(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0088938
(43) 공개일자 2015년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/18 (2006.01) *B01J 19/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0008879
(22) 출원일자 2014년01월24일
심사청구일자 2014년01월24일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박상언
인천 남구 매소홀로 340, 115동 1402호 (학익동, 학익풍림아이원아파트)
김형석
서울 서대문구 응암로 28, 3동 1101호 (북가좌동, 한양아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 14 항

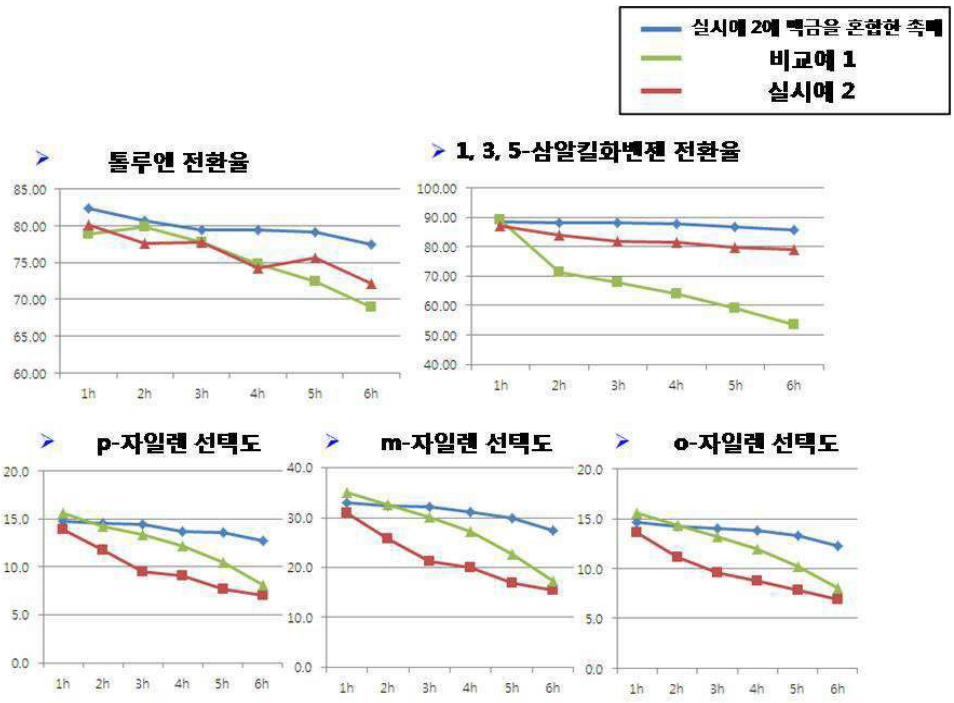
(54) 발명의 명칭 **메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트**

(57) 요 약

본 발명은 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트에 관한 것으로, 구체적으로는 SiO_2/Al_2O_3의 몰비가 25 내지 35인 모더나이트 전구체를 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 모더나이트 전구체에 주형체를 첨가한 후 혼합하는 단계(단계 2); 상기 단계 2의 혼합

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도6



용액 내의 모더나이트를 결정화하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3의 결정화된 혼합용액을 열처리하여 주형체를 제거하는 단계(단계 4);를 포함하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 간단한 방법으로 판형 메조-마이크로 세공을 동시에 가지며, 판상형을 가진 모더나이트를 제조할 수 있다. 이때, 저렴한 계면활성제 또는 친수성 고분자를 사용하고 유기 실란을 첨가하지 않으므로 상업적으로 저렴하게 제공될 수 있어 경제적이다. 또한, 분자의 전환반응에 있어서 형상 선택적 (Shape selective)이고 불활성화 (Deactivation) 없이 비교적 오랜 시간 동안 높은 전환율 (Conversion)을 유지할 수 있는 우수하고 안정한 촉매로 사용될 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

유효상

인천 남구 수봉남로12번길 52, 107호 (용현동, 인하주택)

김해련

인천 남구 인하로 100, (용현동, 인하대학교)

정은영

인천 서구 길주로142번길 27-1, 11동 302호 (석남동, 엑스포빌리지)

이기현

대구 수성구 달구벌대로 3280-1, 203동 204호 (신매동, 시지효성백년가약2단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	48707-1
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국전력연구원
연구사업명	에너지자원기술개발사업
연구과제명	건식 CO2 흡수제 내구성 향상 및 대량생산 최적화 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2013.10.01 ~ 2014.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

SiO_2/Al_2O_3의 몰비가 25 내지 35인 모더나이트 전구체를 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 모더나이트 전구체에 주형체를 첨가한 후 혼합하는 단계(단계 2);

상기 단계 2의 혼합용액 내의 모더나이트를 결정화하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3의 결정화된 혼합용액을 열처리하여 주형체를 제거하는 단계(단계 4);를 포함하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 모더나이트 전구체는 H_2O/SiO_2의 몰비가 34 이상인 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 모더나이트 전구체는 10 nm 내지 10 ㎛ 크기의 씨드를 첨가하여 제조되는 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 1에서 모더나이트 전구체를 제조하기 위하여, 모더나이트 전구체에 대하여 0.01 내지 15 중량%의 모더나이트 씨드(mordernite seed)가 도입되는 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 주형체는 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyltrimethylammonium Bromide), 데실 트리메틸암모늄 브로마이드(Decyltrimethylammonium Bromide), 도데실 트리메틸암모늄 브로마이드(Dodecyltrimethylammonium Bromide), 디데실 디메틸암모늄 브로마이드 (Didecyldimethylammonium Bromide), 디알킬디메틸암모늄염(Dialkyldimethylammonium Bromide), 플루로닉 F-127, 플루로닉 F-68, 플루로닉 F-108, 플루로닉 P-123, 플루로닉 P-85, 플루로닉 P-84 및 PEG(Polyethyleneglycol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 주형체는 계면활성제 수용액이고,

상기 계면활성제는 상기 단계 1의 모더나이트 전구체에 대하여 1 내지 15 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계 2의 계면활성제 수용액은 1 내지 15 중량%의 농도인 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 혼합은 100 내지 500 rpm의 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 혼합 후, 단계 3의 결정화 이전에 1 내지 3일 동안 숙성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 결정화는 마이크로파 조사 또는 수열합성으로 수행되는 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 수열합성은 150 내지 180 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 마이크로파 조사는 150 내지 180 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법.

청구항 13

제1항의 제조방법에 따라 제조되는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트.

청구항 14

제13항의 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트를 포함하는 알킬 방향족 화합물의 프리델 크래프트 알킬화 반응용 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 메조-마이크로 세공 모더나이트의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 메조-마이크로 세공 모더나이트에 관한 것으로, 특정 실리카/알루미나 몰비를 갖는 모더나이트 전구체를 주형체와 함께 혼합한 후, 결정화시키고 주형체를 제거하여 우수한 촉매특성을 갖는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노 세공 물질(Zeolite, Mesoporous silica, Metal orgainc framework)은 공업, 환경, 의학, 나노기술, 광학, 생명공학 측면에서 인류의 발전에 기여하기 위하여 연구되고 있다. 현재 세공물질은 촉매 및 흡착제로써 가장 활용도가 높으며 그 세공의 크기에 따라 마이크로 세공물질 (<2nm), 메조 세공물질 (2-50nm), 마크로 세공물질 (>50nm)로 분류된다.

