

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2011-0009471 2011년01월28일
(51)	Int. Cl.	(71)	출원인
	C01B 39/04 (2006.01) B01J 29/06 (2006.01)		인하대학교 산학협력단
(21)	출원번호 10-2009-0066882		인천 남구 용현동 253 인하대학교
(22)	출원일자 2009년07월22일	(72)	발명자
	심사청구일자 2009년07월22일		박상언
			인천광역시 남구 용현4동 인하대학교 화학과
			강남철
			인천광역시 남구 용현동 253번지
			(뒷면에 계속)
		(74)	대리인
			서형미

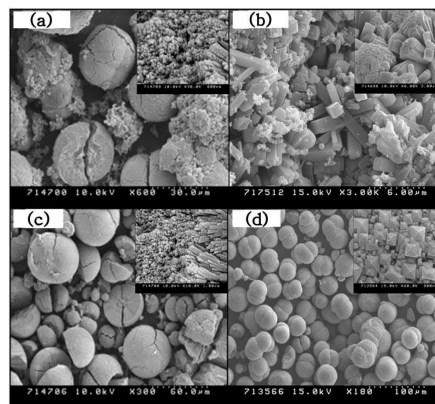
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 고실리카-함유 제올라이트 W의 제조 방법 및 상기 제올라이트 W의 촉매적 용도

(57) 요약

본 발명은 8-원환 구조의 작은 미세 세공 크기와 높은 실리카/알루미나 비율을 갖는 제올라이트 W의 제조 방법 및 상기 제올라이트 W의 촉매적 용도에 관한 것으로서, 상기 제올라이트 W의 제조 방법은 주형물, 유기금속 작용기 및 두 가지 이상의 금속 양이온을 사용하지 않으며, 전구체 용액을 가열하는 수열합성방법과 더불어 마이크로파를 조사하는 것을 포함하며, 이러한 방법에 의하여 제조되는 제올라이트 W는 메탄올 탈수 반응용 촉매로서 고안정성 및 메탄올 탈수 반응에 의하여 합성되는 디메틸 에테르에 대한 고선택성을 나타내며, 강한 산점에 의한 기체상 반응의 전형적 한계인 코크의 발생을 줄여준다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

예코, 아디

인천광역시 남구 용현동 87-21 문화 201-102

서영희

인천광역시 남구 용현4동 인하대학교 253번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 38050

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 국가지정연구실

연구과제명 마이크로파합성 나노구조촉매에 의한 그린 화학

기여율

주관기관 인하대학교

연구기간 2008년 01월 1일 ~ 2009년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는, 고실리카-함유 제올라이트 W의 제조 방법:

단일 금속 양이온 전구체 및 알루미늄 전구체를 물에 용해시킨 제 1 용액을 형성하는 단계;

실리카 전구체를 물에 용해시킨 제 2 용액을 형성하는 단계;

상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합하여 전구체 용액으로서 상기 실리카 전구체/알루미늄 전구체의 몰비가 5 내지 7인 전구체 용액을 형성하는 단계;

상기 전구체 용액에 에틸렌 글리콜을 첨가하는 단계; 및

상기 에틸렌 글리콜을 첨가된 전구체 용액을 150℃ 내지 180℃로 가열한 후 마이크로파를 조사(irradiation) 하여 제올라이트 W를 합성하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 마이크로파 조사는 600 W 내지 1200 W의 마이크로파를 3 시간 내지 5 시간 동안 조사하여 상기 전구체 용액을 150℃ 내지 180℃로 온도를 유지하는 것인, 고실리카-함유 제올라이트 W의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단일 금속 양이온은 나트륨 이온 또는 칼륨 이온인, 고실리카-함유 제올라이트 W의 제조 방법.

청구항 4

단일 금속 양이온 전구체 및 알루미늄 전구체를 물에 용해시킨 제 1 용액을 형성하고; 실리카 전구체를 물에 용해시킨 제 2 용액을 형성하고; 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합하여 전구체 용액으로서 상기 실리카 전구체/알루미늄 전구체의 몰비율이 5 내지 7인 전구체 용액을 형성하고; 상기 전구체 용액에 에틸렌 글리콜을 첨가하고; 상기 에틸렌 글리콜을 첨가된 전구체 용액을 150℃ 내지 180℃로 가열한 후 마이크로파를 조사(irradiation) 하는 것을 포함하는 제조 방법에 의하여 수득되는 고실리카-함유 제올라이트 W로서, 각기둥 형상 또는 쌍둥이공 형상을 갖는, 고실리카-함유 제올라이트 W.

청구항 5

제 4 항에 따른 고실리카-함유 제올라이트 W를 포함하는 메탄올 탈수 반응용 촉매로서 고안정성을 가지며 상기 메탄올 탈수 반응에 의하여 합성되는 디메틸 에테르에 대한 고선택성을 나타내는, 고실리카-함유 제올라이트 W를 포함하는 메탄올 탈수 반응용 촉매.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

본원은 주형물, 유기금속 작용기 및 두 가지 이상의 금속 양이온을 사용하지 않으며, 전구체 용액을 가열하는 수열합성방법과 더불어 마이크로파를 조사하는 것을 포함하는 고실리카 함유 제올라이트 W의 제조 방법, 상기

[0001]

