



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0164051  
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*B01J 29/74* (2006.01) *B01J 29/76* (2006.01)  
*B01J 37/00* (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)  
*C01B 3/26* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*B01J 29/74* (2013.01)  
*B01J 29/76* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0061395

(22) 출원일자 2023년05월11일

심사청구일자 2023년05월11일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

조창범

서울특별시 중구 서소문로9길 28 덕수궁롯데캐슬  
송민석

경기도 부천시 범안로95번길 32 부천범박힐스테이트3단지아파트

엄은지

충청북도 괴산군 괴산읍 남산1길 41 신성건설미소  
지움괴산아파트

(74) 대리인

이원희

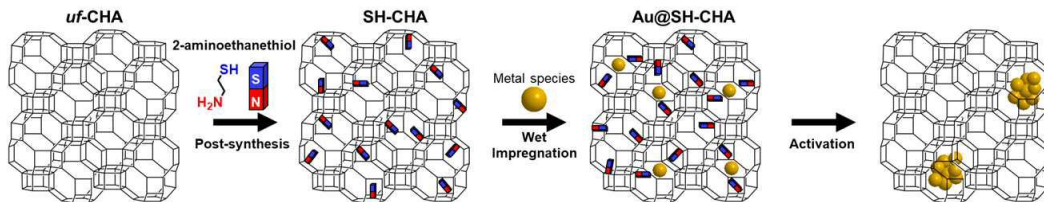
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법 및 이를 통해 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 포함하는 촉매체

(57) 요약

본 발명은 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법 및 이를 통해 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 포함하는 촉매체에 관한 것으로, 구체적으로는 아민기 및 티올기를 포함하는 유기화합물로 제올라이트를 관능화하는 단계; 금속 전구체를 포함하는 용액과 관능화된 제올라이트를 혼합하여 상기 제올라이트 내에 금속을 담지하는 단계; 및 상기 금속이 담지된 제올라이트를 소성하는 단계;를 포함하는, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**B01J 37/0018** (2013.01)

**B01J 37/0203** (2013.01)

**C01B 3/26** (2013.01)

**C01B 2203/0277** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                       |
|-------------|---------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1055001237                            |
| 과제번호        | 2022M3J3A1046017                      |
| 부처명         | 기획재정부                                 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                |
| 연구사업명       | 탄소자원화플랫폼화합물제조기술개발                     |
| 연구과제명       | 부생가스와 CO2를 이용한 Syngas 및 올레핀 생산 실증기술개발 |
| 기 여 율       | 1/1                                   |
| 과제수행기관명     | 한국에너지기술연구원                            |
| 연구기간        | 2023.02.01 ~ 2023.12.31               |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아민기 및 티올기를 포함하는 유기화합물로 제올라이트를 관능화하는 단계;

금속 전구체를 포함하는 용액과 관능화된 제올라이트를 혼합하여 상기 제올라이트 내에 금속 전구체를 도입하는 단계; 및

상기 금속 전구체가 도입된 제올라이트를 소성하는 단계;를 포함하는, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제올라이트를 아민기 및 티올기를 포함하는 유기화합물로 관능화하는 단계에서,

상기 유기화합물의 아민기는 상기 제올라이트의 미세기공에 결합되는, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체를 포함하는 용액과 관능화된 제올라이트를 혼합하여 상기 제올라이트 내에 금속 전구체를 도입하는 단계에서,

상기 관능화된 제올라이트의 티올기는 상기 금속 전구체와 결합되는, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체가 도입된 제올라이트를 소성하는 단계에서,

상기 유기화합물이 제거되어, 미세 기공 내에 금속 입자가 담지된 제올라이트가 제조되는, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 입자는 평균 입경이 1 내지 5nm인, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제올라이트는 8 내지 12개 산소 원자 고리(8MR 내지 12MR)로 규정되는 채널을 갖는, 금속 입자가 담지된

제올라이트의 제조방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제올라이트는 CHA형 제올라이트, \*MRE형 제올라이트, MFI형 제올라이트, 베타 제올라이트 및 SAPO-34 중 어느 하나인, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 Au, Ni, Rh, Ru, Fe, Pt로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

$AuCl_4^-$ 를 포함하는 용액의 pH를 5 내지 7로 형성하여  $AuCl_4^-$ 에 하이드록시기가 도입된 형태의 금속 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 단계;를 포함하는, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항의 제조방법으로 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 포함하는, 촉매체.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 촉매체는 수소이성화 반응(hydroisomerization)용 촉매체인, 촉매체.

#### 청구항 12

제10항에 있어서,

상기 촉매체는 메탄 분해용 촉매체인, 촉매체.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법 및 이를 통해 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 포함하는 촉매체에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 전이 금속은 광범위한 산업 공정에서 촉매로 널리 사용되며, 일반적으로 표면적이 큰 다공성 지지체에 담지되어 고도로 분산된 상태로 사용된다. 하지만 고도로 분산된 상태는 열역학적으로 불안정하며, 촉매 반응 시 서로 뭉

치는 소결 현상이 일어나지만 이렇게 입자가 커지면 표면적이 줄어 촉매 활성이 감소되는 문제가 있다.

[0004] 이러한 입자가 뭉치는 소결 현상을 최소화하기 위해 금속을 다공성 지지체 표면에 고정하는 전략이 제안되었으며, 다공성 지지체 중 결정질 알루미늄실리케이트 계열인 제올라이트는 균일한 기공 크기를 갖고 높은 열 안정성을 가졌던데다 제올라이트 자체가 산촉매로서 작용할 수 있어 이상적인 지지체로서 알려져 있다.

[0005] 제올라이트에 전이 금속을 담지시키는 종래의 방법으로 이온 교환 방법이 있으며, 이는 기형성된 제올라이트에 금속 전구체 양이온을 도입한 후 활성화하여 금속 나노입자를 담지하는 방법이다. 하지만, 이러한 이온 교환 방법은 원자가 높은 양이온(예:  $M^{3+}$  및  $M^{4+}$ )을 갖는 금속의 경우 제올라이트 미세 기공에서 3개(또는 4개)의 양전하를 동시에 교환하기 위한 높은 에너지 장벽으로 인해 담지가 어렵고, 가벼운 금속 원소(예: Ni, Co 및 Fe)의 경우 분극률이 낮고 미세 기공 벽과의 약한 상호 작용으로 인해 금속 전구체가 준비 중에 제올라이트 결정의 외부 표면으로 쉽게 이동하여 담지가 어려운 문제가 있다. 또한 이러한 이온 교환 방법은 FAU 및 MOR과 같은 큰 기공(12MR 구조,  $\varnothing > 0.7 \text{ nm}$ )을 갖는 제올라이트에만 효과적으로 적용되어 작은 기공을 갖는 제올라이트(10MR, 8MR, CHA 등)의 사용이 제한적인 단점을 갖는다.

[0006] 제올라이트에 전이 금속을 담지시키는 다른 방법으로 금속 전구체(예: 금속 질산염 및 금속 할로젠화물)를 제올라이트 전구체와 함께 수열합성하는 in-situ 합성법이 있다. in-situ 합성법에서 제올라이트는 염기성 조건에서 형성되고, 산점을 갖는 제올라이트를 형성하기 위해서는 더 강한 염기성 조건이 필요한 반면 금속 전구체는 염기성 조건에서 침전되어, 금속 전구체의 침전을 방지하기 위해 금속 이온에 배위 결합할 수 있는 유기 첨가제(예: 황 및 질소 함유 리간드)가 사용되지만 제올라이트의 종류 및 제올라이트 산점 조절이 어려운 단점을 갖는다.

[0007] 제올라이트에 전이 금속을 담지시키는 또 다른 방법으로, 대한민국 등록특허 제10-2150081호에 개시된 바와 같이, 제올라이트 및 금속 전구체를 혼합 및 소성하여 제올라이트에 전이 금속을 담지하는 습식 함침법이 있으나, 이 경우 또한 금속 전구체가 제올라이트의 미세 기공 내에 도입되어야 하기 때문에 큰 기공을 갖는 제올라이트(12MR; FAU, Beta 제올라이트 등)에는 적용 가능하나, 금속 전구체가 큰 물질(금, 백금 등)을 작은 기공을 갖는 제올라이트(10MR, 8MR, CHA 제올라이트 등) 내에 담지하기 어려운 단점을 갖는다. 또한, 제올라이트는 양전하를 갖는 조건(pH<2 용액)에서는 제올라이트 구조가 분해되어 담체로서 작용하지 못하여 제올라이트가 음전하를 띠게 하는 조건(pH>2 용액)에서 금속 전구체가 도입되어야 하지만, 용액 내에서 음이온 상태로 존재하는 금 전구체(예를 들어  $AuCl_4^{-}$ )는 음전하를 띠는 제올라이트와 반발력이 발생해 담지가 어려운 문제가 있다.

[0009] 이에, 다양한 응용 분야에서 금속 입자가 담지된 제올라이트를 보다 잘 활용하기 위해서는 Si/Al 비율 및 크기가 다양한 제올라이트에 금속 입자를 담지할 수 있는 방법에 대한 기술개발이 더 필요한 상황이다.