[0003] 마이크로 세공물질의 대표물질 중 하나인 제올라이트는 결정성 알루미노 실리케이트 (Crystalline aluminosilicate)를 분자체(Molecular seive)라고 하며 높은 표면적과 균일한 마이크로 세공을 특징으로 분자의 크기나 형상 선택적인 촉매 반응(Friedel-Craft Acylation, Friedel-Craft Alkylation, Claisen-Schmidt)에 많이 활용되고 있다.

[0004] 그러나 비특허문헌 1에 나타난 바와 같이, 제올라이트는 마이크로 세공의 한계로 인하여 큰 분자의 경우 느린 이동속도와 접근성의 제한을 받으므로 분자 확산에 제한을 받아 촉매적 활용성을 제한시킨다. 또한, 확산의 제한은 반응의 선택성과 촉매의 안정성까지 저해시킬 우려가 있어 최근 제올라이트 연구는 확산을 극복 시키고자 메조세공도 포함하는 소위 마이크로-메조(계층적) 세공구조를 갖는 메조 세공 제올라이트의 제조와 응용이 활발해지고 있다.

[0005] 확산제한을 극복키 위한 메조세공을 포함시키는 방법으로는 탈 금속화 (Demetallation), 주형물질 (Template)을 사용하는 방법 및 나노제올라이트의 조립 등을 통해 계층적 (Hierarchical) 세공구조를 가지는 여러 메조 제올라이트를 만드는 방법들이 알려져 왔다.

[0006] 첫째로, 탈 금속화 방법은 상세하게 염기성 용액에 의하여 결정구조가 일부 무너져 메조-마크로 세공을 형성하는 탈 규산작용 (Desilication)과 산성 용액에 의하여 결정구조가 일부 무너져 메조-마크로 세공을 형성하는 탈 알루미늄작용 (Dealumination)으로 나뉜다. 비특허문헌 2에 나타난 바와 같이, 이 방법은, 제올라이트에 메조-마크로 세공을 경제적인 방법으로 형성하여 확산율을 높일 수 있지만 산과 염기에 의하여 불규칙한 세공 구조를 형성하기 때문에 세공의 공극률 (Porosity)을 조절 할 수 없다는 단점과 세공구조를 무너뜨리기 때문에 제올라이트의 결정성에 손실을 준다는 점, 산 처리 한 제올라이트의 경우 알루미늄의 소실로 활성점의 농도 변화를 초래할 수 있다는 점이 지적되고 있다.

[0007] 두 번째로, 주형물질 사용법은 경질 주형물질 사용법 (Hard templating method)과 연질 주형 물질 사용법 (Soft templating method)으로 나뉜다. 경질 주형물질 사용방법으로 메조세공의 카본 (Mesoporous carbon), 나노세공의 비즈 (Nanoporous beads) 또는 나노섬유 (Nanofiber)등의 나노 주형물질 (Nano template)을 제올라이트 전구체에 섞어 함께 결정화 시킨 다음 주형물질을 공기 중에서 소성하여 메조세공을 도입시키는 방법이다. 이 단단한 주형물질 사용방법 또한 불규칙한 메조세공을 형성시킴과 함께 높은 비용이 문제점으로 제시되었다. 연질 주형물질 사용방법은 CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide), Pluoronic P-123, Pluoronic F-127등을 물에 녹여 미셀 (Micelle)을 형성시킨 다음 제올라이트 핵과 미셀의 정전기적 상호작용을 통해 자가 조립 (Self assemble)을 이루어 메조세공을 가지는 제올라이트를 형성시킨 것이다.

[0008] 세 번째로, 층상구조의 제올라이트를 형성시켜 분자와 세공체의 접촉면적을 증가시키고 세공 내에서 분자의 이동거리를 감소시키는 방법이 있다.

[0009] 비특허문헌 3에서 코르마 연구팀은 MWW 타입의 MCM-22를 박리(Exfoliation)처리하여 2.5nm의 매우 얇은 두께의 컵 (Cup)모양의 판이 연결되어 육각형 배열 이루며 그 사이를 10각 고리 (10-Memberd ring) 모양 채널 (Channel)이 가로지르는 구조를 갖는 ITQ-2 타입의 층상 제올라이트를 만들었다.

[0010] 컵 (Cup) 모양의 판은 12각 고리(12-Memberd ring) 모양의 0.7nm의 깊이를 가지고 있으며 ITQ-2 타입의 층상 제올라이트는 시누소이달 (Sinusoidal)의 세공 채널 (Channel)을 갖는 10각 고리 (10-Memberd ring) 모양의 세공과 12각 고리 (12-Memberd ring) 모양의 큰 세공 채널 (Channel)이 연결된 3차원 구조의 MCM-22 제올라이트를 CTAB과 TPAOH (Tetrapropylammonium hydroxide) 혼합용액에 넣고 교반과 환류 (Reflux)를 병행하는 팽윤 (Swelling)과정과 초음파처리 (Ultrasonication)를 통하여 박리된 것이다.

[0011] 또 다른 층상구조의 제올라이트 예로 비특허문헌 4의 체카 연구팀에서는 14각 고리 (14-Memberd ring)와 이에 교차하는 12각 고리 (12-Memberd ring)로 큰 세공 제올라이트 물질인 UTL 타입의 3차원 구조를 갖는 제올라이트를 합성한 후 양이온 계면활성제를 이용한 치윤법 (Intercalation)과 팽윤 (Swelling) 과정을 거쳐 2차원의 얇은 라멜라(Lamellar) 구조를 갖는 IPC-1 제올라이트를 합성 하였다.

[0012] 두 사례와는 달리 비특허문헌 5의 유룡 등은 MFI타입의 ZSM-5를 만드는데 두 개의 암모늄 머리 부분을 가진 탄소 사슬 형태의 유기 수소화규소(Organosilane) 계면활성제를 사용하여 20-40nm의 두께를 가지는 메조-마이크로 세공의 라멜라 ZSM-5 제올라이트를 직접 합성 하였다.

[0013] 특허문헌 1에서는 라멜라 ZSM-5 제올라이트가 유기 수소화규소 계면활성제와 얇은 층상구조 형태의 제올라이트 ZSM-5 교차하여 만들어졌다. 뿐만 아니라, 비특허문헌 6에서 암모늄 머리 부분을 여러개 가진 탄소 사슬 형태의 캐핑 작용제(Capping agent)에 의해 모더나이트 (Mordenite)를 비롯한 FAU (Faujasite), MFI 타입등의 제올라이트 특정 방향으로의 결정 성장을 억제하여 시트(Sheet) 타입이나 막대(Rod)타입의 결정구조를 가진 모더나이트를 합성하였으며 작은 입자크기로 인한 확산의 증가로 반응에서의 우월성을 보였다.

[0014] 지금까지 소개된 얇은 층상구조의 제올라이트는 마이크로세공을 가지는 제올라이트 문제점인 확산의 제한을 극복하여 촉매의 반응에서 분자의 접근성과 반응 선택성 측면에서 성능을 크게 향상시켰다.