제조 방법에 의하여 제조되는 고실리카 함유 제올라이트 W, 및, 상기 제올라이트 W를 포함하는 메탄올 탈수 반응용 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 작은 세공을 갖는 제올라이트, 특히 제올라이트의 세공 크기 중 가장 작은 8-원환(8-membered ring) 구조를 갖는 제올라이트는 메탄올 탈수 반응과 더불어 수소 저장, 이산화탄소와 물의 제거, 막 분리, 물 정화 등의 분야에서 활발히 응용되고 있다 [참고문헌 : (a) J.P.H. Fee, J.M. Murray and S.R. Luney, *Anaesthesia*, 50 (1995) 841., (b) M.C. Ilao, H. Yamamoto and K. Segawa, *J. Catal.*, 161 (1996) 20., (c) T. Shikada, K. Fujimoto, M. Miyauchi and H. Tominaga, *Appl. Catal.*, 7 (1983) 361., S. Altwasser, C. Welker, Y. Traa and J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.*, 83 (2005) 345., (e) H.-Y. Jeon, C.-H. Shin, H.J. Jung and S.B. Hong, *Appl. Catal.*, A, 305 (2006) 70., (f) A.W. Wang, S. Weigel and G. Muraro, *Molecular Sieves as Catalysts for Methanol Dehydration in the LPDME Process*, Air Products and Chemicals, Inc., 2002.]. 작은 세공을 가지는 제올라이트 W는 멀리노이트(merlinoite, MER)의 형상 구조를 가지는 제올라이트로 현재까지 다양한 양이온 소스들과 주형물을 이용하여 수열 합성 방법으로 합성되어 왔다. 수열 합성 방법은 양이온 소스, 알루미늄, 실리카(합성 방법에 따라서 주형물 등을 첨가하기도 함)로부터 얻어진 겔을 적정 용기에서 열을 가하는 합성법이다. 많은 합성 과정에서 가열은 수열 합성에 의해 행해지지만, 이를 대체 할 수 있는 방법으로 마이크로파를 이용한 전매질의 직접 가열 방법이 제안되었다 [참고문헌: (a) D. M. P Mingos, D. R. Baghurst (1991) *Chem. Soc. Rev.* 20, 1., (b) K. J. Rao, B. Vaidhyanatha, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, (1999) *Chem. Mater.* 11, 882.]. 이와 같은 간단한 형식의 방법으로, 마이크로파 조사를 위한 테플론 용기가 사용되었고, 마이크로파를 조사하는 오븐에서 가열되었다. 마이크로파를 통한 제올라이트 합성은 수열 합성과 비교하여 많은 장점이 있어 제올라이트 합성의 새로운 열 제공 물질로 급부상해왔다. 마이크로파가 투과하는 테플론 반응 용기를 통한 빠르고 균일한 열 전달력, 이상적인 물질의 선택적 열 전달 가능성, 균일한 핵의 생성 및 짧은 결정화 시간 등이 상기 장점에 대한 예이다. 특히, 전구체 합성 용액에 마이크로파를 가하여 빠른 결정화 시간 내에 제올라이트를 합성하는 결과가 발표되었다 [참고문헌 : (a) Hwang, Y. K., J.-S., Park, S.-E., Kim, D. S., Kwon, Y.-U., Jhung, S. H., Hwang, J.-S., and Park, M. S., (2005) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 556-560., (b) Park, S.-E., Chang, J.-S., Hwang, Y. K., Kim, D. S., S. H., and Hwang, J.-S. (2004) *Catal. Surv. Asia* 8, 91.].
- [0003] Lillerud 그룹에 의하면 높은 칼륨의 양이 제올라이트 W를 합성하는데 가장 중요한 요소라고 주장하고 있다 [참고문헌: B.M. Skofteland, O.H. Ellestad and K.P. Lillerud, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 43 (2001) 61.]. 또한 제올라이트 W는 과량의 알칼리 조건에서 합성된다는 연구 결과가 보고 된 바 있다 [참고문헌 : A. Bieniok, K. Bornholdt, U. Brendel and W.H. Baur, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 271.].
- [0004] 1980년대 후반부터 1990년대 초반까지 제올라이트 W는 천연 광물로서 발견되고 비교적 단순한 합성 조건에 의해 합성된 결과가 보고 되었다. 일반적으로, 제올라이트 W를 합성하기 위해서 특정 나트륨과 칼륨 소스가 들어간 알루미늄실리케이트 용액이 전구체로서 사용된다 [참고문헌: D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley, New York, 1974.]. 1990년대 후반부터 제올라이트 W를 다양한 합성 방법으로 접근한 논문들이 배출되었다. Quirin 그룹은 유기 양이온 문자를 주형물로서 활용하고, 칼륨을 사용해 합성된 제올라이트 Y를 알루미늄 소스로 활용하여 멀리노이트 형태의 제올라이트를 합성했다 [참고문헌: J.C. Quirin, L. Yuen and S.I. Zones, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2489.].
- [0005] 최근에 Thoma 그룹은 제올라이트 W를 합성하기 위해 유기 금속 작용기를 사용한 연구 결과를 발표하였다 [참고문헌: S.G. Thoma and T.M. Nenoff, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 34 (2000) 301.]. 하지만 Liu 그룹과 Terada 그룹의 연구 보고에 의하면 두 가지 혹은 더 많은 금속 양이온이 쓰였을 경우 촉매 활성점의 불균일성, 불균일한 세공 크기의 형성 등으로 인하여 한계에 도달하는 것으로 알려졌다 [참고문헌: (a) L. Li, N. Liu, B. McPherson and R. Lee, *Desalination*, 228 (2008) 217., (b) M. Terada, Y. Matsumoto, Y. Nakamura and K. Mikami, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 132 (1998) 165.]. 현재까지 제올라이트 W를 합성하는 여러 가지 합성법에 의한 연구 결과는 발표되었으나, 다소 작은 세공으로 인하여 제올라이트 W를 활용하는 방안으로 발표된 연구 결과는 없다.
- [0006] 멀리노이트 형상의 제올라이트들은 전형적으로 2.5 보다 작은 실리카/알루미나 비율을 가진다 [참고문헌: (a) R. M. Barrer and J. W. Baynham, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2882., (b) J. D. Sherman, *ACS Symp. Ser.*, Vol. 40, 1977, p. 30.]. Flanigen의 보고에 따르면, 멀리노이트는 실리카/알루미나 비율이 2 초과 내지 5 이하인

