



- (51) 국제특허분류:
C07D 223/10 (2006.01) C07D 201/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/004828
- (22) 국제출원일: 2011년 7월 1일 (01.07.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0064199 2010년 7월 5일 (05.07.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국과학기술원 (KAIST) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 구성동 373-1, 305-701 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 유룡 (RYOO, Ryong) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 160-1 한올아파트 103-1304, 305-345 Daejeon (KR). 김정남 (KIM, Jeong Nam) [KR/KR]; 제주특별자치도 서귀포시 신효동 138 번지, 697-855 Jeju-do (KR). 박우진 (PARK, Woo Jin) [KR/KR]; 광주광역시 광산구 월곡 1 동 한성 2 차아파트 203 동 1210 호, 506-775 Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 노경규 (NOH, Kyong-kyu); 서울특별시 서초구 서초동 1503-9 매강빌딩 4 층 (에이치앤에이치국제특허법률사무소), 137-070 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING E-CAPROLACTAM BY USING HIGH-SILICA NANO-PLATE ZEOLITE

(54) 발명의 명칭 : 고 실리카 나노판상형 제올라이트를 이용한 ε-카프로락탐의 제조방법

(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing ε-caprolactam by using high-silica nano-plate zeolite. According to the present invention, the method prepares ε-caprolactam from cyclohexanone oxime by a gas-phase Beckmann rearrangement, wherein a zeolite material having a multilayered or single plate structure in which a single unit crystal lattice or ten or less lattices are connected to be regularly or irregularly arranged is used as a catalyst. According to the present invention, the method for preparing ε-caprolactam can rapidly increase the productivity of ε-caprolactam by using high-silica nano-plate zeolite having a high oxime conversion rate, high ε-caprolactam selectivity and very slow catalyst inactivation. Further, it is also possible to remarkably reduce known frequent catalyst exchange and regeneration processes, and thus it is possible to prepare ε-caprolactam more economically and efficiently.

(57) 요약서: 본 발명은 고 실리카 나노판상형 제올라이트를 이용한 ε-카프로락탐의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 ε-카프로락탐의 제조방법은, 기상 베크만 전환 공정을 이용하여 시클로헥사논 옥시미드로부터 ε-카프로락탐을 제조하는 방법에 있어서, 단일 단위 결정 격자 한 개 또는 10 개 이하가 연결되어 규칙적이거나 불규칙적으로 배열된 다층 또는 단일 판상 구조의 제올라이트 물질을 촉매로 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 ε-카프로락탐 제조 방법에 의하면, 높은 옥시미드의 전환율, 높은 ε-카프로락탐 선택성, 매우 느린 촉매의 비활성화 특성을 갖는 고 실리카 나노판상형 제올라이트를 이용함으로써, ε-카프로락탐의 생산성을 비약적으로 증진시킬 수 있다. 아울러, 기존의 잦은 촉매 교체 및 재생 과정 또한 크게 줄일 수 있어, 보다 경제적 이고 효율적으로 ε-카프로락탐을 제조할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고 실리카 나노판상형 제올라이트를 이용한 ϵ -카프로락탐의 제조방법

【기술분야】

본 발명은 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고 실리카 나노판상 형태의 제올라이트 물질을 기상 베크만 재배열 반응의 촉매로 이용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

시클로헥사논 옥심의 베크만 재배열 반응은 나일론-6의 주원료인 ϵ -카프로락탐을 생산하는 중요한 산업 공정으로 잘 알려져 있다.

기존의 ϵ -카프로락탐 생산 공정은 발연 황산을 촉매로 넣고 시클로헥사논 옥심을 액상에서 전환하였다. 하지만, 기존 공정은 황산 촉매를 사용함으로써 발생하는 다량의 황산암모늄 부산물 생성, 용기 부식, 사용 안전성 등의 문제가 대두되어 왔다.

따라서, 이러한 문제들을 해결하기 위해, 황산 대신 고체산 촉매를 이용한 기상 베크만 전환 공정의 개발 연구가 많이 진행되어 왔다. 현재까지 실리카, 실리카-알루미나, 보론-실리카, 고체 인산, 금속 산화물, 제올라이트 등이 베크만 전환 공정의 새로운 촉매로 제안되어졌다.

그 중, 미국 특허 제 4,709,024호와 제 4,717,769호는 고 실리카 MFI형 제올라이트(규소/금속원소 > 500, H^+ -형태)를 촉매로 사용할 경우에 여타 다른 촉매에 비해 시클로헥사논 옥심의 전환율과 ϵ -카프로락탐의 선택도가 매우 높음을 기술한 바 있다. 이 촉매의 시클로헥사논 옥심의 베크만 재배열 반응은 표면 또는 내부 결함(defect)에 존재하는 약산성의 실란올기($Si\equiv O-H$)에 의해 촉매 활성이 일어난다고 잘 알려져 있다(Bulletin of the Chemical Society of Japan, 80권, 1280-1287, 2007년). 보다 구체적으로는, 수소 결합된 이웃 실란올기(vicinal silanol) 또는 실란올 둥지(silanol nest)가 높은 ϵ -카프로락탐 선택도를 얻는데 중요한 역할을 하며, 표면의 말단 실란올기(terminal silanol)는 오히려 ϵ -카프로락탐 선택도를 저하시킨다고 알려져 있다 (Journal of Catalysis, 186권, 12-19, 1999년).

미국 특허 제 5,212,302호는 질산암모늄과 암모니아수의 혼합용액을 이용하여 수소 결합된 실란올기를 형성함과 동시에 말단 실란올기의 양을 줄임으로써, 보다 높은 시클로헥사논 옥심의 촉매 전환율과 ϵ -카프로락탐 선택도를 얻을 수 있음을

기술한 바 있다.

상기한 바와 같이, 종래의 고 실리카 제올라이트 촉매를 이용한 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 공정은 높은 옥심의 전환율 및 ϵ -카프로락탐의 선택도를 보여 준다. 하지만, 기존 제올라이트 촉매의 큰 결정(보통 1 μm 이상) 내 무수히 많이 존재하는 마이크로 세공(직경 1 nm 이하)은 느린 분자 확산을 불러일으키며, 이는 기상 베크만 전환 공정에서 제한적인 촉매 효율 및 짧은 촉매 수명을 갖는 원인이 된다. 특히, 제올라이트 촉매의 빠른 활성 저하는 촉매의 잦은 재생 및 교체를 요구하며, 이는 ϵ -카프로락탐의 생산 단가를 높이는 중요한 요인이 된다.

한편, 한국 특허 제 10-0613399호는 나노 입자 크기(100 ~ 1000 nm)의 고 실리카 제올라이트 촉매가 시클로헥사논 옥심의 전환율, 생성물 선택도, 촉매의 수명을 개선할 수 있음을 기술한 바 있지만, 기존 촉매에 비해 촉매의 성능을 크게 향상시키지는 못하였다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 기상 베크만 전환 공정을 이용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조함에 있어, 높은 옥심의 전환율, 높은 ϵ -카프로락탐 선택성, 매우 느린 촉매의 비활성화 특성을 갖는 고 실리카 나노판상형 제올라이트를 이용하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【기술적 해결방법】

상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 기상 베크만 전환 공정을 이용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 있어서, 단위 결정 격자 1개 또는 10개 이하 두께의 판상 구조체가 배열되어 형성되는 제올라이트 물질을 촉매로 사용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법을 제공한다.