[0015] 그러나, 나노 두께를 갖는 층상구조의 제올라이트 합성 방법은 특수한 형태를 가지는 제올라이트에 한하여 복잡한 처리를 통해서 얻어지거나 복잡한 합성과정을 거쳐 만들어진 계면활성제를 사용하여 얻어지기 때문에 상업화하기에는 높은 가격이 문제점으로 지적되고 있다. 뿐만 아니라 열적 안정성이 낮아 높은 온도에서는 제올라이트의 구조가 무너져 높은 온도에서의 반응에서 단점을 가진다.

[0016] 이에 본 발명자들은 메조-마이크로 세공 모더나이트 제조방법에 관하여 연구를 수행하던 중, 특정 실리카/알루미나 몰비를 갖는 모더나이트 전구체를 주형체와 함께 혼합한 후, 결정화시키고 주형체를 제거하는 간단한 방법으로 판형 메조-마이크로 세공 모더나이트를 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1147015호

비특허문헌

[0018] (비특허문헌 0001) Xianfeng Li, RoelPrins, Jeroen Anton van Bokhoven, Journal of Catalysis 262 (2009) 257265

(비특허문헌 0002) Marcelo Boveri, Carlos Marquez-Alvarez, Miguel Angel Laborde, Enrique Sastre, Catalysis Today 114 (2006) 217225

(비특허문헌 0003) Corma, A., Fornes, V., Pergher, S. B., Maesen, ThLM & Buglass, J. G. , Nature 396 (1998) 353356

(비특허문헌 0004) Wieslaw J. Roth, Oleksiy V. Shvets, Mariya Shamzhy, Pavla Chlubna, Martin Kubu, Petr Nachtigall, and JirCejka, J. Am. Chem. Soc. 133, (2011) 61306133

(비특허문헌 0005) Ryong Ryoo, Osamu Terasaki, Minkee Choi, Kyungsu Na, Jeongnam Kim, Yasuhiro Sakamoto, Nature 461, (2009) 246249

(비특허문헌 0006) Ryong Ryoo, Changbum Jo, Jinhwan Jung, Hye Sun Shin, Jaeheon Kim, Angew. Chem. Int. Ed, 52, (2013) 10014 10017

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 목적은,

[0020] 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0021] 본 발명의 다른 목적은,

[0022] 상기 방법으로 제조되는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트를 제공하는 데 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 목적은,

[0024] 상기 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트를 포함하는 알킬 방향족 화합물의 프리델 크래프트 알킬화 반응용 촉매를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0025] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0026] SiO_2/Al_2O_3의 몰비가 25 내지 35인 모더나이트 전구체를 제조하는 단계(단계 1);

[0027] 상기 단계 1의 모더나이트 전구체에 주형체를 첨가한 후 혼합하는 단계(단계 2);

[0028] 상기 단계 2의 혼합용액 내의 모더나이트를 결정화하는 단계(단계 3); 및

[0029] 상기 단계 3의 결정화된 혼합용액을 열처리하여 주형체를 제거하는 단계(단계 4);를 포함하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법을 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은,

[0031] 상기 방법으로 제조되는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트를 제공한다.

[0032] 나아가, 본 발명은,

[0033] 상기 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트를 포함하는 알킬 방향족 화합물의 프리델 크래프트 알킬화 반응용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명은 특정 실리카/알루미나 몰비를 포함하는 모더나이트 전구체를 주형체와 함께 혼합한 후, 결정화시키고 주형체를 제거하는 간단한 방법으로 판형 메조-마이크로 세공을 동시에 가지며, 판상형을 가진 모더나이트를 제조할 수 있다. 이때, 저렴한 계면활성제 또는 친수성 고분자를 사용하고 유기 실란을 첨가하지 않으므로 상업적으로 저렴하게 제공될 수 있어 경제적이다.

[0035] 본 발명에 따른 모더나이트는 메조-마이크로 세공을 가짐으로써 분자들의 접근이 용이하고 확산거리가 짧아 효율을 향상시킬 수 있으며, 특히, 큰 분자의 전환반응에 있어서 형상 선택적 (Shape selective)이고 불활성화 (Deactivation) 없이 비교적 오랜 시간 동안 높은 전환율 (Conversion)을 유지할 수 있는 우수하고 안정한 촉매로 사용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 실시예 1, 3, 4 및 비교에 1에서 제조된 모더나이트를 X-선 회절 분석기로 관찰한 결과를 나타낸 그래프이고;

도 2는 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 모더나이트의 질소흡탈착량을 나타낸 그래프이고;

도 3은 실시예 1, 2, 4 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 모더나이트를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 4는 실시예 1에서 제조된 모더나이트를 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 5는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 모더나이트의 아니솔 전환율을 나타낸 그래프이고;

도 6은 실시예 1, 실시예 1에 백금을 혼합한 촉매 및 비교예 1에서 제조된 모더나이트의 1,3,5-삼알킬화 벤젠 및 톨루엔 전환율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명은,

[0038] SiO_2/Al_2O_3의 몰비가 25 내지 35인 모더나이트 전구체를 제조하는 단계(단계 1);

[0039] 상기 단계 1의 모더나이트 전구체에 주형체를 첨가한 후 혼합하는 단계(단계 2);

[0040] 상기 단계 2의 혼합용액 내의 모더나이트를 결정화하는 단계(단계 3); 및

[0041] 상기 단계 3의 결정화된 혼합용액을 열처리하여 주형체를 제거하는 단계(단계 4);를 포함하는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법을 제공한다.

[0042] 이하, 본 발명에 따른 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0043] 본 발명에 따른 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법에 있어서 단계 1은 SiO_2/Al_2O_3의 몰비가 25 내지 35인 모더나이트 전구체를 제조하는 단계이다.

[0044] 구체적으로는, 실리카 공급원, 알루미늄 공급원, 소듐 공급원 및 물에 모더나이트 결정핵(씨드)를 첨가하여 혼합하고 숙성시키는 단계이다.

[0045] 종래에는 CTAB와 같은 저렴한 주형체로 판형의 모더나이트를 제조하는 것이 어려웠다. 그러나, 본 발명에서는 SiO_2/Al_2O_3를 25 내지 35의 몰비로 첨가하여 모더나이트 전구체를 제조함으로써 판상형의 모더나이트를 제조할 수 있어, 높은 표면적으로 우수한 촉매효능을 나타낼 수 있다.

[0046] 상기 단계 1에서는 SiO_2/Al_2O_3가 25 내지 35의 몰비로 첨가된다.

[0047] 만약, 상기 SiO_2/Al_2O_3의 몰비가 25 미만인 경우에는 모더나이트가 판상형으로 제조되지 않는 문제점이 있고, 상기 SiO_2/Al_2O_3의 몰비가 35 초과인 경우에는 무결정성의 실리카 비율이 늘어남에 따라 결정성이 낮아지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0048] 이때, 상기 단계 1의 모더나이트 전구체는 H_20/SiO_2의 몰비가 34 이상일 수 있다.

[0049] 만약, 상기 H_20/SiO_2의 몰비가 34 미만인 경우에는 적은 물의 양으로 인해 콜로이달 실리카(Ludox HS-40)가 물에 잘 풀리지 않으며 계면활성제 수용액도 적어진 물의 양으로 상대적으로 계면활성제의 농도가 너무 높아지기 때문에 잘 녹지 않는 문제점이 발생할 수 있다.