범위에 속하는 것으로 알려져 있다 [참고문헌: E. M. Flanigen, Proc. 5th Intl. Conf. Zeolites, London, 1980, p. 760.]. 멀리노이트 형상의 제올라이트에 대한 최근의 연구 결과에 따르면, 유기 양이온 영역의 화학물을 첨가하여 실리카/알루미나 비율을 3.8 까지 또는 더 높힐 수 있다고 보고되었다 [참고문헌: (a) J.C. Quirin, L. Yuen and S.I. Zones, J. Mater. Chem., 7 (1997) 2489., (b) P.A. Barrett, S. Valencia and M.A. Camblor, J. Mater. Chem., 8 (1998) 2263., (c) G.J. Kennedy, M. Afeworki and S. B. Hong, Microporous Mesoporous Mater., 52 (2002).].

[0007] 반면, 디메틸 에테르의 상업적인 중요성은 디젤을 대체하는 연료 및 합성 가스로부터 화학 물질 합성 등으로의 활용 가능성으로 인하여 상당히 증가하는 추세다. 상기 디메틸 에테르는 전통적인 디젤 연료에 비해서 산화 시 유독한 부산물을 형성하지 않는 점, 에테르 화합물으로써 과산화물을 형성하지 않는 점, 질소 산화물 배출율이 낮다는 점 및 매연을 거의 방출하지 않고 엔진 소음이 낮아지는 점 등의 특성을 가지고 있다 [참고문헌: M. Xu, D.W. Goodman and A. Bhattacharyya, Appl. Catal., A, 149 (1997) 303.].

[0008] Wang 그룹은 약한 브론스테드 산을 가지고 있는 SAPO, ALPO, 보론으로 대체된 제올라이트 등의 분자체들을 촉매로 사용한 액체상 디메틸 에테르 생성 반응에 대한 연구 결과를 보고한 바 있다. 하지만 이러한 분자체와 제올라이트 촉매들은 큰 세공 크기와 비교적 강한 산점으로 인해 충분히 활성화되지 못한 채 비활성화 되었다 [참고문헌: Park, S.-E., Chang, J.-S., Hwang, Y. K., Kim, D. S., S. H., and Hwang, J.-S. (2004) Catal. Surv. Asia 8, 91.].

[0009] 따라서, 보다 균일한 세공 크기를 가지며 적절한 산점을 보유함으로써 디메틸 에테르에 대한 우수한 촉매 활성을 가지는 제올라이트에 대한 필요성이 대두되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은, 주형물, 유기금속 작용기 및 두 가지 이상의 금속 양이온을 사용하지 않으며, 전구체 용액을 가열한 후 마이크로파를 조사함으로써 마이크로파 조사를 수반하는 수열합성에 의하여 제올라이트 W를 합성하는 단계를 포함하는 고실리카 함유 제올라이트 W의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의한 고실리카 함유 제올라이트 W, 및 상기 고실리카 함유 제올라이트 W를 포함하여 고안정성 및 고선택성을 갖는 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제공하고자 한다.

[0011] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은, 단일 금속 양이온 전구체 및 알루미늄 전구체를 물에 용해시킨 제 1 용액을 형성하는 단계; 실리카 전구체를 물에 용해시킨 제 2 용액을 형성하는 단계; 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합하여 전구체 용액을 형성하는 단계; 및 상기 전구체 용액을 150℃ 내지 180℃로 가열한 후 마이크로파를 조사(irradiation) 하여 제올라이트 W를 합성하는 단계를 포함하는 제올라이트 W의 제조 방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 다른 측면은 상기 제조 방법에 의하여 제조된 제올라이트 W를 제공한다.

[0014] 본 발명의 또 다른 측면은 메탄올 탈수 반응용 촉매로서, 고안정성 및 상기 메탄올 탈수 반응에 의하여 합성되는 디메틸 에테르에 대한 고선택성을 나타내는, 상기 제조 방법에 의하여 제조된 제올라이트 W를 포함하는 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제공한다.

효과

[0015] 상기 본 발명에 따르면, 주형물, 유기금속 작용기 및 두 가지 이상의 금속 양이온을 사용하지 않으며, 전구체 용액을 가열한 후 마이크로파를 조사하여 제올라이트 W를 합성하는 단계를 포함하여 수행함으로써 미세 세공 크기와 6.4의 높은 실리카/알루미나 비율을 갖는 고실리카-함유 제올라이트 W를 제조할 수 있다.

[0016] 또한, 합성 단계에서 젤화제로서 에틸렌 글리콜을 첨가하여 보다 균일한 세공을 포함하는 고실리카-함유 제올라이트 W를 제조할 수 있다.

[0017] 상기 제조 방법에 따른 고실리카-함유 제올라이트 W는 작은 세공 및 친수성, 적절한 산성도를 가지며, 고실리카-함유 제올라이트 W는 메탄올 탈수 반응용 촉매로서 고안정성 및 메탄올 탈수 반응에 의하여 합성되는 디메틸 에테르에 대한 고선택성을 나타내며, 강한 산점에 의한 기체상 반응의 전형적 한계인 코크의 발생을 줄여준다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0019] 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0020] 본원의 일 측면은, 하기 단계를 포함하는, 고실리카-함유 제올라이트 W의 제조 방법을 제공한다:

[0021] 단일 금속 양이온 전구체 및 알루미늄 전구체를 물에 용해시킨 제 1 용액을 형성하는 단계;

[0022] 실리카 전구체를 물에 용해시킨 제 2 용액을 형성하는 단계;

[0023] 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합하여 전구체 용액을 형성하는 단계; 및 상기 전구체 용액을 150℃ 내지 180℃로 가열한 후 마이크로파를 조사(irradiation) 하여 제올라이트 W를 합성하는 단계.