상기 판상 구조체는 제올라이트가 단위 결정 격자 1개 또는 10개 이하 두께로 판상으로 연장되어 형성되는 판상의 구조체를 말하며, 상기 제올라이트 물질은 이러한 제올라이트의 판상 구조체가 규칙적 또는 불규칙적으로 배열되어 형성된 물질을 말한다. 여기서, 규칙적으로 배열되었다 함은 제올라이트의 판상 구조체가 차곡차곡 포개어져 있는 구조를 말하며, 불규칙적으로 배열되었다 함은 제올라이트의 판상 구조체가 그 이외의 다양한 형태로 쌓여져 있는 구조를 말한다.

상기 제올라이트 물질은 그 자체로 또는, 박피반응 (delamination), 필러링

(pillaring), 염기수용액 처리, 이온교환, 탈알루미늄화, 금속 담지 및 유기 관능화로 이루어지는 군에서 선택되는 후 처리 반응을 이용하여 활성화 또는 개질화시킨 것을 사용할 수 있다.

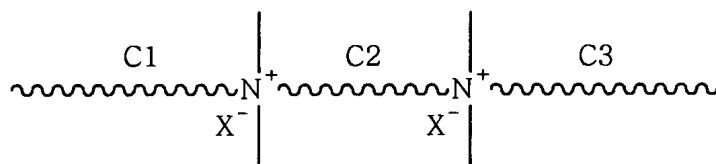
상기 제올라이트 물질은 규소 대 금속 원소의 몰비가 500 이상인 것이 바람직하다.

상기 제올라이트 물질에 포함되는 금속 원소는 예를 들어 Be, B, Al, Ti, Fe, Ga, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Sb, La, Hf 및 Bi로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

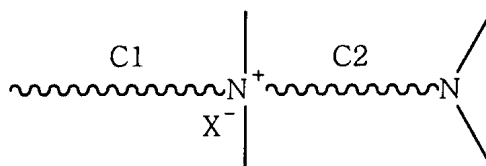
본 발명은 또한, 기상 베크만 전환 공정을 이용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 있어서, 2개 이상의 암모늄 관능기를 포함하거나, 1개의 암모늄 관능기 및 1개의 아민 관능기를 포함하는 유기 계면활성제를 구조 유도체로 첨가하여 합성되는 제올라이트 물질을 촉매로 사용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법을 제공한다.

상기 유기 계면활성제는 화학식 1 또는 2로 표시되는 것들을 각각 또는 동시에 사용할 수 있다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(여기서, X는 할로젠(Cl, Br, I) 음이온 또는 하이드록사이드(OH) 음이온이다.)

상기 화학식 1 및 화학식 2에서 C1은 탄소 원자 8 ~ 22 개, C2는 탄소원자 3 ~ 6 개, C3는 탄소원자 1 ~ 8 개로 이루어지는 것이 바람직하다.

상기 제올라이트 물질은 소성 또는 화학적 처리에 의해 유기 계면활성제를 완전 또는 부분적으로 제거하여 제조될 수 있다.

상기 제올라이트 물질은 규소 대 금속 원소의 몰비가 500 이상인 것이 바람직하다.

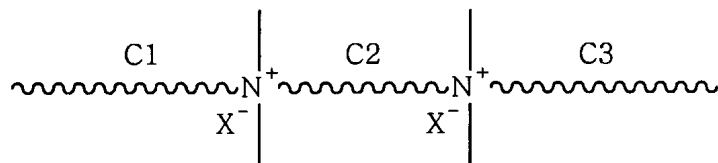
상기 제올라이트 물질에 포함되는 금속 원소는 예를 들어 Be, B, Al, Ti, Fe, Ga, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Sb, La, Hf 및 Bi로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

상기 제올라이트 물질은 예를 들어 수열합성법(hydrothermal synthesis), 마이크로파 가열(microwave heating) 및 건식-겔 합성법(dry-gel synthesis)으로 이루어지는 군에서 선택되는 결정화 과정을 거쳐 제조될 수 있다.

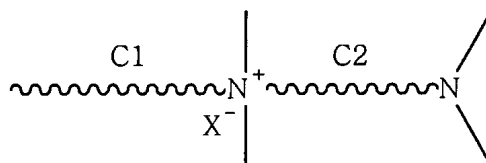
본 발명은 또한, 기상 베크만 전환 공정을 이용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 있어서, 2개 이상의 암모늄 관능기를 포함하거나 1개의 암모늄 관능기 및 1개의 아민 관능기를 포함하는 유기 계면활성제를 구조 유도체로 첨가하여 합성되며, 박피반응 (delamination), 필러링 (pillaring), 염기수용액 처리, 이온교환, 탈알루미늄화, 금속 담지 및 유기 관능화로 이루어지는 군에서 선택되는 후 처리 반응을 이용하여 활성화 또는 개질화되는 제올라이트 물질을 촉매로 사용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법을 제공한다.

상기 유기 계면활성제는 화학식 1 또는 2로 표시되는 것들을 각각 또는 동시에 사용할 수 있다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(여기서, X는 할로젠(Cl, Br, I) 음이온 또는 하이드록사이드(OH) 음이온이다.)

본 발명은 또한, 앞서 설명한 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제

조하는 방법을 이용하여 제조되는 ϵ -카프로락탐을 제공한다.

【유리한 효과】

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 공정에서 높은 수득율과 긴 촉매 수명을 갖는 고 실리카 나노판상형 제올라이트 또는 이를 후처리한 물질을 이용하여 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 고 실리카 나노판상형 제올라이트 물질은 기존 제올라이트, 나노다공성 비정질 실리카, 나노다공성 제올라이트 및 이들의 후처리 된 촉매 물질에 비해, 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 데 있어 획기적으로 개선된 촉매 성능을 보여준다. 또한, 이러한 촉매의 성능은 물질의 합성 조건 및 후처리 방법에 따라 더욱 개선할 수 있다.

따라서, 본 발명의 ϵ -카프로락탐 제조 방법에 의하면, ϵ -카프로락탐의 생산성을 비약적으로 증진시킬 수 있다. 아울러, 기존의 잦은 촉매 교체 및 재생 과정 또한 크게 줄일 수 있어, 보다 경제적이고 효율적으로 ϵ -카프로락탐을 제조할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1에 따라 제조된 고 실리카 나노판상형 제올라이트의 주사전자현미경사진이다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 고 실리카 나노판상형 제올라이트의 투과전자현미경사진이다.

도 3은 실시예 1에 따라 제조된 고 실리카 나노판상형 제올라이트의 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 1에 따라 제조된 고 실리카 나노판상형 제올라이트의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략한다.

*본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있다.