[0050] 상기 단계 1의 모더나이트 전구체는 10 nm 내지 10 ㎛ 크기의 씨드를 첨가하여 제조되는 것이 바람직하다.

[0051] 만약, 상기 씨드의 크기가 10 nm 미만인 경우에는 모더나이트가 잘 형성되지 않는 문제점이 발생할 수 있다.

[0052] 상기 단계 1에서 모더나이트 전구체를 제조하기 위하여, 모더나이트 전구체에 대하여 0.01 내지 15 중량%의 모더나이트 씨드(mordernite seed)가 도입될 수 있다.

[0053] 만약, 상기 씨드가 모더나이트 전구체에 대하여 0.01 중량% 미만으로 첨가되는 경우에는 모더나이트가 잘 형성되지 못하는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 씨드가 모더나이트 전구체에 대하여 15 중량%를 초과하여 첨가되는 경우에는 판형으로 합성되는 모더나이트와 씨드(씨드 자체는 상용화된 모더나이트 입자로 판형이 아님)의 형태가 겹쳐질 수 있는 문제점이 발생할 수 있다.

[0054] 바람직하게는 5 중량%의 씨드를 사용할 수 있으며, 이는 씨드 표면이 모더나이트 핵(nucleation)을 형성시키는 자리(site)를 제공하여 결정화와 결정의 성장에 영향을 줄 수 있기 때문이다.

[0055] 본 발명에 따른 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트의 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 단계 1의 모더나이트 전구체에 주형체를 첨가한 후 혼합하는 단계이다.

[0056] 구체적으로, 상기 단계 1의 모더나이트 전구체에 주형체를 첨가한 후, 교반하고 숙성시키는 과정을 통해 모더나이트 전구체가 주형체의 주위를 감싸게 되고, 이에 따라 후속공정을 통해 메조 크기의 세공 및 마이크로 크기의 세공을 동시에 갖는 모더나이트가 제조될 수 있다.

[0057] 종래에는 1개 이상의 기능기를 가진 유기실란을 가진 전구체를 합성하여 전구체의 음전하성을 크게 함으로써 주형체와의 상호작용을 돕도록 하였으나, 본 발명에서는 유기실란을 포함하지 않는 상기 단계 1의 모더나이트 전구체와 주형체만의 상호작용만으로 모더나이트를 합성할 수 있다.

[0058] 이때, 상기 주형체로는 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0059] 특히, 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyltrimethylammonium Bromide), 데실 트리메틸암모늄 브로마이드(Decyltrimethylammonium Bromide), 도데실 트리메틸암모늄 브로마이드(Dodecyltrimethylammonium Bromide), 디데실 디메틸암모늄 브로마이드 (Didecyldimethylammonium Bromide)와 같은 모노알킬트리메틸암모늄 브로마이드 또는 디알킬디메틸암모늄을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyltrimethylammonium Bromide)을 사용할 수 있는데, CTAB와 같은 계면활성제는 가격이 저렴하여 모더나이트를 경제적 가격으로 제공할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 주형체로 플루로닉 F-127, 플루로닉 F-68, 플루로닉 F-108, 플루로닉 P-123, 플루로닉 P-85, 플루로닉 P-84 및 PEG(Polyethyleneglycol)과 같은 친수성 고분자를 사용할 수 있으나, 상기 주형체가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 이때, 상기 단계 2의 주형체는 계면활성제 수용액이고, 상기 계면활성제는 상기 단계 1의 모더나이트 전구체에 대하여 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0062] 만약, 상기 계면활성제가 모더나이트 전구체에 대하여 1 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 계면활성제가 판형으로 형태를 제어하고 메조세공을 도입하는데 너무 적은 양이므로 마이크로 세공 모더나이트의 형태나 판형이 아닌 긴 막대 모형의 구조를 보이는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 계면활성제가 모더나이트 전구체에 대하여 15 중량% 초과로 포함되는 경우에는 과량의 계면활성제중 일부가 전구체가 아닌 실리카와만 상호작용하여 무결정성의 실리카 메조세공체와 모더나이트가 같이 나와 결정성이 떨어질 수 있는 문제점이 발생할 수 있다.

[0063] 상기 단계 2의 계면활성제 수용액은 1 내지 15 중량%의 농도일 수 있다.

[0064] 만약, 상기 계면활성제 수용액의 농도가 1 중량% 미만인 경우에는 전구체에서의 비율과 마찬가지로 모더나이트의 형태를 제어하여 판형으로 나타내기 부족하기 때문에 다른 형태를 보이거나 마이크로 세공 모더나이트와 유사한 모형을 보이는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 계면활성제 수용액의 농도가 15 중량% 초과인 경우에는 과량의 농도로 계면활성제가 물에 잘 녹지 않으며 온도를 올려서 녹일 경우 젤 형태처럼 점성이 커져 교반을 통해서도 전구체와 상호작용을 못해 합성이 안되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0065] 상기 단계 2의 혼합은 100 내지 500 rpm의 속도로 수행될 수 있다.

[0066] 만약, 상기 단계 2의 혼합이 100 rpm 미만의 속도로 수행되는 경우에는 모더나이트 전구체가 주형체를 균일하게 감싸지 못하는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 단계 2의 혼합이 500 rpm을 초과하는 속도로 수행되는 경우에는 계면활성제에 의한 거품이 심하게 생기며 이는 마크로 크기의 미셀이 형성되어 모더나이트의 형태를 제어하지 못하고 메조세공의 형성에도 도움이 되지 못하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0067] 상기 단계 2의 혼합 후, 후, 단계 3의 결정화 이전에 1 내지 3일 동안 숙성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 메조-마이크로 세공 모더나이트의 제조방법에 있어서 단계 3은 상기 단계 2의 혼합용액 내의 모더나이트를 결정화하는 단계이다.

[0069] 구체적으로, 단계 2에서 주형체를 둘러싸고 있는 모더나이트 전구체가 모더나이트로 결정화되는 단계이다.

[0070] 상기 단계 3의 결정화는 마이크로파 조사 또는 수열합성으로 수행될 수 있으나, 상기 결정화의 방법이 이에 제한되는 것은 아니며, 모더나이트를 결정화할 수 있는 방법을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0071] 이때, 마이크로파 조사는 1 내지 10시간, 바람직하게는 4 내지 7시간 동안 수행할 수 있고, 수열합성은 1 내지 10일, 바람직하게는 1 내지 7일 동안 수행할 수 있다.

[0072] 이때, 상기 수열합성은 150 내지 180 ℃의 온도에서 수행될 수 있고, 상기 마이크로파 조사는 150 내지 180 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0073] 만약, 상기 수열합성 또는 마이크로파 조사가 150 ℃ 미만의 온도에서 수행되는 경우에는 합성시간이 길어지거나 결정성이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 수열합성 또는 마이크로파 조사가 180 ℃ 초과의 온도에서 수행되는 경우에는 퀴츠(quartz)등의 불순물이 형성될 수 있으며 모더나이트외에 다른 제올라이트가 같이 만들어져 결정성이 낮아지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0074] 본 발명에 따른 메조-마이크로 세공 모더나이트의 제조방법에 있어서 단계 4는 상기 단계 3의 결정화된 혼합용액을 열처리하여 주형체를 제거하는 단계이다.