[0024] 상기 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 가열 전에 상기 전구체 용액에 에틸렌 글리콜을 첨가하는 단계를 추가 포함할 수 있다.

[0025] 상기 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 합성된 제올라이트 W를 분리하고 건조시켜 소성시키는 단계를 추가 포함할 수 있다.

[0026] 상기 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 마이크로파 조사는 600 W 내지 1200 W의 마이크로파를 3 시간 내지 5 시간 동안 조사하여 상기 전구체 용액을 150℃ 내지 180℃로 온도를 유지할 수 있으나, 상기 설명한 반응 조건에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 상기 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 실리카 전구체/알루미늄 전구체의 몰비율이 5 내지 7일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 상기 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 단일 금속 양이온은 나트륨 이온 또는 칼륨 이온일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 에틸렌 글리콜은 상기 실리카 전구체 전체 몰수에 대해 5% 내지 20%, 예를 들어, 9% 내지 11%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본원의 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 고실리카-함유 제올라이트 W를 제공한다.

[0031] 예를 들어, 상기 고실리카-함유 제올라이트 W는 8-원환 구조의 작은 세공 크기와 6.4의 높은 실리카/알루미늄 비율을 가질 수 있다.

[0032] 상기 고실리카-함유 제올라이트 W는 각기둥 형상 또는 쌍둥이공 형상일 수 있다.

[0033] 본원의 또 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의하여 제조된 고실리카-함유 제올라이트 W를 포함하는 메탄올 탈수 반응용 촉매에 관한 것으로서, 상기 고실리카-함유 제올라이트 W는 고안정성 및 상기 메탄올 탈수 반응에 의하여 합성되는 디메틸 에테르에 대한 고선택성을 나타내며, 강한 산점에 의한 기체상 반응의 전형적 한계인 코크의 발생을 줄여준다.

[0034] 이하, 본원의 고실리카-함유 제올라이트 W의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 고실리카-함유 제올라이트 W의 일 구현예에 대하여 도면을 이용하여 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이에 제한되는 것은

아니다.

[0035] [고실리카-함유 제올라이트 W의 제조]

[0036] 단일 금속 양이온 전구체 및 알루미늄 전구체를 물에 용해시킨 제 1 용액을 형성하고, 실리카 전구체를 물에 용해시킨 제 2 용액을 형성할 수 있다. 여기서, 상기 단일 금속 양이온 소스는 스트론튬 등 특정 양이온 소스가 아닌, 기본적인 나트륨 또는 칼륨일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 알루미늄 전구체는 일반적으로 알루미늄을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 실리카 전구체/알루미늄 전구체의 몰비율은 5 내지 7일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 이후, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합하여 전구체 용액을 형성하고, 상기 전구체 용액을 용기, 예를 들어, 테플론 용기에 옮겨 오토클레이브(autoclave)에서 바람직하게는 150℃ 내지 180℃로 가열한 후 마이크로파를 조사하여 제올라이트 W를 합성할 수 있다. 여기서, 상기 전구체 용액을 150℃ 내지 180℃의 범위로 64 시간 내지 80 시간 동안 가열할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 마이크로파 조사는 600 W 내지 1200 W 출력 범위의 마이크로파를 3 시간 내지 5 시간 동안 조사하여 상기 전구체 용액을 150℃ 내지 180℃로 온도를 유지할 수 있으나, 상기 설명한 반응 조건에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 상기 제올라이트 W는 결정학적으로 8-원환 구조를 갖는 펄리노이트 형상에 의해 유도되며, 상기 수열합성에 의하여 합성된 제올라이트 W는 쌍둥이공(twin-ball) 형상, 상기 마이크로파 조사에 의해 합성된 제올라이트 W는 각기둥 형상(prismatic morphology)을 가진다.

[0038] 상기 가열 전에 상기 전구체 용액에 에틸렌 글리콜을 첨가하는 단계를 추가 포함할 수 있는데, 상기 에틸렌 글리콜은 젤화제로서 보다 균일한 세공을 형성할 수 있게 해 준다. 상기 에틸렌 글리콜은 상기 실리카 전구체 전제 몰수에 대해 9% 내지 11%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 다음으로, 상기 합성된 제올라이트 W를 분리하고 건조시켜 소성시키는 단계를 추가 포함하여 수행할 수 있다. 상기 제올라이트 W를 소성시키는 단계는 상기 합성된 제올라이트 W를 충분히 건조시킨 후, 바람직하게는 500℃ 내지 600℃에서 5 시간 또는 7 시간 동안 상기 제올라이트 W를 소성시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 이후, 적절한 산성을 부여하기 위하여 예를 들어, 질산 암모늄 용액을 상기 합성된 제올라이트 W와 혼합한 후, 암모니아 그룹을 증발시킴으로써 적절한 산성을 부여한 제올라이트 W를 형성할 수 있다. 상기 제올라이트 W에 적절한 산성을 부여함으로써, 강한 산성에 의하여 기체상 반응의 전형적 한계인 코크 발생이 일어나는 것을 방지할 수 있다.

