결합의 정도는 1 내지 85%, 보다 정확하게는 2 내지 80%의 범위로 조절될 수 있다.

[0032] 제올라이트는 Si/Al₂ 비, 기공 크기 및 케이지의 구조에 따라 성질이 결정될 수 있다. 상기 구조적 결합의 정도에 따라 상기 케이지 종류의 분포가 달라지고, 이에 따라 다른 특성을 가진 CHA형 제올라이트가 합성될 수 있다.

[0035] [실시예]

[0036] [실험재료]

[0037] 제올라이트 Y (CBV712, Si/Al₂ = 12, Zeolyst)는 암모늄 이온(NH₄⁺)을 분해하기 위해 550℃에서 2시간 동안 하소한 후에 사용되었다. 질산리튬(LiNO₃, 99%, 삼천 화학), 질산나트륨(NaNO₃, 98%, 삼천 화학), 아세트산나트륨(CH₃COONa, 98.5%, 삼천 화학), 탄산나트륨(Na₂CO₃, 98%, Alfa Aesar), 염화나트륨(NaCl, 99%, 삼천 화학), 질산칼륨(KNO₃, 98%, 삼천 화학), 질산루비듐(RbNO₃, 99.975%, Alfa Aesar), 질산세슘(CsNO₃, 99%, Sigma Aldrich), 수산화나트륨(NaOH, 98%, Sigma Aldrich)는 그대로 사용되었다.

[0039] [제올라이트 합성]

[0040] 제올라이트 Y의 Si/Al₂ 비와 물의 양은 모든 합성에서 고정되었다. 알칼리 금속 이온 M⁺ (M = Li, Na, K, Rb 및 Cs) 및 수산화 이온(OH⁻)의 양은 각각 알칼리 금속염 및 수산화나트륨의 양을 변화시킴으로써 제어되었다.

[0041] 제올라이트 합성 조건 및 상응하는 생성물은 표 1에 요약되어있다. 표 1은 구조 유도제로서 나트륨 이온 및 칼륨 이온의 존재하에 제올라이트 Y의 수열 전환(Hydrothermal conversion)을 요약한 것이다.

[0042] 표 1의 실험 9와 같은 합성에서, 0.687 g의 질산나트륨, 0.365 g의 질산칼륨, 4.15 g의 1M 수산화나트륨 용액, 및 11.1 g의 탈이온수는 40 ml 테프론 컵에서 약 1 시간 동안 혼합되었다. 그리고 하소된 제올라이트 Y 0.50g은 약 1 분 동안 교반하면서 깨끗한 용액에 분산되었다. 상기 테프론 컵은 스테인리스 스틸 오토 클레이브에 넣고 정적 조건에서 140 ℃로 3 일간 수열 처리 되었다. 합성 후, 상기 테프론 컵의 바닥에 침전된 고체상 생성물이 여과되고, 탈이온수로 세척된 다음, 105 ℃에서 건조된다.

표 1

[0043]

Run	Na ⁺ /Al ₂	M ⁺	M ⁺ /Al ₂	OH ⁻ /Al ₂	Produced phase	Estimated faulting probability
1	6.7			6.7	FAU	
2	10			10	FAU, GME, ANA	
3	20			20	GME, ANA	
4	20			5	Amorphous, FAU	
5	20			6.7	CHA	40
6	20	K ⁺	0.5	6.7	CHA	25
7	20	K ⁺	1	6.7	CHA	15
8	20	K ⁺	2	6.7	CHA	4
9	20	K ⁺	6	6.7	CHA	2
10	20	K ⁺	12	6.7	CHA, KFI	
11	20	K ⁺	20	6.7	KFI	
12	30			6.7	CHA, MOR	40

13	40			6.7	CHA, MOR	40
14	20			8	CHA	60
15	20	K ⁺	6	8	CHA	3
16	20			10	CHA	80
17	20	K ⁺	6	10	CHA	3
18	20			15	CHA, ANA	80
19	20	Li ⁺	1	6.7	CHA	
20	20	Rb ⁺	1	6.7	CHA	
21	20	Cs ⁺	1	6.7	CHA	
22	20	Li ⁺	4	6.7	CHA, Unknown	
23	20	Rb ⁺	4	6.7	CHA	
24	20	Cs ⁺	4	6.7	CHA	
25	20	Li ⁺	12	6.7	Lithium silicates	
26	20	Rb ⁺	12	6.7	KFI, MER	
27	20	Cs ⁺	12	6.7	ANA	

[0045] 암모늄 이온의 이온 교환을 위해 합성된 결함이 있는 CHA형(Faulted CHA) 제올라이트는 1M의 질산암모늄(NH₄NO₃) 용액에 넣고 상기 용액은 80 °C에서 24 시간 동안 교반되고, 이것은 두 번 반복되었다(NH₄⁺ 형태). 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 H⁺ 형태를 준비하기 위해 상기 암모늄 이온 교환된 NH₄⁺ 형태의 결함이 있는 CHA형 제올라이트는 머플로에서 10 °C/분의 상승 속도로 25 °C에서 500 °C로 가열되고, 그 다음 상기 로의 온도를 냉각시켜 제올라이트 구조의 열화(degradation)를 최소화한다.

[0047] [특성 분석]

[0048] 제올라이트의 X-선 회절(XRD) 패턴은 40 kV 및 30 mA 에서 작동되는 분말 X-선 회절계(Smartlab, Rigaku)로 구해졌다. 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 결정화도는 12.9 와 25.9 ° 의 2 세타(theta)에서 XRD 피크 강도의 합으로 계산되었다. 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 XRD 패턴은 DIFFAX 소프트웨어를 사용하여 시뮬레이션되었다.

[0049] 먼저, 단위 셀 파라미터와 원자 좌표를 설정한다. 단위 층의 셀 파라미터는 c 축에 따른 단위 셀의 길이를 제외하고는 육각형 캐바자이트(Chabazite) 구조 (a = b = 13.8Å)의 셀 파라미터와 일치되고, 약 ~5Å로 설정되었다. 그 다음, 세 개의 상이한 위치(즉, A, B 또는 C)에서의 이중 6원 고리(Double six-membered rings, D6R) 내의 규소(Si), 알루미늄(Al) 및 산소(O) 원자의 좌표는 단위 셀에 기초하여 결정되었다. 제올라이트 구조는 A, B 또는 C의 위치에 이중 6원 고리(D6R) 블록을 포함하는 각 단위 층을 적층시킴으로써 구성되었다.

[0050] 결정의 크기와 형태는 3 kV에서 작동하는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, MERLIN Compact, ZEISS)을 사용하여 얻어졌고, 시료의 화학적 조성은 에너지 분산 X 선 분광법(EDS, Thermo Scientific)에 의해 수집되었다.

[0051] 질소(N₂)의 흡착 및 탈착에 대한 등온선은 ASAP 2010(Micrometrics Instrument Co.)을 사용하여 -196 °C에서 측정되었다. 측정을 위해 제올라이트는 300 °C에서 최소 12 시간 동안 진공처리되었다. 제올라이트의 비표면적 및 기공 부피는 브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 및 티-플롯(t-plot) 방법을 사용하여 각각 계산되었다.

[0052] 여러 차례 합성 후 얻어진 합성 배치의 액체상의 화학적 성분은 ICP-8100 (SHIMADZU)을 이용한 유도 결합 플라

즈마 - 원자 방출 분광법 (ICP-AES)으로 분석되었다. 측정을 위해 액체상은 피펫으로 부드럽게 모아진 다음, 13500 rpm으로 5 분간 원심분리 되었다.

[0053] ^{29}Si 및 ^{27}Al 핵 자기 공명(NMR) 스펙트럼은 4mm MAS 프로브를 사용하여 500MHz에서 작동하는 브루커 에반스 (Bruker Avance II)에서 측정되었다. ^{29}Si 핵 자기 공명 측정의 경우, 512 시간 평균 스캔을 획득하기 위해 5 kHz의 방사 주파수, 60 kHz의 스펙트럼 창, 4754 의 복소점 및 4.0 μs 의 펄스 지연이 사용되었다. ^{27}Al 핵 자기 공명 측정의 경우, 512 시간 평균 스캔을 획득하기 위해 10 kHz의 방사 주파수, 65 kHz의 스펙트럼 창, 6572 의 복소점 및 2.0 μs 의 펄스 지연이 사용되었다.

[0054] 암모늄 이온 교환된 제올라이트의 열처리는 촉매 분석기(BELCAT-b, BEL Japan Inc.)상에서 수행되었다. 측정 전에 열전도도 검출기(TCD)는 헬륨 흐름에서 60 분 동안 안정화되었다. 그리고 나서, 제올라이트로부터 탈착된 중은 10 $^{\circ}\text{C}$ /분의 헬륨 흐름에서 960 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도 상승하는 동안 상기 열전도도 검출기로 모니터링 되었다.

[0057] [결과]

[0058] [나트륨 이온만의 존재하에서 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형]

[0059] 예비 합성에서, 제올라이트 Y는 다양한 양의 수산화나트륨으로 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 일 동안 변형되었다. 초기 배치 (batch)의 조성은 12 이산화규소(SiO_2): 1 산화알루미늄(Al_2O_3) : x 수산화나트륨(NaOH) : 1400 물(H_2O) 이다. ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 12$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2 = 1400$, 합성시간 = 72시간)

[0061] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수산화나트륨/알루미늄(NaOH/Al_2) 비에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타내고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 모재 제올라이트 Y 및 수산화나트륨/알루미늄 비가 6.7 인 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 함께 나타낸다.

[0062] 도 1 및 도 2를 참조하면, 수산화나트륨/알루미늄 비가 6.7 인 경우, 모재 제올라이트 Y (FAU 형)는 상 변화없이 탈규산화되었고, 이는 상기 FAU 형 제올라이트가 나트륨 이온 존재 하에서 안정함을 나타낸다. 도 2의 (a)는 모재 제올라이트 Y, (b)는 수산화나트륨/알루미늄 비 6.7의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물을 나타내고, (B) 및 (C)의 선택된 2 세타 영역의 XRD 패턴은 더 낮은 각도로의 피크 이동을 명확하게 보여주고, 이는 2 세타가 증가함에 따라 더 명확해진다. 이러한 상기 피크의 이동은 제올라이트 Y의 증가된 알루미늄 함량으로 인해 증가된 단위 셀 크기를 나타낸다.