[0011] 본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위하여 연구하던 중 기형성된 제올라이트를 아민기 및 티올기를 포함하는 유기화합물로 관능화시킴으로써, 제올라이트 미세기공 내로의 금속 전구체 확산을 유도하여, 제올라이트에 다양한 금속 입자를 보다 쉽게 담지할 수 있는 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2150081호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 일 측면에서의 목적은

[0015] 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0017] 또 다른 측면에서의 목적은

[0018] 상기 제조방법으로 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 포함하는 촉매체를 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0020] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0021] 일 측면에서는,

[0022] 아민기 및 티올기를 포함하는 유기화합물로 제올라이트를 관능화하는 단계;

[0023] 금속 전구체를 포함하는 용액과 관능화된 제올라이트를 혼합하여 상기 제올라이트 내에 금속 전구체를 도입하는 단계; 및

[0024] 상기 금속 전구체가 도입된 제올라이트를 소성하는 단계;를 포함하는, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법이 제공된다.

[0026] 상기 제올라이트를 아민기 및 티올기를 포함하는 유기화합물로 관능화하는 단계에서, 상기 유기화합물의 아민기는 상기 제올라이트의 미세기공에 결합된다.

[0028] 또한, 상기 금속 전구체를 포함하는 용액과 관능화된 제올라이트를 혼합하여 상기 제올라이트 내에 금속을 담지하는 단계에서, 상기 관능화된 제올라이트의 티올기는 상기 금속과 결합된다.

[0030] 상기 금속 전구체가 도입된 제올라이트를 소성하는 단계에서, 상기 유기화합물이 제거되어 미세 기공 내에 금속 입자가 담지된 제올라이트가 제조된다.

[0032] 이때 상기 금속 입자는 평균 입경이 1 내지 5nm일 수 있다.

[0034] 상기 제올라이트는 8 내지 12개 산소 원자 고리(8MR 내지 12MR)로 규정되는 채널을 가질 수 있다.

[0036] 상기 제올라이트는 CHA형 제올라이트, \*MRE형 제올라이트, MFI형 제올라이트, 베타 제올라이트 및 SAPO-34 중 어느 하나일 수 있다.

[0038] 또한, 상기 금속 전구체는 Au, Ni, Rh, Ru, Fe, Pt로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.

[0040] 또한, 상기 제조방법은,  $AuCl_4^-$ 를 포함하는 용액의 pH를 5 내지 7로 형성하여  $AuCl_4^-$ 에 하이드록시기가 도입된 형태의 금속 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0042] 다른 일 측면에서는,

[0043] 상기 제조방법으로 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 포함하는, 촉매체가 제공된다.

[0045] 상기 촉매체는 수소이성화 반응(hydroisomerization)용 촉매체일 수 있다.

[0047] 또한, 상기 촉매체는 메탄 분해용 촉매체일 수 있다.

### 발명의 효과

[0049] 본 발명은 습식 함침법으로 제올라이트 내에 금속 입자를 담지하되 양이온으로 존재하는 금속 전구체 뿐 아니라 음이온으로 존재하는 금속 전구체를 제올라이트 미세 기공 내에 유도할 수 있어, 제올라이트 내에 다양한 금속 입자를 보다 쉽게 담지시킬 수 있는 장점을 갖는다.

[0050] 또한, 본 발명은 보다 작은 미세 기공을 갖는 제올라이트 내에 금속 입자를 담지시킬 수 있어 다양한 제올라이트에 금속 입자를 담지시킬 수 있는 장점을 갖는다.

[0051] 또한, 본 발명의 촉매체는 수소이성화 반응(hydroisomerization) 및 메탄 분해 반응에서 우수한 촉매 효과를 나타낸다.

[0053] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 일 실시 예에 따라, 관능화된 제올라이트의 티올기와 금속이 결합하는 모습을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 3은  $\text{AuCl}_4^-$  및  $\text{AuCl}_4^-$ 에 하이드록시기가 도입된 형태의 금속 전구체, 및 이와 상기 관능화된 제올라이트와 혼합하는 과정을 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 4는 일 실시 예에 따라 소성 전 및 후의 제올라이트를 모식적으로 나타낸 모습이다.

도 5는 제조 예에 따라 제조된 제올라이트에 대한 고해상도 싱크로트론 분말 X선 회절(XRD) 분석(X선의 파장=1.54298Å), 리트벨트 정련법을 기반한 결정된 구조 분석 그래프 및 모식도이다.

도 6은 제조 예에 따라 제조된 제올라이트에 대한 고체 상태  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  교차 편파(CP) 매직 앵글 스피닝(MAS) 핵자기 공명(NMR) 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

도 7은 제조 예에 따라 제조된 제올라이트에 대한 열중량(TGA) 분석 결과 그래프이다.

도 8은 제조 예에 따라 제조된 제올라이트에 대한 아르곤 등온흡착선(Ar adsorption-desorption isotherm) 분석 결과 그래프이다.

도 9는 제조 예에 따라 제조된 제올라이트와 금속 전구체를 혼합 전 및 후 제올라이트로의 금속 전구체 도입 여부를 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 10은 금속 전구체 도입된 제올라이트에 대한 고해상도 싱크로트론 분말 X선 회절(XRD) 분석(X선의 파장=1.54298Å) 및 리트벨트 정련법을 기반한 결정된 구조 분석한 결과이다.

도 11은 제조 예 2의 uf-Beta 제올라이트와, 제조예 5-1 SH-CHA와 제조 예 2의 uf-Beta를 물리적으로 혼합물에 금 전구체를 도입하는 실험 과정을 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 12는 도 11의 제조 예 2의 uf-Beta 제올라이트와, 제조예 5-1 SH-CHA와 제조 예 2의 uf-Beta를 물리적으로

혼합물에 금 전구체를 도입한 이후 촬영한 스캐닝 투과 전자 현미경(STEM)으로 관찰한 사진이다.

도 13은 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트에 대해 스캐닝 투과 전자 현미경(STEM)으로 관찰한 사진이다.

도 14는 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트에 대한 X선 회절(XRD) 분석 결과 그래프이다.

도 15는 소성 온도를 달리하여 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트에 대한 X선 회절(XRD) 분석 결과 그래프이다.

도 16은 실시 예에 따라 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트에 대한 STEM 사진이다.

도 17은 일 실시 예에 따라 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 촉매로서 사용하는 n-도데칸 수소이성화 반응을 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 18은 일 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 촉매로서 사용하는 n-도데칸 수소이성화 반응에서의 생성물 생성 속도 그래프이다.

도 19는 일 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 촉매로서 사용하는 n-도데칸 수소이성화 반응에서의 전환율 및 수율 그래프이다.

도 20은 일 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 촉매로서 사용하는 메탄 분해 반응에서의 전환율 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0058] 일 측면에서는,
- [0059] 아민기 및 티올기를 포함하는 유기화합물로 제올라이트를 관능화하는 단계;
- [0060] 금속 전구체를 포함하는 용액과 관능화된 제올라이트를 혼합하여 상기 제올라이트 내에 금속 전구체를 도입하는 단계; 및
- [0061] 상기 금속 전구체가 도입된 제올라이트를 소성하는 단계;를 포함하는, 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법이 제공된다.
- [0063] 이하, 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법을 도면을 참고하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0065] 도 1은 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [0067] 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 아민기 및 티올기를 포함하는 유기화합물로 제올라이트를 관능화하는 단계를 포함한다.