[0041] 상기 본 발명에 따른 제올라이트 W는 메탄을 탈수 반응용 촉매로서, 고안정성 및 메탄을 탈수 반응에 의하여 합성되는 디메틸 에테르에 대한 고선택성을 나타내는, 메탄을 탈수 반응용 촉매로 제공할 수 있다. 상기 제올라이트 W 촉매를 사용하여 긴 반응 시간 동안 부산물 없이 디메틸 에테르에 대해 100% 선택도로서 디메틸 에테르를 합성할 수 있다. 상기 제올라이트 W 촉매는 고실리카를 함유하므로 550℃까지 열적으로 안정할 수 있는데, 이러한 물질 자체의 열적 안정성으로 인하여 긴 반응 시간 동안 고안정성의 촉매 활성을 보여 주며, 상기 열적 안정성, 친수성 및 적절한 산성도로 인하여 디메틸 에테르에서 올레핀 화합물로 전환되지 않고 고선택적으로 상기 디메틸 에테르를 합성함으로써 불필요한 정제 공정을 줄일 수 있다.

[0042] 이하, 본 발명의 제올라이트 W의 제조 방법 및 그에 의한 제올라이트 W의 일 실시예에 대하여 도면을 이용하여 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

실시예

[0043] 실시예 1. 전형적 수열합성 및 마이크로파 조사를 이용한 제올라이트 W의 제조

[0044] 제올라이트 W의 합성을 위한 전구체 용액의 조성과 합성 조건은 아래 표 1과 같다.

표 1

전구체 용액의 겔 조성 및 실험 조건.

물질명	전구체 용액의 겔 조성					합성 조건			실리카 재료
	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	EG	t/h	T/* C	조건	
W-MW-A	5.6	1	6.4	164.6	-	4	165	MW ^a	Ludox HS-40
W-MW-B	5.6	1	6.4	164.6	0.64	4	165	MW ^a	Ludox HS-40
W-HT-A	5.6	1	6.4	164.6	-	72	165	HT ^b	Ludox HS-40
W-HT-B	5.6	1	6.4	164.6	0.64	72	165	HT ^b	Ludox HS-40

[0045]

[0046] EG: 에틸렌 글리콜

[0047] ^a: 가열 후 마이크로파 조사

[0048] ^b: 가열

[0049] 물질명의 A: 에틸렌 글리콜을 넣지 않고 합성한 경우

[0050] 물질명의 B: 에틸렌 글리콜을 넣고 합성한 경우

[0051] 실리카 재료: Ludox HS-40

[0052] 전형적 수열합성에 의한 제올라이트 W는 에틸렌 글리콜을 첨가하지 않은 경우 W-HT-A, 에틸렌 글리콜을 첨가하는 경우 W-HT-B으로 명사하였으며, 마찬가지로 마이크로파 조사에 의한 제올라이트 W도 에틸렌 글리콜 첨가 여부에 따라 W-MW-A 및 W-MW-B로 명사하였다.

[0053] 우선 11.2 몰의 산화 칼륨을 2 몰의 수산화알루미늄과 함께 물에 녹여 120 °C에서 3 시간 동안 환류한 후 상온으로 식혀 제 1 용액을 제조하였다. 동시에, 6.4 몰의 Ludox HS-40을 물에 녹여 강하게 교반하여 제 2 용액을 제조하였다. 상기 제 2 용액을 10 분 동안 강하게 교반한 후, 상기 제 1 용액을 상기 제 2 용액과 혼합하고 6 분 동안 교반하였다. 이후, 에틸렌 글리콜을 첨가하는 경우, 실리카 전체 몰수에 대해 10%에 해당하는 0.64 몰의 에틸렌 글리콜을 제 1 용액 및 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액에 넣은 후 5 분 동안 교반하였다. 상기 전구체 용액을 반으로 나누어 두 가지 합성 방법을 적용하였다. 상기 용액의 절반은 가열 반응을 위해 테플론 라이너 용기에 넣어 오토클레이브(가열 반응을 위한 전형적인 스테인레스 스틸로 만들어진 합성 장치)로 옮겨 고온고압 합성 오븐 안에서 165°C에서 72 시간 동안 가열하여 수열 반응을 수행하였고, 나머지 절반의 용액은 마이크로파 조사를 위해 테플론 용기에 담아 상기 동 온도로 가열한 후 4 시간 동안 마이크로파를 조사함으로써 상기 동 온도를 유지하였다. 합성된 제올라이트 W는 여과하여 120°C에서 오븐을 통해 충분히 건조된 후, 마지막 단계로 550°C에서 6 시간 동안 소성하였다.

[0054] 이후 형성된 제올라이트 W는 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 전형적인 각기둥 (마이크로파 조사의 경우) 또는 50 ~ 60 μm 지름을 갖는 쌍둥이형 형상 (전형적 수열합성의 경우)을 가짐을 볼 수 있었고(도 2 참조), X-선 회절 분석에 의하여 제올라이트 W의 결정 구조를 확인하였다(도 1 참조). 또한 X-선 회절 분석에 의해 소성 온도

에 따른 결정의 붕괴 여부 측정에 따라 550℃까지 열적으로 안정함을 증명하였다(도 3 참조). 도 3에 있어서, 그래프 내 온도는 소성 온도를 나타낸다. 더 나아가 열분석을 통하여 전형적 수열합성으로 합성된 제올라이트 W가 가열 후 마이크로파 조사에 의해 합성된 제올라이트 W에 비해 친수성을 띄고 있음을 확인하였다(도 4 참조).

[0055] 실시예 2. 제올라이트 W를 촉매로 사용한 디메틸 에테르 합성 반응

[0056] (1) 적절한 산성 부여를 위한 제올라이트 W 촉매의 이온 교환

[0057] 상기 실시예 1에 의해 제조된 제올라이트 W는 적절한 산성 부여를 위해 상기 제올라이트 W에 0.1 몰 농도의 질산 암모늄 용액을 첨가하여 70℃에서 6 시간 동안 교반하였다. 이후 상기 질산 암모늄을 첨가하여 교반한 상기 제올라이트 W에 탈이온수를 첨가하여 교반한 후, 350℃에서 암모니아 그룹을 증발시켜 오직 수소 이온만을 합성된 제올라이트 W 표면에 남겼다. 상기에서 설명한 과정을 3 차례 반복하였고, 생성물의 산점은 승온탈착법(Temperature programmed desorption, TPD) 장치를 통해 분석하였고 약한 산점을 갖는 것으로 확인되었다(도 5 참조).