본 발명은 기상 베크만 전환 공정을 이용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 관한 것이다. 기상 베크만 전환 공정은 고체 촉매층이 담긴 250 내지 500 °C 온도의 반응기에 시클로헥사논 옥심을 주입하고, 기체 상 베크만 전위를 통해 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법을 말한다. 상기 공정을 이용하면 촉매의 분리공정 없이 연속적으로 ϵ -카프로락탐을 생산할 수 있을 뿐 아니라, 기존 황산 촉매 공정에서 발생하는 다량의 부산물 생성 및 용기 부식 등의 문제를 동시에 해결할 수 있다.

본 발명에서 사용하는 촉매는 단위 결정 격자 1개 또는 10개 이하 두께의 판상 구조체가 배열되어 형성되는 제올라이트 물질이다. 상기 판상 구조체는 제올라이트가 단위 결정 격자 1개 또는 10개 이하 두께로 판상으로 연장되어 형성되는 판상의 구조체를 말하며, 상기 제올라이트 물질은 이러한 제올라이트의 판상 구조체가 규칙적 또는 불규칙적으로 배열되어 형성된 물질을 말한다. 여기서, 규칙적으로 배열되었다 함은 제올라이트의 판상 구조체가 차곡차곡 포개어져 있는 구조를 말하며, 불규칙적으로 배열되었다 함은 제올라이트의 판상 구조체가 그 이외의 다양한 형태로 쌓여져 있는 구조를 말한다.

이러한 나노 판상 형태의 제올라이트 물질은 제올라이트의 합성 조성에 유기 계면활성제를 구조 유도체로 첨가하여 합성 할 수 있다. 상기 나노 판상 제올라이트 물질의 제조 방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<제 1 단계>

유기-관능화 실리카 전단체를 실리카나 알루미늄과 같은 다른 겔 전단체와 같이 중합하여 유기-무기 복합 겔을 형성한다. 이 때 소수성 유기물 영역(domain)이 유기물질 간의 비공유결합, 즉, 반데르발스 힘, 쌍극자-쌍극자 상호작용, 이온 상호작용 등에 의해 무기물 영역 사이에서 자가조립 되어 형성된다. 이 때 유기물의 구조나 농도에 따라 각각의 겔 영역들은 완전 또는 국부적으로 규칙적인 배열을 하게 된다.

<제 2 단계>

이후 유기물 영역에 의해 안정화된 나노 크기의 무기 겔 영역은 결정화 과정을 통해서 유기 계면활성제의 구조나 그것에 포함되어 있는 암모늄 관능기의 개수에 따라 단일 단위 결정 격자 두께 또는 단일 단위 결정 격자가 10개 이하로 쌓인 단일 또는 다중 판상구조의 제올라이트로 변환된다. 이 때 각 제올라이트를 둘러싸

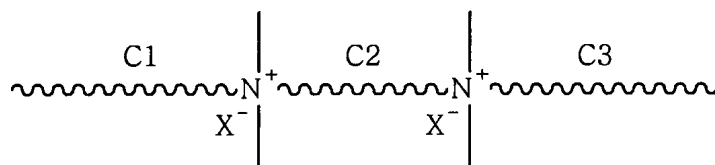
고 있는 유기물의 안정화 효과 때문에 제올라이트의 성장이 억제되며, 결정크기가 10 nm 이하의 극미세 두께로 조절되게 된다. 이 때 결정화 과정은 수열합성 (hydrothermal synthesis), 건식-겔 합성 (dry-gel), 마이크로파 합성 (microwave synthesis) 등 통상적인 방법을 통해서 모두 가능하다.

<제 3 단계>

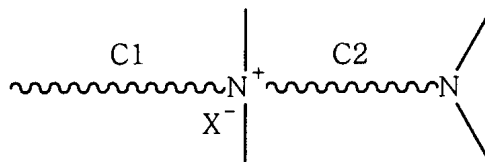
결정화가 끝난 제올라이트는 여과법이나 원심분리 등 통상적인 방법을 통해 수득할 수 있다. 이렇게 얻어진 물질은 그대로 사용할 수도 있고, 소성 또는 다른 화학적 반응을 통해 유기물만을 선택적으로 완전 또는 부분적으로 제거하여 사용할 수도 있다.

본 발명에서 사용하는 유기 계면활성제는 마이크로 기공 구조와 메조 기공 구조를 동시에 형성할 수 있도록 설계되었는데, 일반적으로는, 2개의 암모늄 관능기 또는 1개의 암모늄 관능기와 1개의 아민관능기를 동시에 포함한 계면활성제의 머리 부분과 소수성 알킬(alkyl) 꼬리 부분으로 이루어져 있다. 상기 유기 계면활성제는 하기의 화학식 1 또는 2로 표현할 수 있다.

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서 X는 할로젠(Cl, Br, I) 음이온 또는 하이드록사이드(OH) 음이온이 바람직하다. C1, C2, C3 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬(alkyl) 그룹이다. 또한 C3는 알케닐 (alkenyl) 그룹 또는 주기율표 상의 탄소 이외의 다른 원자가 치환된 다양한 분자 구조가 가능하다. C1은 탄소 원자 8 ~ 22 개, C2 는 탄소 원자 3 ~ 6 개, C3는 탄소원자 1 ~ 8 개로 이루어지는 것이 바람직하다. 본 발명에서, 유기 계면활성제는 C1, C2, C3의 길이에 따라 C1-C2-C3의 순서로 일반화하여

표시한다 (예, 22-6-6: C1이 탄소 원자 22개, C2가 탄소원자 6개, C3가 탄소원자 6개이고 암모늄 관능기 두 개로 이루어짐; 22-6-0: C1이 탄소 원자 22개, C2가 탄소원자 6개이고 한 개의 암모늄 관능기와 한 개의 아민 관능기로 이루어짐).

암모늄 관능기는 두 개 또는 그 이상으로도 확장이 가능하고, 바람직하게는 2 ~ 5개이다. 지나치게 많은 수의 암모늄 관능기는 결정의 골격 두께를 두껍게 하여 촉매의 효율이 낮아진다.

상기 유기 계면활성제의 구조나, 암모늄 또는 아민 관능기의 개수를 조절함으로써 한 개의 단일 판상구조가 포함하는 단일 단위 결정 격자의 개수를 조절할 수 있다.

상기의 제올라이트를 제조하는 데 있어, 금속원소에 대한 규소의 몰비는 500 이상이 바람직하며, 상기 실리카 원료는 발연 실리카(fumed silica), 콜로이드 실리카(colloid silica), 유기 규소 화합물 등 불순물이 없는 통상적인 실리카 재료는 사용 가능하다. 금속원소는 Be, B, Al, Ti, Fe, Ga, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Sb, La, Hf, Bi가 포함된다.

상기 제올라이트의 결정화 과정은 수열합성 (hydrothermal synthesis), 건식-겔 합성 (dry-gel), 마이크로파 합성 (microwave synthesis) 등을 통해 100 ~ 200 °C에서 1 ~ 30 일간 수행하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 130 ~ 150 °C에서 3 ~ 15 일간 수행하는 것이 유리하다. 반응온도가 낮거나 반응시간이 짧으면 제올라이트의 결정성이 떨어져 촉매성능이 좋지 않으며, 반응온도가 지나치게 높으면 결정화 및 계면활성제의 분해 반응이 동시에 일어나기 때문에 나노판상형 제올라이트와 기존의 큰 제올라이트 결정들이 같이 섞여 있어 촉매로서의 성능이 저하된다.

