



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월11일

(11) 등록번호 10-2684359

(24) 등록일자 2024년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/26 (2006.01) C01B 33/26 (2006.01)(52) CPC특허분류
C01B 39/26 (2013.01)
B01D 53/04 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2021-0185602

(22) 출원일자 2021년12월23일

심사청구일자 2021년12월23일

(65) 공개번호 10-2023-0096272

(43) 공개일자 2023년06월30일

(56) 선행기술조사문헌

멤브레인(Membrane Journal), Vol. 26 No. 5
October, 2016, 381-390*Front. Chem., 04 October 2021, Sec. Inorganic
Chemistry*

Micro. Meso. Mater., 84, 84 (2005)

Micro. Meso. Mater., 67, 19 (2004)

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

국립목포대학교산학협력단

전라남도 무안군 청계면 영산로 1666

(72) 발명자

이상진

전라남도 목포시 남악2로22번길 10, 103동 1501
호(옥암동, 한라비발디)

박태민

전라남도 무안군 청계면 도림길 74, 1230호(캠퍼
스시티)

(74) 대리인

김정현

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김수미

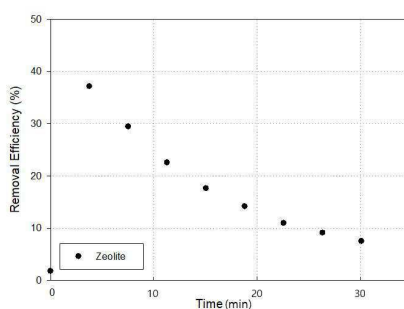
(54) 발명의 명칭 단일상 모데나이트-제올라이트, 단일상 모데나이트-제올라이트가 코팅된 담체를 포함하는 흡착제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 단일상 모데나이트-제올라이트 제조방법은 환경오염을 우려가 있는 유기 물질이 아닌 무기물질을 템플레이트(또는 시드, seed)로 사용하므로 친환경적이며 폐수 처리비용이 저렴하여 제조비용을 절감 할 수 있는 장점이 있다.

본 발명의 단일상 모데나이트-제올라이트는 기공의 크기가 크고 3차원 미세구조를 가지는 베타-제올라이트를 시드로서 활용하므로 높은 기공율을 가진 단일상 모데나이트-제올라이트를 제조 할 수 있는 장점이 있으며 상기 단일상 모데나이트-제올라이트를 담체에 코팅하면 VOCs를 흡착하여 제거 할 수 있는 흡착제를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 20/3238 (2013.01)

C01B 33/2861 (2013.01)

B01D 2257/708 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332579
과제번호	LINCPLUS-2021-24
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	사회맞춤형산학협력선도대학육성사업
연구과제명	제올라이트 로터 사업화를 위한 베타-제올라이트 합성기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	목포대학교 LINC+사업단
연구기간	2021.05.01 ~ 2021.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄 출발물질로서 수산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 실리카-알루미늄 혼합액을 제조하는 제 1 단계;

상기 실리카-알루미늄 혼합액에 베타 제올라이트 시드(β -zeolite seed)를 첨가하여 수열 합성 반응액을 제조하는 제 2 단계;

상기 수열 합성 반응액을 상온에서 0.5 내지 2시간동안 숙성하는 제 3 단계; 및

상기 숙성된 수열 합성 반응액을 130 내지 150℃ 및 90 내지 100시간 동안 수열 합성 반응을 수행하여 모데나이트-제올라이트를 제조하는 제 4 단계;