[0063] 초기 배치에서 더 높은 수산화나트륨 농도($\text{NaOH}/\text{Al}_2 = 10$)는 GME, FAU 및 ANA상의 형성으로 이어졌다. 수산화나트륨/알루미늄 비가 20이 될 때까지 수산화나트륨의 양이 증가하면, FAU 상은 완전히 사라지는 반면, ANA 상 피크는 더욱 강해졌다.

[0064] 제올라이트 구조의 열역학적 안정성은 골격 밀도에 비례한다. FAU, GME 및 ANA 구조의 골격 밀도는 각각 13.3, 15.1 및 19.2 T/1000 $\text{\AA}^3$ 이다. 합성 결과를 볼 때, 높은 수산화 이온(OH^-) 조건에서 열역학적으로 안정한 구조가 선호되는 것으로 보인다. 높은 수산화나트륨 농도에서 제올라이트 Y의 변형이 일어났지만, 생성된 제올라이트는 순수한 상이 아닐 수 있다. 고 알칼리성 조건의 합성은 일반적으로 여러 제올라이트 상 결정화를 촉진하기 때문에 다양한 양의 질산나트륨(NaNO_3) 도입에 의해 낮은 알칼리성에서 제올라이트 Y를 변형시킬 수 있다.

[0066] 도 3은 수산화이온/알루미늄(OH^-/Al_2) 비에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

[0067] 도 3을 참조하면, (a)는 수산화이온/알루미늄 비가 5, (b)는 6.7 (c)는 8, (d)는 10 및 (e)는 15인 제올라이트의 패턴으로 통상적인 넓고 날카로운 특징이 나타난다.

- [0068] 결함이 있는 CHA 상은 8, 10 및 15 의 높은 수산화이온/알루미늄 비에서 또한 형성될 수 있고, FAU, GME 및 ANA 를 포함하는 혼합된 상은 도 1과 같이 낮은 나트륨 이온 조건에서 결정화되었기 때문에, 이는 나트륨 이온의 중요한 효과를 보여준다. 특히, 수산화 이온의 양에 따라 ~ 9 , 21 및 31° 근처의 CHA 상 피크의 세 주요 영역에서 넓은 특징이 변화했다. 예를 들어, GME (110)에 할당될 수 있는 $\sim 7.5^\circ$ 의 피크 높이는 수산화 이온의 농도가 증가함에 따라 증가하고, CHA (101) 피크는 $\sim 9.5^\circ$ 에서 감소했다. 피크 높이의 이러한 변화는 ABCABC와 ABAB의 순서에서 이중 6원 고리의 적층은 각각 *cha* 와 *gme* 케이지의 형성을 유도하기 때문에 CHA 상의 다른 결함 정도에 기인될 수 있다. 따라서, 더 높은 알칼리도는 CHA 구조에서 더 많은 결함을 형성하는 것으로 결론된다. 초기 배치의 알칼리도가 매우 높을 때($\text{OH}^-/\text{Al}_2 = 15$), ANA 상에 상응하는 추가의 날카로운 피크가 형성되었고 이는 수산화나트륨/알루미늄 비가 10 및 20 인 수산화나트륨 조건에서만 관찰되었다. 반면, 결함이 있는 CHA 상의 결정화는 낮은 알칼리도($\text{OH}^-/\text{Al}_2 = 5$)에서 거의 진행되지 않았고, 비정질상은 주로 소량의 FAU 및 CHA 상으로 얻어졌다.
- [0069] 결함이 있는 CHA 형 제올라이트는 수산화이온/알루미늄 비를 고정하면서, 질산나트륨을 첨가하여 나트륨이온/알루미늄(Na^+/Al_2) 비가 20 으로 증가되었을 때 성공적으로 합성되었고, 이는 용액 중의 풍부한 나트륨 이온이 FAU 상에서 결함 있는 CHA 상으로의 전환을 촉진함을 나타낸다. 캐버자이트(Chabazite) 단위 셀 구조를 기반으로 ~ 12.9 , 17.8 , 26.0 및 34.6° 의 날카로운 피크는 각각 (110), (003), (220) 및 (140) 평면의 회절에 할당될 수 있고, 이는 c 축에 따라 제올라이트의 적층 결함(Stacking faults)을 반영한다.
- [0071] 도 4는 나트륨이온/알루미늄(Na^+/Al_2) 비에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. 상기 실시예에서는 수산화이온/알루미늄 비를 6.7로 고정하고, 나트륨이온/알루미늄 비를 변화시켰다.
- [0072] 도 4를 참조하면, 초기 배치에서 20 보다 낮거나 높은 나트륨이온/알루미늄 비는 불순물 상을 형성하게 된다. 그러나 XRD 패턴에 근거하여 20 ~ 40의 범위에서 CHA 상의 결함 정도는 나트륨이온/알루미늄 비에 의해 영향을 받지 않는다. 나트륨이온/알루미늄 비 20 에서 얻어진 결함이 있는 CHA형 제올라이트는 불순물 상을 함유하지 않았기 때문에 다음 합성이 상기 나트륨이온/알루미늄 비에서 수행되었다.
- [0074] 도 5는 다양한 종류의 나트륨 염을 사용하는 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타내는데, 도 5를 참조하면, 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 합성에 대한 음이온의 효과는 질산나트륨, 아세테이트, 탄산염 및 염화물의 사용이 거의 동일한 생성물을 산출한 결과에 기초하여 제외될 수 있다.
- [0076] **[나트륨 이온 및 다른 알칼리 금속 이온의 존재하의 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형]**
- [0077] 도 6은 칼륨이온/알루미늄(K^+/Al_2) 비에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. 상기 실시예에서의 초기 배치의 조성은 $12 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 20 \text{ Na}^+ : x \text{ K}^+ : 6.7 \text{ OH}^- : 1400 \text{ H}_2\text{O}$ 이고, 나트륨이온/알루미늄 비 및 수산화이온/알루미늄 비를 고정하면서 질산칼륨을 도입하여 결함이 있는 CHA 형 제올라이트의 합성에 대한 칼륨 이온(K^+)의 영향이 조사되었다.
- [0078] 도 6을 참조하면, (a)는 칼륨이온/알루미늄 비가 0, (b)는 0.5, (c)는 1, (d) 2, (e) 6 등 다양한 비에서 얻은 생성물의 XRD 패턴으로, 모든 피크는 불순물상 없이 CHA 상으로 할당될 수 있다. CHA 상 구조에서의 결함에 기인한 ~ 9 , 21 및 31° 부근에서의 피크의 너비는 초기 배치의 칼륨이온 농도의 함수로서 연속적으로 감소되는 것을 분명히 알 수 있다. 동시에, 모든 시료에 대해 $c = 3n$ ($n = 0, 1, 2 \dots$)의 ~ 12.9 , 17.8 , 26.0 및 34.6° 의 피크에서는 거의 변화가 없었다.
- [0079] DIFFAX 소프트웨어를 사용하여 적층 결함을 포함하는 CHA 구조의 XRD 패턴을 시뮬레이션했다. 이 시뮬레이션에서, 3 개의 다른 위치 (즉, A, B 또는 C)에서의 이중 6원 고리는 다양한 적층 순서로 배열되었다. 상기 이중 6원 고리의 ABC 적층 순서는 무결점 CHA 구조로 이어진 반면, 결함이 있는 CHA 구조는 AC 또는 BA 또는 CB 적층

의 도입에 의해 생성되었다. 시뮬레이션 및 실험적 XRD 패턴은 두 가지 기준, 즉 (1) 9.7 및 7.4 ° 에서의 피크 높이의 비, 및 (2) 24.8 및 25.7 ° 에서의 피크의 반높이 너비(FWHM)의 비에 기초하여 관련되어졌다.

표 2

Synthesis condition	Simulation condition	The ratio of the peak height at 7.4 and 9.7 °		The ratio of the FWHM of the peak at 24.8 ° and 25.7 °	
		Experimental	Simulated	Experimental	Simulated
$K^+/Al_2=0$	40% fault	0.9	0.9		
$K^+/Al_2=0.5$	25% fault	2.7	2.4	9.3	10
$K^+/Al_2=1$	15% fault	6.3	6.3	7.6	8.2
$K^+/Al_2=2$	4% fault			3.5	3.6
$K^+/Al_2=6$	2% fault			2.3	2.3

표 2는 다양한 칼륨이온/알루미늄 비율로 합성된 결함이 있는 CHA 구조의 결함 정도 결정을 위한 두 가지 기준을 요약한 것이다.

도 7은 적층 결함의 정도에 따른 CHA 구조의 시뮬레이션된 XRD 패턴을 나타낸다.

도 7을 참조하면, (a)는 적층 결함 정도가 40 %, (b)는 25 %, (c) 15 %, (d) 4 %, 및 (e) 2 %인 CHA 구조의 시뮬레이션된 XRD 패턴으로, 각각 도 6의 칼륨이온/알루미늄 비가 0, 0.5, 1, 2, 및 6에서 합성된 결함이 있는 CHA 구조의 실험적 XRD 패턴을 잘 나타낸다. 특히 저각 영역에서의 피크 높이의 일부 불일치는 주로 시뮬레이션된 구조에서 골격외(extraframework) 화학종 (예 : Na^+ , K^+ 및 H_2O)이 없기 때문에 발생한다.

표 1의 14 및 16 실험에서 알 수 있듯이, 수산화이온/알루미늄 비가 각각 8 및 10으로 높은 알칼리도 조건의 나트륨 이온만으로 구성된 결함이 있는 CHA 구조는 각각 60% 및 80%의 매우 높은 결함 정도를 갖는 것으로 나타났다. 게다가, 적층 결함을 감소시키는 칼륨 이온의 영향은 15 및 17 실험과 같이 이러한 높은 알칼리 조건에서도 확인되었다.

