



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0132885
(43) 공개일자 2022년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/70 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)

B01J 35/08 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 29/70 (2013.01)

B01J 35/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0037995

(22) 출원일자 2021년03월24일

심사청구일자 2021년03월24일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

박민범

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61, 803동 703호

안혜진

경기도 시흥시 장곡로53번길 10, 218동 1003호

권성준

인천광역시 미추홀구 낙섬동로 104, 107동 901호

(74) 대리인

차준용

전체 청구항 수 : 총 8 항

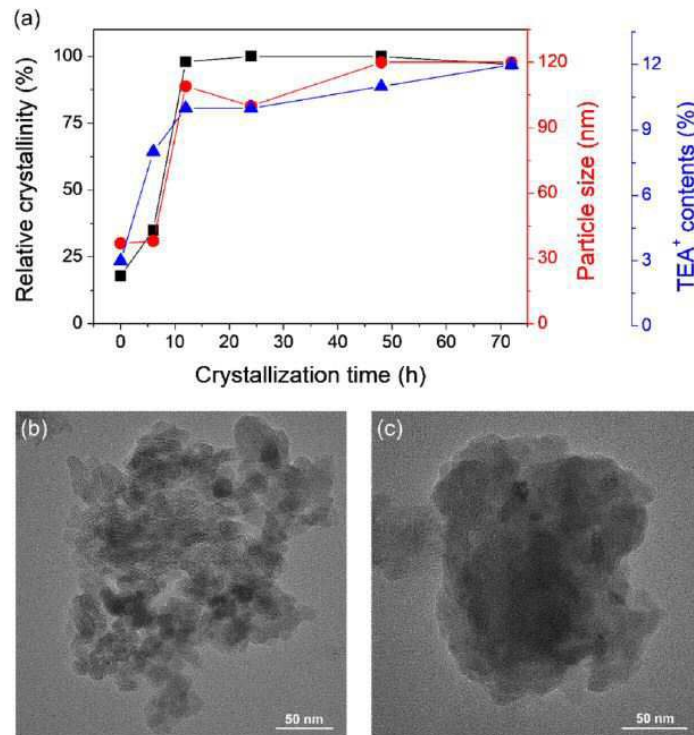
(54) 발명의 명칭 N-베타 제올라이트 코어 및 H-베타 제올라이트 셸을 포함하는 석류-유사 코어-셸 구조의 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매

(57) 요약

본 발명에서 매우 결정성이 높은 석류-유사(Pomegranate-like) 염기-산성 이중 기능성 베타 제올라이트는 염기성 질화 N-베타를 시작 물질로 하여 증기-보조 결정화(Steam-Assisted Crystallization, SAC) 방법에 의해 성공적으로 합성 되었다. 산 기능성을 생성하는 베타 제올라이트의 2차 결정 성장은 N-베타 제올라이트의 외부 표면과

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



결정간 공극 공간에서 일어났다. 석류-유사 N-베타@H-베타 제올라이트는 H-베타 결정체와 N-베타 결정체의 프레임워크 토폴로지가 잘 연결되어 있기 때문에 표면적이 크고 염기-산성 이중 기능성을 가지고 있었다. N-베타@H-베타 제올라이트는 H-beta, N-beta 및 이들의 물리적 혼합물과 비교하여 벤즈알데히드 디메틸 아세탈 (benzaldehyde dimethyl acetal)과 말로노니트릴(malononitrile)의 탠덤 디아세탈화(tandem deacetalization)-Knoevenagel 응축 동안 벤질리덴말로노니트릴(benzylidenemalononitrile)의 우수한 산출량을 보였다. 이는 염기성 촉매 반응과 산성 촉매 반응의 분리되고 균형 잡힌 활성 때문일 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 35/08 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173174
과제번호	20005342
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	제조분야 미세먼지 감축을 위한 공정 맞춤형 실용화 기술개발
연구과제명	고성능 저비용 VOC 저온 산화촉매 시스템 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2019.04.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

염기성 촉매인 N-beta 제올라이트로 구성된 코어 및 상기 코어 상에 배치되며, 산성 촉매인 H-beta 제올라이트로 구성된 셸을 포함하는 N-베타@H-베타 제올라이트 구조를 갖는 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 N-베타@H-베타 제올라이트는 증기-보조 결정화(Steam-Assisted Crystallization, SAC) 방법으로 합성한 것을 특징으로 하는 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 BET 표면적은 H-베타 제올라이트의 BET 표면적보다 더 큰 것을 특징으로 하는 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 외부 표면적은 H-베타 제올라이트의 외부 표면적보다 더 작은 것을 특징으로 하는 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 396~400 eV 영역의 N 1s의 함량은 표면 영역에 비하여 상기 표면 영역으로부터 30~70nm 및 100~120nm 영역에서 증가하는 것을 특징으로 하는 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 평균 입자 크기는 120 nm인 것을 특징으로 하는 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 질소 함량은 N-beta 제올라이트의 질소 함량보다 낮은 것을 특징으로 하는 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 석류-유사(Pomegranate-like) 구조는 산과 염기 촉매의 인터페이스 면적을 증가시켜 탈아세탈화-Knoevenagel 응축의 탠덤 촉매 반응을 촉진하는 것을 특징으로 하는 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 N-베타 제올라이트 코어 및 H-베타 제올라이트 셸을 포함하는 석류-유사(Pomegranate-like) 코어-셸 구조의 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 다른 활성 특성을 갖는 다기능성 촉매는 단일 반응기에서 다단계 화학 반응이 발생할 수 있는 다단 반응의 핵심 요소로 주목받고 있다. 이러한 촉매는 화학 물질의 사용을 줄이고, 오염 물질의 생성을 완화하며, 반응 시간을 절약하는 등의 여러 가지 이점을 제공할 수 있다. 지금까지 다기능성 고체 촉매의 합성에 관한 연구는 금속 중심과 산성 담체를 사용하거나 다공성 담체에 서로 다른 유기 기능기 그룹의 조합을 사용하는 것과 관련이 있었다. Davis와 동료들은 산성-염기성 알돌(aldol) 응축을 위한 일차 아민과 설폰산-기능화된 SBA-15를 보고하였다. Zhang 등은 탠덤 탈아세탈화-Knoevenagel 응축을 위한 이중 기능성 란타나 클러스터-염기성 금속-유기 프레임워크의 높은 활성을 설명하였다.

[0004] 그러나 다단 반응을 위한 다기능성 촉매의 합리적인 설계는 각 반응에 대한 서로 다른 기능이 서로 간섭하여 바람직하지 않은 부산물의 생성을 유발할 수 있기 때문에 여전히 어렵다.

[0005] 사이트-격리된(site-isolated) 산성-염기성 특성을 가진 촉매 또는 그 반대인 촉매는 효과적으로 다단계 촉매 반응을 협력적인 방식으로 수행할 수 있다. Yang 외 연구진은 니트로메탄과 함께 벤즈알데히드 디메틸아세탈(BDA)의 다단 탈아세탈화-헨리 반응을 위한 아민-설폰산 요크-셸(yolk-shell) 구조 촉매의 높은 성능을 보고했다. 또한 Gao 등은 내부 아미노 그룹과 외부 카르복실산 그룹으로 중공성 나노구체(Hollow Nanospheres)를 합성하고, 이를 동일한 다단 반응에 적용했다. 앞서 언급한 촉매의 산 및 염기 사이트의 공간적 격리 때문에, BDA와 벤즈알데히드의 다단 변환은 성공적으로 수행되었다. 사이트-격리 구조, 즉 코어-셸에 기초한 다기능성 촉매의 설계 및 합성은 이중 촉매에서 새로운 가능성을 창출할 수 있다.

[0006] 이용 가능한 다양한 합성 경로 중에서, 증기-보조 결정화(Steam-Assisted Crystallization, SAC) 방법은 강력한 알칼리성 용액 매체를 가진 일반적인 수열 합성과는 달리 셸 제올라이트의 2차 결정화 동안 코어 제올라이트가 온전하게 유지되기 때문에 사이트-격리된 제올라이트 구조를 구축하는 매력적인 접근 방식이다.