- [0069] 상기 단계는, 금속 전구체를 제올라이트의 미세 기공 내에 확산을 유도하기 위해 제올라이트를 관능화하는 단계이다.
- [0071] 도 2는 일 실시 예에 따라, 관능화된 제올라이트의 티올기와 금속이 결합하는 모습을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [0072] 도 1 및 2를 참고하여 살펴보면, 제올라이트를 관능화하기 위해 사용되는 유기화합물은 아민기 및 티올기를 포함하며, 이때 상기 아민기는 상기 제올라이트의 산 부위와 산-염기 반응으로 상기 제올라이트의 미세기공에 결합되고, 상기 티올기는 금속 전구체와 강한 인력을 유도하는 것으로, 이후 단계에서 관능화된 제올라이트와 금속 전구체를 포함하는 용액과의 혼합 시 상기 금속 전구체를 상기 제올라이트의 미세 기공 내로 확산시킬 수 있어, 금속을 보다 효과적으로 담지시킬 수 있습니다.
- [0073] 또한, 관능화되지 않은 제올라이트는  $\text{pH} < 2$ 인 조건에서는 제올라이트의 분해가 일어나 담체로서 사용이 어렵고,  $\text{pH} > 2$ 인 조건(예를 들어 수용액)에서는 음전하를 띄어, 음이온으로 존재하는 금속 전구체(예를 들어,  $\text{AuCl}_4^-$ 의 금 전구체)와는 반발력으로 인해 담지가 어려운 반면, 상기 관능화된 제올라이트는 티올기가 금속 전구체와 강한 인력을 유도하여 음이온으로 존재하는 금속 전구체도 쉽게 담지할 수 있다.
- [0074] 이에, 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 양이온으로 존재하는 금속 전구체 뿐 아니라 음이온으로 존재하는 금속 전구체를 제올라이트 미세 기공 내에 유도하여 담지할 수 있는 점에서 우수한 장점을 갖는다.
- [0076] 이때, 상기 제올라이트는 8 내지 12개 산소 원자 고리(8MR 내지 12MR)로 규정되는 채널을 가질 수 있다.
- [0077] 일례로, 상기 제올라이트는 CHA형 제올라이트, \*MRE형 제올라이트, MFI형 제올라이트, 베타 제올라이트 및 SAPO-34 중 어느 하나일 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.
- [0079] 다음, 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 금속 전구체를 포함하는 용액과 관능화된 제올라이트를 혼합하여 상기 제올라이트 내에 금속 전구체를 도입하는 단계;를 포함한다.
- [0081] 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 습식 함침법으로 제올라이트 내에 금속 입자를 담지하되 상기 관능화된 제올라이트를 사용하여 제올라이트 내에 금속 입자를 담지하는 것을 특징으로 한다.
- [0082] 이때 상기 금속 전구체는 Au, Ni, Rh, Ru, Fe, Pt로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함할 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 제올라이트에 담지되어 사용될 수 있는 다른 금속을 포함할 수 있다.
- [0084] 한편, 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 보다 작은 미세 기공을 갖는 제올라이트 내로 금속 전구체가 확산될 수 있도록 금속 전구체의 입경을 조절할 수 있다.
- [0085] 보다 구체적으로, 금 전구체로서  $\text{AuCl}_4^-$ 를 사용하는 경우,  $\text{Cl}^-$ 의 입경이 약 0.18nm로 커, 8개 산소 원자 고리(8MR)로 규정되는 채널을 갖는 제올라이트의 미세기공 내에 도입이 어려운 문제가 있다.
- [0086] 이에, 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은  $\text{AuCl}_4^-$ 를 포함하는 용액의 pH를 5 내지 7로 형성하여  $\text{AuCl}_4^-$ 에 하이드록시기가 도입된 형태의 금속 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0087] 도 3은  $\text{AuCl}_4^-$  및  $\text{AuCl}_4^-$ 에 하이드록시기가 도입된 형태의 금속 전구체, 및 이와 상기 관능화된 제올라이트와 혼합하는 과정을 모식적으로 나타낸 도면이다.

- [0088] 도 3을 참고하면, 상기 단계를 통해  $\text{AuCl}_4^-$ 를 포함하는 용액의 pH를 5 내지 7로 형성하여 상기 용액이  $\text{AuCl}_4^-$ 에 하이드록시기( $\text{OH}^-$  직경 = 0.11nm)가 도입되어 보다 작은 입경을 갖는 형태인  $\text{Au}^{3+}(\text{OH}^-)_x(\text{Cl}^-)_{4-x}$  ( $0 < x < 4$ )를 금 전구체를 포함하도록 함으로써, 8MR의 제올라이트의 미세 기공 내에 상기 금 전구체를 도입시킬 수 있다.
- [0090] 상기와 같이, 금속 전구체의 입경을 조절함으로써 작은 미세 기공을 갖는 제올라이트 내에 금속 입자를 담지시킬 수 있어 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 다양한 제올라이트에 다양한 금속 입자를 담지시킬 수 있는 장점을 갖는다.
- [0092] 다음, 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 상기 금속 전구체가 도입된 제올라이트를 소성하는 단계;를 포함한다.
- [0093] 도 4는 일 실시 예에 따라 소성 전 및 후의 제올라이트를 모식적으로 나타낸 모습이다.
- [0094] 도 1 및 4를 참조하면, 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 상기 단계를 통해 상기 제올라이트 내에 포함된 유기화합물을 제거할 수 있고, 또한, 미세 기공 내에 금속 입자가 담지된 제올라이트를 형성할 수 있다.
- [0095] 이때 상기 금속 입자는 평균 입경이 1 내지 5nm일 수 있고, 1 내지 3nm일 수 있다.
- [0097] 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 평균 입경이 1 내지 5nm인 금속 입자를 제올라이트 내의 미세 기공 내에 담지함으로써, 금속 입자가 뭉치는 현상 없이 고르게 분산시킬 수 있다.
- [0099] 다른 일 측면에서는,
- [0100] 상기 제조방법으로 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트를 포함하는, 촉매체가 제공된다.
- [0101] 상기 제조방법으로 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트는 평균 입경이 1 내지 5nm인 매우 작은 금속 입자를 포함하고, 상기 금속 입자가 고르게 분산배치되어 있어, 금속 입자에 의한 촉매 활성이 현저히 우수한 장점을 갖는다.
- [0103] 상기 촉매체는 수소이성화 반응(hydroisomerization)에 있어서, 보다 우수한 촉매 활성을 나타내어, 수소이성화 반응용 촉매체로 사용될 수 있다.
- [0105] 또한, 상기 촉매체는 메탄 분해에 있어서, 보다 우수한 촉매 활성을 나타내어, 메탄 분해용 촉매체로 사용될 수 있다.
- [0107] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0108] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0109] <재료>
- [0110] MFI(CBV2314) 제올라이트는 Zeolyst International에서 구입하였다. 수소 테트라클로로금(III) 수화물(99.9%) 및 팔라듐(II) 질산염 수화물(99.8%)은 Alfa-Aesar에서 구입하였다. 니켈(II) 질산염 6수화물(99.999%) 및 로듐(III) 질산염 수화물(~36% 로듐 기준), 황산알루미늄 수화물(~97%), 콜로이달 실리카(40wt.%  $\text{SiO}_2$ , Ludox AS-40), 흙드 실리카, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드( $\text{H}_2\text{O}$ 내에서 ~40%) 및 알루미늄 이소프로폭사이드(98%)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 헥사메타늄 브로마이드(98%) 및 2-아미노에탄티올은 TCI에서 구입하였다. 수산

화나트륨 비드(97.0%), 알루미늄산나트륨, 염화나트륨(99.5%), 염화칼륨(99.0%), 인산(85.0%) 및 벤젠(99.5%)은 대정화학에서 구입하였다.

[0112] <제조 예 1> CHA 제올라이트(uf-CHA)의 제조

[0113] CHA 제올라이트는 구조 유도제(SDA)로서 N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드(TMAOH, 25 중량%, ZeoGen™ SDA 2825)를 사용하여 열수 합성하였다. 구체적으로, 콜로이달 실리카를 TMAOH 및 NaOH 수용액에 첨가하고, 상기 용액을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 상기 용액에 황산알루미늄 수용액을 천천히 첨가하고 60℃에서 24시간 더 교반하였다. 최종 물 겔 조성은 40 SiO<sub>2</sub>:9 Na<sub>2</sub>O:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:10 TMAOH:900 H<sub>2</sub>O였다. 생성된 겔을 테플론 라이닝 스테인리스 스틸 오토클레이브에 옮긴 후 상기 오토클레이브를 텀블링 오븐에 넣고 150℃에서 6일 동안 가열하였다. 이후 고체 생성물을 여과하고, pH가 거의 중성이 될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 세척 후 얻은 제올라이트 시료를 70℃에서 밤새 건조하고 SDA를 제거하기 위해 대기 흐름 하에 550℃에서 4시간 동안 소성하였다.

[0115] <제조 예 2> Beta 제올라이트(uf-Beta)의 제조

[0116] 베타 제올라이트는 구조 유도제(SDA)로서 수산화테트라에틸암모늄(TEAOH)을 사용하여 열수 합성하였다. 구체적으로, 흙드 실리카를 TEAOH, NaCl 및 KCl을 함유하는 증류수와 혼합하였다. 이후 상기 용액에 NaOH를 포함하는 알루미늄산나트륨 수용액을 천천히 첨가하고 생성된 겔 혼합물을 실온에서 10분 동안 교반하였다. 최종 물 겔 조성은 50 SiO<sub>2</sub>:1.97 Na<sub>2</sub>O:1 K<sub>2</sub>O:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:25 TEAOH:750 H<sub>2</sub>O였다. 생성된 겔을 테플론 라이닝 스테인리스 스틸 오토클레이브에 옮긴 후 상기 오토클레이브를 텀블링 오븐에 넣고 135℃에서 20시간 동안 가열하였다. 이후 고체 생성물을 여과하고, pH가 거의 중성이 될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 세척 후 얻은 제올라이트 시료를 70℃에서 밤새 건조하고 구조 유도제(SDA)를 제거하기 위해 대기 흐름 하에 550℃에서 4시간 동안 소성하였다.

[0118] <제조 예 3> \*MRE 제올라이트(uf-\*MRE)의 제조

[0119] \*MRE 제올라이트는 구조 유도제(SDA)로서 헥사메토늄 브로마이드(HMBr<sub>2</sub>)를 사용하여 열수 합성하였다. 구체적으로, 알루미늄산나트륨 및 HMBr<sub>2</sub>는 NaOH 수용액에 용해하였다. 이후 상기 용액에 Ludox AS-40을 첨가한 후 생성된 겔을 15분 동안 격렬하게 흔들고, 이어서 생성된 겔 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 최종 물 겔 조성은 100 SiO<sub>2</sub>:8.5 Na<sub>2</sub>O:0.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2.3 HMBr<sub>2</sub>:2000 H<sub>2</sub>O였다. 생성된 겔을 테플론 라이닝 스테인리스 스틸 오토클레이브에 옮긴 후 상기 오토클레이브를 텀블링 오븐에 넣고 160℃에서 4일 동안 가열하였다. 이후 고체 생성물을 여과하고, pH가 거의 중성이 될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 세척 후 얻은 제올라이트 시료를 70℃에서 밤새 건조하고 구조 유도제(SDA)를 제거하기 위해 대기 흐름 하에 550℃에서 4시간 동안 소성하였다.