도 8은 알칼리 금속 이온에 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. 제올라이트 Y의 변형에서 다른 양이온의 역할을 확인하기 위해, 합성은 나트륨이온/알루미늄 및 수산화이온/알루미늄 비는 각각 20 및 6.7 로 유지되고, 알칼리 금속이온/알루미늄(M^+/Al_2) 비가 1 ($M = Li, K, Rb$ 또는 Cs) 인 초기 배치에 몇 가지 알칼리 금속 이온을 첨가하여 수행되었다

도 8을 참조하면, (a)는 나트륨 이온만의 조건으로부터 획득된 결함이 있는 CHA 구조의 XRD 패턴으로 다른 이온과의 결과 비교를 위해 표시된 것이고, (b)는 리튬이온, (c)는 칼륨이온, (d)는 루비듐이온, 및 (e)는 세슘이온이 첨가된 조건에서의 패턴을 나타낸다.

리튬이온 존재 하에서 생성된 제올라이트(b)의 XRD 패턴은 나트륨 이온만의 조건(a)에서의 결함이 있는 CHA 구조의 XRD 패턴과 거의 동일하게 나타났고, 이는 상기 리튬이온이 제올라이트 Y의 변형에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 한편, 칼륨이온, 루비듐이온, 및 세슘이온은 더 낮은 결함 정도의 결함이 있는 CHA 구조

의 형성을 유도했다. 또한, 세슘이온 < 루비듐이온 < 칼륨이온 < 나트륨이온 및 리튬이온의 순서로 9.5, 20.6 및 30.6 ° 부근에서 3 개의 주요 피크의 넓이가 증가했다.

[0091] 알칼리 양이온의 영향은 원자 번호와 관련이 있다. 추가된 알칼리 양이온 ($M^+/Na^+ = 0.05$)의 상대적으로 적은 양을 고려할 때, 상기 이온들은 제올라이트 Y의 변형을 변화시킬 가능성이 있고, 주로 나트륨 이온에 의해 캐바자이트형 구조(CHA 구조)를 형성하게 된다. 저 실리카 캐바자이트의 칼륨이온, 루비듐이온, 및 세슘이온은 8 원환에서의 이들 이온의 위치로 인해 질소의 확산을 차단하는 반면, 리튬 이온 및 나트륨이온은 상기 확산을 차단하지 않는다. 따라서, 다른 케이지 (예, *gme*, *cha* 및 *aft*)의 8 원환에서 양이온의 안정성은 CHA 구조의 결함 정도와 관련될 수 있다.

[0093] 도 9 및 도 10은 도 8의 알칼리 금속 이온의 농도를 달리한 알칼리 금속 이온의 따른 제올라이트 Y의 인터제올라이트 변형으로 인한 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. 도 8과는 다르게, 도 9는 알칼리금속이온/알루미늄 비가 4, 도 10은 알칼리금속이온/알루미늄 비가 20으로 증가되었다.

[0094] 도 9를 참조하면, 알칼리금속이온/알루미늄 비가 4로 증가될 때, 생성된 CHA 상은 리튬 이온인 경우를 제외하고는 거의 결함이 없다. 생성물 간의 상대적 피크 세기의 차이는 결함이 있는 CHA 구조에서 이온 교환된 양이온의 다른 유형으로부터 기인한다.

[0095] 도 10을 참조하면, 나트륨 이온과 같이, 알칼리금속이온/알루미늄 비가 20인 고농도의 알칼리 금속 이온의 경우, 완전히 다른 종의 결정화가 관찰되었다. 리튬 이온의 첨가는 리튬 규산염 수화물에 할당된 비-제올라이트 종의 형성을 유도했다. 제올라이트 Y는 칼륨 이온, 루비듐 이온, 또는 세슘 이온의 존재 하에서 KFI, KFI (및 MER), 또는 ANA 상으로 각각 변형되었다.

[0096] 또한, 도면에 표현되지는 않았지만, 다양한 알칼리 토금속 이온 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 및 Ba^{2+})의 존재 하에서 결함이 있는 CHA형 제올라이트를 합성하려고 시도했으나, 이들 이온은 염기성 배지에서 침전되어 불순물 상을 형성하였다.

[0098] [결함이 있는 CHA형 제올라이트의 특성]

[0099] 도 11은 서로 다른 조건에서 합성된 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0100] 도 11을 참조하면, (a)는 표 1의 5 실험과 같이 나트륨 이온만의 존재하에서 합성된 결함이 있는 CHA형의 FE-SEM 이미지로, 결함이 있는 CHA형의 전형적인 모양인 판 모양의 형태를 가진다. 상기 판들의 상호 성장 (intergrowth)은 제올라이트에서 쌍정(twinning)을 나타낼 수 있다.

[0101] (b) 및 (c)는 표 1의 7 및 9 실험과 같이, 칼륨 이온이 합성 배치에 첨가됨에 따라 상호 성장 특징이 더 두드러졌다. (d)는 나트륨 이온에 리튬 이온이 첨가되어 합성된 결함이 있는 CHA형의 이미지로, 상기 리튬 이온의 영향은 미미하게 나타나고, 이것은 도 8의 XRD 결과와 일치한다. (b), (e) 및 (f)에서 알 수 있듯이, 더 큰 알칼리 이온이 사용될 때 상호 성장 정도가 더 커지고, 이 또한 XRD 결과와 잘 일치된다.

[0103] 도 12는 결함 정도가 다른 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 고광도 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0104] 도 12를 참조하면, 고광도 FE-SEM 이미지는 판들이 결함이 있는 CHA형의 비전형적인 핵 형성을 나타내는 매우 작은 1차 입자로 구성되어 있음을 보여준다. 상기 입자의 크기는 다량의 칼륨 이온(즉, $K^+/Al_2 = 6$)으로 합성이 수행될 때 상당히 더 크다.

[0106] 도 13은 다양한 결함 정도의 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 ^{29}Si NMR 스펙트럼을 나타내고, 도 14는 다양한 결함 정도의 결함이 있는 CHA형 제올라이트의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타낸다.

[0107] 도 13 및 도 14를 참조하면, (a) 2 %, (b) 40 %, (c) 60 %, (d) 80 % 의 서로 다른 결함 정도를 갖는 결함이 있는 CHA형은 각각 표 1의 9, 5, 14, 및 16 실험에 해당될 수 있고, 유사한 피크 형태를 보인다. 약 -92.5,

-98, -103.5 및 -109 ppm 의 피크는 n 규소 원자 및 (4-n) 알루미늄 원자를 가진 골격 규소 좌표에 각각 할당될 수 있고, 여기서 n은 1, 2, 3 및 4이다.

[0108] 초기 배치에서의 높은 알칼리도는 저 실리카 제올라이트의 형성을 유도하는 반면, 초기 배치의 칼륨 이온 농도는 생산된 제올라이트의 골격 규소/알루미늄 비에 거의 영향을 미치지 않는다. 또한, ^{29}Si NMR 스펙트럼의 유사한 피크 폭은 모든 규소 원자가 제올라이트의 결합 정도에 관계없이 구조적으로 동일한 위치 즉, 이중 6원 고리에 위치한다는 것을 나타낸다.

[0109] 각각의 ^{29}Si NMR 스펙트럼에 상응하는 계산된 골격(framework) 규소/알루미늄 비(즉, $(\text{Si}/\text{Al}_2)_f$)은 표 3에 열거되어 있다. 표 3은 선택된 제올라이트의 추정된 결합 정도, 골격 Si/Al_2 비, BET 단면적을 나타낸다.

[0110]

표 3

[0111]

Sample	Estimated faulting probability	Framework Si/Al_2 ratio	BET surface area (m^2/g)
Run 9	2	7.3	521
Run 5	40	6.9	354
Run 14	60	5.7	183
Run 16	80	5.1	91

[0113] 표 3을 참조하면, 결합이 있는 CHA형의 결합 정도가 2 % 에서 80 %로 증가함에 따라, BET 표면적은 $521 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $91 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 감소했다. 고도의 결합이 있는 CHA형에서의 이러한 심각한 기공 차단은 나트륨 이온과 같은 골격 외 이온의 존재 또는 질소의 확산을 방해하는 기공 구조의 왜곡에 기인할 수 있다. 질소 가스 (0.36 nm)의 운동 직경이 CHA 구조 (0.38 nm)의 공극 크기와 비슷하기 때문에 구조의 경미한 변화가 질소의 흡착을 방해할 수 있다.

[0114]

[0115] 도 15는 다른 유형의 골격외 양이온을 포함하는 60 % 결합을 가진 결합이 있는 CHA형 제올라이트의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타낸다.

[0116] 도 15를 참조하면, 표 1의 14 실험과 같이 60 % 결합으로 결합이 있는 CHA형이 암모늄 이온으로 이온 교환될 때, BET 표면적은 $183 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $241 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 증가했고, H^+ 형태의 결합이 있는 CHA형의 BET 표면적은 $437 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 현저히 높았다. 이를 통해, 골격외 양이온이 기공 차단 주된 원인이 될 수 있음을 알 수 있다.

[0118] 도 16은 다양한 결합 정도의 결합이 있는 CHA형 제올라이트의 ^{27}Al NMR 스펙트럼을 나타낸다.

[0119] 도 16을 참조하면, 골격외 알루미늄 종의 존재는 ^{27}Al NMR 스펙트럼에 의해 제외될 수 있고, 이는 골격 알루미늄에 해당하는 ~ 59ppm 에서 단 하나의 피크를 보여준다.

[0121] 도 17은 암모늄 이온 교환된 다양한 결합 정도의 결합이 있는 CHA형 제올라이트로부터 탈착된 종의 스펙트럼을

나타낸다. 일련의 암모늄 이온 교환된 결함이 있는 CHA형은 전처리없이 약 960 ℃까지 가열되었고, 탈착된 종은 열전도도 검출기로 측정되었다.