[0007] SAC에서 증기는 유기 구조 유도물질을 포함한 무정형 알루미늄 실리콘 드라이 겔에 공급되며, 이를 결정화하여 제올라이트 상으로 만든다. SAC 방법은 일부 제한된 제올라이트, 즉 ZSM-5(MFI), ZSM-12(MTW), 베타(BEA), 파우자사이트(FAU), ZSM-22(TON), NU-1(RUT)에 적용할 수 있지만, 종래 용매 매개 수열 합성법에 비하여 환경적으로 온화하고, 제품의 고수율, 고 결정화 속도 및 부산물 저 생성 등이 잘 알려져 있다. Xu 등은 이 방법을 사용하여 코어 제올라이트를 손상시키지 않고 코어-셸 구조 beta@silicalite-1 zeolite를 성공적으로 합성했다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1677253호

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명에서 석류-유사 구조를 가진 염기성-산성 이중 기능성 N-beta@H-베타 제올라이트는 고온에서 암모니아로 질화시키고 코어-질화 제올라이트를 사용하여 후속 SAC에 의해 성공적으로 합성되었다. BDA와 말로노니트릴의 탠덤 탈아세탈화-Knoevenagel 응축에 대한 N-beta@H-베타 제올라이트의 염기성-산성 특성의 영향이 연구되었다. 이 반응의 최종 산물인 벤질리덴말로노니트릴(BM)은 제약업계에서 사용되는 대표적인 플랫폼 재료로 알려져 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 염기성 촉매인 N-beta 제올라이트로 구성된 코어 및 상기 코어 상에 배치되며, 산성 촉매인 H-beta 제올라이트로 구성된 셸을 포함하는 N-베타@H-베타 제올라이트 구조를 갖는 염기성-산성 이중 기능성 베타 제올라이트 촉매를 제공한다.
- [0013] 본 발명에서 염기성 촉매인 N-beta 제올라이트로 구성된 코어 및 상기 코어 상에 배치되며, 산성 촉매인 H-beta 제올라이트로 구성된 셸 구조를 N-베타@H-베타 제올라이트 구조라고 표시하도록 한다. 또한, N-beta 제올라이트로 구성된 코어 및 상기 코어 상에 배치되며, beta 제올라이트로 구성된 셸 구조를 N-베타@베타 제올라이트라고 표시하도록 한다.
- [0014] 상기 N-베타@H-베타 제올라이트는 증기-보조 결정화(Steam-Assisted Crystallization, SAC) 방법으로 합성한 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 BET 표면적은 H-베타 제올라이트의 BET 표면적보다 더 큰 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 외부 표면적은 H-베타 제올라이트의 외부 표면적보다 더 작은 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 396~400 eV 영역의 N 1s의 함량은 표면 영역에 비하여 상기 표면 영역으로부터 30~70nm 및 100~120nm 영역에서 증가하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 평균 입자 크기는 120 nm인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 질소 함량은 N-beta 제올라이트의 질소 함량보다 낮은 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 N-베타@H-베타 제올라이트의 석류-유사(Pomegranate-like) 구조는 산과 염기 촉매의 인터페이스 면적을 증가시켜 탈아세탈화-Knoevenagel 응축의 탠덤 촉매 반응을 촉진하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따르면, 석류-유사 구조를 가진 염기성-산성 이중 기능성 N-베타@H-베타 제올라이트는 고온에서 암모니아로 질화시키고 코어-질화 제올라이트를 사용하여 후속 SAC에 의해 성공적으로 합성되었다.
- [0023] 본 발명의 일 실시형태에 따른 N-베타@H-베타 제올라이트는 단일성 촉매인 N-beta와 H-beta 또는 이들을 물리적으로 혼합한 촉매보다, Benzaldehyde dimethyl acetal(BDA)의 전환율이 높으며, Benzyldiene malononitrile(BM)의 높은 선택성을 가진다.
- [0024] 이는 인접한 염기성과 산성 부위에서의 시너지 효과에 의한 결과라고 볼 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 석류-유사 N-beta@H-beta 결정의 인터페이스 영역에 있는 산 및 염기 사이트

의 가까운 위치는 BDA와 말로노니트릴(Malononitrile)의 탠덤 탈아세탈화(Tandem Deacetalization)-Knoevenagel 응축을 촉진하며, 비교적 짧은 4시간 이내에 BM의 높은 수율을 유발하며, 이는 문헌상에서의 촉매와 경쟁할 만하다. 게다가, N-beta@H-beta 제올라이트 촉매는 간단한 아세톤 세척과 여과에 의해 재활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0027]

도 1은 (a) 165 °C에서 SAC 이후 다른 결정화 시간에 대해 얻은 일련의 준비된 N-beta@beta 고상 제품에 대한 각각의 분말 XRD, SEM, TGA/DTA에서 결정된 상대 결정성(■), 평균 입자 크기(빨간색 ●), TEA⁺ 함유량(파란색 ▲) 곡선과, (b) 12시간 및 (c) 48시간 동안 SAC에 의해 합성된 N-beta@H-beta의 TEM 이미지를 나타낸다.

도 2는 (a) H-beta, N-beta 및 N-beta@H-beta의 N1s XPS 스펙트럼 및 (b) 396-400 eV 영역에서 N-beta@H-beta의 N1s의 깊이에 따른 XPS 프로파일을 나타내는 그래프이다.

도 3은 (a) H-beta, (b) N-beta 및 (c) N-beta@H-beta의 (A) 3000-4000 cm⁻¹ 영역의 IR 스펙트럼 및 (B) ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼이다.

도 4는 (a) H-beta, (b) N-beta 및 (c) N-beta@H-beta의 (A) CO₂-TPD 및 (B) NH₃-TPD 곡선이다.

도 5는 100 mg 함량의 N-beta@H-beta (■), N-beta+ H-beta (빨간색 ●), N-beta (파란색 ▼) 및 H-beta (초록색 ▲)를 함유하는 30 mL 톨루엔 내에 5 mmol BDA와 5 mmol malononitrile에 대해 90 °C에서 탈아세탈화-Knoevenagel 응축에서의 반응 시간 함수에 따른 (a) BDA 전환율과, (b) 벤즈알데히드 및 (c) BM에 대한 선택도 및 (d) BM의 수율이다.

도 6은 (a) H-베타 및 (b) N-베타의 분말 XRD 패턴이다.

도 7은 다양한 결정화 시간 동안 건조 겔의 SAC 이후 얻은 일련의 준비된 (a) N-beta@beta 및 (b) 베타 고상 제품에 대한 분말 XRD 패턴(반응하지 않은 Al(OH)₃의 추적량에서의 X선 피크는 화살표로 표시됨).

도 8은 (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 12 h, (d) 24 h, (e) 48 h 및 (f) 72 h에 대해 165 °C에서의 SAC 이후 얻은 일련의 준비된 N-beta@beta 고상 제품에 대한 SEM 이미지이다.

도 9는 SAC의 72시간 후에 얻은 (a) 준비된 N-beta@beta, (b) N-beta@H-beta, (c) N-beta 및 (d) H-beta의 TGA/DTA 곡선이다.

도 10은 H-베타(■), N-베타(●) 및 N-베타@H-베타(▲)의 BJH 기공 크기 분포 곡선이다.

도 11은 (a) N-베타 및 (b) N-베타@H-베타의 ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼 (스피닝 사이드 밴드는 별표로 표시됨).

도 12는 0(■), 1(●) 및 5 mmol(▲)의 물을 첨가한 N-베타 + H-베타 물리적 혼합물에 대해 80 °C에서 탈아세탈화-Knoevenagel 응축에서의 반응 시간 함수에 따른 (a) BDA 전환율과, (b) 벤즈알데히드 및 (c) BM에 대한 선택도 및 (d) BM의 수율이다.

도 13은 N-beta@H-beta(■), N-beta + H-beta(●), N-beta (▼) 및 H-beta (▲)에 대해 80 °C에서 탈아세탈화-Knoevenagel 응축에서의 반응 시간의 함수에 따른 (a) BDA 전환율과, (b) 벤즈알데히드 및 (c) BM에 대한 선택도 및 (d) BM의 수율이다.

도 14는 결정화 시간 12시간, 24시간, 48시간, 72시간 후에 얻은 N-beta@H-beta 촉매에 대해 4시간 동안 90 °C에서 탈아세탈화-Knoevenagel 응축에서의 BM 수율이다.

도 15는 N-beta@H-beta에서 4시간 동안 90 °C에서 탈아세탈화-Knoevenagel 응축에서 5회 연속 실행시 BM 수율(바) 및 선택성(라인)이다.