합성된 제올라이트는 아스피레이터를 이용하여 필터 회수, 세척, 건조 과정을 거친 후, 300 ~ 700 °C에서 공기 또는 질소 하에서 유기 계면활성제를 소성하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 400 ~ 500 °C에서 공기 또는 질소 하에서 소성하는 것이 유리하다. 낮은 소성 온도는 유기 계면활성제를 완전히 제거할 수 없고, 너무 높은 소성 온도는 실란올기의 디하이드록실레이션(dehydroxylation) 반응을 일으키기 때문에 촉매의 활성 및 선택도를 감소시킨다.

상기 제올라이트의 마이크로 다공 구조는 유기 계면활성제가 유도할 수 있는 모든 제올라이트 구조가 가능하며, 바람직하게는 펜타실 제올라이트이고, 그 중에서도 바람직하게는 MFI(국제 제올라이트 협회에서 지정한 코드명)구조 제올라이트이다. 상기의 제올라이트는 필러링(pillaring), 박피처리(delamination), 양이온 교환 공

정, 염기처리, 실란화(silylation), 산처리 등의 통상적인 후처리 과정을 이용할 수 있다. 하지만, 아무런 후처리 과정 없이도, 상기의 나노 판상형 제올라이트는 다른 실리카 촉매들에 비해 뛰어난 촉매 활성, 선택도, 수명을 보여 준다.

본 발명자들은 얻어진 제올라이트를 파우더 X-선 회절법, 질소 흡착법, SEM(주사전자현미경), TEM(투과전자현미경), ^{29}Si MAS NMR, FT-IR, ICP-AES 등을 이용하여 다각적으로 특성 분석한 결과, 매우 넓은 비표면적($> 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 큰 기공 부피($> 1.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), 다량의 실란올기(^{29}Si MAS NMR로 부터 Q3/Q4 ~ 0.25)를 가진 고 실리카 나노판상형 제올라이트가 합성됨을 확인하였다. 특히, FT-IR 분석 결과, ϵ -카프로락탐의 선택도가 매우 낮다고 알려져 있는 말단 표면 실란올기가 매우 많음에도 불구하고 상기 제올라이트 촉매는 매우 높은 촉매 활성, 선택도, 수명을 보여주는데, 이는 표면 실란올기의 배향 및 산성도가 다른 제올라이트의 그것과는 다르다는 것을 의미한다. 상기 제올라이트의 합성 조건(바람직하게는, 계면활성제의 양, 수열합성 시간의 조절, 합성액의 pH 등) 및 다양한 후처리 과정(대표적으로, 질산암모늄과 암모니아수 처리)을 통해 촉매 활성이 높은 수소 결합된 실란올기를 추가로 형성하여, 시클로헥사논 옥심의 전환율을 보다 향상시킬 수 있다.

상기 언급된 제올라이트 촉매를 사용한 시클로헥사논 옥심의 베크만 재배열 전환 반응은 고정층 또는 유동층에서 기체상 조건 하에 적절하게 수행될 수 있고, 반응 온도는 일반적으로 $250 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 수행하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 $300 \sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하는 것이 좋다. 반응온도가 낮으면 시클로헥사논 옥심의 전환율이 낮고 촉매의 활성 저하 역시 빠르다. 너무 높으면 부반응들에 의한 ϵ -카프로락탐의 선택도가 낮아진다. 반응 압력은 전형적으로 0.005 내지 0.5 MPa, 바람직하게는 0.005 내지 0.2 MPa이다. 시클로헥사논 옥심의 공간속도(WHSV)는 $0.1 \sim 30 \text{ h}^{-1}$, 바람직하게는 $0.2 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ 로 하는 것이 바람직하다. 시클로헥사논 옥심은 단독적으로 또는 질소, 헬륨, 아르곤 및 이산화탄소와 같은 불활성 기체와 함께 공급할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 시클로헥사논 옥심을 C1-C8의 알콜류, 벤젠, 톨루엔, 아세토니트릴 등에 녹인 용액과 상기의 불활성 기체를 함께 혼합하여 공급한다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

실시예 1: 단일 단위 결정 격자 두께를 갖는 고 실리카 나노판상형 제올

라이트를 이용한 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응

1) 단일 단위 결정 격자 두께를 갖는 고 실리카 나노판상형 제올라이트의 제조

화학식 1의 C1이 탄소 원자 16개, C2가 탄소원자 6개, C3가 탄소원자 6개이고 암모늄 관능기 두 개와 두 개의 하이드록실 음이온(OH⁻)으로 이루어진 유기 계면활성제(이하, 16-6-6이라 표현)를 테트라에틸오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 증류수와 혼합하여 혼합 겔을 제조하였다. 합성 겔의 물 조성은 다음과 같았다.

100 SiO₂: 10 16-6-6 유기 계면활성제: 6000 H₂O

상기 혼합 겔을 실온에서 2시간 동안 교반 후, 최종 혼합물을 스테인리스 오토클레이브(autoclave)에 넣고 140 °C에서 6일 동안 교반(60 rpm)하면서 반응하였다. 이 때 합성 겔의 pH는 12이다. 반응 후, 아스피레이터를 이용하여 생성물을 여과하고 증류수로 여러 번 세척하였다. 수득한 생성물을 120 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 후, 공기를 흘려주면서 500 °C 퍼니스(furnace)에서 2시간 동안 소성하였다.

도 1은 실시예 1에 따라 제조된 고 실리카 나노판상형 제올라이트의 주사전자현미경사진이고, 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 고 실리카 나노판상형 제올라이트의 투과전자현미경사진이고, 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 고 실리카 나노판상형 제올라이트의 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이며, 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 고 실리카 나노판상형 제올라이트의 ²⁹Si 9SAS NSR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 1의 주사전자현미경 사진을 통해 제올라이트가 나노 단위 (20 ~ 50 nm) 두께의 판상 구조 형태로 결정 성장되었음을 알 수 있다. 도 2의 투과전자현미경 사진은 결정의 *b*-축으로는 매우 얇고 결정의 *a-c* 면으로는 넓은 판상구조의 제올라이트 결정임을 보여주며, 특히 *b*-축으로의 결정 두께는 약 2 nm이며 이는 MFI제올라이트 구조의 단일 단위격자 크기에 해당한다. 또한, 분말 X-선 회절 분석을 통해 합성한 물질이 MFI형 제올라이트의 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 다만, *b*-축으로 매우 얇은 골격 두께로 인해 *h0l* 회절에 해당하는 회절 패턴만이 선명하게 나타났다(도 3). 이 물질의 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼(도 4)은 Si의 Q³(O≡Si-OH), Q⁴(OSi)배위에 해당하는 두 개의 피크를 보여주었고, 실란올기의 양을 나타내는 Q³의 비율은 Q⁴ 대비 0.4 : 1이었다. 소성 후, 합성한 물질의 Si/Al의 비율은 3,800, 비표면적은 680 m² g⁻¹, 총 기공 부피는 1.3 cm³ g⁻¹ 였다.