[0122] 도 17을 참조하면, (a) 2 %, (b) 40 %, (c) 60 %, (d) 80 % 의 서로 다른 결함 정도를 갖는 결함이 있는 CHA형의 103-126 ℃, 287-310 ℃, ~ 467 ℃, 490-712 ℃는 각각 물의 탈착, 세척되지 않은 질산암모늄의 분해, 브룬스태드 산점으로부터의 암모니아의 탈착 (즉, 암모늄이온의 분해) 및 Al-OH 그룹의 탈수소화에 할당될 수 있다. 상기 암모니아 탈착의 거의 동일한 온도는 결함이 있는 CHA형의 산성도가 결함 정도 즉, 케이지 구조에 의해 영향을 받지 않는다는 것을 나타낸다. 또한, 상기 암모니아 탈착의 개시 온도는 시료의 결함 정도에 관계없이 유사하므로(~ 300 ℃) 암모니아의 확산(운동 직경 = 0.26 nm)은 모든 시료에서 차단되지 않는다는 것을 알 수 있다. 결함 CHA 제올라이트의 결함 정도가 증가함에 따라, 이들의 탈수소화 온도는 크게 감소하여 열적 안정성과 관련될 수 있다. framework -OH 그룹이 밀접하게 위치한 gme 케이지의 형성은 고도로 결함이있는 CHA의 낮은 열 안정성에 대한 이유일 수 있다. 골격(-framework) 알루미늄 (즉, $(\text{Si}/\text{Al}_2)_f$)의 함량은 제올라이트의 열적 안정성을 결정하는 또 다른 요인이 될 수 있다.

[0124] [결함이 있는 CHA형 제올라이트의 결정화]

[0125] 결함이 있는 CHA형의 결정화 공정은 나트륨이온/알루미늄 비 20 및 수산화이온/알루미늄 비 8, 즉, 나트륨 만의 조건에서 여러 시간 동안 합성 후 액체 및 고체상의 분석에 의해 모니터링되었다. 액체상은 13500 rpm에서 5 분간 원심 분리한 후 ICP-AES로 분석되었다.

[0126] 도 18은 나트륨 만의 조건에서 합성 시간에 따른 액체상 화학종의 진화 및 고체상의 결정성 및 수율을 나타낸다.

[0127] 도 18을 참조하면, 단 1 시간 동안 합성한 후, 다량의 규소 종 (약 3200ppm)이 이미 액상에 존재했고, 이는 모재 제올라이트 내의 골격 규소가 빠르게 용출되었음을 나타낸다. 합성 시간이 증가함에 따라 액체상의 규소 농도는 더 증가하였고 15-24 시간 후에 포화되었다. 결과적으로, 고체상의 수율은 규산염의 용해로 인해 ~ 15 시간까지 감소했다. 규소 농도가 포화되었을 때, 수율 또한 ~ 61 %로 수렴되었다.

[0128] 그러나 액체상의 알루미늄 종은 합성의 전체 기간 동안 거의 무시할 만하다 (<15 ppm). 이러한 초 저농도의 알루미늄 농도는 고체상으로부터 규소 종의 선택적 용해 또는 알루미늄 종의 고체상에서의 신속한 재결합에 기인할 수 있다. 나트륨 농도의 경향은 규소 농도의 경향과 유사했다. 나트륨의 양은 처음에는 약간 증가한 다음 포화되었다. 모든 나트륨 종은 처음에는 용액에 나트륨 이온으로 존재하고, 나트륨 이온의 일부는 합성 후 최종 제올라이트 즉, 결함이 있는 CHA형 제올라이트에서 이온 교환되었다. 따라서, 합성의 초기 단계에서 나트륨 종의 더 낮은 농도는 나트륨 이온과 알루미늄 실리케이트 종 사이의 강한 상호 작용에 기인될 수 있다. 수산화 이온 및 모재 제올라이트와의 반응으로 인해 생성된 알루미늄 실리케이트는 나트륨 이온에 의해 안정화될 수 있는 음전하를 가질 수 있다.

[0130] 도 19는 나트륨 및 칼륨 조건에서 합성 시간에 따른 액체상 화학종의 진화 및 고체상의 결정성 및 수율을 나타낸다. 칼륨이온/알루미늄 비가 6인 칼륨 이온을 첨가함으로써 합성 시간의 효과를 조사 하였다.

[0131] 도 19를 참조하면, 나트륨 및 칼륨 조건으로 부터 구성된 액체상 성분의 진화는 나트륨 만의 조건과 매우 유사하게 나타난다. 이는 나트륨 및 칼륨 조건에서 제올라이트 Y의 수열 변환이 나트륨 만의 조건과 동일하게 진행된다는 것을 의미한다. 규소와 나트륨 종의 농도는 ~ 24 시간까지 증가한 후 포화되었고, 반면 액체상에서 알루미늄 종의 양은 나트륨 만의 조건에서 관찰할 때처럼 무시될 수 있었다(<10ppm). 칼륨 이온의 농도는 나트륨 이온과 달리, 합성의 초기 단계에서 거의 일정하게 유지된다. 일정한 칼륨 이온 농도는 칼륨 이온이 결함이 있는 CHA형에서 이온 교환되지 않는다는 것을 의미하지는 않는다. SEM-EDS를 이용하여 많은 양의 칼륨 이온이 최종 제올라이트 (K/Al ~ 0.65)에서 이온 교환되었음을 발견했다. 따라서, 나트륨 이온과 칼륨 이온은 모두 구조 유도 효과가 있음에도 불구하고, 칼륨 이온은 나트륨 이온과는 반대로 부분적으로 용해된 제올라이트 Y를 안정화시키지 못한다.

[0133] 도 20은 모재 제올라이트 Y 및 나트륨 만의 조건에서 다양한 시간 동안 합성된 고체상 생성물의 FE-SEM 이미지

를 나타내고, 도 21은 나트륨 만의 조건에서 다양한 시간 동안 합성된 고체상 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. 합성으로부터 얻어진 고체상이 XRD 및 FE-SEM 분석에 의해 분석되었다.

[0134] 도 20 및 도 21을 참조하면, (a) 및 (b)는 모재 제올라이트 Y, (c) 및 (d)는 1시간 합성 후의 고체상 생성물, (e) 및 (f)는 6시간 합성 후의 고체상 생성물, (g) 및 (h)는 15시간 합성 후의 고체상 생성물을 나타낸다.

[0135] (a) 및 (b)에 나타난 모재 제올라이트 Y (FAU형)는 300-500 nm 의 크기를 갖는 결정성 및 패싯(faceted) 입자, 즉 작은 면이 있는 입자로 나타났다.

[0136] 1 시간 동안 합성한 후, XRD 패턴에서 FAU형 피크가 완전히 사라져서 제올라이트 Y의 Si-O-Si 결합이 수산화 이온에 의해 공격을 받는다는 것을 보여준다. 결과적으로, 고체 입자의 형태는 (d)와 같이, 모재인 제올라이트에 비해 다소 둥글게 되었다. 이처럼, 1시간 합성 후에는 (c)에 나타난 것과 같이 FE-SEM 이미지의 전체적인 특성은 크게 변하지 않았지만, (d)에 나타난 것과 같이 일부 고체 입자들이 모여서 큰 비정질상을 만들었다.

[0137] 6시간의 합성 시간 후, FE-SEM으로 흥미로운 형태학적 특징이 관찰되었다. (e)에 나타난 바와 같이, 모재 제올라이트와 명백하게 구별되는 형태를 갖는 중간상(2차 비결정상)은 부분적으로 용해된 제올라이트 Y (1차 비결정상)의 조립 후에 형성되었다.

[0139] 도 22는 나트륨 만의 조건에서 6 시간 합성 후의 고체 생성물의 추가적인 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0140] 도 22를 참조하면, 이차 비결정의 표면에 작은 결정으로 이루어진 판의 성장이 관찰된다. 따라서, 이차 비결정상이 제올라이트 Y 및 결합이 있는 CHA형과 구조적 유사성(이중 6원 고리)을 갖는다는 사실에 기초하여 결합이 있는 CHA형의 핵 형성을 유도할 가능성이 있다. Si-O-Si 결합의 가수 분해에도 불구하고 이차 비결정(부분적으로)이 제올라이트 Y의 구조적 성질을 가지면, 결합이 있는 CHA 상의 핵 생성에 대한 운동 장벽을 감소시킬 수 있다. 그러나 XRD 패턴은 고체상이 주로 비결정체임을 보여 주며, 이는 고체상의 매우 불균일한 성질을 나타내며 아마도 합성의 정적 상태에서 유래했을 수 있다.

[0142] 도 23은 모재 제올라이트 Y 및 나트륨 및 칼륨 조건에서 다양한 시간 동안 합성된 고체 생성물의 FE-SEM 이미지를 나타내고, 도 24는 나트륨 및 칼륨 조건에서 6 시간 합성 후의 고체 생성물의 추가적인 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0143] 도 23 및 도 24를 참조하면, 합성 배치가 나트륨 이온 및 칼륨 이온을 모두 포함하는 경우, 모재 제올라이트의 용해 및 이차 비결정질의 형성을 포함하는 유사한 결정화 거동이 관찰되었다. 중간 비결정상의 성장하는 판은 최종 제올라이트로부터 관찰된 높은 상호 성장 특성을 보였다.

[0145] 도 25는 나트륨 및 칼륨 조건에서 다양한 시간 동안 합성된 후의 고체상 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다.

[0146] 도 25를 참조하면, 나트륨 만의 조건과는 달리, 나트륨 및 칼륨 조건에서 합성의 전체 기간 동안 FAU 상의 재결정은 관찰되지 않았다. 15 시간 동안 합성한 후에 결합이 있는 CHA 상의 피크가 먼저 관찰되었고 반면, 나트륨 및 칼륨 시스템(26 %)에서의 결합이 있는 CHA 상의 상대적인 결정성은 나트륨 만의 시스템(68 %)의 것보다 작았다. FE-SEM 이미지 또한 나트륨 및 칼륨 시스템의 결합이 있는 CHA 상이 훨씬 많은 양의 비결정질 입자를 함유하고 있음을 보여준다. 24 시간 후, 결합이 있는 CHA 상은 거의 완전히 결정화되어, 96 시간까지 안정적으로 유지되었다.