[0121] <제조 예 4> SAPO-34 제올라이트 유사체(uf-SAPO-34)의 제조

[0122] SAPO-34 제올라이트는 구조 유도제(SDA)로서 TEAOH를 사용하여 열수 합성하였다. 구체적으로, Ludox AS-40을 알루미늄 이소프로폭사이드 및 TEAOH 수용액에 첨가한 용액을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 이후 상기 용액에 인산을 첨가하고 생성된 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 최종 물 겔 조성은 0.6 SiO<sub>2</sub>:2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4 TEAOH:75 H<sub>2</sub>O였다. 생성된 겔을 테플론 라이닝 스테인리스 스틸 오토클레이브에 옮긴 후 상기 오토클레이브를 텀블링 오븐에 넣고 200℃에서 18.5시간 동안 가열하였다. 이후 고체 생성물을 여과하고, pH가 거의 중성이 될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 세척 후 얻은 제올라이트 시료를 70℃에서 밤새 건조하고 구조 유도제(SDA)를 제거하기 위해 대기 흐름 하에 550℃에서 4시간 동안 소성하였다.

[0124] <제조 예 5> 관능화된 제올라이트의 제조

[0125] 제올라이트(제조 예 1 내지 4에서 소성한 제올라이트 및 MFI) 1g을 2구 플라스크에서 진공 하에 200℃에서 탈기시켰다. 상온으로 식힌 후 벤젠에 녹인 2-아미노에탄티올(AET)을 고무 격막을 통해 2구 플라스크에 주입하였다.

AET의 첨가량은 제올라이트에서 Al에 대한 AET의 몰비가 1이 되도록 조절하였다. 플라스크를 50℃에서 6시간 동안 초음파 처리한 후 고체 생성물을 여과하여 수집하고 벤젠으로 여러 번 세척한 다음 실온에서 4시간 동안 진공 건조시켜 아래 표 1의 제조 예 5-1 내지 5-5의 관능화된 제올라이트를 제조하였다.

표 1

[0126]

|                      |                                |
|----------------------|--------------------------------|
| 제조 예 5-1(SH-CHA)     | 제조 예 1의 CHA제올라이트를 AET로 관능화     |
| 제조 예 5-2(SH-BETA)    | 제조 예 2의 CHA제올라이트를 AET로 관능화     |
| 제조 예 5-3(SH-*MRE)    | 제조 예 3의 *MRE제올라이트를 AET로 관능화    |
| 제조 예 5-4(SH-SAPO-34) | 제조 예 4의 SAPO-34제올라이트를 AET로 관능화 |
| 제조 예 5-5(SH-MFI)     | MFI 제올라이트를 AET로 관능화            |

[0128]

<실시 예> 금속 입자가 담지된 제올라이트 제조

[0129]

단계 1: 담지 금속 촉매는 습식 함침법을 이용하여 제조하였다. 상기 제조 예 5-1 내지 5-5의 관능화된 제올라이트를 80ml의 증류수에 분산시킨 용액에  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.02g을 포함하는 수용액 20ml를 실온에서 교반하면서 첨가하였다. 실온에서 6시간 동안 교반한 후 생성된 고체 생성물을 여과하고 증류수로 세척하고 실온의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 이후 건조된 샘플을  $100 \text{ mL min}^{-1}$ 의 유속으로 건조 공기 하에서 24시간 동안  $0.8^\circ\text{C/min}$ 의 램핑속도로  $350^\circ\text{C}$ 에서 하소하였다.

[0130]

Ni 및 Rh 금속이 제올라이트에 담지된 경우, 실험 조건은 위에서 설명한 것과 동일하지만, 금 염화물 용액을 50ml의 Ni용 0.003M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액으로 교체하거나 60ml Rh에 대한 0.003 M 수성  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 로 교체하였다.  $350^\circ\text{C}$ 에서 소성하고 실온으로 식힌 후, 대기 활성화된 샘플을  $550^\circ\text{C}$  및  $300^\circ\text{C}$ 에서 각각 2시간 동안  $20 \text{ mL /min}$ 의 속도로 10%  $\text{H}_2(\text{Ar}$  희석)를 흘려 환원시켰다. 마지막으로,  $\text{H}_2$ -활성화 샘플을 느린 속도로 공기에 노출시켜 실온에서 부동태화시켜 아래 표 2의 실시 예 1-1 내지 1-8의 금속 입자가 담지된 제올라이트를 제조하였다.

표 2

[0131]

|                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 실시 예 1(Au@SH-CHA)     | 제조 예 5-1의 제올라이트에 Au 담지 |
| 실시 예 2(Au@SH-BETA)    | 제조 예 5-2의 제올라이트에 Au 담지 |
| 실시 예 3(Au@SH-*MRE)    | 제조 예 5-3의 제올라이트에 Au 담지 |
| 실시 예 4(Au@SH-SAPO-34) | 제조 예 5-4의 제올라이트에 Au 담지 |
| 실시 예 5(Au@SH-MFI)     | 제조 예 5-5의 제올라이트에 Au 담지 |
| 실시 예 6(Ni@SH-CHA)     | 제조 예 5-1의 제올라이트에 Ni 담지 |
| 실시 예 7(Rh@SH-CHA)     | 제조 예 5-1의 제올라이트에 Rh 담지 |
| 실시 예 8(Ni@SH-*MRE)    | 제조 예 5-3의 제올라이트에 Ni 담지 |

[0133]

<비교 예>

[0134]

담지 금속 촉매는 상기 제조 예 1 내지 4의 관능화하지 않은 제올라이트를 사용하여 건식 함침법을 이용하여 제조하였다. 구체적으로는 제조 예 1 내지 4의 관능화하지 않은 제올라이트를 1g당 기공부피에 해당하는 증류수에 초음파로 용해시켰다. 관능화하지 않은 제조 예 1 내지 4의 제올라이트 1g을 몰타르에 넓게 힌 후 금속 전구체 용액을 제올라이트 위에 한 방울씩 떨어뜨려 막자사발로 용액과 제올라이트를 섞어주었다. 이후 혼합물을 폴리프로필렌병에 담고 4시간  $70^\circ\text{C}$ 에서 건조시켰다. 이후 건조된 샘플을  $100 \text{ mL min}^{-1}$ 의 유속으로 건조 공기 하에서 24시간 동안  $0.8^\circ\text{C/min}$ 의 램핑속도로  $350^\circ\text{C}$ 에서 하소하였다.(아래 표 3 참조)

표 3

[0136]

|                    |                      |
|--------------------|----------------------|
| 비교 예 1(Au@uf-CHA)  | 제조 예 1의 제올라이트에 Au 담지 |
| 비교 예 2(Au@uf-BETA) | 제조 예 2의 제올라이트에 Au 담지 |

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| 비교 예 3(Au@uf-*MRE)    | 제조 예 3의 제올라이트에 Au 담지 |
| 비교 예 4(Au@uf-SAPO-34) | 제조 예 4의 제올라이트에 Au 담지 |
| 비교 예 5(Au@uf-MFI)     | 제조 예 5의 제올라이트에 Au 담지 |
| 비교 예 6(Ni@uf-CHA)     | 제조 예 1의 제올라이트에 Ni 담지 |
| 비교 예 7(Rh@uf-CHA)     | 제조 예 1의 제올라이트에 Rh 담지 |
| 비교 예 8(Ni@uf-*MRE)    | 제조 예 3의 제올라이트에 Ni 담지 |