2) 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응

상기의 소성된 제올라이트 촉매를 14-20 메쉬 (mesh) 크기로 성형하고, 촉매 0.1 g과 2 g 석영 샌드(quartz sand, 14-20 메쉬)를 잘 혼합한 후에 석영 반응기(길이 40 cm, 내경 1.3 cm)에 충전 시켰다. 공기 흐름(50 mL/min) 하에서 촉매를 500 °C에서 2시간 동안 전처리를 하고, 반응기 온도를 320 °C가 되도록 조절하였다. 같은 온도에서 공기 대신에 고순도 질소(99.999 %)를 분당 60 mL로 반응기에 흘려주었고, 충분히 안정화 시킨 후에, 에탄올에 녹인 시클로헥사논 옥심 용액(10 wt%)을 고성능액체 크로마토그래피(HPLC) 펌프를 이용하여 분당 0.06mL의 속도로 반응기에 주입하였다. 이때의 시클로헥사논 옥심의 공간속도(WHSV)는 3 h⁻¹이다. 반응 생성물합한뒤 시간마다 응축기(0 °C)를 통해 액화시킨 후에 포집하였고, FID가 부착된 기체 크로마토그래피(컬럼: HP-innowax, 길이 30 m) 또는 질량 분석기가 부착된 기체 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 반응 결과를 표 1에 나타내었다.

【표 1】

시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ε-카프로락탐	
		수득율 (%)	선택도 (%)
2	83.6	74.7	89.4
4	70.8	65.0	91.8
13	61.3	55.7	90.9
18	62.0	56.5	91.1
22	62.4	56.7	90.9
27	63.3	58.3	92.1
33	62.2	57.3	92.1
48	62.1	56.1	90.3
52	63.6	58.3	91.7
60	64.0	58.7	91.7
64	66.3	60.8	91.7
68	65.7	59.9	91.2

비교예 1: 기존 고 실리카 제올라이트와 비교

기존 고 실리카 제올라이트 촉매는 미국 특허 제 5,212,302호의 문헌예1을 참조하여 제조하였다. 10 % 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 (tetrapropylammoniumhydroxide, TPAOH), TEOS, 에탄올(EtOH)을 혼합하여 혼합 겔을 제조하였다. 합성 겔의 몰 조성은 다음과 같았다.

100 SiO₂: 23 TPAOH: 970 EtOH: 2340 H₂O

상기 혼합 겔을 실온에서 2시간 동안 교반 후, 최종 혼합물을 스테인리스 오토크레이브(autoclave)에 넣은 후, 105 °C에서 4일 동안 교반(400 rpm)하면서 반응하였다. 반응 후, 고체 생성물을 원심 분리기를 이용하여 분리, 세척 과정을 반복 수행

하였고, 수득한 생성물을 120 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 후, 공기를 흘려주면서 500 °C 퍼니스에서 2시간 동안 소성하였다.

합성한 물질의 비표면적은 $340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, 총 기공 부피는 $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이다. 분말 X-선 회절 분석을 통해, 합성한 물질이 MFI형 제올라이트였음을 확인하였다. 합성한 물질의 Si/Al의 비율은 2,050이다. 전자현미경 사진은 합성한 물질의 결정 크기가 약 200 nm임을 보여주었다.

상기의 소성된 기존 제올라이트 촉매를 실시예 1의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 반응 결과를 표 2에 나타내었다.

【표 2】

시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ε-카프로락탐	
		수득율 (%)	선택도 (%)
2	51.8	12.8	24.7
4	47.2	9.1	19.3
6	38.2	6.8	17.8
12	33.6	5.6	16.7
15	25.8	4.8	18.6
18	20.6	4.2	20.4
25	18.0	3.5	19.4

비교예 2: 나노다공성 비정질 실리카와 비교

기존 나노다공성 비정질 실리카 촉매는 문헌 (Journal of American Chemical Society, 127권, 7601-7610, 2005년)을 참조하여 제조하였다. 삼블럭 공중합체 고분자 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, 분자량=5,800), n-부탄올(BuOH), TEOS, 염산(HCl)을 혼합하여 혼합 겔을 제조하였다. 합성 겔의 몰 조성은 다음과 같았다.

0.017 P123: 1.0 TEOS: 1.31 BuOH: 1.83 HCl: 195 H_2O

상기 혼합 겔을 35 °C에서 1일 동안 교반 후, 최종 혼합물을 스테인리스 오토클레이브(autoclave)에 넣고, 130 °C에서 1일 동안 교반 없이 반응하였다. 반응 후, 세척과정 없이 고체 생성물을 분리, 건조하였다. 건조된 생성물을 상온에서 에탄올-염산 용액을 이용하여 세척하였고, 공기를 흘려주면서 500 °C 퍼니스에서 2시간 동안 소성하여 고분자를 제거하였다.

합성한 물질의 비표면적은 $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, 총 기공 부피는 $0.92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 그리고 매우 균일한 메조기공 크기(7 nm)를 포함하였다. 저각 분말 X-선 회절 분석을 통해, 합성한 물질이 입방형 $Ia3d$ 메조다공구조를 가졌음을 확인하였다. 고각 분말 X-선 회절 결과는 특정형태의 미세다공구조가 없는 비정질 실리카 형태임을 보여주

었다.

상기의 소성된 기존 나노다공성 촉매를 실시예 1의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 반응 결과를 표 3에 나타내었다.

【표 3】

시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ε-카프로락탐	
		수득율 (%)	선택도 (%)
1	17.0	8.6	50.6
2	14.1	7.1	50.4
4	13.6	6.9	50.4
9	14.3	6.3	44.1
14	11.8	6.2	52.5

비교예 3: 나노다공성 고 실리카 제올라이트와 비교

기존 나노다공성 고 실리카 제올라이트 촉매는 참고 문헌 (Journal of American Chemical Society, 122권, 7116-7117, 2000년)의 합성 방법을 참조하여 제조하였다. 본 발명의 비교예에서는 문헌의 카본 블랙 대신에 구조 규칙적 나노다공성 탄소(참고문헌 Journal of Materials Chemistry, 16권, 1445, 2006년)를 고체주형으로 사용하였다. 20 % TPAOH 용액, TEOS, 에탄올(EtOH), 나노다공성 탄소를 혼합하여 혼합 겔을 제조하였다. 합성 겔의 물 조성은 다음과 같았다.

100 SiO₂: 25 TPAOH: 940 H₂O: 900 탄소

최종 혼합물을 스테인리스 오토클레이브(autoclave)에 넣은 후, 170 °C에서 6일 동안 교반 없이 반응하였다. 반응 후, 아스피레이터를 이용하여 생성물을 여과하고 증류수로 여러 번 세척하였다. 수득한 생성물을 120 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 후, 공기를 흘려주면서 600 °C 퍼니스에서 12시간 동안 소성하였다.