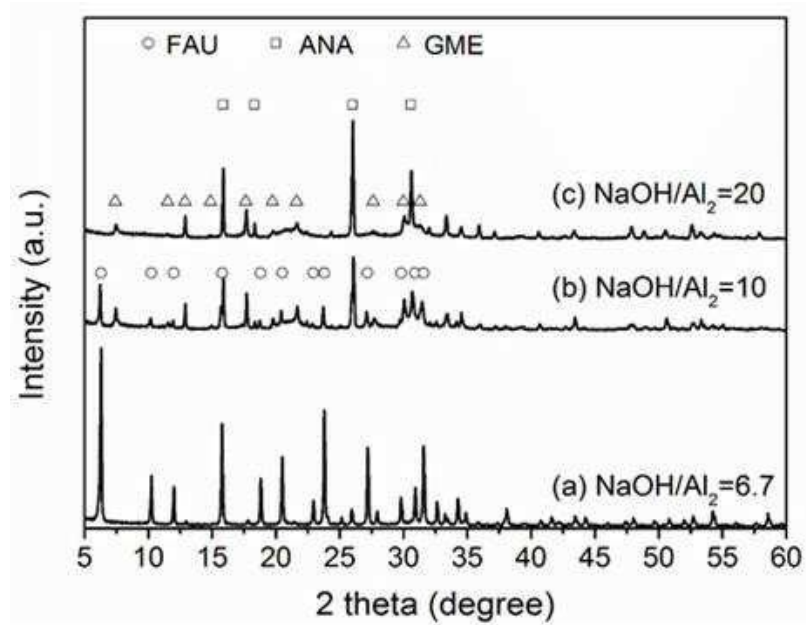
[0148] 본 발명에 의해 합성된 구조적 결합이 있는 CHA형 제올라이트는 상기 구조적 결합의 제어를 통해 케이지 종류 분포를 달리할 수 있고, 이를 촉매 반응이나 가스 분리 공정에 적용하였을 때 상기 구조적 결합의 정도에 따라 다른 특성을 기대할 수 있다.

[0150] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예를 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본

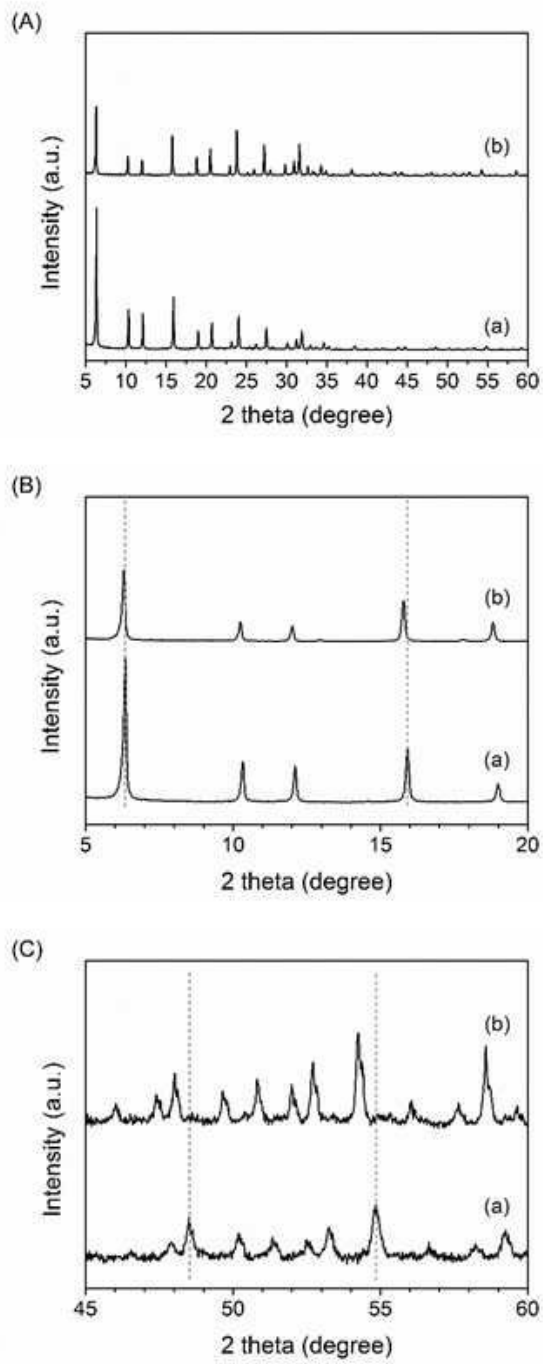
발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