도 16은 90 °C에서 4시간의 탈아세탈화-Knoevenagel 응축 및 연속 아세톤 세척 후 얻은 사용한 N-beta@H-beta의 (a)분말 XRD 패턴, (b)3000-4000 cm⁻¹ 영역의 IR 스펙트럼 및 (c) TGA/DTA 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.
- [0030] **실험**
- [0031] 1.1 촉매 준비
- [0032] H-베타 제올라이트는 550 °C에서 2시간 동안 상용 NH₄-베타(Zeolyst CP 814E)를 소성하여 얻었다. N-베타 제올라이트는 이전 연구에서 보고된 절차에 따라 NH₄-베타의 질화에 의해 준비되었다. 약 1.0g의 제올라이트 분말을 관로(tubular furnace) 내에 두고 N₂(100 mL min⁻¹) 조건하에 상온(RT)에서 500 °C까지 2 °C min⁻¹의 속도로 가열하고, 동일한 조건하에 2시간동안 유지하였다. 흐르는 가스를 순수한 NH₃(100 mL min⁻¹)으로 전환한 후 온도를 2 °C min⁻¹의 속도로 900 °C까지 증가시켰다. 소성은 20시간 동안 이 온도를 유지한 후 흐르는 N₂(100 mL min⁻¹) 분위기에서 냉각하였다.
- [0033] 제조된 석류-유사(Pomegranate-like) N-베타@베타 제올라이트는 N-베타와 드라이 겔의 물리적 혼합을 사용하여 SAC 방식으로 합성되었다. 드라이 겔 분말은 수산화 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(TEAOH, 물 35wt, Aldrich), 수산화 알루미늄(98%, 삼전화학), 테트라에틸 오르토 실리케이트(98%, Aldrich), 물을 섞어 제조했다. 혼합물은 상온(RT)에서 24시간 동안 저온 후 60 °C에서 48 시간 동안 건조되었다. 건조된 고품분을 알루미늄 모르타르에 압착하여 건조된 겔 분말을 얻었다.
- [0034] 건조 겔의 최종 조성은 SiO₂/Al₂O₃/TEAOH = 1.00:0.04:1.10이었다. SAC을 위해, 1.5 g의 건조 겔 분말을 모르타르에서 분쇄하여 N-베타 제올라이트 0.3 g과 완전히 혼합하였다. 드라이 겔의 산화물 성분에 기초로, 이는 N-베타/베타 = 4:6의 무게 비율에 해당한다. 최종 혼합물은 바닥에 0.50 mL의 증류수를 함유한 테프론 컵에 넣고 100 mL 오토클레이브를 사용하여 SAC 수열 합성 하였다. SAC는 165 °C에서 6-96시간 동안 자생 압력으로 수행되었다. 결정화 후, 고상 제품은 증류수로 여과 후 60 °C에서 건조시켰다. 공기 중 소성에 의해 프레임 N이 O로 대체되는 것을 방지하기 위해, 최종 제품에서 TEA⁺는 제조된 N-베타@베타를 흐르는 NH₃(150 ml min⁻¹) 하에서 8 시간 동안 300 °C에서 처리하고 550 °C에서 2시간 동안 N₂로 퍼징하는 암모놀리시스에 의해 제거되었다. 최종 수득된 염기성-산성 석류-유사 이중 기능성 촉매는 N-beta@H-beta로 표시되었다.
- [0035] 비교를 위해, N-beta를 추가하지 않고 상기와 동일한 조건에서 SAC법으로 베타 제올라이트를 합성하였으며, 상기 제올라이트의 H-beta (SAC)은 8시간 동안 550 °C에서 공기 중의 소성에 의해 최종 얻어졌다. 상용 H-베타 제올라이트와 SAC에 의해 합성한 H-베타 제올라이트의 물리화학적 특성을 비교한 결과, 조성, 평균 결정 크기, 조직 특성 등 대부분의 물리화학적 성질은 유사했다. 따라서, 본 발명에서는 상업용 H-베타 제올라이트의 물리화학적 및 촉매 특성에 대해서만 논의하였다.
- [0037] 1.2 특징
- [0038] 분말 X선 회절(XRD) 패턴은 5-50° (스캔 속도 = 4° min⁻¹)의 2θ 범위에서 Cu Kα 방사선을 사용하여 브루커 X선 회절계에서 측정되었다. BEA 구조는 매우 무질서한 것으로 잘 알려져 있으며 세 개의 다형 A, B, C의 무작위적인 상호 성장으로 구성되어 불규칙한 X선 피크 확산을 발생시킨다. 다양한 시간 간격으로 회수된 일련의 제조된 N-beta@beta 고상 제품의 상대적 결정성은 BEA 구조의 (302) 면 회절에 해당하는 2θ = 22.1° 주변의 강한 X선 피크의 면적과 완전히 결정화된 48시간 샘플의 X선 피크의 면적을 비교함으로써 결정되었다. Si와 Al의 원소 분석은 SPECTRO ARCOS FHM22 유도결합 플라즈마(ICP) 분광계로 수행되었다.
- [0039] 촉매의 질소 함량은 Vario EL III CHNS 소자 분석기를 사용하여 결정되었으며, X-ray 광전자 분광법 (XPS)은 Al-Kα 방사선(hν = 1,486.6 eV)을 사용하여 PHI Quanttera II(Ulvac-PHI)에 대해 수행되었다. 히타치 STA7000 열분석기에서 열중량 분석(TGA)이 공기 중에서 수행되었으며, 동일한 분석기를 사용한 열시차분석기(DTA)에 의해 유기 SDA의 연소와 관련된 중량 손실이 추가로 확인되었다. 다양한 시간 간격으로 회수된 일련의 고상 제품의 유기성분은 350-700 °C에서 TGA에 의해 결정되었는데, 이는 *BEA 프레임워크에서 TEA⁺ 이온의 중량 손실로 알

려져 있다. 결정 형태와 평균 크기는 15kV의 가속 전압으로 작동하는 Jeol JSM-7800F 스캐닝 전자 현미경(SEM)을 사용하여 결정되었다.

[0040] 투과 전자 현미경(TEM) 영상은 200 kV에서 작동하는 FEI TALOS F200X를 사용하여 측정되었다. N₂ 흡수 실험은 Micromeritics ASAP 2020 분석기에서 수행되었다.

[0041] ²⁷Al과 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼은 5 kHz의 회전 속도로 500 MHz Avance III HD Bruker 솔리드 스테이트 NMR 스펙트럼에서 측정되었다. ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼은 1 μs의 $\pi/6$ rad 펄스 길이를 갖는 130.3 MHz의 ²⁷Al 주파수와 0.1초의 리싸이클 지연, 10,000 펄스 지연으로 측정되었다. ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼은 4 μs의 $\pi/2$ rad 펄스 길이를 갖는 99.36 MHz의 ²⁹Si 주파수와, 120s의 리싸이클 지연, 300 펄스 지연으로 측정되었다. ²⁷Al과 ²⁹Si의 화학적 이동은 각각 Al(H₂O)₆³⁺ 용액과 TMS를 기준으로 보고된다. O-H 스트레칭 영역의 IR 스펙트럼은 약 12mg(지름 1.3cm)의 자기 담지체 제올라이트 웨이퍼를 사용하여 Nicolet 6700 FT-IR 분광계에서 측정되었다. IR 측정 전에 샘플은 550 °C에서 ZnSe 윈도우가 있는 IR 셀 내에서 2시간 동안 진공 상태에서 전처리되었다.

[0042] 촉매의 산성 및 염기성 특성은 각각 NH₃와 CO₂의 온도 프로그램 탈착(TPD)에 의해 결정되었다. NH₃-TPD 측정은 4극 질량분석기(QMS, Thermo-Star GSD 301T, 파이퍼)가 장착된 가정용 TPD 계측기에서 수행되었다. 물의 영향을 피하기 위해 NH₃⁺(m/z = 17) 대신 NH₄⁺(m/z = 15)의 질량 신호를 기록하였다. NH₃를 흡착하기 전에 0.1g의 샘플이 2시간 동안 550 °C에서 흐르는 N₂(50 ml min⁻¹) 분위기에서 활성화되었다. 그런 다음, 10% NH₃를 150 °C에서 0.5시간 동안 샘플에 펄스 처리한 후 같은 온도에서 1시간 동안 N₂로 퍼지하여 물리적인 NH₃를 제거하였다. NH₃-TPD는 10 °C min⁻¹의 램핑 속도로 150 °C에서 700 °C까지 흐르는 N₂(30 mL min⁻¹)에서 얻었다. 또한 CO₂-TPD는 CO₂⁺(m/z = 44)의 질량 신호를 검출하는 동일한 분석기를 사용하여 측정되었다. 약 0.1 g의 샘플이 550 °C에서 2시간 동안 He(50 mL min⁻¹) 흐름에서 활성화되었다. 그런 다음 순수 CO₂(10 mL min⁻¹)를 0.5시간 동안 상온(RT)에서 샘플로 통과시켰다. 처리된 샘플은 그 후 동일한 온도에서 1시간 동안 He로 제거되어 물리적 흡착된 CO₂를 제거했다. 마지막으로, CO₂-TPD는 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 상온(RT)에서 700 °C까지 흐르는 He(30 mL min⁻¹) 분위기에서 수행되었다.