[0075] 상기 열처리를 통해 주형체를 태움으로써, 메조 세공이 도입된 메조-마이크로 층상구조의 모더나이트를 제조할 수 있다.

[0076] 상기 단계 4의 열처리는 500 내지 700 ℃의 온도에서 수행될 수 있고, 4 내지 6시간 동안 수행될 수 있다.

[0077] 만약, 상기 단계 4의 열처리가 500 ℃ 미만의 온도에서 수행되는 경우에는 모더나이트 골격 내의 수분이 완전히 제거되지 않을 수 있으며, 너무 낮은 온도에서는 주형체가 완전히 제거되지 않아 메조세공체가 제대로 형성되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 단계 4의 열처리가 700 ℃ 초과의 온도에서 수행되는 경우에는 열적 안정성의 한계를 벗어나는 온도로 결정성이 낮아지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0078] 본 발명은,

[0079] 상기 제조방법에 따라 제조되는 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트를 제공한다.

[0080] 본 발명에 따른 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트는 기존의 마이크로 세공 모더나이트와 같이 산촉매로써의 역할뿐만 아니라 분자의 접근성이 용이해지고, 짧아진 확산 거리와 높은 확산율로 촉매의 활성화를 높이기 때문에 긴 시간 동안 높은 전환율을 유지해 큰 분자 반응에 있어서도 형상 선택적인 생성물을 만들 수 있다.

[0081] 본 발명은,

[0082] 상기 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트를 포함하는 알킬 방향족 화합물의 프리델 크래프트 알킬화 반응용 촉매를 제공한다.

[0083] 상기 메조-마이크로 세공 판상형 모더나이트를 포함하는 촉매는 프리델 크래프트 아실화(Friedel-Craft acylation), 알킬교환 프리델 크래프트 아실화(Transalkylation Friedel-Craft acylation), 프리델 크래프트 알킬화(Friedel-Craft alkylation), 클라이젠-슈미트(Claisen-schmidt), 알킬교환(Transalkylation), 불균화(Disproportionation), 이성질체화(Isomerization) 등의 반응에 있어서 큰 분자들을 이용해 높은 전환율과 긴 활성시간으로 파라 이성질체(p-isomer)에 대한 형상 선택적 반응이 가능하며, 산업적으로 유용한 생성물을 제조하는데 기여할 수 있다.

[0084] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0085] <실시예 1>

[0086] 단계 1: 증류수 56.16 ml에 소듐 알루미네이트 (Sodium aluminate) 0.94 g, 소듐 하이드록사이드 (Sodium hydroxide) 1.84 g, 콜로이달실리카 (Ludox HS-40) 22.53 g, 모더나이트 씨드(Mordernite Seed) 0.58g를 차례대로 넣고 5분간 교반한 다음 12시간 이상 교반과정 없이 숙성 (Aging)시켜 모더나이트 전구체를 제조하였다.

[0087] 이때, 상기 모더나이트 전구체의 SiO_2/Al_2O_3의 몰비는 30으로 하였다.

[0088] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조한 모더나이트 전구체를 5 wt%의 계면활성제 수용액에 넣고 교반하였다. 이때, 5 wt%의 계면활성제 수용액은 증류수 22.4 ml에 CTAB(Cetyltrimetylammonium Bromide)를 1.15 g 넣어 25 ℃에서 3시간 교반하여 제조하였다.

[0089] 상기 모더나이트 전구체와 5 wt%의 계면활성제 수용액을 12시간을 더 교반하였다.

[0090] 단계 3: 상기 단계 2의 혼합용액을 수열합성 장치에 넣고 165 ℃에서 24시간 가열하였다. 그 후, 진공 여과장치(Aspirator)를 사용하여 고체의 모더나이트로부터 물을 분리하고, 고체의 모더나이트를 80℃ 오븐에 넣어 24시간 건조하였다.

[0091] 단계 4: 상기 단계 3의 모더나이트를 500 ℃ 이상에서 소성함으로써 유기 계면활성제인 CTAB을 제거하여 메조-마이크로 세공 모더나이트(CTAB 5wt% MOR-HT)를 제조하였다.

[0092] <실시예 2>

[0093] 상시 실시예 1의 단계 3에서 상기 단계 2의 혼합용액을 마이크로파 합성장치에 넣고 1200 W의 강도로 165 ℃에서 6시간 가열한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 메조-마이크로 세공 모더나이트(CTAB 5wt% MOR-MW)를 제조하였다.

[0094] <실시예 3>

[0095] 상기 실시예 2의 단계 2에서 CTAB을 대신하여 Pluronic P-123를 0.11 g을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 메조-마이크로 세공 모더나이트(P-123 0.5wt% MOR)를 제조하였다.

[0096] <실시예 4>

[0097] 상기 실시예 2의 단계 2에서 CTAB을 대신하여 Pluronic F-127를 0.11 g을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 메조-마이크로 세공 모더나이트(F-127 0.5wt% MOR)를 제조하였다.

[0098] <실시예 5>

[0099] 상기 실시예 1의 단계 1에서 소듐 알루미네이트 (Sodium aluminate) 1.13 g, 콜로이달실리카 (Lud(x HS-40) 22.53 g(SiO_2/Al_2O_3=25)으로 하여 모더나이트 전구체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 메조-마이크로 세공 모더나이트를 제조하였다.

[0100] <실시예 6>

[0101] 상기 실시예 1의 단계 1에서 소듐 알루미네이트 (Sodium aluminate) 0.94 g, 콜로이달실리카 (Lud(x HS-40) 22.53 g(SiO_2/Al_2O_3=30)으로 하여 모더나이트 전구체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 메조-마이크로 세공 모더나이트를 제조하였다.

[0102] <비교예 1>

[0103] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 모더나이트 전구체를 수열합성 장치에 넣고 165 ℃에서 12시간 가열한 다음, 진공 여과장치 (Aspirator)를 사용하여 고체의 모더나이트로부터 물을 분리하고, 고체의 모더나이트를 80 ℃ 오븐에 넣어 24시간 건조하였다.

[0104] 상기 건조된 모더나이트를 500 ℃에서 4시간 소성(Calcination)함으로써 마이크로 세공 모더나이트(Conventional MOR-HT)를 제조하였다.

[0105] <비교예 2>

[0106] 상기 실시예 1의 단계 1에서 소듐 알루미네이트 (Sodium aluminate) 1.88 g, 콜로이달실리카 (Lud(x HS-40) 22.53 g(SiO_2/Al_2O_3=15)으로 하여 모더나이트 전구체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 메조-마이크로 세공 모더나이트를 제조하였다.

[0107] <비교예 3>

[0108] 상기 실시예 1의 단계 1에서 소듐 알루미네이트 (Sodium aluminate) 1.41 g, 콜로이달실리카 (Lud(x HS-40) 22.53 g(SiO_2/Al_2O_3=20)으로 하여 모더나이트 전구체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 메조-마이크로 세공 모더나이트를 제조하였다.