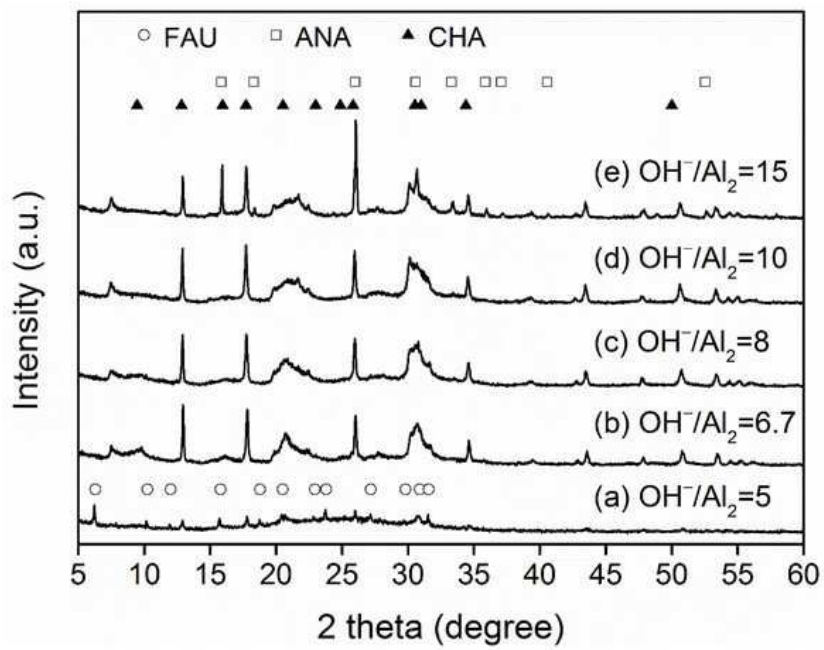
도면1



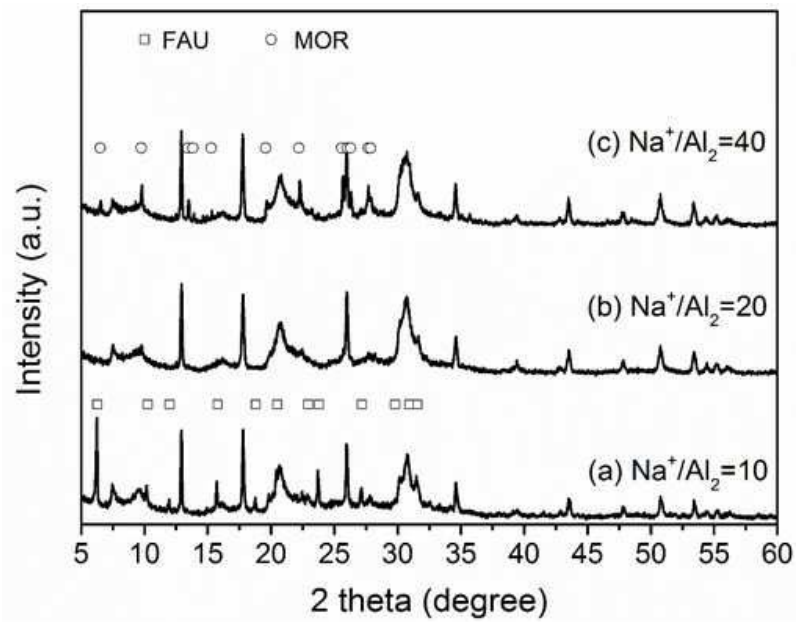
도면2



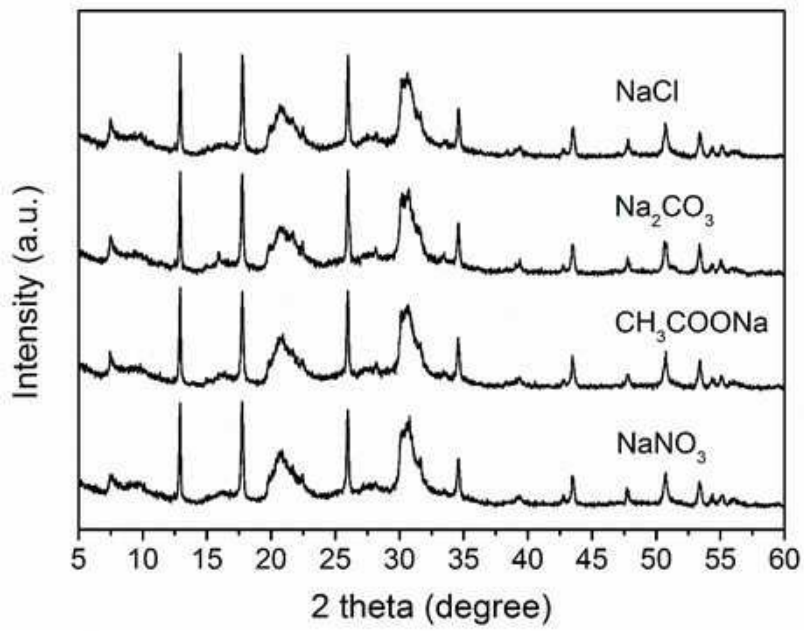
도면3



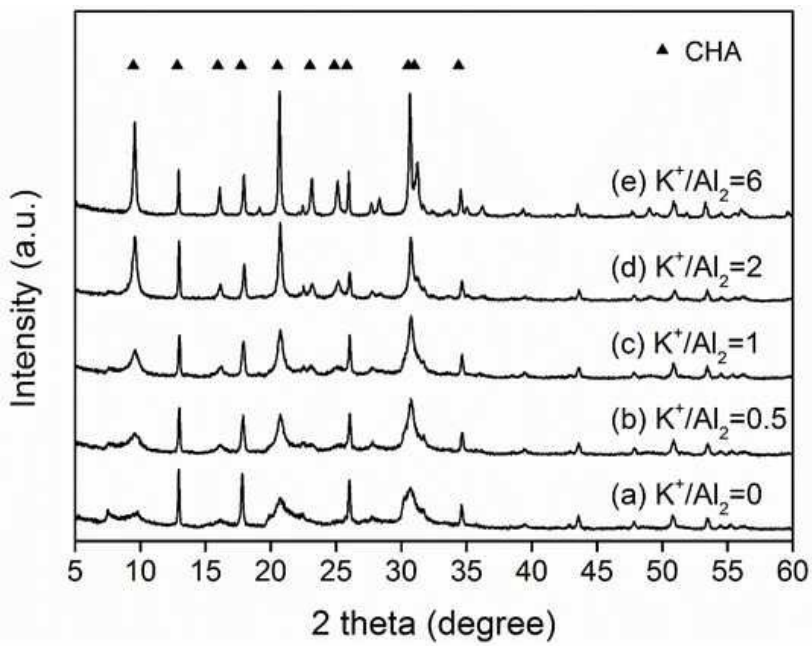
도면4



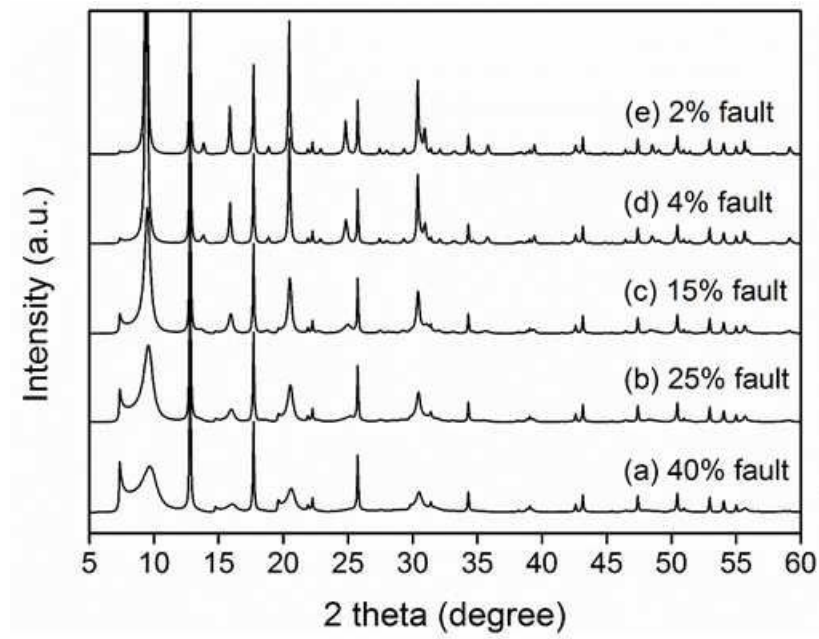
도면5



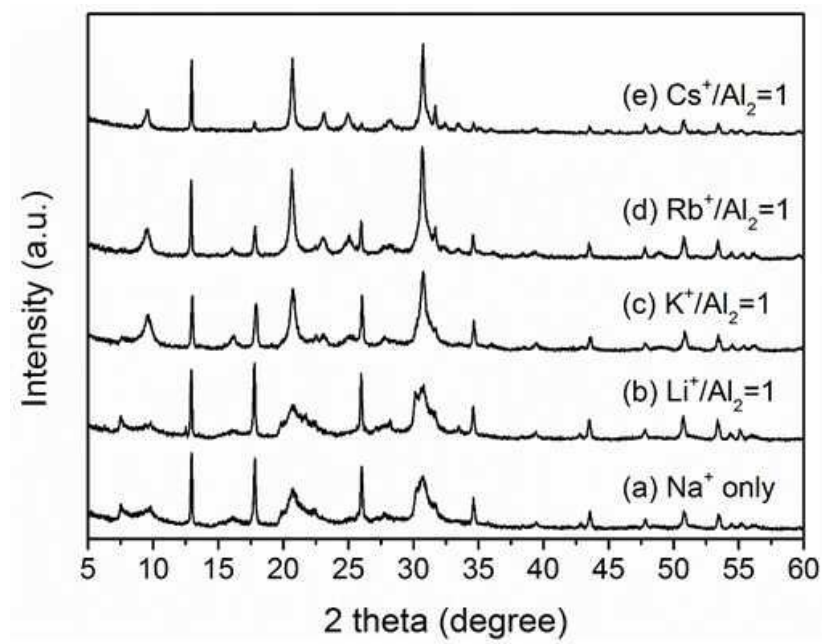
도면6



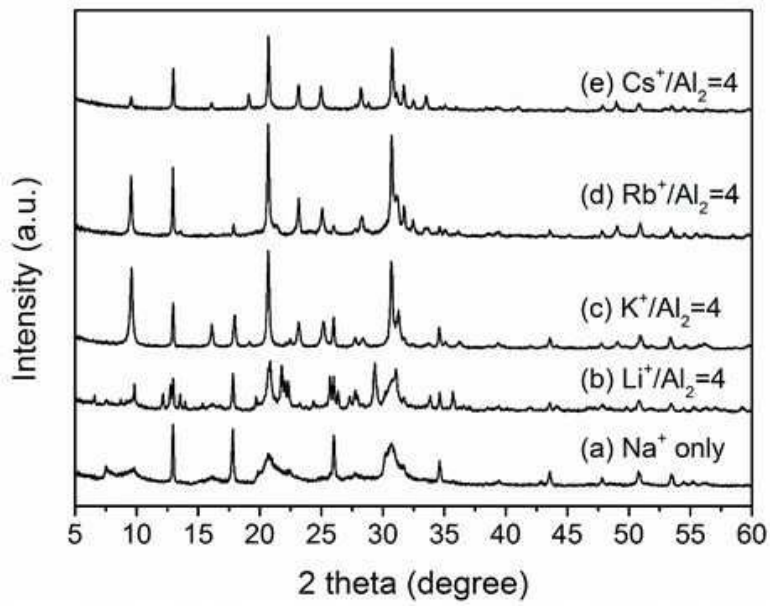
도면7



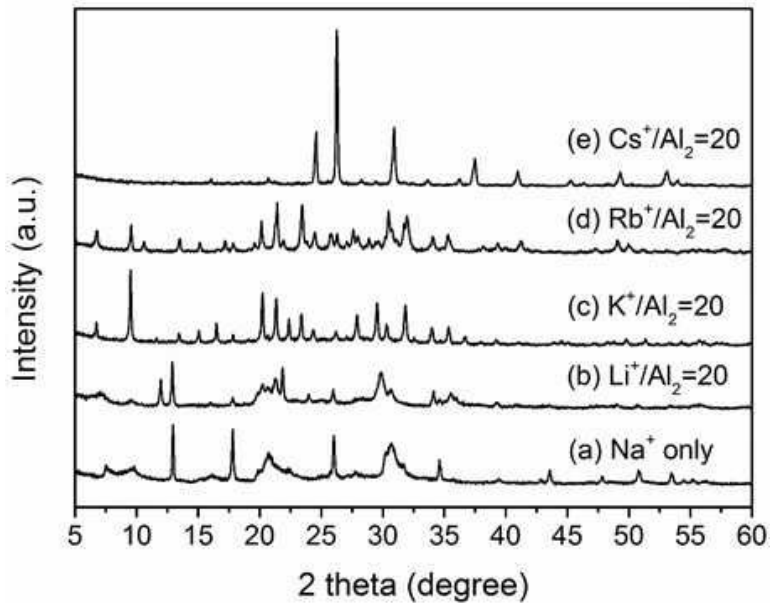