[0058] (2) 메탄올 탈수 반응 시험

[0059] 상기 적절한 산성을 부여한 제올라이트 W를 200 mg 취하여 기체상 반응의 전형적인 반응기인 고정층(fixed-bed) 반응 시스템의 가열기 내 반응 용기에 안착시켰다. 반응을 시작하기 전에 촉매 활성화를 위하여 상기 제올라이트 W를 350℃에서 3 시간 동안 헬륨 기체 하에 전처리 시켜 주었다. 반응 온도인 350℃로 온도가 안정되면 액상 메탄올을 0.5 ml/h의 속도로 반응 시스템 안으로 흘려 주고, 반응 용기 안의 촉매와 반응 하기 전, 메탄올은 가열기의 온도에 의해 기화되어 운반 가스인 헬륨과 함께 기체 상태로 섞인 후 촉매와 접촉하게 되었다. 반응의 WHSV 조건은 2 h^{-1} 이고, 총 36 시간 동안 반응을 수행하였는데, 여기서 WHSV(Weight Hour Space Velocity)는 반응물의 유량과 관련하여 반응물의 부피 유량을 촉매의 무게로 나눈 값으로 전형적인 고정층 반응 시스템의 반응 조건을 명시하는 기준값을 말한다. 채취한 기체 상태의 시료는 직접 기체 크로마토그래피로 연결되어 TCD 디텍터로 분석되었으며, 반응물을 이용하여 전환율 및 선택도를 계산하였다(도 6 참조). 도 6에 있어서, 그래프 내 온도는 디메틸 에테르 합성을 위한 메탄올 탈수 반응의 반응 온도를 나타낸다.

[0060] 본 발명의 상기 고실리카 함유 제올라이트 W는 물질 자체의 작은 세공과 친수성, 적절한 산성도를 소유하여 메탄올 탈수 반응에 의한 디메틸 에테르(dimethyl ether)의 고선택적 합성에 긴 반응 시간 동안 거의 100%의 고선택성 및 고안정성을 나타내며, 강한 산점에 의한 기체상 반응의 전형적 한계인 코크의 발생을 획기적으로 줄여 주어 코크의 발생이 거의 없다.

[0061] 이상, 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고실리카-함유 제올라이트 W의 X-선 회절 분석을 통한 결정 구조를 보여주는 그래프이다.

[0063] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고실리카-함유 제올라이트 W의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0064] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고실리카-함유 제올라이트 W의 소성 온도에 따른 열적 안정성을 보여주는 그래프이다.

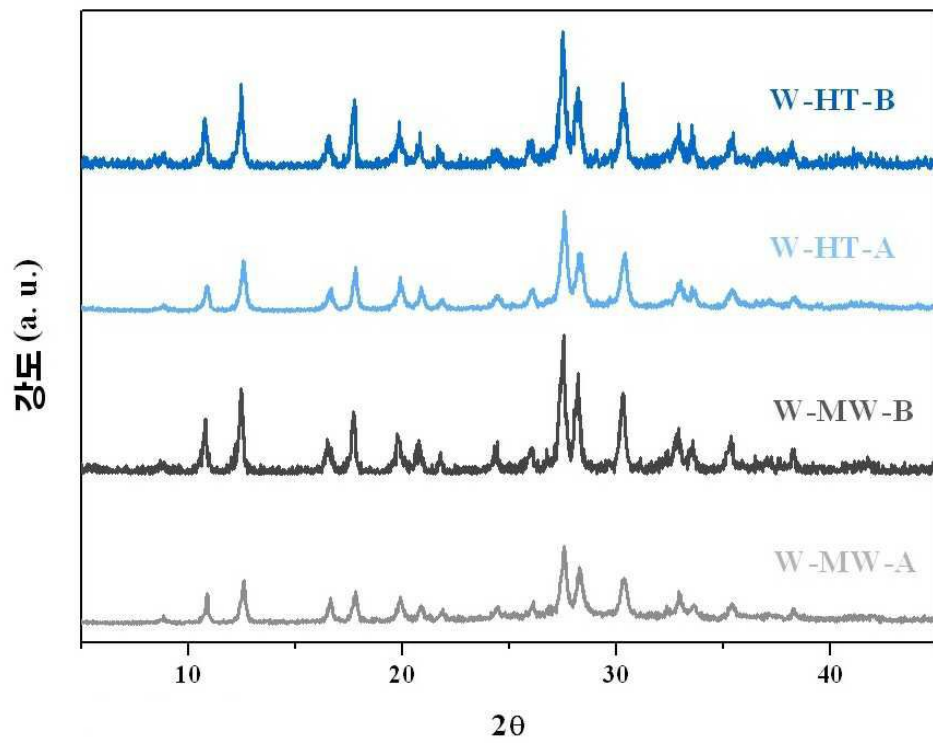
[0065] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고실리카-함유 제올라이트 W의 합성 방법에 따른 친수성 차이를 보여주는 그래프이다.

[0066] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고실리카-함유 제올라이트 W의 산점을 측정한 그래프이다.