- [0138] <실험 예 1> 제올라이트의 관능화 여부 확인
- [0139] 제조 예 5에서 제올라이트가 관능화되었는지를 확인하기 위하여, 관능화 전 제올라이트(제조 예 1) 및 관능화 후 제올라이트(제조 예 5-1)에 대해 고해상도 싱크로트론 분말 X선 회절(XRD) 분석(X선의 파장= 1.54298Å), 리트벨트 정련법을 기반한 결정된 구조 분석, 고체 상태  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  교차 편파(CP) 매직 앵글 스피닝(MAS) 핵 자기 공명(NMR) 스펙트럼 분석, 열중량(TGA) 분석, 아르곤 등온흡착선(Ar adsorption-desorption isotherm) 분석을 수행하고 그 결과를 각각 도 5 내지 도 8에 나타내었다.
- [0140] 도 5에서 a는 탈기 전 제조 예 1의 제올라이트에 Na를 이온교환한 제올라이트(Na+-uf-CHA), b는 소성 후 제조 예 1의 제올라이트(H+-uf-CHA), c는 제조 예 5-1의 관능화된 제올라이트(SH-CHA)에 대한 고해상도 싱크로트론 분말 X선 회절(XRD) 분석 결과이고, d,e,f는 각각은 JANA 프로그램을 사용하여 리트벨트 정련법으로 결정된 결정 구조를 기반으로 그려진 상기 Na+-uf-CHA, H+-uf-CHA 및 SH-CHA의 [210](왼쪽) 및 [100](오른쪽)방향 투영도이다. 상기 투영도에서  $\text{H}_2\text{O}$  분자는 생략되었으며 AET 분자는 명확성을 위해 공간 그룹 P-1을 기준으로 그려졌다.
- [0141] 도 5를 참조하면, 제조 예 5의 제올라이트 미세 기공 내부에 아민기 및 티올기를 갖는 유기화합물이 도입된 것을 확인할 수 있고, 아민기는 제올라이트의 내벽쪽에, 싸이올기는 내부 공간으로 향하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0142] 또한, 도 6은 NMR 결과로서, 도 6을 통해 아민기와 제올라이트 간에 산염기 상호작용을 함을 확인할 수 있으며,
- [0143] 도 7은 TGA 결과 그래프로서, 제조 예 1의 제올라이트는 100°C 부근에서 물에 의한 질량 감소만 나타나는 반면, 제조 예 5-1의 제올라이트는 250 내지 500°C에서 질량 감소가 나타나며 이는 유기 물질이 분해되면서 나타난 결과로 볼 수 있다.
- [0144] 또한, 도 8은 아르곤 등온흡착선 분석 결과로서, 제조 예 1의 제올라이트는 미세 기공 부피가 약  $0.25\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 인 반면, 제조 예 5-1의 제올라이트는 약  $0.17\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 로 미세 기공 부피가 줄어들었음을 확인할 수 있다.
- [0145] 또한, ICP, EA 및 TGA에 의해 결정된 제조 예 5-1의 제올라이트의 화학적 조성은  $\text{Na}_{0.26}\text{Si}_{33.4}\text{Al}_{2.57}\text{O}_{72}(\text{H}_2\text{O})_{5.4}(\text{C}_2\text{H}_7\text{NS})_{2.21}$ 인 것으로 나타났다.
- [0147] 상기 결과를 통해 제조 예 5-1의 제올라이트는 미세 기공 내부에 유기 화합물을 더 포함하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0149] <실험 예 2>
- [0150] 제조 예 1의 제올라이트와 상기 제조 예 1의 제올라이트에 아민기 및 티올기를 포함하는 유기화합물을 도입한 제조 예 5-1의 제올라이트의 금 담지 여부를 확인하기 위하여, 제조 예 1 및 제조 예 5-1의 제올라이트를 80mL의 증류수에 분산시킨 용액에  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.02g을 포함하는 수용액 20mL를 실온에서 교반하면서 첨가한 후 ICP를 통해 제올라이트 내 금속 함량을 측정하고 그 결과를 아래의 표 4에 나타내었으며, 결과에 대해 모식적으로 도 9에 나타내었다. 또한, 고해상도 싱크로트론 분말 X선 회절(XRD) 분석(X선의 파장= 1.54298Å) 및 리트벨트 정련법을 기반한 결정된 구조 분석한 결과를 도 10에 나타내었다.

표 4

[0151]

|                               | 금속 함량(중량%) |
|-------------------------------|------------|
| 제조 예 1(uf-zeolite)에 Au습식 함침   | 검출 불가      |
| 제조 예 5-1(SH-zeolite)에 Au습식 함침 | 0.83       |

[0153]

분석 결과, 표 4에 나타난 바와 같이, ICP를 통해 제올라이트 내 금의 함량을 측정한 결과 유기화합물로 관능화된 제조 예 5-1의 제올라이트의 경우 약 0.83wt%가 담지된 반면 유기화합물이 도입하지 않은 제조 예 1의 제올라이트는 검출한계보다 적은 양이 담지되는 것을 확인하였다.

[0154]

또한, 제조 예 5-1의 제올라이트의 화학적 조성은  $\text{Na}_{0.26}\text{Si}_{33.4}\text{Al}_{2.57}\text{O}_{72}(\text{H}_2\text{O})_{4.6}(\text{C}_2\text{H}_7\text{NS})_{1.82}\text{Au}_{0.16}$ 인 것으로 분석되었다. 또한 XRF 분석 결과 제조 예 5-1의 제올라이트 내 Cl 함량이 기기 검출 수준(즉, 1ppm) 미만인 것으로 나타났다. 이 결과는 대부분의 Cl-리간드가 습식 함침법에서 OH- 및 AET와 같은 다른 분자로 대체되었음을 나타낸다.

[0156]

또한, 도 10을 통해 제올라이트 내부로 도입된 금 입자는 제올라이트에 도입된 티올기와 상호작용함을 확인할 수 있다.

[0157]

상기 결과로부터 AET로 관능화된 CHA 제올라이트는 금 전구체를 제올라이트 내부로 유도하여, 제올라이트 내부에 도입되었음을 확인할 수 있다.

[0158]

이는, AET로 관능화된 CHA 제올라이트의 티올기가 금 전구체와 강한 인력으로 상호작용하여, 금 전구체를 제올라이트 내부로 도입되도록 하였기 때문이고, 또한 8MR 구조의 작은 미세 기공을 갖는 CHA 제올라이트 내부로 들어올 수 있도록 금 전구체  $\text{AuCl}_4^-$ 가 중성조건에서 보다 입경이 작은  $[\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$ 로 대체되었기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0160]

<실험 예 3>

[0161]

SH-CHA에서 의 AET와 제올라이트 가교 산소 사이의 동적 상호 작용을 확인하기 위하여, 도 11에 나타난 바와 같이, 제조 예 2의 uf-Beta 제올라이트와, 제조예 5-1 SH-CHA와 제조 예 2의 uf-Beta를 물리적으로 혼합물을  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.02g을 포함하는 수용액 20mL에 교반하면서 첨가하여 제올라이트 내 금 전구체의 도입 여부를 확인하였으며, 그 결과의 STEM 이미지를 도 12에 나타내었다.

[0162]

도 12에 나타난 바와 같이 제조 예 2의 uf-Beta 제올라이트 자체는 용액에서 금 전구체를 흡착하지 않은 반면 물리적 혼합물 내의 uf-Beta 제올라이트는 금 전구체를 흡착하였다. 이 결과는 CHA 제올라이트에 부착된 AET 분자의 일부가 습식 함침 공정 동안 uf-Beta 제올라이트로 in-situ 이동되었기 때문인 것으로 볼 수 있다. 상기 결과로부터 AET 분자가 동적 산-염기 상호 작용을 통해 제올라이트 기공 벽을 따라 이동할 수 있으며, 이에, AET와 제올라이트 가교 산소 사이의 동적 상호 작용으로 인해 SH-CHA에서 Au 전구체를 보다 균일하게 분산시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0164]

<실험 예 4>

[0165]

실시 예에 따른 방법으로 금속 입자가 제올라이트에 담지되었는지 확인하기 위하여, 실시 예 1 및 비교 예 1에서 금 입자를 담지한 제올라이트에 대하여, 스캐닝 투과 전자 현미경(STEM) 분석, X선 회절(XRD) 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 13 내지 도 15에 나타내었다.

[0166]

도 13은 실시 예 1에 대한 STEM 사진(좌), 및 비교 예 1에 대한 STEM 사진(우)으로, 도 13에 나타난 바와 같이, 실시 예 1의 제올라이트 내에는 약 2nm의 금 입자가 고르게 분포하고 있는 반면, 비교 예 1의 제올라이트에는 1μm 이상으로 매우 큰 금 입자가 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0167] 도 14는 X선 회절(XRD) 분석 결과로서, 도 14에서, 비교 예 1의 제올라이트의 피크의 폭이 매우 좁은 반면 실시 예 1의 제올라이트는 보다 넓은 피크 폭을 가짐을 확인할 수 있다. X선 회절(XRD) 그래프에서 피크 폭이 좁을수록 입자 크기가 큰 것을 의미하므로, 도 13 및 도 14의 결과를 통해, 비교 예 1에서는 금속 입자가 뭉쳐있는 반면 실시 예 1은 약 2nm의 매우 작은 금속 입자가 높은 분산도로 담지되어 있음을 확인할 수 있다.

[0168] 도 15는 실시 예 1의 방법으로 제올라이트에 금 입자를 담지하되 소성온도를 350, 500, 600, 700℃로 달리하여 제조한 경우에 대한 X선 회절(XRD) 분석 결과로서, 실시 예 1의 방법으로 제올라이트에 금 입자를 담지하되 소성온도를 700℃로 높이더라도, 금 입자가 작은 크기를 유지하며 높은 분산도로 담지됨을 확인할 수 있다.

[0169] 상기 결과를 통해, 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법은 금 입자를 1 내지 3nm의 아주 작은 크기로 형성하여 제올라이트의 미세 기공 내에 높은 분산도로 담지할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0171] <실험 예 5>

[0172] 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법으로, 기공도가 다른 제올라이트 및 금 이외의 다른 금속의 적용성을 확인하기 위하여, 실시 예 5(Au@SH-MFI), 실시 예 3(Au@SH-\*MRE), 실시 예 4(Au@SH-SAPO-34) 실시 예 6(Ni@SH-CHA) 실시 예 7(Rh@SH-CHA)에 대해 STEM 분석을 수행하고, 제올라이트 내에 담지된 금속의 함량을 측정하여 그 결과를 도 16 및 아래의 표 5에 나타내었다.