[0044] 1.3 촉매 작용

[0045] 탠덤 탈아세탈화(Tandem Deacetalization)-Knoevenagel 응축 반응은 교반기와 응축기가 장착된 100 mL 원형 바닥 플라스크에서 수행되었다. BDA(5 mmol), 말로노니트릴(5 mmol), 톨루엔(30 mL)을 포함한 플라스크를 가열하였다. 본 발명에서 용매로 사용된 톨루엔은 원하는 제품의 온화한 산출량을 나타낸다고 보고된다. 필요한 경우 1 또는 5 mmol의 물을 첨가하였다. 혼합물이 원하는 온도(80 °C 또는 90 °C)에 도달하면, 100 mg의 촉매를 플라스크에 추가하였다. 샘플의 소량 부분(0.1 ml)은 필터링 주사기로 정기적으로 채취하였고 불꽃 이온화 검출기와 CP-볼라민 모세관 칼럼(30m X 0.25mm)이 장착된 CP 3800 가스 크로마토그래프를 사용하여 분석되었다. 재현성을 확인하기 위해 모든 반응은 두 번 이상 반복되었다. 또한, 4시간 반응 후 사용한 촉매는 여과 및 회수하여 충분한 양의 아세톤으로 반복 세척한 후 진공 오븐 내에서 80 °C에서 건조시켜 재사용성 테스트를 위해 사용하였다.

[0047] 2. 결과 및 토의

[0048] 2.1 산성-염기성 석류 유사 베타 제올라이트의 합성 및 특성 분석

[0049] 염기성 N-베타 제올라이트는 문헌에 보고된 절차에 따라 NH₃ 대기에서 900 °C에서 상업용 NH₄-베타를 질화하여 준비되었다. 베타 제올라이트 구조의 일부가 고온 처리(도 6)로 인해 붕괴되었지만, 프레임워크 산소 원자는 질소로 대체되어 이 처리 동안 염기성 사이트를 생성하였다(아래 참조). 석류-유사 N-beta@beta 제올라이트는 위

에서 설명한 절차에 따라 N-beta와 건조 겔의 물리적 혼합을 사용한 SAC 방법에 의해 합성되었다. BEA 프레임워크의 성공적인 합성은 분말 XRD(도 7)로 확인되었다. 도 1a에서 보듯이, N-beta@beta는 12시간의 SAC 이후 거의 완전히 결정화되었으며, 이는 건조 겔만의 SAC에 의한 베타 제올라이트 합성(24시간)보다 더 빠르다. 이것은 아마도 제올라이트 결정화가 N-베타의 시딩 효과(Seeding Effect)에 의해 촉진되기 때문일 것이다. 또한, 모든 상대적 결정성, 결정 크기(도 8)와 유기 성분(TEA^+)은 SAC의 시작 이후 급격히 증가하였고, 건조 겔의 영양분이 소진됨에 따라 12시간 후에 평준화되었다.

[0050]

도 1b와 같이, 20 nm의 작은 쌀 알갱이 모양의 베타 결정은 SAC 12시간 후에 느슨하게 응집한다. 새로 생성된 베타 제올라이트의 결정 크기는 N-베타 결정 크기와 상당히 유사하며, 베타와 N-베타의 무작위 응집화가 예상된다. 그러나 도 1c와 같이, SAC 48시간 후에는 촘촘한 응집체를 가진 베타 제올라이트의 불규칙한 모양의 결정이 더 크게 관찰되었다. 따라서, N-beta@beta 제올라이트의 구조는 N-beta와 beta의 석류-유사 혼합물로 예상된다. 여기서 설명하는 N-beta@beta 제올라이트는 달리 명시되지 않는 한 48시간 동안 SAC에 의해 합성된 것을 가리킨다. 합성된 N-beta@beta는 암모놀리시스(ammonolysis)를 이용하여 유기 성분을 제거함으로써 양성자 형태(N-beta@H-beta)로 변환되었다. 이는 TGA/DTA 동안 N-베타 및 H-베타에 비해 N-베타@H-베타에서 TEA^+ 의 유의미한 중량 감소가 관찰됨으로써 매우 효과적으로 입증되었다(도 9). 200 °C에서 800 °C까지 N-beta@H-beta의 느린 TGA 중량 감소는 N-beta와 H-beta에서도 관찰되는 *BEA 구조의 열분해 때문일 수 있다.

표 1

catalyst	Si/Al ratio ^b	N contents (wt %) ^c	average particle size (nm) ^d	BET surface area (m ² g ⁻¹) ^e		
				total	microporous	external ^f
H-beta	13.1	0.1	40	630	440	190
N-beta	13.1	3.3	40	360	220	140
N-beta@H-beta ^a	10.5	1.2	120	640	570	70

[0052]

^a 48시간 동안 SAC 방법에 의해 얻어짐. ^b ICP 분석으로 결정됨. ^c CHNS 분석으로 결정됨. ^d SEM으로 결정됨. ^e N₂ 흡착 데이터로부터 계산. ^f t-plot 방법에 따라 결정됨.

[0053]

[0055]

표 1을 참조하면, 원소 분석에 의해 N-베타 제올라이트에서 3.3 wt%의 질소가 검출된 반면, N-베타@H-베타 제올라이트에서는 훨씬 낮은 양(1.2wt%)의 질소가 관측되었다. SAC의 특징 때문에, 거의 모든 건조 겔은 베타 제올라이트로 변환된다. 시작 물질 속 N-beta:건조 겔의 무기 중량비가 40:60 wt%이기 때문에 N-beta@H-beta의 질소 함량은 1.3 wt%로 추정할 수 있어 측정값과 잘 일치한다.

[0056]

반면에, 완전히 결정화된 N-beta@H-beta 입자의 평균 크기(120 nm)는 N-beta 결정 주위의 베타의 2차 성장 때문에 H-beta와 N-beta 입자의 평균 크기(40 nm)보다 훨씬 컸다(표 1과 도 8). 만약 H-베타가 120 nm까지 SAC에 의해 하나의 N-베타 결정 주위에서 성장한다면, N-beta@H-beta의 질소 함량은 1.2 wt%보다 훨씬 작아야 한다. 따라서, 본 발명에서의 N-beta@H-beta 제올라이트가 단일 코어-셸 구조가 아니라 석류-유사(Pomegranate-like) 구조라고 할 수 있다.

[0057]

N-베타 제올라이트의 BET 표면적은 H-베타 제올라이트(360 vs 630 m² g⁻¹)보다 훨씬 낮았고, 고온(900 °C)에서 질화 중 미세 기공의 부분 붕괴를 나타내며 분말 XRD 결과와 잘 일치한다(도 6). 그러나, 본 발명에서 N-beta@H-beta 제올라이트의 BET 표면적(640 m² g⁻¹)이 H-beta의 표면적(630 m² g⁻¹)보다 높아 SAC 동안 N-beta의 파손된 프레임워크의 복원을 암시한다는 점에 주목해야 한다. 또한, N-beta@H-beta 제올라이트는 H-beta 제올라이트(190 m² g⁻¹)에 비해 외부 표면적(70 m² g⁻¹)이 훨씬 낮았으며, 이는 새로 형성된 H-beta 결정을 통한 N-beta 결정의 연결로 인해 결정간 공간이 없음을 나타낸다. 이는 도 10에 표시된 BJH 기공 사이즈 분포에서 N-beta@H-beta에 10-50nm 기공이 없다는 점에서 뒷받침될 수 있다. 다른 프레임워크 토폴로지를 가진 코어-셸 제올라이트의 표면적은 코어 영역과 셸 영역 사이의 기공 연결이 끊어졌기 때문에 단일 구조 제올라이트보다 낮은 것으로 알려져 있다.