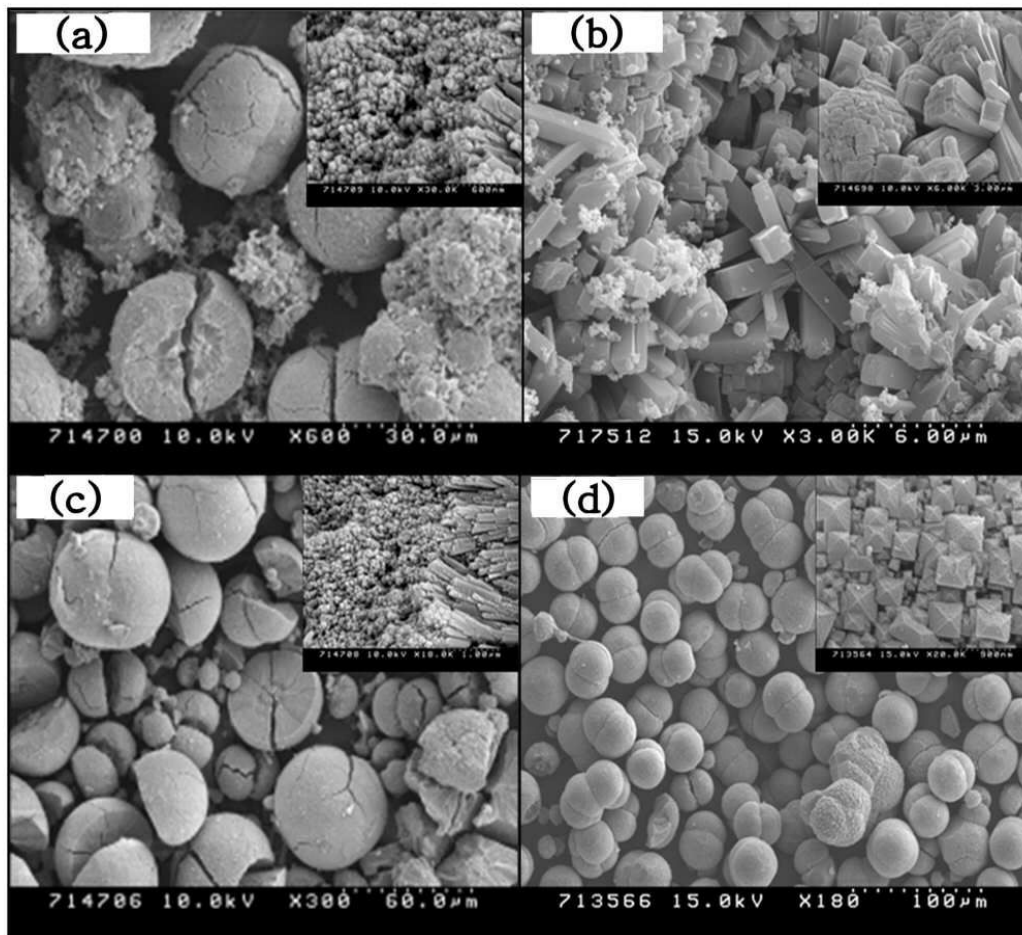
[0067] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고실리카-함유 제올라이트 W를 메탄올 탈수 반응용 촉매로서 사용하여 디메틸 에테르를 합성한 반응 결과를 보여주는 그래프이다.