합성한 물질의 비표면적은 430 m² g⁻¹이고, 총 기공 부피는 0.52 cm³ g⁻¹, 그리고 매우 균일한 메조기공 크기(8 nm)를 포함하였다. 저각 분말 X-선 회절 분석을 통해, 합성한 물질이 규칙적인 입방형 메조다공구조를 가졌음을 확인하였다. 고각 분말 X-선 회절 결과는 MFI형 제올라이트 구조를 가졌음을 보여주었다.

상기의 소성된 기존 나노다공성 촉매를 실시예 1의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 반응 결과를 표 4에 나타내었다.

【표 4】

시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ϵ -카프로락탐	
		수득율 (%)	선택도 (%)
1	48.2	2.1	4.4
2	48.7	2.3	4.7
4	39.9	1.6	4.1

비교예 4: 질산 암모늄으로 후처리한 기존 고 실리카 제올라이트와 비교

비교예 1의 기존 고 실리카 제올라이트 촉매(1 g)를 1 M NH_4NO_3 용액 (20 mL)으로 60 °C에서 6시간 동안 3번 반복 처리한 후에, 실시예 1의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 반응 결과를 표 5에 나타내었다.

【표 5】

시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ϵ -카프로락탐	
		수득율 (%)	선택도 (%)
1	63.3	55.1	87.1
2	56.8	49.4	86.9
4	53.6	46.7	82.5

비교예 5: 질산 암모늄과 암모니아수로 후처리한 기존 고 실리카 제올라이트와 비교

미국 특허 제 5,212,302호를 참조하여 비교예 1의 기존 고 실리카 제올라이트 촉매를 질산암모늄과 암모니아수 혼합용액으로 후처리하였다. 1 g의 제올라이트를 1 g의 암모니아수(25wt%)와 3 g의 질산암모늄 용액(7.5wt%)과 혼합한 후, 밀폐된 플라스틱 병에 담아 90 °C에서 1시간 동안 교반하였다. 얻어진 생성물을 여과, 세척, 건조하였고, 실시예 1의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 단, 500 °C 전처리 과정을 수행하지 않았다. 반응 결과를 표 6에 나타내었다.

【표 6】

시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ϵ -카프로락탐	
		수득율 (%)	선택도 (%)
1	44.0	39.6	90.0
2	36.6	32.7	89.3
4	32.0	29.5	92.2
8	25.2	22.5	89.3
11	22.0	19.3	87.7
17	19.3	16.5	85.5
22	16.0	14.6	91.4
28	15.3	13.5	90.2
32	15.4	13.3	86.4
42	14.4	12.4	86.1
46	14.4	11.8	81.9

실시예 2: 결정화 시간에 따른 나노판상형 제올라이트의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응

실시예 1에서 수행한 수열 합성 시간을 6일 (시료 A), 9일 (시료 B), 15일 (시료 C)으로 증가해가며 베크만 전환 반응 특성을 확인하였다. 소성 온도 600 °C를 제외한 나머지 과정은 실시예 1과 동일하였다. 상기의 소성된 제올라이트 촉매를 실시예 1의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 반응 결과를 표 7에 나타내었다.

【표 7】

시료	시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ϵ -카프로락탐	
			수득율 (%)	선택도 (%)
시료 A	1	58.3	47.2	81.0
	2	53.6	45.5	84.9
	4	49.4	41.8	84.6
	6	46.8	39.5	84.4
시료 B	1	85.2	67.4	79.1
	2	77.6	61.7	79.5
	7	76.0	63.5	83.6
시료 C	1	92.6	82.2	88.8
	2	90.6	82.7	91.3
	4	87.8	76.4	87.0
	6	84.3	74.3	88.1

실시예 3: 합성 겔 pH에 따른 나노판상형 제올라이트의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응

황산을 첨가하여 실시예 1의 합성 겔의 pH를 10으로 맞춘 후, 나노판상형 제올라이트를 제조하였다 (시료 D). 최종 합성 겔의 물 조성은 다음과 같았다.

100 SiO₂: 10 16-6-6 유기 계면활성제: 6000 H₂O: 3 H₂SO₄

소성 온도를 600 °C에서 수행한 것을 제외하고, 이 밖의 모든 제조 과정은 실시예 1과 동일하였다. 상기의 소성된 제올라이트 촉매의 베크만 전환 반응 과정은 반응 온도 370 °C, 공간속도 WHSV가 8 h⁻¹인 것을 제외하고는 실시예 1의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 반응 결과를 시료 A(실시예 2)와 비교하여 표 8에 나타내었다.

【표 8】

시료	시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ε-카프로락탐	
			수득율 (%)	선택도 (%)
시료 A (실시예 2)	1	54.4	43.4	79.8
	2	48.6	38.7	79.6
	5.5	43.8	34.8	79.5
	12	42.6	32.3	75.8
	15	39.4	30.6	77.7
시료 D	1	91.4	80.8	88.4
	3	88.7	79.6	89.7
	5	87.0	77.6	89.2
	7	85.9	76.0	88.5
	12	83.8	70.4	84.0

실시예 4: 계면활성제 양에 따른 나노판상형 제올라이트의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응

실시예 1의 계면활성제의 양을 조절해가며, 나노판상형 제올라이트를 제조하였다. 각각의 합성 겔의 물 조성은 다음과 같았다.

(시료 E) 100 SiO₂: 7 16-6-6 유기 계면활성제: 6000 H₂O

(시료 F) 100 SiO₂: 15 16-6-6 유기 계면활성제: 6000 H₂O

이 밖의 모든 제조 과정은 실시예 1과 동일하였다. 상기의 소성된 제올라이트 촉매를 실시예 1의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 반응 결과를 표 9에 나타내었다.

【표 9】

시료	시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ϵ -카프로락탐	
			수득율 (%)	선택도 (%)
시료 E	1	79.8	67.8	85.0
	4	68.3	60.6	88.7
	14	62.4	55.0	88.2
	24	56.0	51.3	91.6
	38	57.0	50.0	87.7
시료 F	1	77.7	70.5	90.7
	4	65.3	60.4	92.5
	14	45.3	41.5	91.7
	24	41.8	38.0	90.9
	38	36.6	32.7	89.3

실시예 5: 실리카 필러링(pillaring)을 한 나노판상형 제올라이트의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응

16-6-6 유기계면활성제(실시예 1)가 아닌 22-6-6 유기 계면활성제 (화학식 [1]의 C1이 탄소 원자 22개, C2가 탄소원자 6개, C3가 탄소원자 6개)를 사용하여 나노판상형 제올라이트를 실시예 1과 동일하게 제조한 후에, 실리카 필러링을 수행하였다. 소성 전 나노판상형 제올라이트 1 g에 TEOS 5 g을 가하고, 밀폐된 플라스틱 병에 담아 상온에서 12 시간동안 교반하였다. 반응 종료 후, 얻어진 물질을 별도의 세척 없이 여과하고, 상온에서 건조시킨 후, 증류수 20 g을 가하여 100 °C에서 12 시간 동안 가열 후, 여과를 통해 수득하고 증류수로 세척하였다. 110 °C에서 건조한 후 600 °C에서 4시간 동안 소성 과정을 통해 유기 계면활성제를 제거하였다. 이렇게 얻어진 물질에 제올라이트의 판과 판 사이에 비정질 실리카 기둥이 형성되었음을 전자현미경 분석을 통해 확인하였다.