[0173] 도 16의 a 내지 e는 각각 실시 예 5(Au@SH-MFI), 실시 예 3(Au@SH-\*MRE), 실시 예 4(Au@SH-SAPO-34), 실시 예 6(Ni@SH-CHA), 실시 예 7(Rh@SH-CHA)에 대한 STEM 사진이고, 표 5는 제올라이트 내에 담지된 금속의 함량을 측정한 결과 값이다.

[0174] 도 16 및 표 5에 나타난 바와 같이, 일 실시 예에 따른 금속 입자가 담지된 제올라이트의 제조방법으로 금 입자는 약 2nm 수준으로 10MR인 MFI 및 \*MRE, 8MR인 SAPO-34의 제올라이트 모두에 담지될 수 있음을 확인할 수 있으며, 니켈(Ni) 및 로듐(Rh) 입자 모두 약 2nm 수준으로 8MR인 CHA 제올라이트 내에 담지될 수 있음을 확인할 수 있다.

표 5

| 실시 예                  | Metal Content (wt %) |
|-----------------------|----------------------|
| 실시 예 5(Au@SH-MFI)     | 0.46                 |
| 실시 예 3(Au@SH-*MRE)    | 0.66                 |
| 실시 예 4(Au@SH-SAPO-34) | 0.82                 |
| 실시 예 6(Ni@SH-CHA)     | 0.66                 |
| 실시 예 7(Rh@SH-CHA)     | 0.45                 |

[0177] <실험 예 6>

[0178] 일 실시 예에 따른 제조방법으로 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트의 촉매 반응성을 확인하기 위하여, 이하의 n-도데칸의 수소이성화 반응에 실시 예 8의 Ni@SH-\*MRE 및 비교 예 8의 Ni@uf-\*MRE를 촉매로서 사용하여 촉매 반응성을 평가하고 그 결과를 도 18 및 도 19에 나타내었다.

[0179] (n-도데칸 수소이성화 반응)

[0180] 도 17은 이하의 n-도데칸 수소이성화 반응을 모식적으로 나타낸 도면이다.

[0181] n-도데칸의 수소이성화 반응은 스테인레스 스틸 고정층 반응기에서 수행하였다. 촉매는 반응기의 중앙에 로드되었다. 반응 전에 촉매는 H<sub>2</sub> 흐름(50 cm<sup>3</sup>/min) 하에서 550℃에서 2시간 동안 활성화되었다. 촉매 반응은 총압력 3.0 MPa, WHSV = 1.5 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/HC = 20, 370℃에서 수행되었다. 열전도도 검출기(TCD) 및 CP7429 컬럼(Agilent)이 장착된 가스 크로마토그래프(Agilent 7890A)를 사용하여 분석하였다.

[0182] n-도데칸의 수소이성화 반응은 C<sub>12</sub> 이성질체를 생성하는 것이 목적이며, 도 18은 C<sub>12</sub> 이성질체의 생성속도를 나타

내고, 도 19는 전환율 및 수율을 나타낸다.

[0183] 도 18을 통해 실시 예 8의 경우 생성물의 생성속도는 약  $685 \times 10^{-5} \text{ molC}_{12}\text{gNi}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로, 비교 예 8 대비 약 25배 더 빠른 것을 확인할 수 있다.

[0184] 또한, 도 19를 통해 실시 예 8의 경우 전환율은 약 82%로 비교 예 8의 경우의 전환율(약 85%)와 유사한 반면, 선택도는 실시 예 8의 경우 약 29%로, 비교 예 8의 경우(0.3%)보다 현저히 높고, 생성물의 생성속도는 약 25배 더 빠른 것을 확인할 수 있다.

[0185] 상기 결과로부터 일 실시 예에 따른 제조방법으로 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트는 촉매 활성이 현저히 우수하며, 특히 수소이성화 반응용 촉매로서 성능이 매우 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0187] <실험 예 5>

[0188] 일 실시 예에 따른 제조방법으로 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트의 촉매 반응성을 확인하기 위하여, 이하의 메탄 분해 반응에 실시 예 8의 Ni@SH-\*MRE 및 비교 예 8의 Ni@uf-\*MRE를 촉매로서 사용하여 촉매 반응성을 평가하고 그 결과를 도 20에 나타내었다.

[0189] (메탄 분해 반응)

[0190] 메탄 분해 반응은 내경이 1cm인 45cm 길이의 석영 반응기를 사용하는 고정층 반응기 시스템에서 수행되었다. 채질된 촉매(0.5g, 0.36 - 0.60mm)는 석영 울 베드가 있는 석영 반응기의 중앙에 로드되었다. 반응 전에 촉매는 적절한 온도(Ni@uf-\*MRE의 경우 600℃, Ni@SH-\*MRE의 경우 700℃)에서 2시간 동안 H<sub>2</sub> 흐름(20 mL/min)의 흐름 하에서 활성화되었다. 이후, H<sub>2</sub>는 Ar 흐름으로 변경되었고 온도는 600℃에서 안정화되었다. 이어서, 촉매 반응은 WHSV = 0.43 h<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>/Ar = 0.5, 600℃에서 수행되었다. 출구 생성물은 열전도도 검출기(TCD) 및 CP7429 컬럼(Agilent)이 장착된 가스 크로마토그래프(Agilent 7890A)를 사용하여 분석하였다.

[0191] 한편, 메탄 분해는 화학 반응 CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub>를 통한 H<sub>2</sub> 생성을 목표로 한다. 상기 반응은 부산물로 많은 양의 탄소를 생성하여 촉매독에 의한 빠른 비활성화로 이어지며, 이러한 빠른 비활성화 문제를 극복하기 위해서는 활성 금속 나노입자 근처에 코크스가 형성되지 않아야 한다.

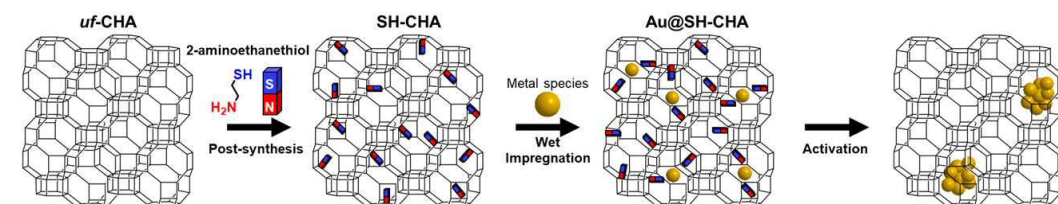
[0192] 도 20은 실시 예 8 및 비교 예 8의 촉매를 사용한 메탄 분해 반응에서의 메탄 전환율로서, 비교 예 8의 촉매를 사용하는 경우 반응 시간 20시간 후에 6.6%에서 3.7%로 지속적으로 비활성화되는 반면, 실시 예 8의 촉매를 사용하는 경우, 3시간 동안 6.2%에서 5.0%로 감소한 후, 촉매 활성은 17시간 동안 ~5.0%로 유지되는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 실시 예 1의 촉매는 코크스에 의해 비활성화되는 문제가 억제된 것을 확인할 수 있다.

[0193] 이는, 비교 예 8의 촉매에서 니켈은 제올라이트의 표면에 위치하여 코크스에 의해 쉽게 차단되는 반면, 실시 예 8의 촉매는 제올라이트의 미세 기공 내에 위치하여, 코크스 저항성이 높아졌기 때문인 것으로 볼 수 있다.

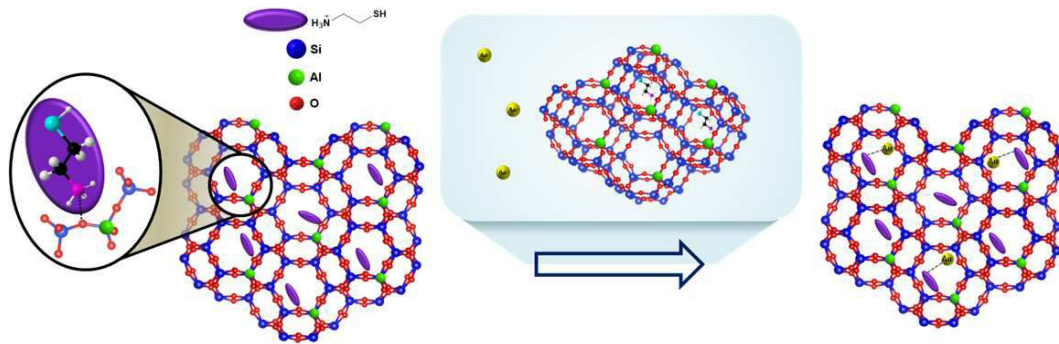
[0194] 상기 결과로부터 일 실시 예에 따른 제조방법으로 제조된 금속 입자가 담지된 제올라이트는 메탄 분해반응에서 코크스 저항성을 높여 촉매 성능의 안정성을 유지한 점에서 보다 우수한 장점을 가짐을 확인할 수 있다.