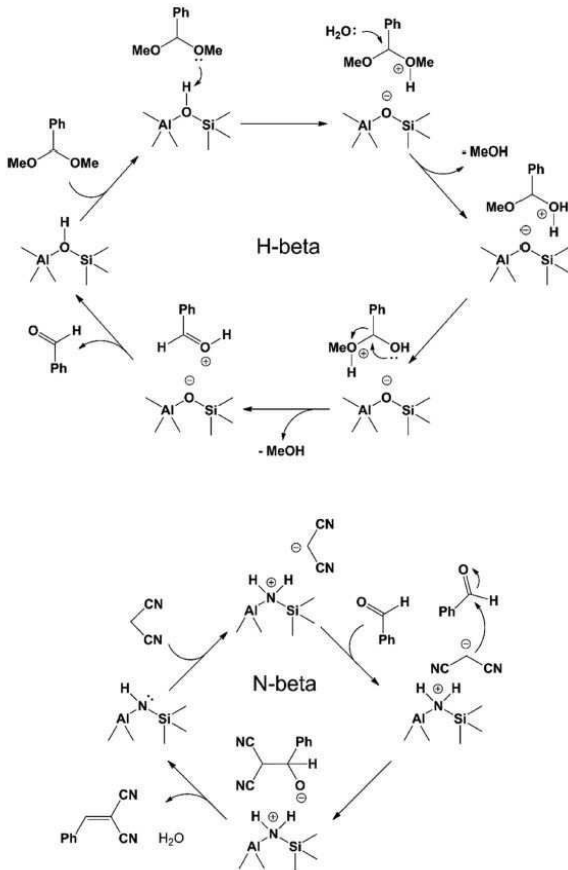
- [0058] 따라서, N-beta@H-beta 제올라이트의 높은 표면적은 N-베타와 H-베타 구조 사이의 채널이 잘 연결되어 있음을 나타낸다. N-beta@H-beta에서 깨진 프레임워크의 복원은 ²⁷Al MAS NMR 분광법에 의해 추가로 입증되었으며, SAC(도 11) 이후 5배위(30-40ppm)과 6배위(0-20ppm) 프레임워크 Al 사이트에 해당하는 밴드의 세기가 상당히 감소되었다.
- [0059] 도 2는 H-베타, N-베타, N-베타@H-베타 제올라이트의 N 1s XPS 스펙트럼과 N-베타@H-베타 제올라이트에 대한 N 1s 중의 깊이 프로파일을 보여준다. 397.0-397.3, 397.9-398.8, 400.3-400.9 및 402.0-402.8 eV에서 질화된 Y 제올라이트의 N 1s 성분의 결합 에너지는 각각 질화물(> N-), 이미도(> NH) 및 아미도(-NH2) 종과 암모늄 이온(NH₄⁺)으로 알려져 있다. 이 중 질화물, 이미도, 아미도 종은 질화물 제올라이트 내 프레임워크 질소종으로 분류할 수 있으며, 암모늄 이온은 흡착된 질소종으로 간주할 수 있다.
- [0060] 도 2a에 나타난 것처럼, N-beta 제올라이트의 N 1s 스펙트럼은 2.4 eV의 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)을 갖는 398.3, 400.8 및 402.9 eV에서 3개의 피크로 피팅되었다. N-beta 제올라이트의 프레임워크 질소종(질소, 이미도 및 아미도군)의 높은 강도는 고온(900 °C) 질화에서 비롯되었으며, 이는 문헌에서 질화 Y 제올라이트의 결과와 상당히 유사하다. 이미도와 아미도 종과 암모늄 이온의 상대적 강도는 각각 83, 11, 6%였다.
- [0061] 그러나 H-베타와 N-베타@H-베타 제올라이트는 암모늄 이온(402.2 eV)의 N 1s 피크를 가졌을 뿐이며, 이는 강한 산성 사이트에서 흡착되는 암모니아에 기인한다. 이 결과는 N-베타 입자에 대한 H-베타의 셀 형성을 의미한다.
- [0062] N-beta@H-beta 제올라이트의 프레임워크 질소 종의 분포는 N 1s XPS 깊이 프로파일링 방법에 의해 측정되었다(도 2b). 396-400 eV 영역의 N 1s의 함량(프레임워크 질소종)은 표면 영역에서는 무시할 수 있었지만 표면 영역으로부터 30~70, 100~120nm 주변 영역에서 급격히 증가했다. 이 결과는 또한 N-beta@H-beta 제올라이트의 석류-유사 구조를 규명한다. N-베타에서 프레임워크 질소 원자의 부분은 SAC 과정 동안에 물의 산소 원자로 다시 대체될 수도 있지만, N-beta@H-beta 제올라이트에서의 프레임워크 질소 원자의 존재는 FT IR과 ²⁹Si MAS NMR 분광법에 의해 명확히 확인되었다. 도 3(A)와 같이, H-베타 제올라이트에서 가교 하이드록실(Si-OH-Al)에 해당하는 3600 cm⁻¹에서의 IR 대역은 질화 후 현저하게 감소하였고, Si-NH-Al 및 Si-NH-Si 연동의 이미도 스트레칭 진동에 할당 가능한 약 3370 cm⁻¹의 IR band가 N-베타 제올라이트에서 관찰되었다. 동시에, 고온 질화 과정 동안 추가적인 프레임워크 Al 종의 형성으로 인해 N-베타 제올라이트에서 약 3600-3720 cm⁻¹의 넓은 영역의 IR band가 관찰되었다.
- [0063] 그러나, N-beta@H-beta 제올라이트는 3730, 3600, 3370, 3280, 3200 cm⁻¹에서 각각 5개의 특징적인 IR band를 가지고 있으며, 이는 말단 실라놀(Silanol)과 가교 하이드록실로부터의 OH 스트레칭 진동 및 이미도 그룹, 아미도 그룹 및 암모늄 이온으로부터의 NH 스트레칭 진동에 해당한다. N-beta@H-beta 제올라이트의 가교 하이드록실 재생은 N-beta 제올라이트의 표면 및/또는 결정간 보이드 공간에 새로운 알루미늄 규산염 베타 제올라이트가 형성되었음을 나타낸다. 또한, N-beta@H-beta 제올라이트에서 아미도(amido) 종의 생성은 SAC 과정 중 이미도(imido) 종의 가수분해로 인해 발생한다. 도 3(B)에 나타난 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼은 고온 질화에서의 탈알루미늄으로 인해 N-beta 제올라이트에서의 Si-NH₂-Al 사이트의 형성(-91.0ppm)과 Q4(1Al) 사이트의 생성도 나타낸다. 그러나 Q4(1Al) 사이트는 Si-NH₂-Al 사이트를 보존하면서 SAC 프로세스 후 N-beta@H-beta 제올라이트에서 복원되었다.
- [0064] H-베타, N-베타 및 N-베타@H-베타 제올라이트의 염기성 및 산성 성질은 각각 CO₂-TPD와 NH₃-TPD로 측정되었다(도 4). 모든 Zeolite의 염기 사이트에서 CO₂의 탈착 피크는 피크 온도에 따라 4가지 유형, 즉, I형(200-230 °C), II형(290-315 °C), III형(380-400 °C) 및 IV형(470-480 °C)으로 분류할 수 있다. H-베타 제올라이트와 달리 N-베타 및 N-베타@H-베타 제올라이트에서 강력한 염기 사이트의 CO₂ 탈착을 나타내는 IV형 탈착 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 N-베타 결정에서 강한 염기 사이트의 유지와 SAC 합성 동안 H-베타에 새로운 약한 염기 사이트의 형성을 나타낸다. 한편, 도 4(B)와 같이, 산성 사이트로부터의 NH₃ 탈착 피크는 4가지 유형, 즉 I형(280-330 °C), II형(340-390 °C), III형(410-460 °C), IV형(500-520 °C)으로 분류되었다. N-베타에는 여전히 강한 산성 사이트(IV형)의 부분이 존재하며, SAC 합성 후 중간 산성 사이트(II형 및 III형)와 강한 산성 사이트(IV형)가 N-베타@H-베타 제올라이트에서 회수되었음을 알 수 있다. 전체적인 결과로부터, 본 발명에서 N-

beta@H-베타 제올라이트가 고립된 영역에서 강력한 염기 사이트와 산성 사이트를 모두 가지고 있음을 확인할 수 있다.

2.2. 탈아세탈화-Knoevenagel 응축

합성 촉매의 촉매 활성은 BDA와 말로노니트릴의 탠덤 탈아세탈화-Knoevenagel 응축으로 비교되었다. 모식도 1은 석류-유사 이중 기능성 N-beta@H-beta 촉매에 대한 반응 경로를 보여준다.

[모식도 1]



탠덤 탈아세탈화-Knoevenagel 응축의 시퀀스는 두 가지 반응 단계를 포함한다. 첫 번째 단계는 BDA가 활성화되어 옥소늄 이온을 형성하는 브뢴스테드산 사이트에서 BDA의 벤즈알데히드로의 탈아세탈화이다. 그리고 나서, 양성자화된 옥소늄 이온은 2 mol의 메탄올과 2 mol의 벤즈알데히드를 생성하는 물에 의해 공격당한다.

두 번째 단계에서 말로노니트릴을 사용한 벤즈알데히드의 Knoevenagel 응축이 염기 사이트에서 진행된다. 도 3과 같이, 이미도(imido) 중은 고온 질화 조건하에서 표면 이미도(-NH₂) 종이 응축되어 생성되는 가장 풍부한 염기 사이트이다. 이 과정에서, BM은 염기 사이트에 의해 활성화된 말로노니트릴을 벤즈알데히드에 친핵성 첨가하는 반응과 이어진 탈수반응에 의해 생성된다. Knoevenagel 응축은 약한 염기 사이트 및 강한 염기 사이트 모두에서 진행되는 것으로 알려졌다.

도 5는 본 발명에서 준비된 베타 제올라이트에 대한 90 °C에서의 탠덤 반응 중 BDA의 전환율, 벤즈알데히드 및 BM에 대한 선택성, 그리고 BM의 수율을 보여준다.