상기의 소성된 제올라이트 촉매를 실시예 3의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였고, 필러링 전(시료 G)과 후(시료 H)의 반응 결과를 표 10에 나타내었다.

【표 10】

시료	시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ϵ -카프로락탐	
			수득율 (%)	선택도 (%)
시료 G	1	46.8	32.2	68.8
	3	38.2	25.9	67.8
	4	36.0	22.5	62.5
	11	35.5	21.3	60.0
시료 H	1	74.5	64.0	85.9
	2.5	69.0	58.8	85.2
	4.5	65.9	55.4	84.1
	7.5	65.5	52.2	79.7

실시예 6: 질산암모늄과 암모니아수로 후처리한 나노판상형 제올라이트의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응

실시예 2의 촉매(시료 A)를 질산암모늄과 암모니아수 혼합용액으로 후처리하였고, 그 과정은 비교예 5와 동일하게 수행하였다. 이렇게 얻어진 촉매를 비교예 5의 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 반응 결과를 표 11에 나타내었다.

【표 11】

시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ϵ -카프로락탐	
		수득율 (%)	선택도 (%)
1	88.4	75.6	85.5
2	79.6	67.9	85.3
4	72.4	63.8	88.1
6	69.0	60.6	87.8
14	68.5	58.8	85.8
18	55.0	44.1	80.2
20	63.6	49.8	78.3
24	60.0	42.8	71.2
26	52.6	40.9	77.7
33	45.7	37.6	82.2
40	42.7	33.0	77.4

실시예 7: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 로 후처리한 나노판상형 제올라이트를 이용한 시클로헥사논 옥심의 베크만 전환 반응

실시예 2의 촉매(시료 A)를 트리메틸 실란 클로라이드 $((\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, TMSCl)를 이용하여 후처리 하였다. 1 g의 제올라이트 촉매를 1.9 g의 TMSCl 과 100 mL의 톨루엔 용액에 넣은 후, 110 °C에서 3시간 동안 교반하면서 리플렉스(reflux)하였다. 반응 종료 후, 필터로 여과하고 톨루엔과 아세톤으로 여러 번 세척하였다. 80 °C에서 2시간 동안 건조 후, 이렇게 얻어진 촉매를 비교예 5의 시클로헥사

은 옥심의 베크만 전환 반응 과정과 동일한 방법으로 수행하였다. 반응 결과를 표 12에 나타내었다.

【표 12】

시간 (h)	시클로헥사논 옥심의 전환율 (%)	ϵ -카프로락탐	
		수득율 (%)	선택도 (%)
1	88.2	74.7	84.7
2	87.0	78.1	89.8
4	79.5	74.7	93.9
6	81.3	71.2	87.6
8	75.6	70.8	93.7
11	71.5	64.8	90.6
18	69.6	63.7	91.5
20	69.3	62.9	90.8
30	70.3	63.1	89.8
41	67.7	60.7	89.7
46	68.6	59.5	86.7

【청구의 범위】**【청구항 1】**

기상 베크만 전환 공정을 이용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 있어서,

단위 결정 격자 1개 또는 10개 이하 두께의 판상 구조체가 배열되어 형성되는 제올라이트 물질을 촉매로 사용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 제올라이트 물질은 박피반응 (delamination), 필러링 (pillaring), 염기수용액 처리, 이온교환, 탈알루미늄화, 금속 담지 및 유기 관능화로 이루어지는 군에서 선택되는 후 처리 반응을 이용하여 활성화 또는 개질화되는 것을 특징으로 하는 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 제올라이트 물질은 규소 대 금속 원소의 몰비가 500 이상인 것을 특징으로 하는 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 제올라이트 물질에 포함되는 금속 원소는 Be, B, Al, Ti, Fe, Ga, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Sb, La, Hf 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 5】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법을 이용하여 제조되는 ϵ -카프로락탐.

【청구항 6】

기상 베크만 전환 공정을 이용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 있어서,

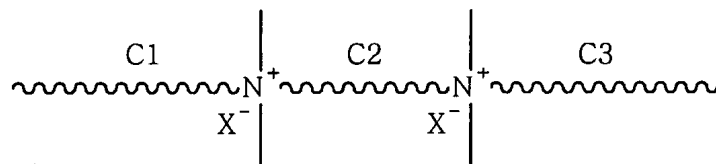
2개 이상의 암모늄 관능기를 포함하거나, 1개의 암모늄 관능기 및 1개의 아민 관능기를 포함하는 유기 계면활성제를 구조 유도체로 첨가하여 합성되는 제올라이트 물질을 촉매로 사용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 7】

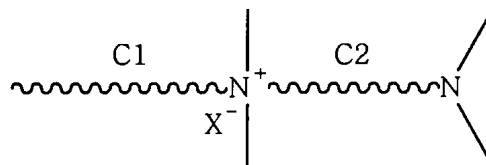
제6항에 있어서,

상기 유기 계면활성제는 화학식 1 또는 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



(여기서, X는 할로젠(Cl, Br, I) 음이온 또는 하이드록사이드(OH) 음이온이다.)

【청구항 8】

제7항에 있어서,

상기 화학식 1 및 화학식 2에서 C1은 탄소 원자 8 ~ 22 개, C2 는 탄소원자 3 ~ 6 개, C3는 탄소원자 1 ~ 8 개로 이루어지는 것을 특징으로 하는 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 9】

제6항에 있어서,

상기 제올라이트 물질은 소성 또는 화학적 처리에 의해 유기 계면활성제를 완전 또는 부분적으로 제거하여 제조되는 것을 특징으로 하는 시클로헥사논 옥심

로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 10】

제6항에 있어서,

상기 제올라이트 물질은 규소 대 금속 원소의 몰비가 500 이상인 것을 특징으로 하는 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 11】

제6항에 있어서,

상기 제올라이트 물질에 포함되는 금속 원소는 Be, B, Al, Ti, Fe, Ga, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Sb, La, Hf 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 12】

제6항에 있어서,

상기 제올라이트 물질은 수열합성법(hydrothermal synthesis), 마이크로파 가열(microwave heating) 및 건식-겔 합성법(dry-gel synthesis)으로 이루어지는 군에서 선택되는 결정화 과정을 거쳐 제조되는 것을 특징으로 하는 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 13】

제6항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법을 이용하여 제조되는 ϵ -카프로락탐.