도면8



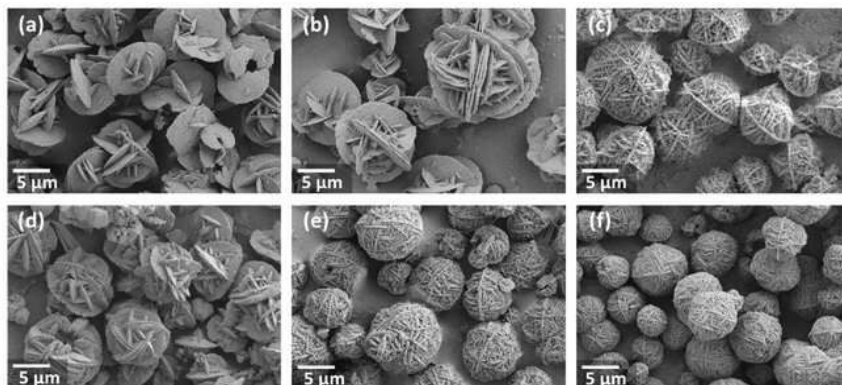
도면9



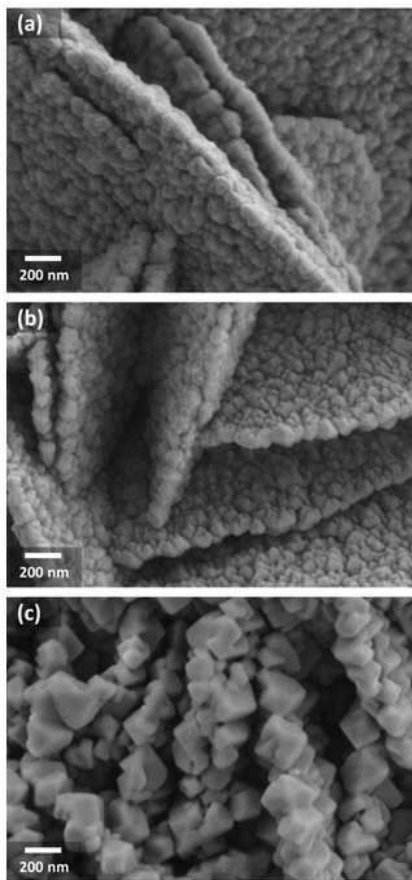
도면10



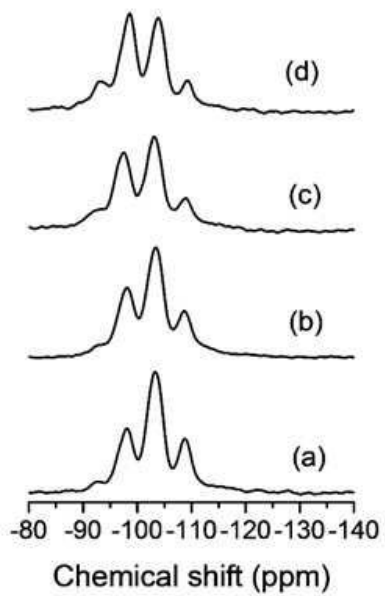
도면11



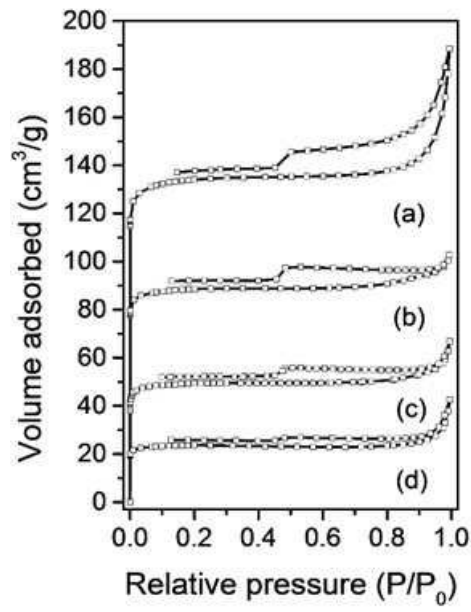
도면12



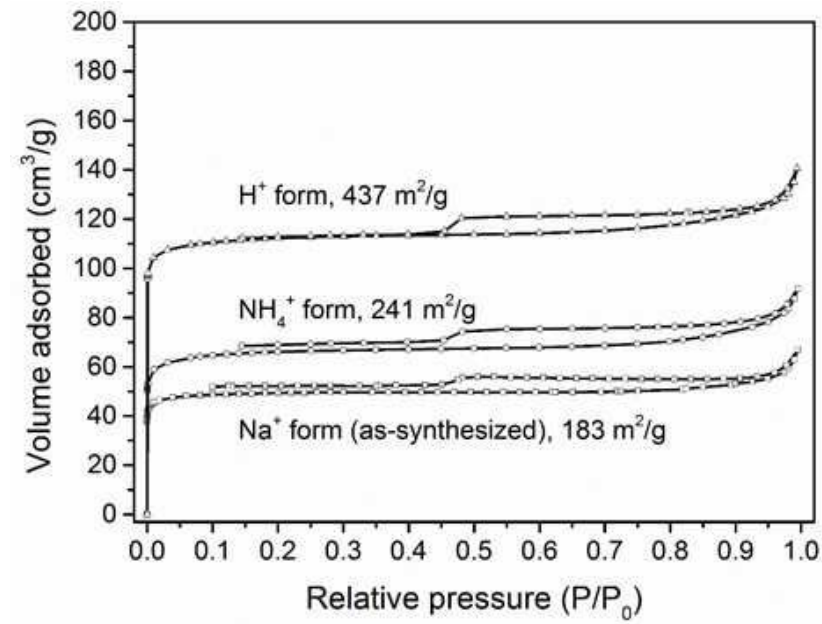
도면13



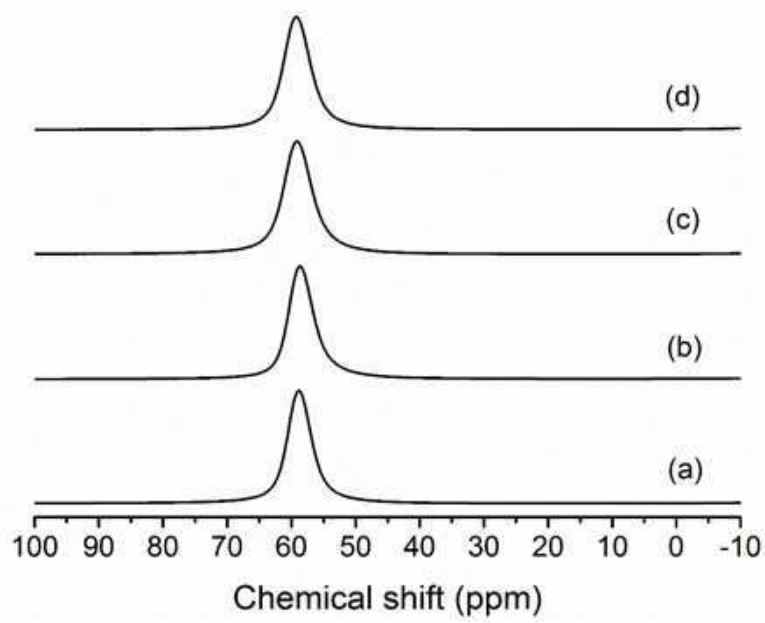
도면14



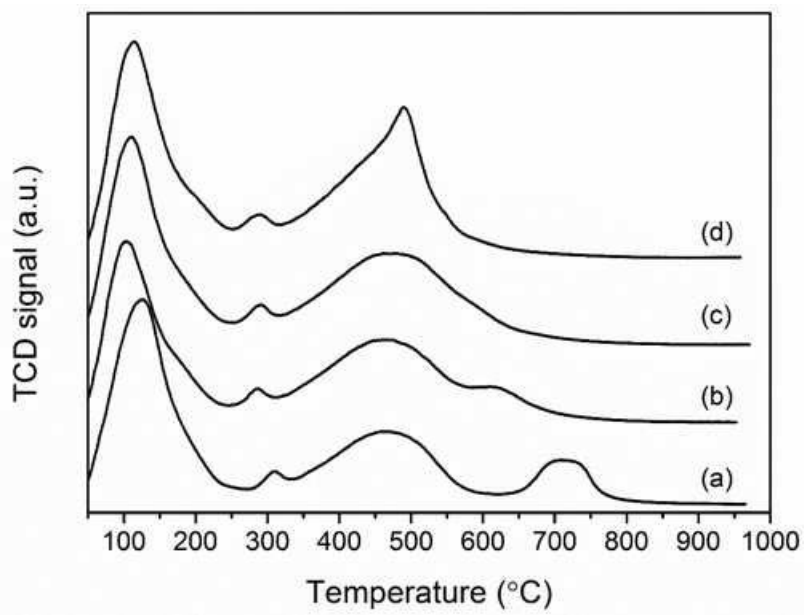
도면15