이중 기능성 N-beta@H-beta 제올라이트에 대한 BDA의 전환율은 단일 기능성 H-beta와 N-beta 촉매 및 이들의 물리적 혼합물(중량비 1:1)보다 높았다. Jerry와 동료들은 높은 Knoevenagel 응축률을 얻기 위해 표면 산성 사이트와 염기 사이트가 모두 필요하다고 제안했다. 따라서 N-beta@H-beta 제올라이트의 산성 사이트는 BDA의 탈아세탈화를 가속화시킬 뿐만 아니라 Knoevenagel 응축도 촉진한다. 또한 N-beta@H-beta 제올라이트의 석류-유사 구조는 산과 염기 촉매의 인터페이스 면적을 증가시켜 탈아세탈화-Knoevenagel 응축의 탠덤 촉매 반응을 촉진한다. H-beta와 N-beta에서 관찰된 BDA의 낮은 변환은 각각 산성 사이트에서의 가역 반응(즉, 가수분해와 아세탈

형성)의 평형성과 염기 반응을 위한 벤즈알데히드 반응물의 형성이 낮기 때문이다. N-베타@H-베타에 대한 BDA 전환율은 산성 사이트에서의 강화된 가수분해로 인해 반응 혼합물에 1~5 mmol의 물을 첨가했을 때 증가하였다 (도 12). 그러나, BM에 대한 선택성은 과잉의 물이 존재하는 경우 BM의 가역 가수분해로 인해 낮아졌다.

[0074] 본 발명의 일 실시형태에 따른 N-beta@H-beta에 대한 BDA의 변환이 유사한 농도의 산성 및 염기 사이트를 가진 H-beta+N-beta에 비해 더 높았다. H-beta+N-beta의 물리적 혼합물과 비교하여 석류-유사 N-beta@H-beta 구조는 거리가 더 짧은 N-beta 결정과 H-beta 결정 사이에 큰 계면 영역을 가지거나 산성 사이트에서 반응물의 염기 사이트로의 명확한 전달 방향을 가진다. 단, 질화 작용이 Si-O-Al에서 프레임워크 산소를 선택적으로 대체한 경우, N-beta에서 H-site와 N-site가 충분히 가깝지 않을 수 있다. 이것은 탠덤 산-염기 반응, 즉 인접하지만 고립된 산-염기 사이트에서 두 번의 연속 반응에 대한 석류-유사 구조의 시너지 효과를 나타낸다.

[0075] BM에 대한 가장 높은 선택성은 N-beta@H-beta 및 N-beta 제올라이트에서 관찰되었으며, 이는 말로노니트릴로 벤즈알데히드의 Knoevenagel 응축을 진행하는데 IV 형의 강한 염기 사이트가 필요하다는 것을 보여준다. 이것은 강한 염기 사이트가 Knoevenagel 응축, 즉, 속도를 결정하는 단계인 말로노니트릴로부터 수소 원자를 추출하는 반응의 촉진에 더 효과적이라는 것을 나타낸다. 반면, IV 형 염기 사이트가 없는 H-베타 제올라이트에서의 벤즈알데히드에 대한 선택성은 Knoevenagel 응축의 활동이 제한적이어서 가장 높았다. 도 5d와 같이, N-beta@H-beta는 반응 4시간 동안 80%의 BM 수율에 도달했으며, 이는 산성 반응과 염기성 반응의 균형 잡힌 활성으로 인해 사용되는 촉매 중 가장 높은 값이다. 탈아세탈화-Knoevenagel 응축 중 BM 수율이 2차 코어-셸 MOF@POP 및 MOF@COF 촉매보다 99% 이상 높은 것으로 보고되었다.

[0076] 그러나 반응 시간은 일반적으로 12 h보다 길었다. 따라서 본 발명에서 N-beta@H-beta에 대한 4시간 동안 80%의 BM 수율은 문헌에 보고된 촉매와 유사하다.

[0077] 그러나 도 13에서 보듯이, 80 °C에서 반응이 수행되었을 때 모든 촉매에 대한 BM의 수율은 훨씬 낮았고, 제품 선택성의 차이는 더 컸다. 예를 들어, H-beta와 N-beta는 각각 Knoevenagel 응축과 탈아세탈화를 촉진하지 않았으며, 해당 제품에 대해 거의 0% 선택성을 보였다. 또한 BM의 수율이 12시간 이후 성숙된 결정화를 암시하는 다른 SAC 시간에서 N-beta@H-beta에 대하여 크게 변경되지 않았음을 확인했다(도 14). 또한, N-beta@H-beta는 연속적인 재생 중에 간단한 아세톤 세척과 여과(도 15)에 의해 재활용되었다. 비록 4시간 동안 90°C에서 첫 번째 반응 이후 BM 수율은 80%에서 60%로 감소했지만, 두 번째 사용 후에도 거의 유지되었다. 사용된 N-beta@H-beta 촉매에 대한 분말 XRD(도 16(a)) 및 FT IR(도 16(b)) 분석을 통해, 첫 번째 실행 후에도 프레임워크의 질소와 제올라이트 구조가 여전히 유지되고 있음을 확인했다. 한편, 동일한 조건에서 반응 후 회수된 N-beta@H-beta 촉매에 대한 N₂ 흡수 분석 결과, BET 표면적이 사용전(460 vs 640 m² g⁻¹)에 비해 감소했으며, 또한 반복적인 아세톤 세척 후에도 유기 함량은 여전히 사용된 촉매 내에 남아 있는 것으로 나타났다(도 16(c)). N-beta@H-beta는 미세 기공 물질이기 때문에 아세톤으로 세척하는 것이 깊은 미세 기공 내의 유기 화합물을 완벽하게 제거하지 못해 BM 수율이 떨어질 수 있다.

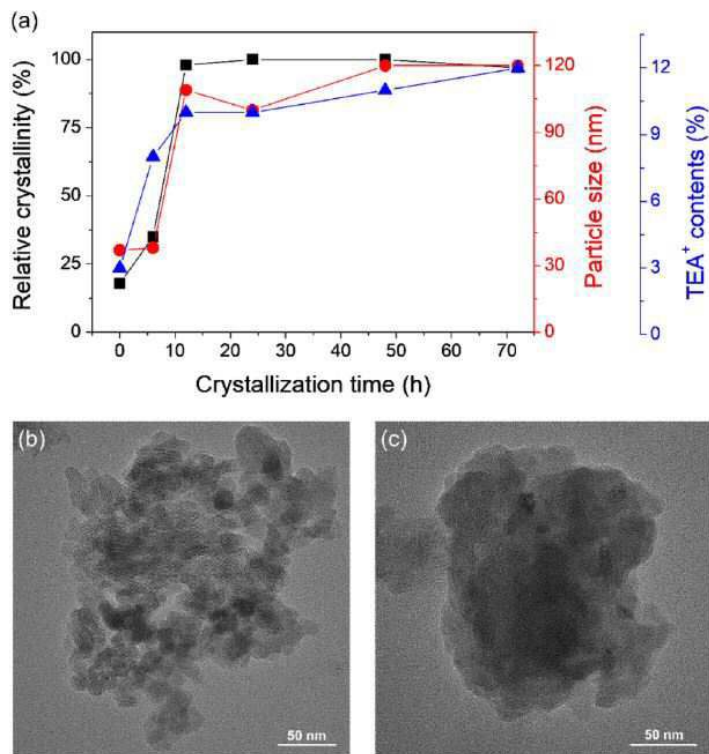
[0079] 결론

[0080] 고립된 염기성-산성 석류-유사 N-베타@H-베타 제올라이트 촉매는 SAC 방법을 사용하여 N-베타의 외부 표면에 대한 H-베타의 2차 결정화에 의해 최초로 합성되었다. N-베타@H-베타는 N-베타와 H-베타 구조 사이의 연결된 채널 때문에 높은 표면적을 가지고 있다. N-베타 제올라이트의 염기도는 SAC 이후에도 유지되었으며, N-베타@H-베타 제올라이트는 산성과 염기 특성을 모두 가지고 있었다. 석류-유사 N-beta@H-beta 결정의 인터페이스 영역에 있는 산 및 염기 사이트의 가까운 위치는 BDA와 말로노니트릴의 탠덤 탈아세탈화-Knoevenagel 응축을 촉진하며, 비교적 짧은 4시간 이내에 BM의 높은 수율을 유발하며, 이는 문헌상에서의 촉매와 경쟁할 만하다. 게다가, N-beta@H-beta 제올라이트 촉매는 간단한 아세톤 세척 및 여과에 의해 재사용이 가능하다. 전체 결과에서, 본 발명이 안정적인 제올라이트 기반 산성-염기성 이중 기능성 촉매의 적용을 위한 새로운 가능성을 제공한다는 것을 입증했다.