[0109] <실험예 1> X-선 회절 분석

[0110] 상기 실시예 1, 3, 4 및 비교예 1에서 제조한 모더나이트의 세공 결정성을 관찰하기 위해 X-선 회절 분석기로 분석하고 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0111] 도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 2의 경우 모더나이트의 결정성을 나타내는 [110], [200], [111]등의 모든 피크가 보였으며, X선 회절 분석에서 보이는 피크의 강도와 넓어지는 스펙트럼 외에 실시예 2 내지 4의 경우 비교예 1에 비하여 [200] 피크가 [111] 피크보다 작아지거나 같아지는 특징을 보인다.

[0112] 이를 통해, 실시예 1, 3, 4의 경우 모더나이트의 결정성을 가지면서도 메조 세공이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0113] <실험예 2> 질소 흡착-탈착량 측정

[0114] 상기 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 모더나이트의 세공 면적을 비교하기 위하여 질소 흡탈착 실험을 수행하고 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0115] 이때, 질소 흡탈착 등온선을 측정하기 전에 전처리 과정으로 350 ℃에서 4시간 동안 진공상태에서 유지하였다.

[0116] 도 2에 도시한 바와 같이, 측정된 P/P_0 구간에서 흡탈착 등온선의 변화가 없는 비교예 1과는 달리 실시예 2의 경우에는 메조-마이크로 세공의 계층적 구조로 인해 측정된 P/P_0 구간에서 지속적으로 증가하는 흡착 등온선을

볼 수 있으며, P/P_0 〉0.5에서는 메조 세공으로 인한 흡착량과 탈착량의 차이로 생기는 IV형 히스테레시스루프(Hysteresis loop)을 관찰할 수 있다. P/P_0 = 0.4부근에서 시작되는 히스테레시스 루프는 단면층의 흡착이 끝난 후 다중계층(multilayer)에서의 흡착이 시작되는 지점으로 메조 세공 물질의 대표적인 예이며 메조세공으로 인해 상대압력에 대한 흡착 탈착량의 차이로 생기는 형태이다. I형은 단면층의 흡착에서 질소의 흡착이 끝나기 때문에 히스테레시스 루프를 보이지 않으며 마이크로 세공 물질의 흡탈착 등온선으로 일반적이다.

[0117] 표면적 넓이에서도 비교예 1의 경우 357 m^2 /g으로 실시예 2의 442 m^2 /g 보다 낮게 측정되었다.

[0118] 이를 통해, 실시예 2의 모더나이트 내에 주형체인 계면활성제에 의한 메조 세공이 있음을 알 수 있다.

[0119] <실험예 3>

[0120] 상기 실시예 1, 2, 4 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 모더나이트의 형태 (Morphology)를 비교하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고 그 결과를 도 3에 도시하였다.

[0121] 도 3에 나타낸 바와 같이, 층상구조의 메조-마이크로 세공 모더나이트인 실시예 1, 2, 4의 경우 20-40 nm의 일정한 두께를 가지는 형태를 보이는 반면에, 비교예 1의 마이크로 세공의 모더나이트의 경우 300 nm이상의 두께를 가지고 서로 겹쳐져 있는 형태 (Agregation)를 주로 보인다.

[0122] 또한, 비교예 2, 3에 비하여 실시예 5, 6의 경우 뚜렷한 판상형태의 메조-마이크로 세공 모더나이트로 제조됨을 확인할 수 있다.

[0123] 이를 통해, 본 발명에 따라 제조되는 모더나이트는 나노미터의 일정한 두께를 갖는 판상형으로 제조되어 넓은 표면적을 가질 수 있음을 알 수 있다.

[0124] <실험예 4>

[0125] 상기 실시예 1에서 제조된 모더나이트의 세공 채널을 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하고 그 결과를 도 4에 도시하였다.

[0126] 도 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 경우 도 3의 비교예 1의 마이크로 세공 모더나이트가 갖는 1 nm 이하의 세공채널을 갖는 것과 동시에 2 내지 3nm 정도의 세공채널을 갖는 것을 관찰할 수 있다. 또한, 실시예 1과 같이 계면활성제의 미셀에 의한 메조세공 채널은 모더나이트의 마이크로 세공채널과 나란하게 평행을 이루며 형성되지는 않지만 계층적인 메조세공의 형성을 보이고 있다.

[0127] 이를 통해, 본 발명에 따른 제조방법을 통해 모더나이트에 메조-마이크로 세공이 형성됨을 알 수 있다.

[0128] <실험예 5>

[0129] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 모더나이트의 촉매 효능을 비교하기 위해 하기와 같이 실험을 수행하고, 그 결과를 도 5에 도시하였다.

[0130] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 모더나이트를 200 mg 취하여 유기반응을 위한 환류 반응기에 라운드 플라스크를 연결한 후, 아실레이션 반응물질로 아니솔 1 mmol과 프로피오닉 무수물을 3 mmol을 각각 넣고 내부 표준물 (Internal reference)로 도데케인 (Dodecane)을 1 mmol 넣었다. 촉매를 용기에 넣기 전에 촉매 활성화를 위하여 450 ℃에서 2시간 동안 공기하에서 활성화시켰다. 반응 용기와 연결된 라운드 플라스크를 가열 멘틀(Heating mentel) 넣은 후 온도를 140℃로 올리고 온도가 안정화된 시점부터 5시간까지 반응을 시켰다.

[0131] 채취한 샘플은 기체크로마토그래피 (GC HP 6890; FID 디텍터; 30 M HP-innowax column)로 분석하였으며, 기체크로마토그래피에서 얻은 크로마토그램의 넓이 중 아니솔과 내부표준물을 이용하여 전환율을 계산하였다.

[0132] 또한, 하기와 같이 실험을 수행하고, 그 결과를 도 6에 도시하였다.

[0133] 실시예 1, 실시예 1에 0.1wt%의 백금(Pt)을 혼합(Incorporation)한 촉매 및 비교예 1의 모더나이트 100mg을 취하여 석영셀 (Quartz cell)에 넣어 트랜스 알킬화반응에 사용하였다. 반응물로는 1,3,5-삼알킬화 벤젠 (1,3,5-Trimethyl benzene)과 톨루엔 (Toluene)을 1:1의 비율로 섞어 주사기 (Injector)에 넣고 고정층 반응기 (Fixed bed reactor)를 사용해 450℃에서 6시간 동안 반응하였다. 반응물의 주사 속도 (Injection rate)는 0.5 ml/min으로 하였으며 시간별로 시료를 채취하여 기체크로마토그래피 (6100 GC; FID 디텍터; Betone34 column)를 이용하여 분석하였다. 결과물로는 자일렌 이성질체 (p-xylene, m-xylene, o-xylene)와 Benzene, 삼알킬화 벤젠 (1,2,3-삼알킬화 벤젠, 1,2,4-삼알킬화 벤젠)등이 생성물로 나왔으며 기체크로마토그래피에서 얻은 크로마토그램의 넓이 중 반응물을 이용하여 전환율을 계산한 결과를 도 6에 도시하였다.