도면

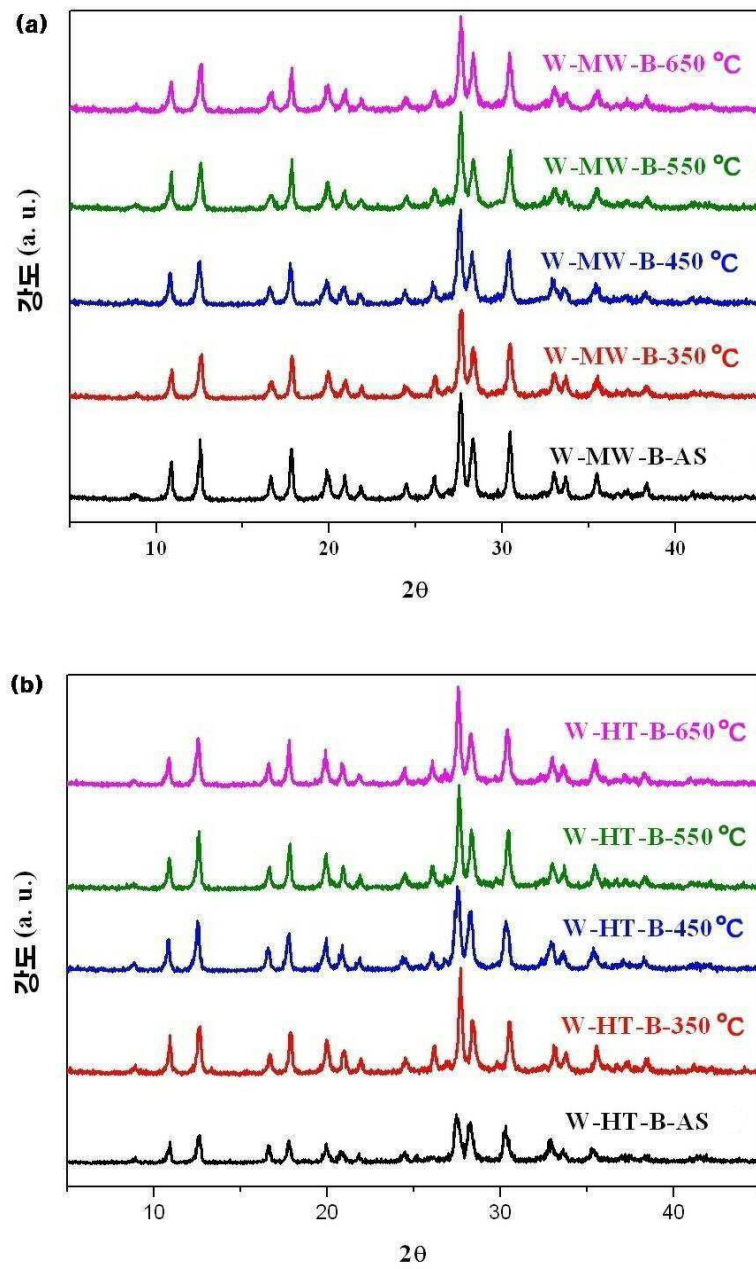
도면1



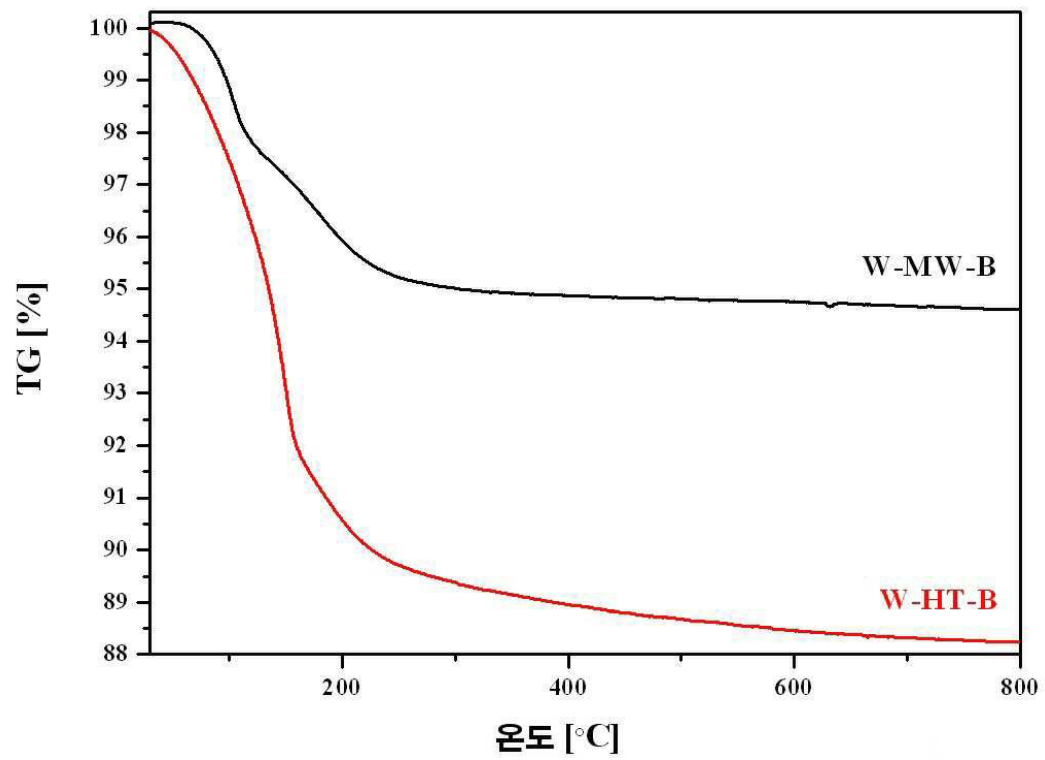
도면2



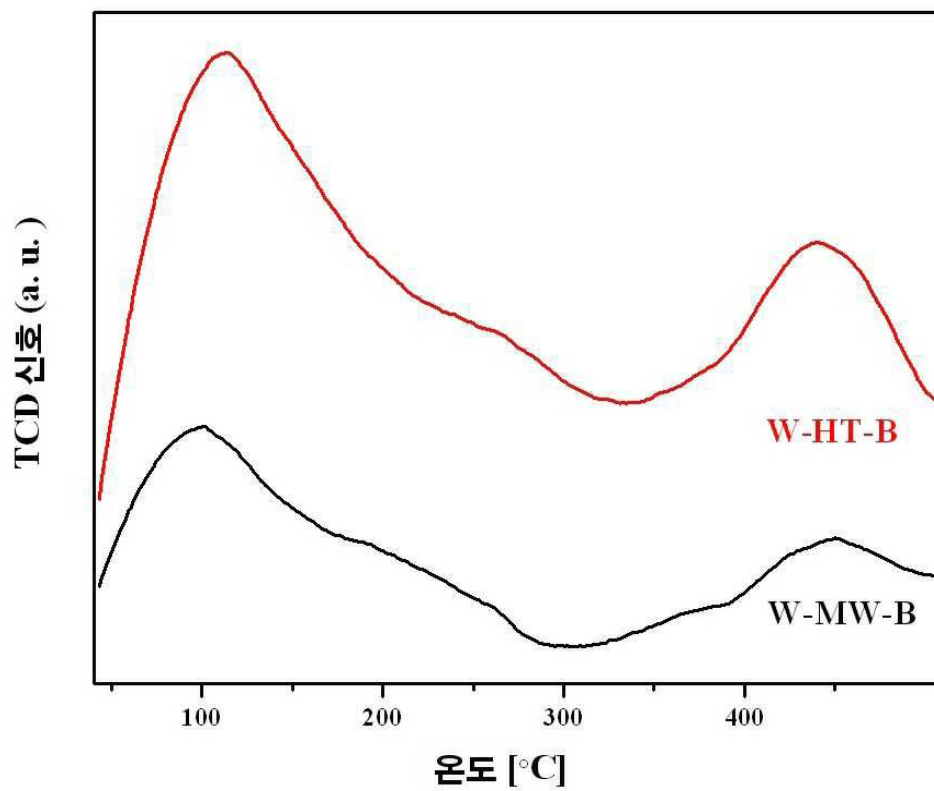
도면3



도면4



도면5



도면6