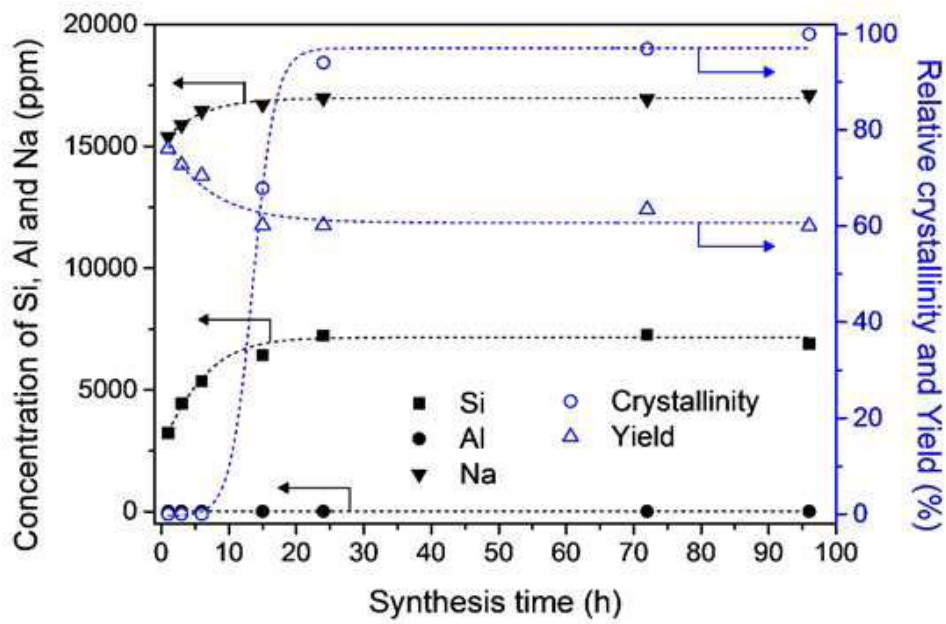
도면16



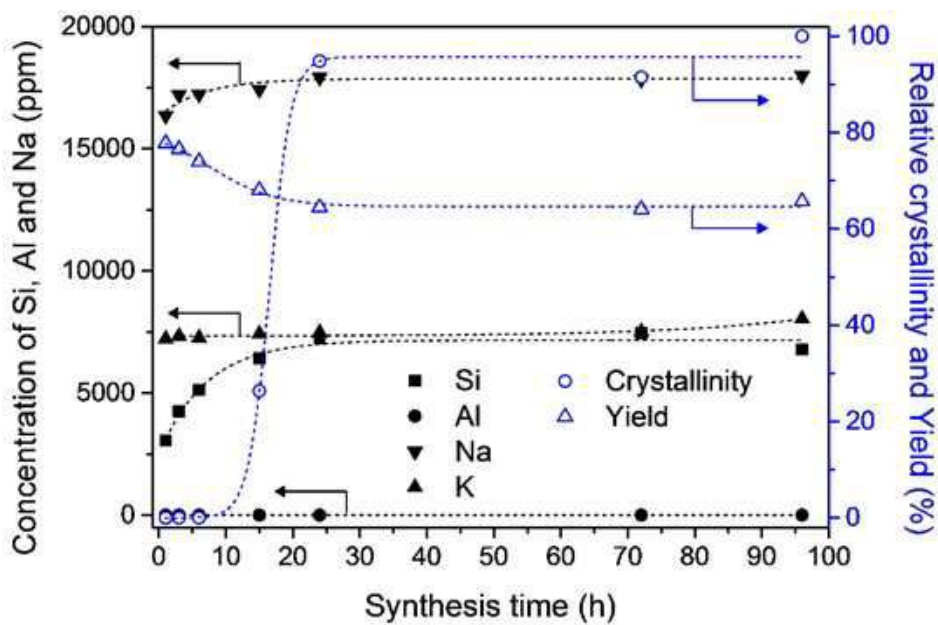
도면17



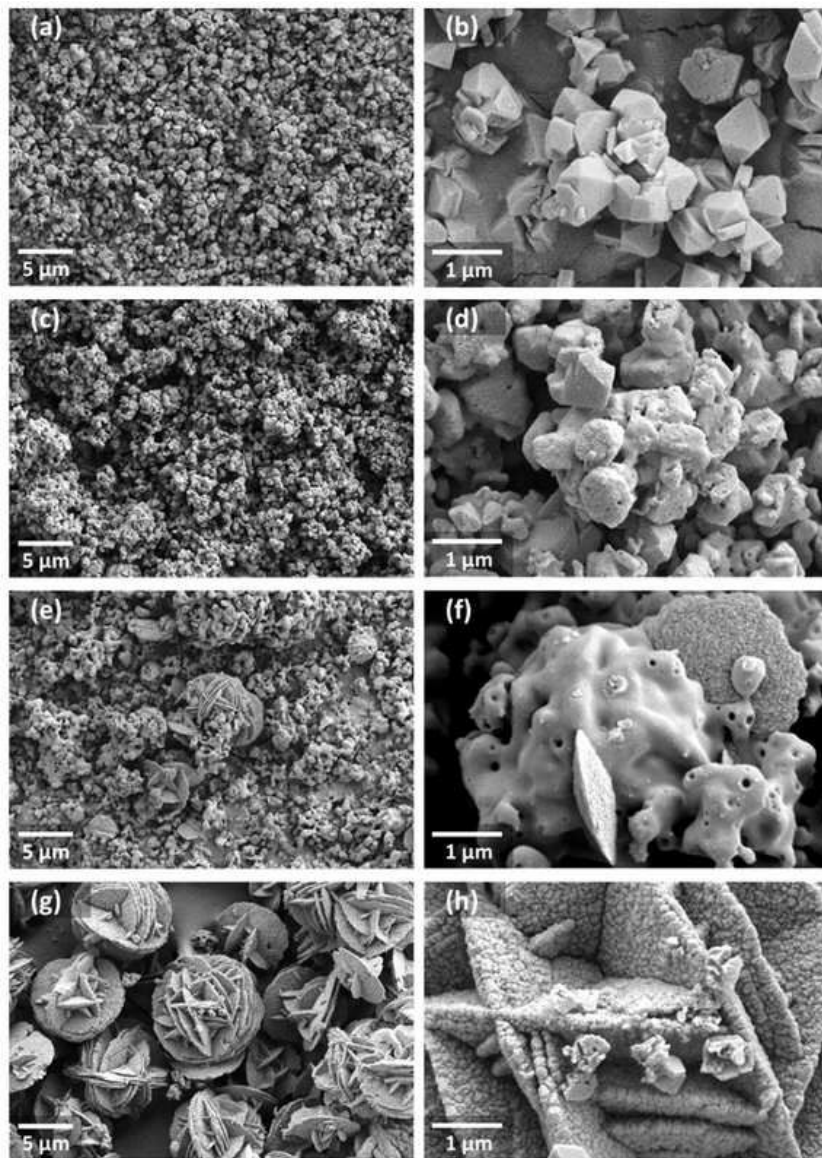
도면18



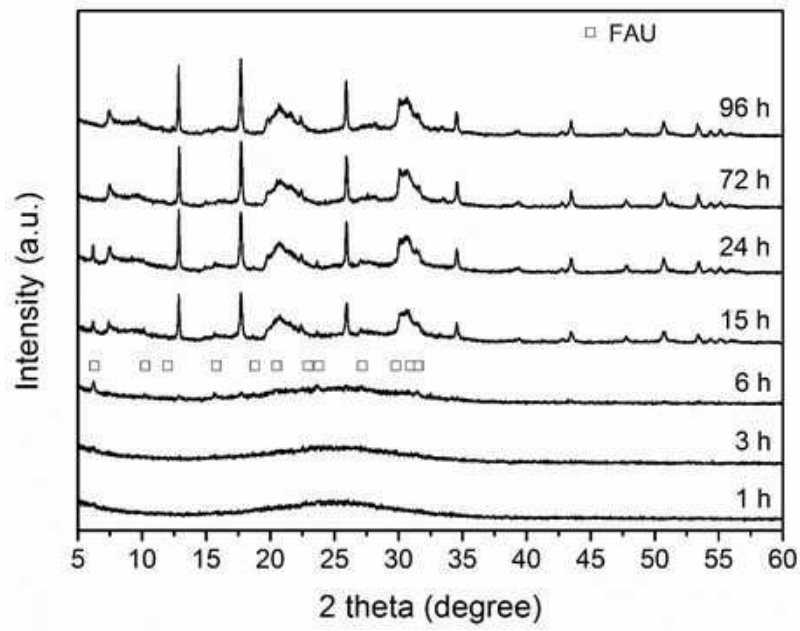
도면19



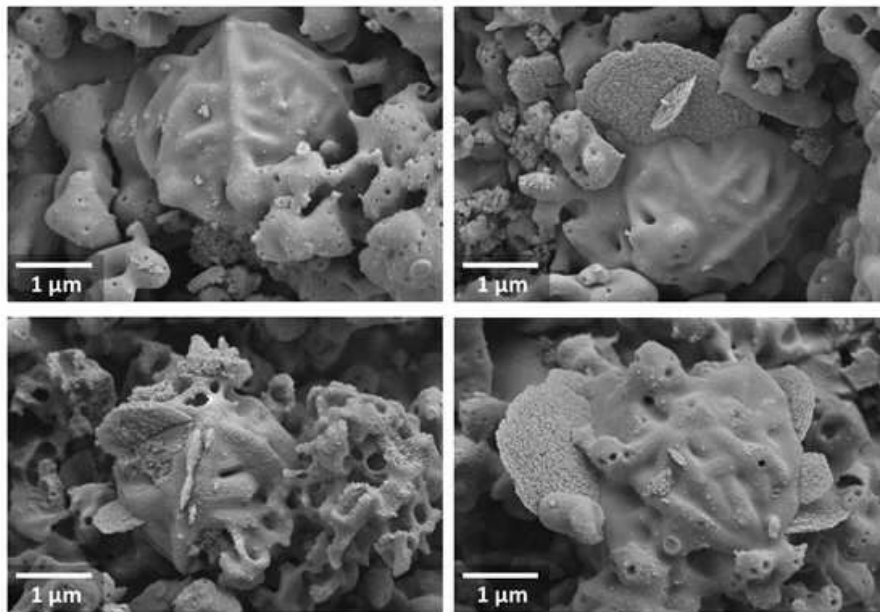
도면20



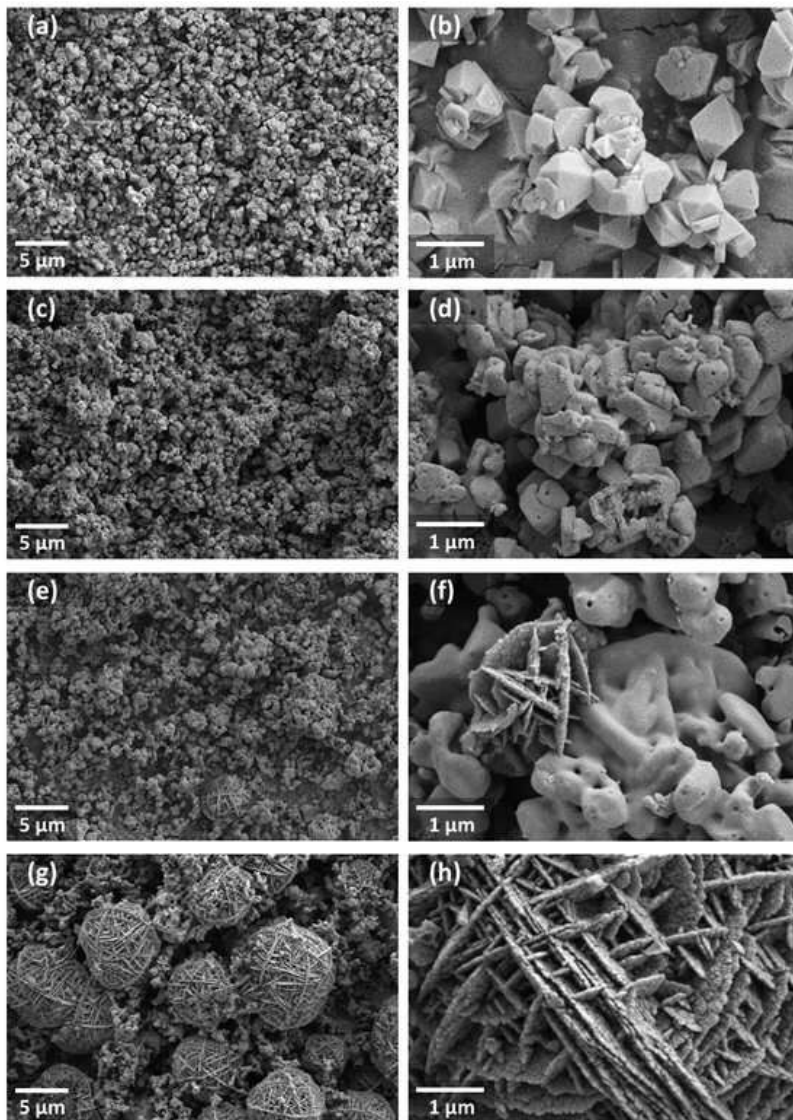
도면21



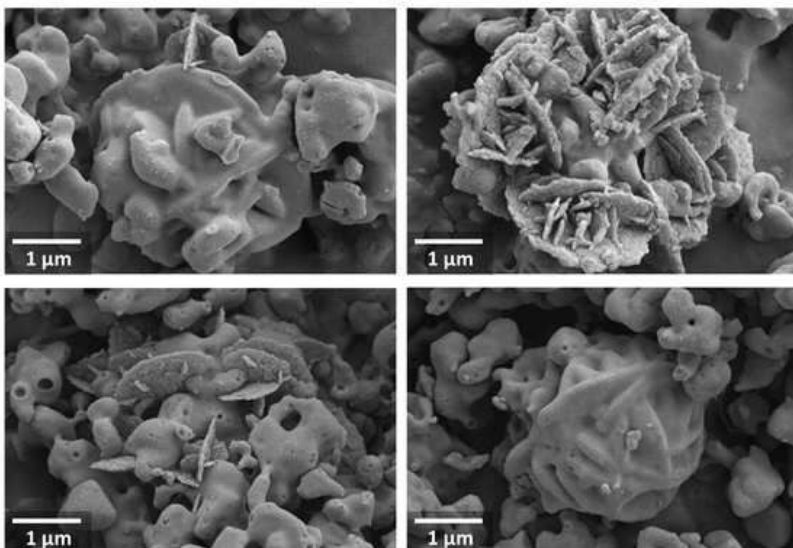
도면22



도면23



도면24



도면25