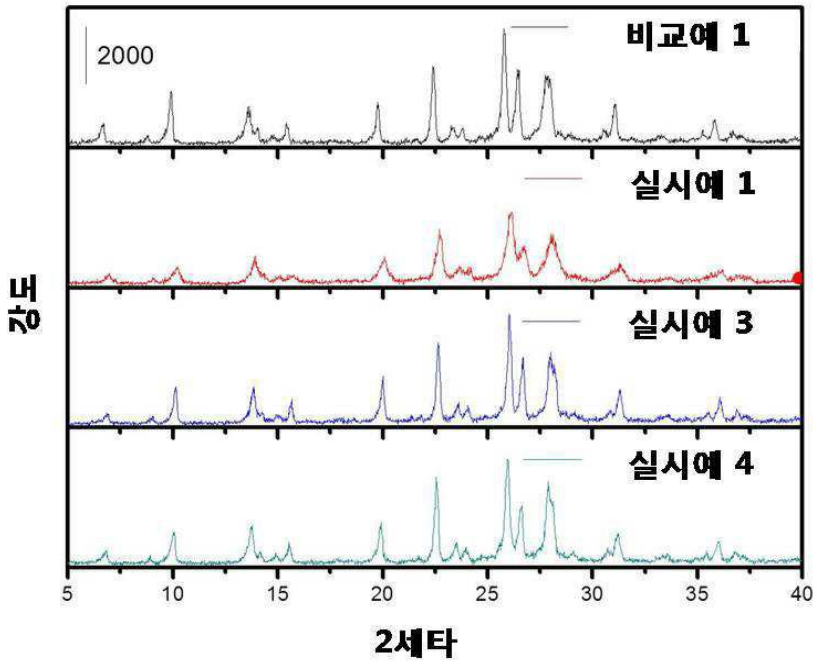
[0134] 도 5에 도시한 바와 같이, 아니솔의 전환율은 실시예 1의 경우 65 %였으며, 비교예 1의 경우 45 %로 나타났다.

[0135] 도 6에 도시한 바와 같이, 실시예 1에 0.1wt%의 백금(Pt)을 혼합 (Incorporation)한 의 경우 1,3,5-삼알킬화 벤젠의 전환율은 85 %, 톨루엔 전환율 77 % 이었고, 실시예 1의 경우 1,3,5-삼알킬화 벤젠의 전환율은 79 % 톨루엔 전환율은 72 % 이었으며, 비교예 1의 경우 1,3,5-삼알킬화 벤젠의 전환율은 53 %, 톨루엔 전환율은 69 %으로 나타났다.

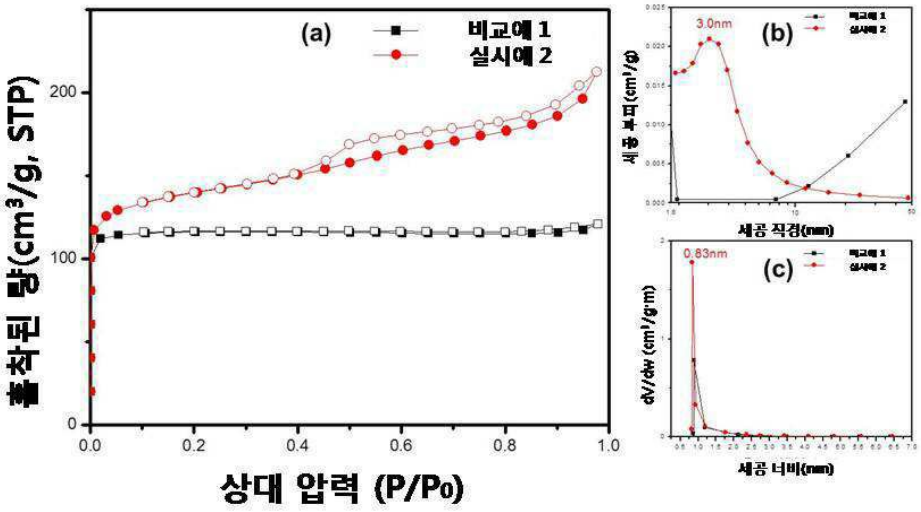
[0136] 이를 통해, 본 발명에 따라 제조된 메조-마이크로 세공 모더나이트의 경우 우수한 촉매 효능을 나타냄을 알 수 있다.