【청구항 14】

기상 베크만 전환 공정을 이용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 있어서,

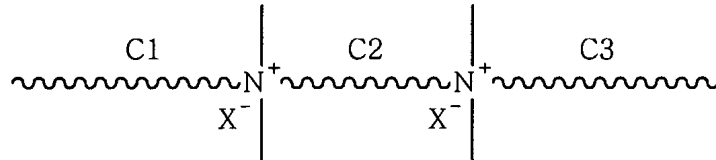
2개 이상의 암모늄 관능기를 포함하거나 1개의 암모늄 관능기 및 1개의 아민 관능기를 포함하는 유기 계면활성제를 구조 유도체로 첨가하여 합성되며, 박피반응(delamination), 필러링 (pillaring), 염기수용액 처리, 이온교환, 탈알루미늄화, 금속 담지 및 유기 관능화로 이루어지는 군에서 선택되는 후 처리 반응을 이용하여 활성화 또는 개질화되는 제올라이트 물질을 촉매로 사용하여 시클로헥사논 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

【청구항 15】

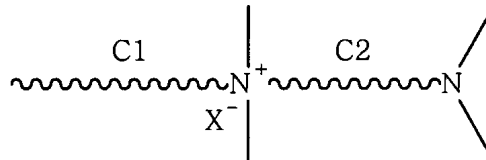
제14항에 있어서,

상기 유기 계면활성제는 화학식 1 또는 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 시클로헥사는 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

[화학식 1]



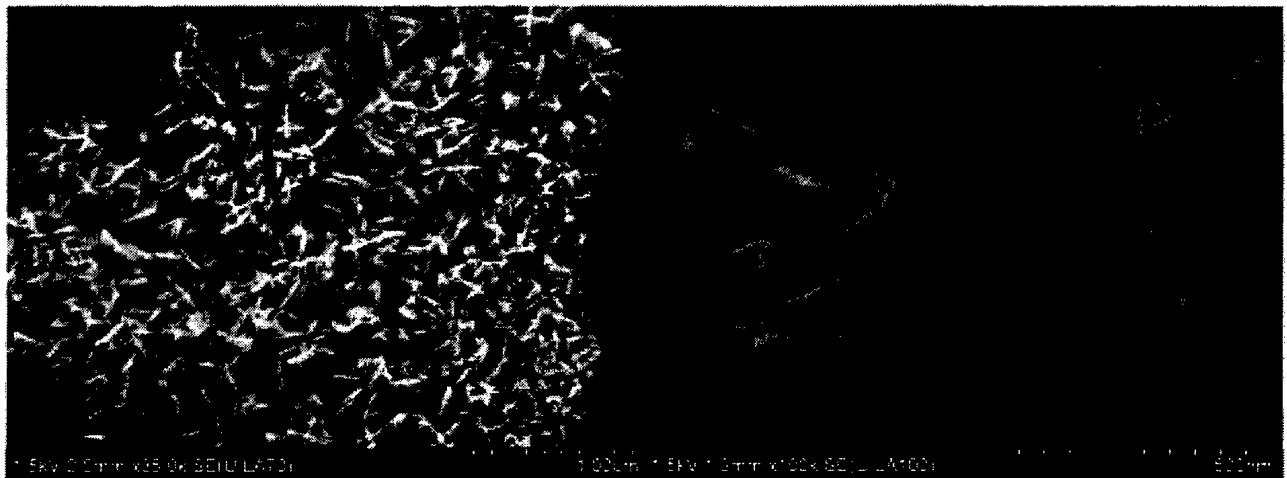
[화학식 2]



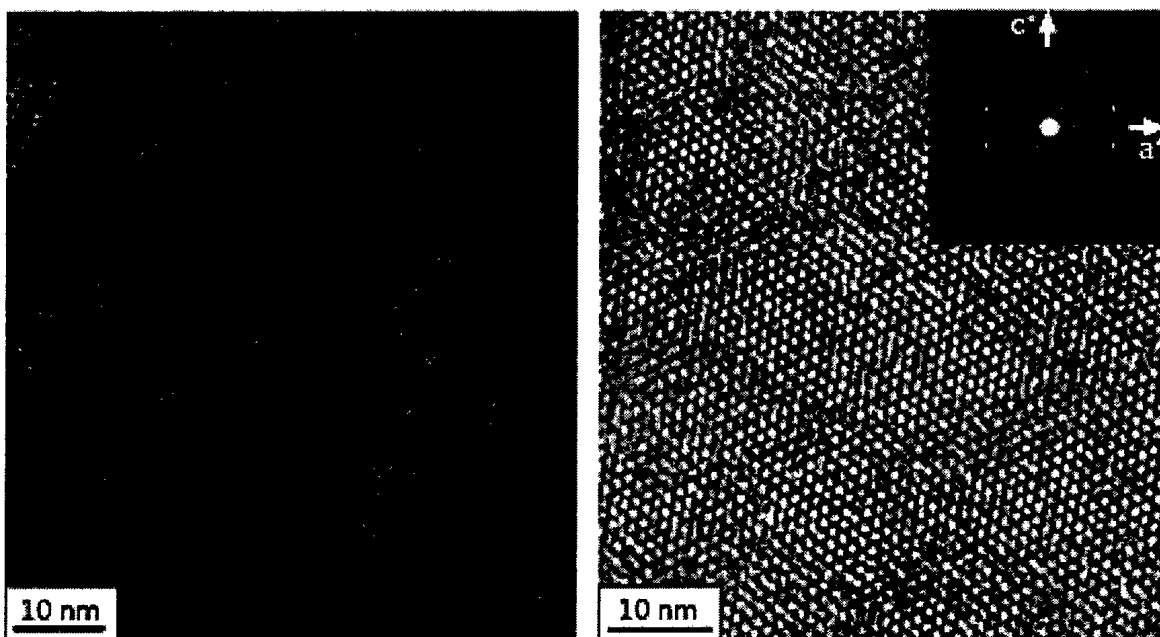
(여기서, X는 할로젠(Cl, Br, I) 음이온 또는 하이드록사이드(OH) 음이온이다.)

【도면】

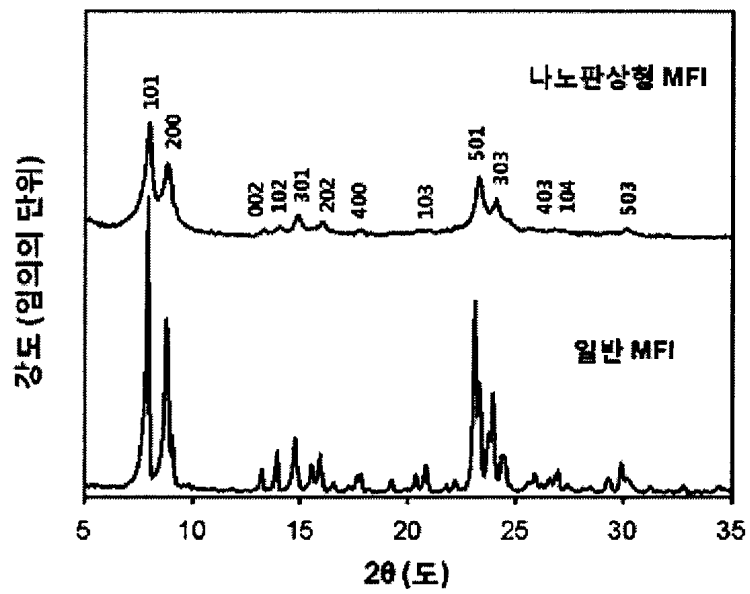
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