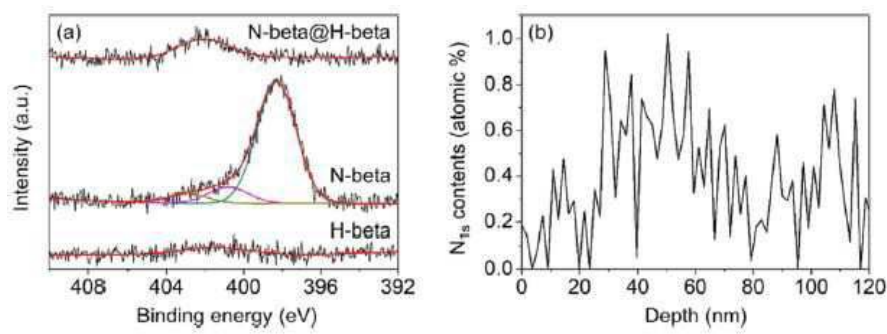
[0082] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

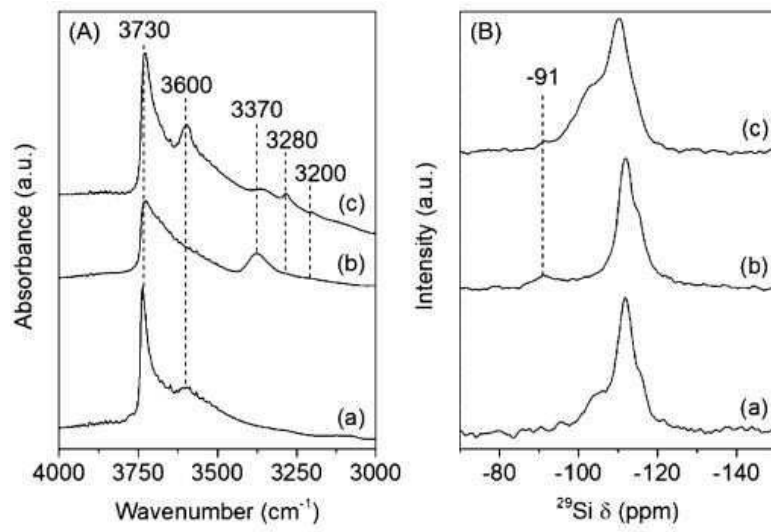
도면1



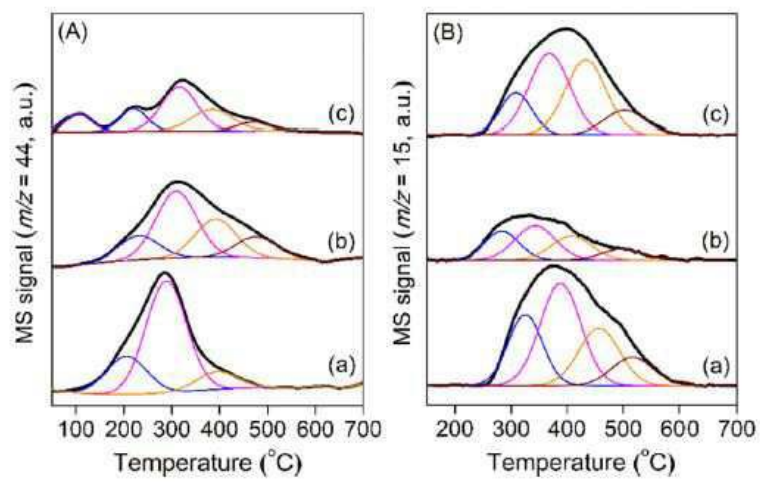
도면2



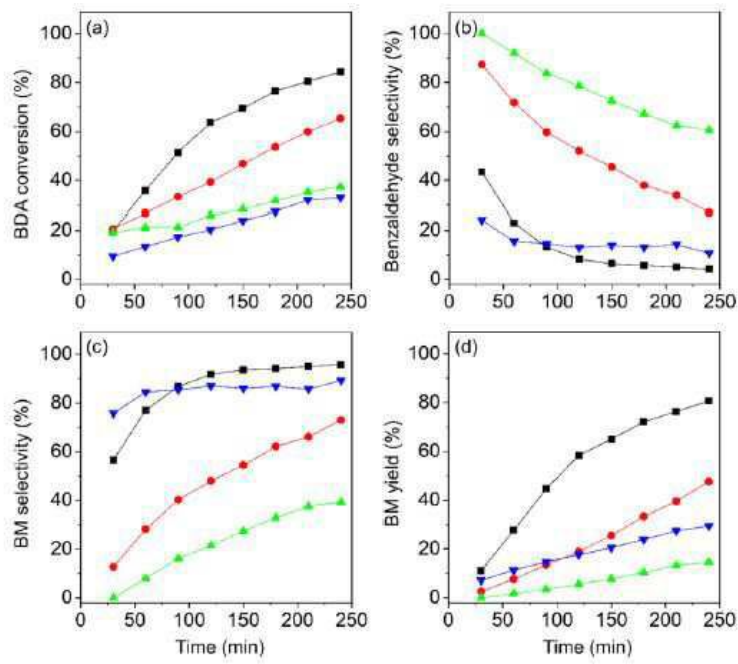
도면3



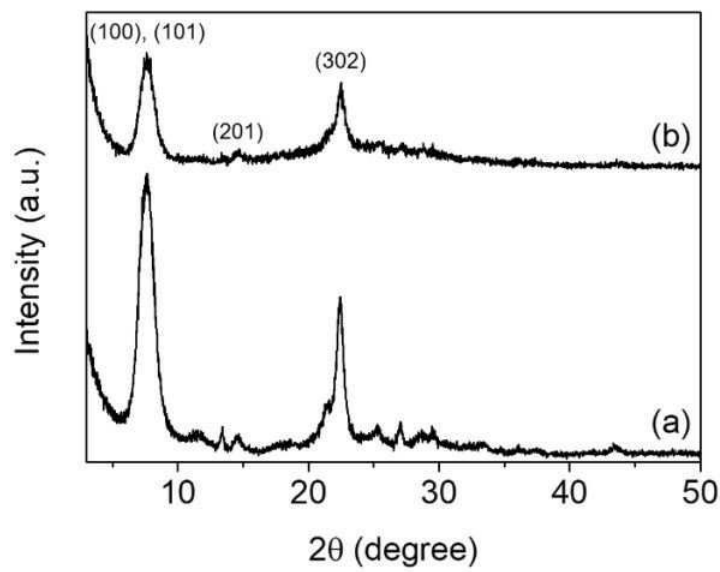
도면4



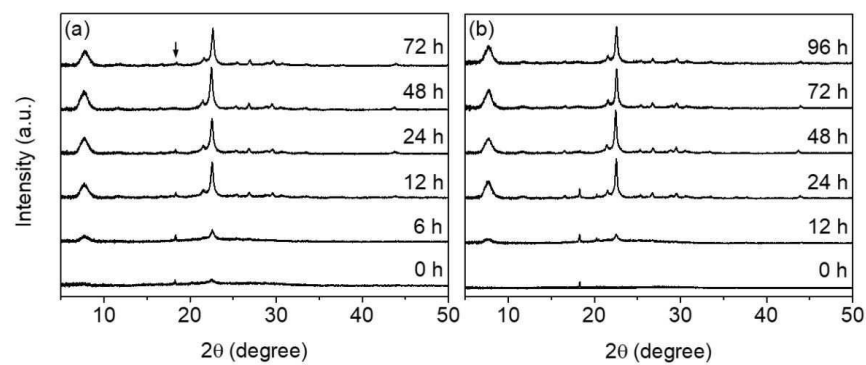
도면5



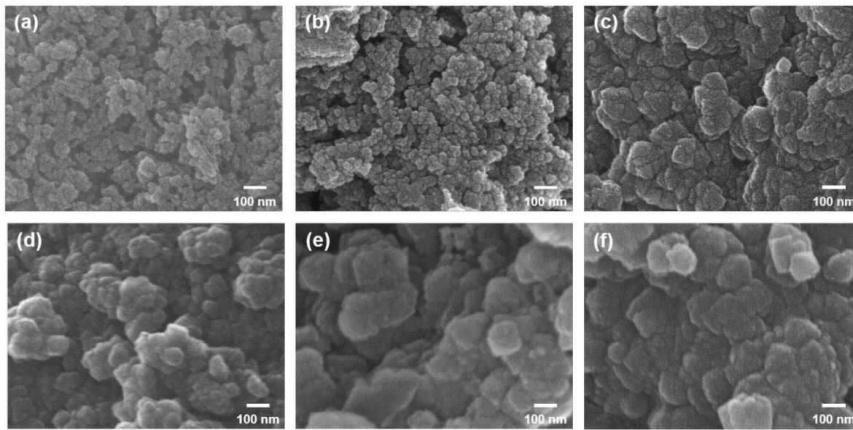