## 도면

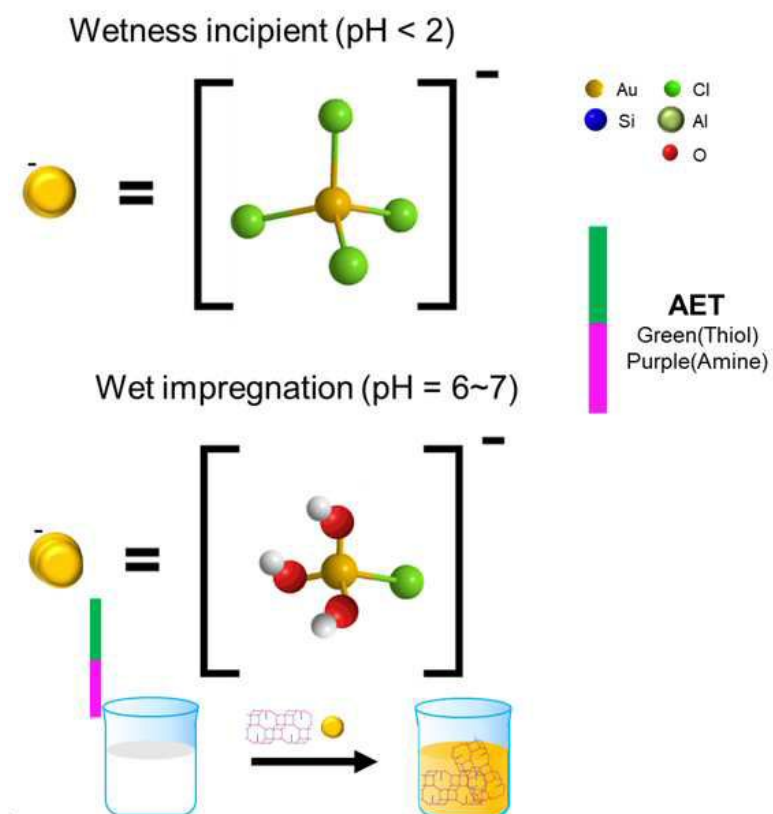
### 도면1



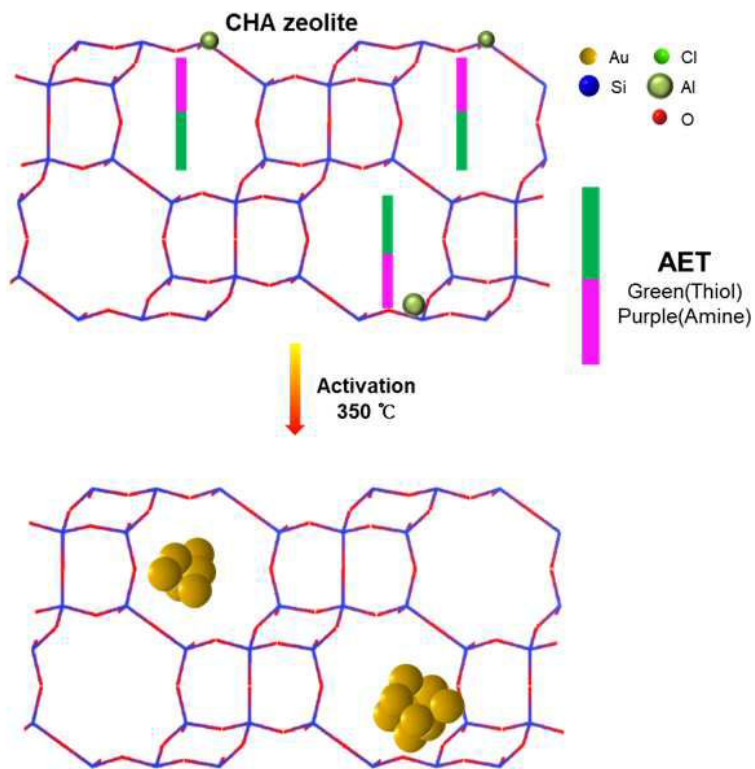
도면2



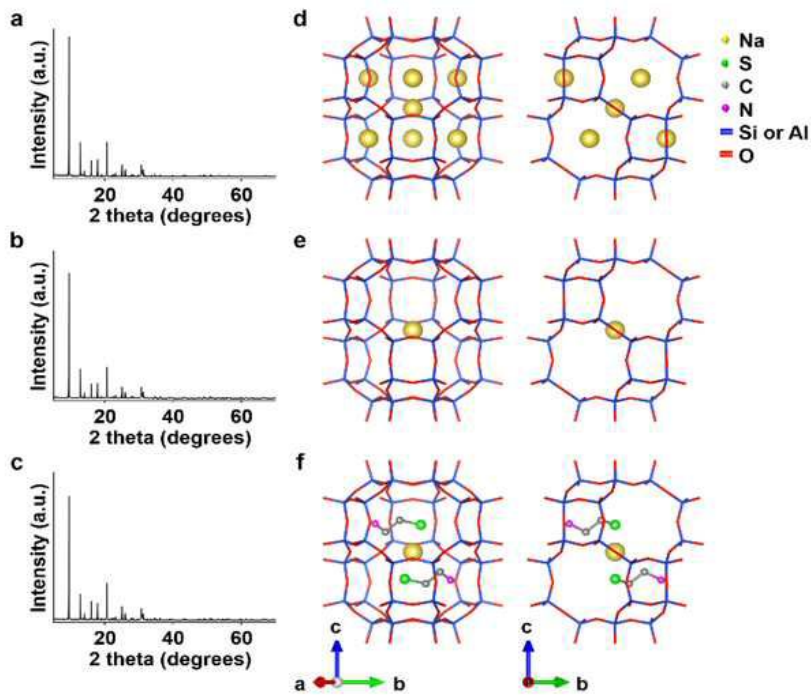
도면3



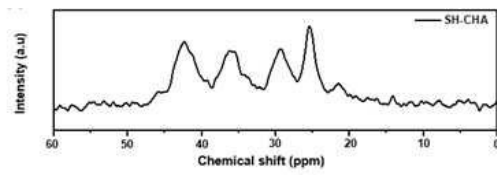
도면4



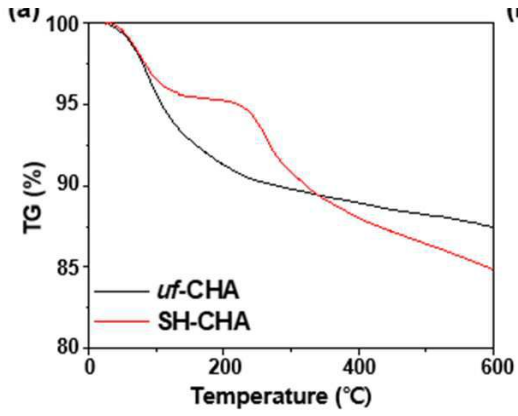
도면5



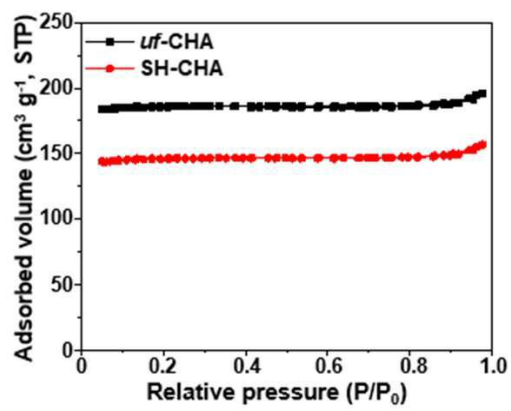
도면6



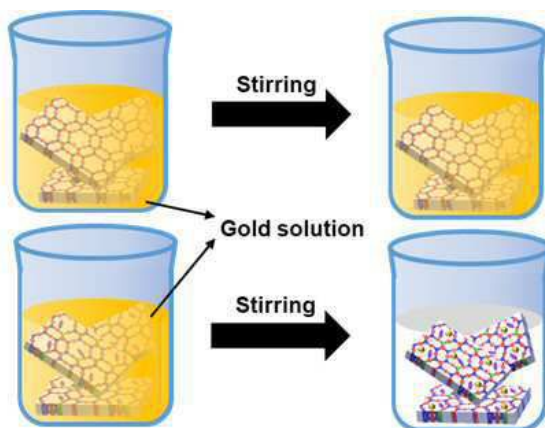
도면7



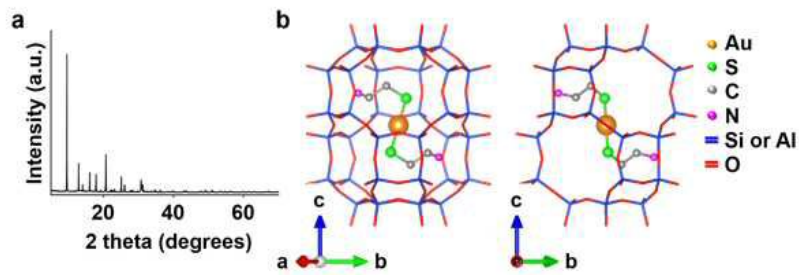
도면8



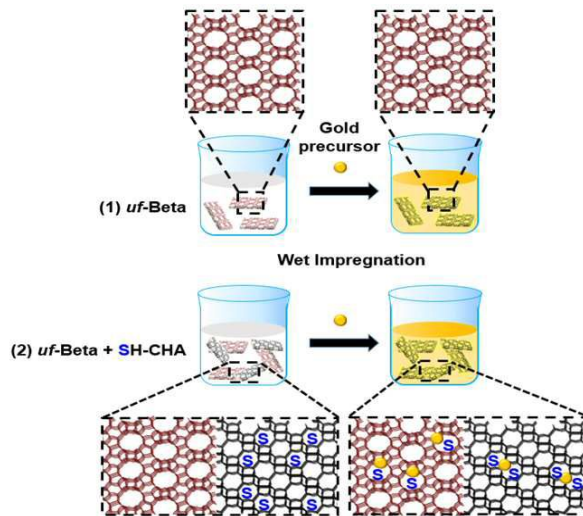