도면

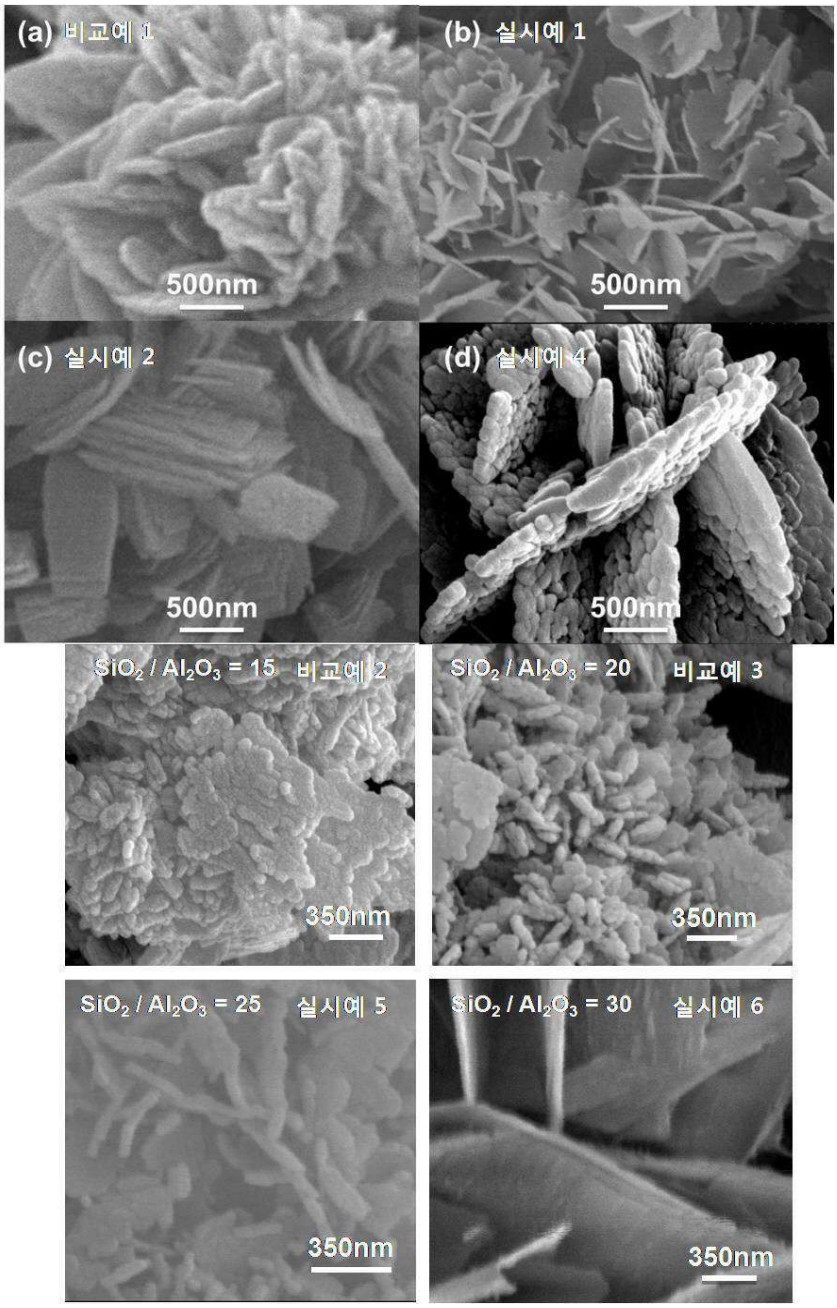
도면1



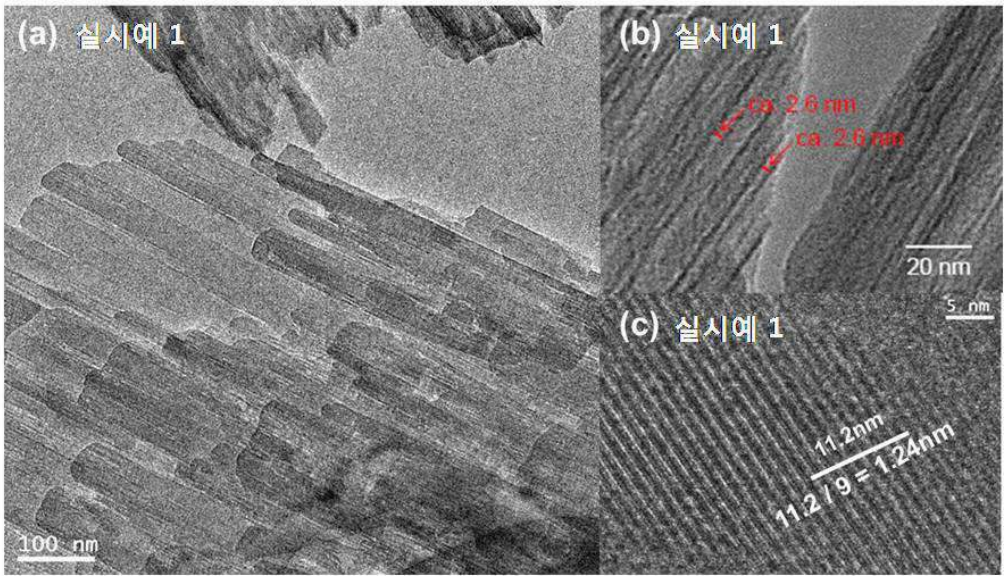
도면2


(a)
비교예 1
실시예 2
흡착된 량(cm³/g, STP)
상대 압력 (P/P0)
(b)
3.0nm
세공 직경(nm)
(c)
0.83nm
세공 너비(nm)

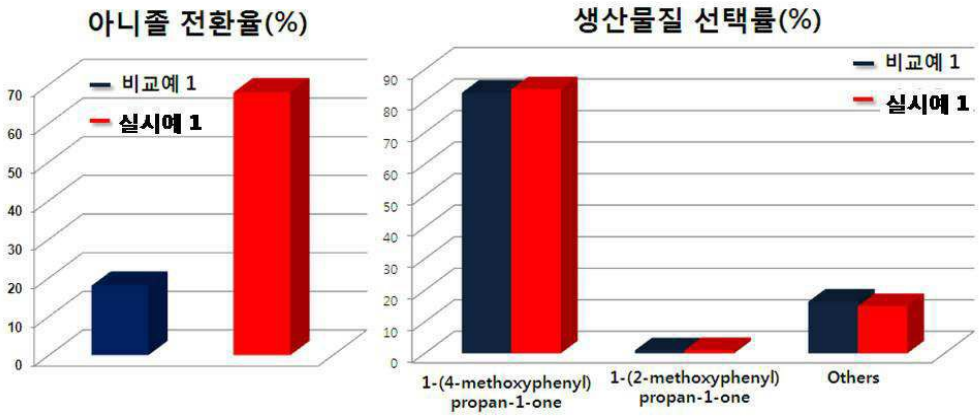
도면3


(a) 비교예 1
500nm
(b) 실시예 1
500nm
(c) 실시예 2
500nm
(d) 실시예 4
500nm
SiO2 / Al2O3 = 15 비교예 2
350nm
SiO2 / Al2O3 = 20 비교예 3
350nm
SiO2 / Al2O3 = 25 실시예 5
350nm
SiO2 / Al2O3 = 30 실시예 6
350nm

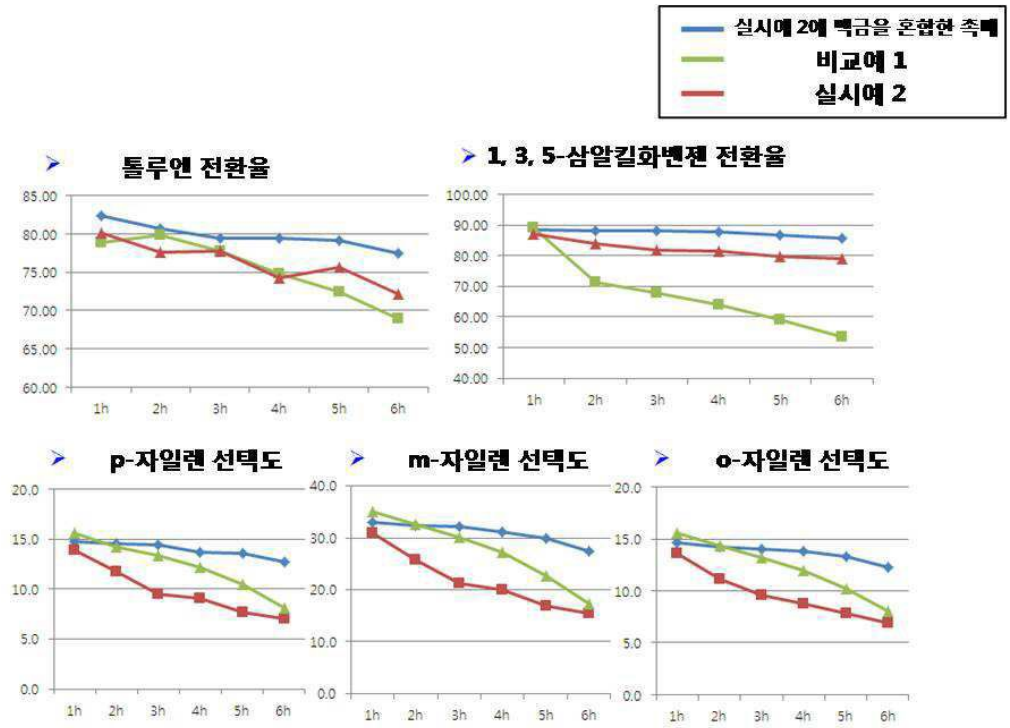
도면4


(a) 실시예 1
100 nm
(b) 실시예 1
ca. 2.6 nm
ca. 2.6 nm
20 nm
5 nm
(c) 실시예 1
11.2nm
11.2 / 9 = 1.24nm

도면5


아니졸 전환율(%)
비교예 1
실시예 1
0
10
20
30
40
50
60
70
생산물질 선택률(%)
비교예 1
실시예 1
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
1-(4-methoxyphenyl) propan-1-one
1-(2-methoxyphenyl) propan-1-one
Others

도면6


실시예 2에 백금을 혼합한 촉매
비교예 1
실시예 2
톨루엔 전환율
1, 3, 5-삼알킬화벤젠 전환율
p-자일렌 선택도
m-자일렌 선택도
o-자일렌 선택도
1h
2h
3h
4h
5h
6h