도면6



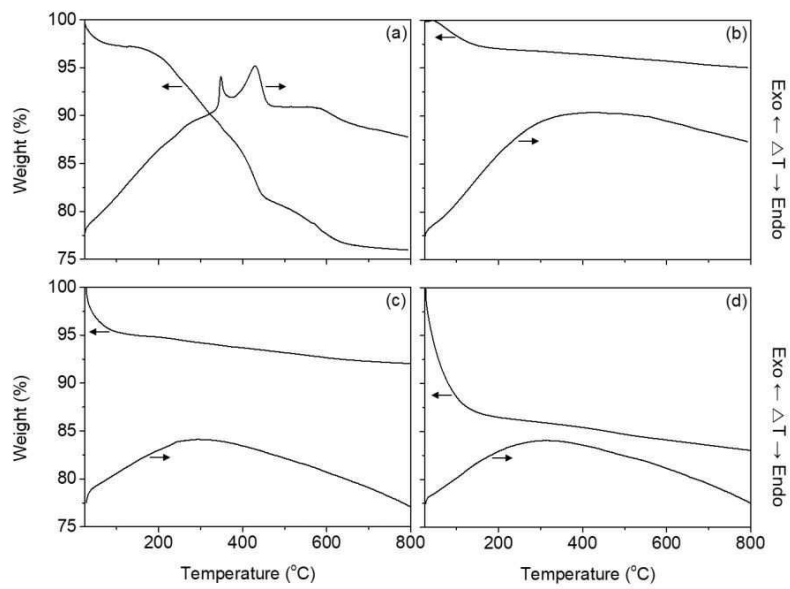
도면7



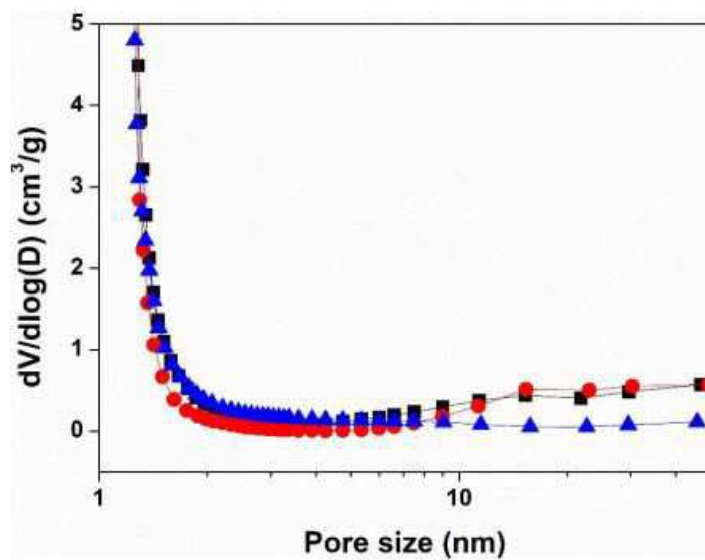
도면8



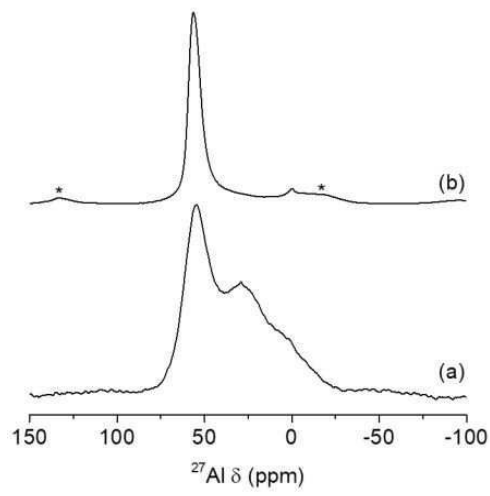
도면9



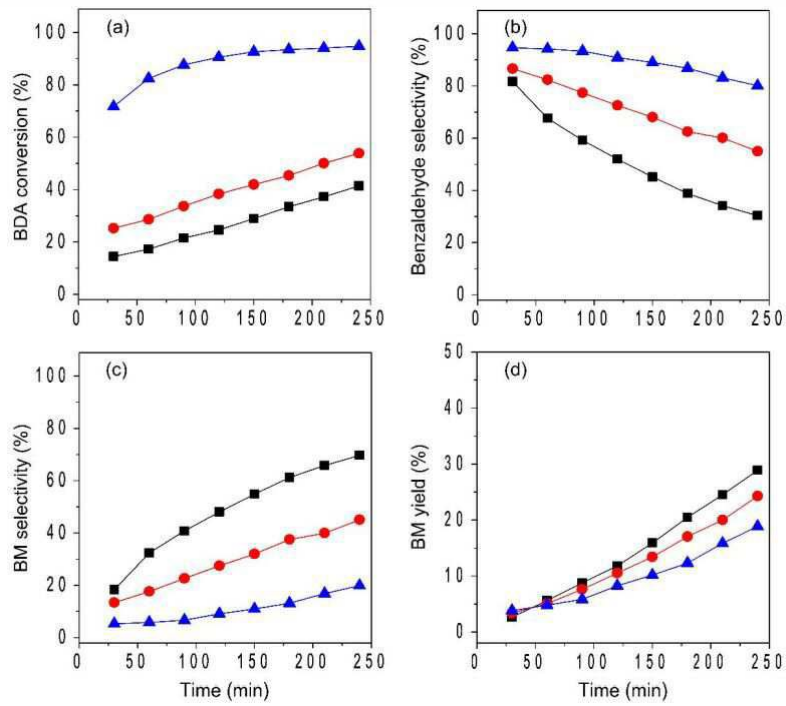
도면10



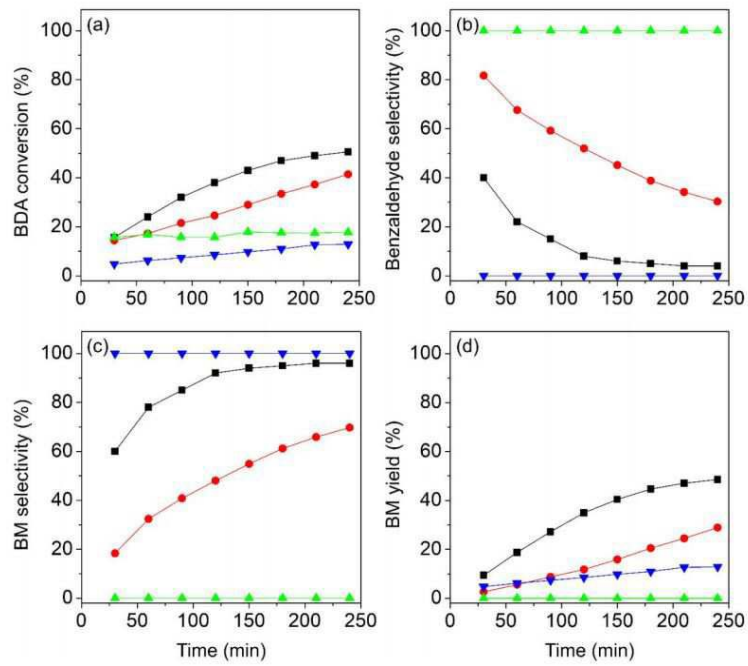
도면11



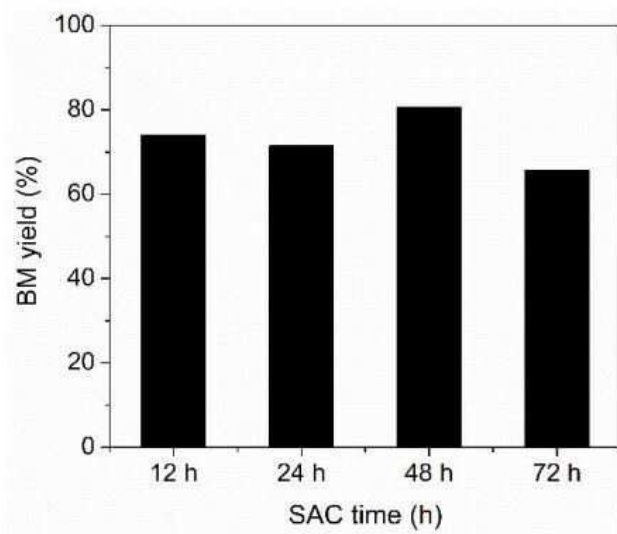
도면12



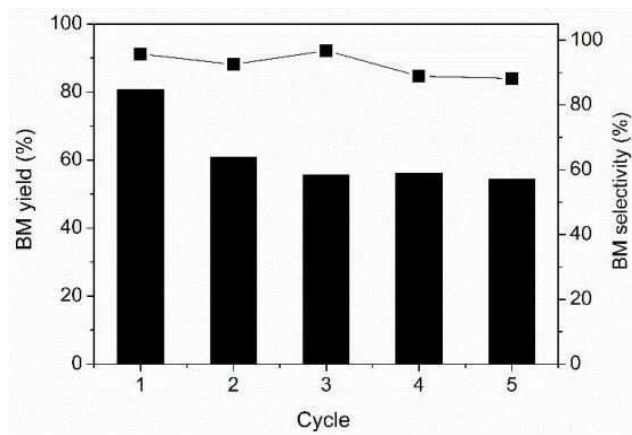
도면13



도면14



도면15



도면16