도면9



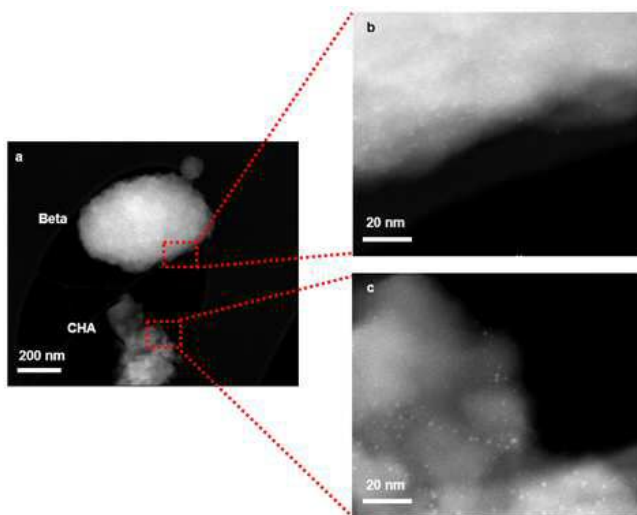
도면10



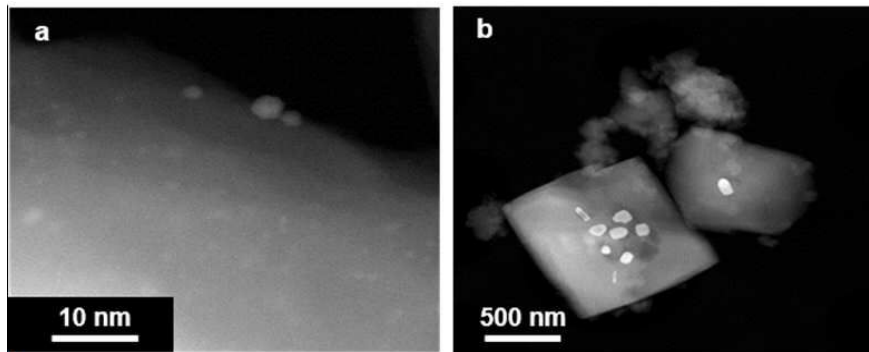
도면11



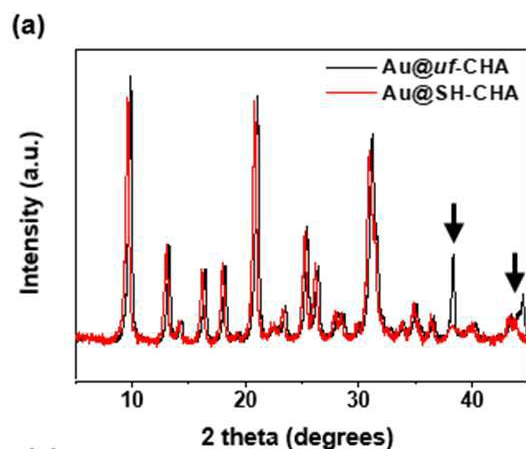
도면12



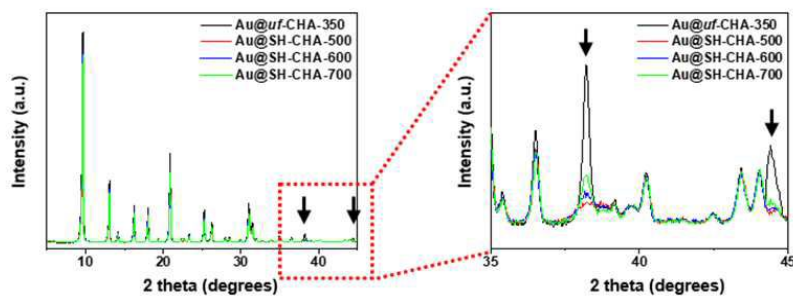
도면13



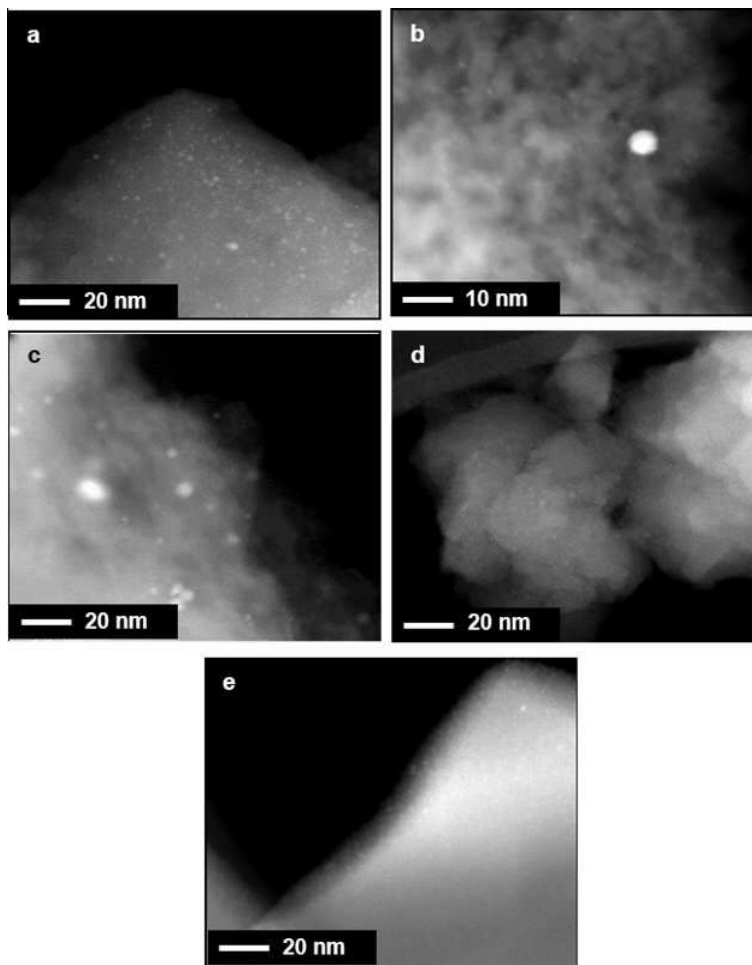
도면14



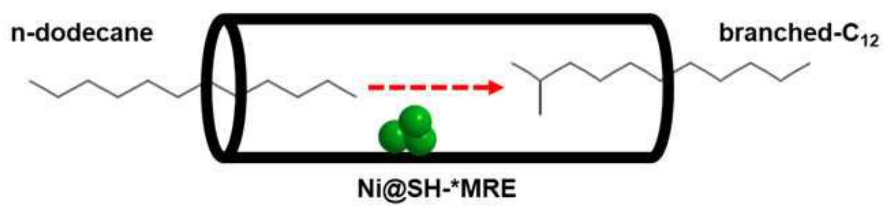
도면15



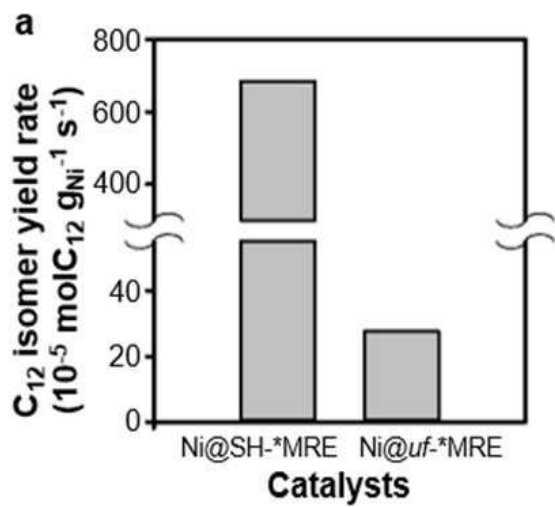
도면16



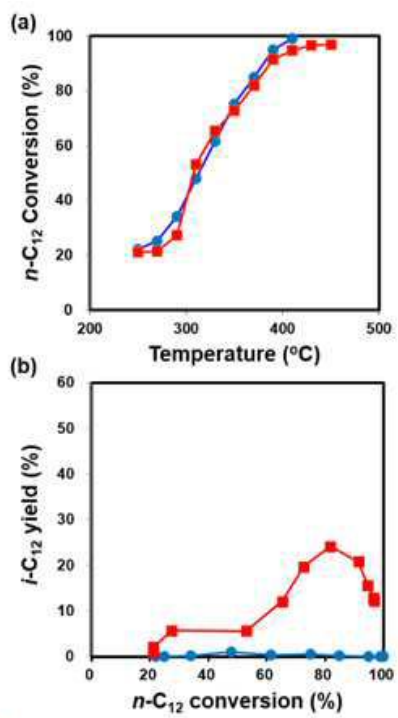
도면17



도면18



도면19



도면20