를 포함하는 단일상 모데나이트-제올라이트의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 실리카-알루미늄 혼합액은 콜로이드성 실리카(SiO_2) : 수산화알루미늄(Al_2O_3) : 수산화나트륨(NaOH) : 물(H_2O) = 0.8 내지 1.2 : 0.08 내지 0.12 : 0.5 내지 0.7 : 22 내지 28의 몰비로 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 단일상 모데나이트-제올라이트의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 수열 합성 반응액은 상기 베타 제올라이트 시드(β -zeolite seed)를 상기 실리카-알루미늄 혼합액의 콜로이드성 실리카(SiO_2) 100중량부 대비 4 내지 6중량부로 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 단일상 모데나이트-제올라이트의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 단일상 모데나이트-제올라이트는 미세기공을 포함하는 것을 특징으로 하는 단일상 모데나이트-제올라이트의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 단일상 모데나이트-제올라이트, 단일상 모데나이트-제올라이트가 코팅된 담체를 포함하는 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0003] 제올라이트(zeolite)는 마이크로 기공을 가진 알루미늄 실리케이트의 결정구조 물질로서 이러한 구조와 조성으로 인해 흡착제, 이온 교환제, 불균일 촉매, 분리막 소재로 널리 사용되고 있는 물질이다. 그 중 모데나이트-제올라이트(modenite zeolite)는 천연상으로 많이 존재하는 제올라이트로서 기본적으로 $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 의 화학조성을 갖는다. 모데나이트는 사방정계 구조이고 격자 길이는 $a : 18.121 \text{ \AA}$, $b : 20.517 \text{ \AA}$, $c : 7.544 \text{ \AA}$ 이며, c 축 방향으로 자라는 바늘형태의 입자 구조를 가지고 있다. 또한 12원자 고리($6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$)와 8원자 고리($2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$) 두 개의 기공 채널(channels) 구조를 가지고 있으며, c 축과 b 축을 따라 생성되어 있다.
- [0004] 이러한 기본적인 특성을 갖는 모데나이트는 높은 열적 안정성과 내산성으로 인해 주로 석유화학 공정의 촉매, 이온 흡착제, 분리막 소재, VOCs 가스 흡착 등 다양한 산업에 이용되고 있다. 여러 용도 중 제올라이트를 사용한 흡착제의 경우 열적·화학적 안정성을 가질 뿐만 아니라 분자크기의 규칙적인 세공구조를 갖는 고체상이기 때문에 매우 균일한 미세기공을 갖는 형태로 제조될 수 있으며, 단일기체 및 혼합기체의 분리 등에서 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히, 모데나이트 흡착제는 높은 Si/Al비에 의해 내산성을 갖고 있기 때문에 반도체 용매 탈수, 바이오디젤 제조, 아세트산 등 산의 탈수 등의 공정에 적용성이 연구되고 있다.
- [0005] 모데나이트는 천연광물의 상태로 주로 존재하기 때문에 상업용 제올라이트로 이용할 경우 천연 제올라이트 그 자체를 많이 이용하고 있다. 하지만 천연 모데나이트는 모데나이트-제올라이트상 뿐만 아니라 불순물 및 다른 광물상을 함께 포함하고 있는 특징으로 인해 성능저하 및 특수 목적에 사용이 제한된다는 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점들을 극복하고자 제올라이트를 합성하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. A. Lv 등은 수산화테트라에틸암모늄(tetraethylammonium hydroxide)과 함께 다양한 시드 입자를 사용하여 직접 수열합성법을 통해 $8\mu\text{m}$ 크기의 고 실리카 모데나이트를 합성하는데 성공하였다. A. Lv등은 수산화테트라에틸암모늄(tetraethylammonium hydroxide)과 헥사메틸렌이민(hexamethyleneimine)의 두 가지 템플레이트를 같이 사용하여 모데나이트 입자의 핵형성과 결정화작용에 미치는 영향을 연구하였고, M. M. Mohammed 등은 새로운 템플레이트 물질인 올소-페닐렌디아민(o-phenylenediamine)을 사용하여 나노 크기의 모데나이트 합성에 성공하였다. 이와 같이 기존 보고된 대부분의 연구들은 합성 모데나이트를 만드는 과정에서 유기 템플레이트를 사용하고 있는데 이는 공정 시에 발생하는 비용의 상승과 제올라이트의 생산 및 처리과정에서 환경오염에 영향을 주는 단점이다.
- [0006] 이러한 문제를 해결하고자 최근에는 유기물질을 사용하지 않고 모데나이트를 합성하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. B. O. Hincapie 등은 유기 템플레이트 없이 제올라이트 시드를 사용하여 100 nm 크기 이하의 모데나이트 입자를 합성하는데 성공하였고 F. Hamidi 등은 시드와 담금질(quenching)을 이용한 합성법으로 500-700 nm 크기의 고 실리카 모데나이트 입자를 합성하였고 담금질에 따른 입자의 사이즈에 대한 영향을 조사하였다. 또한 L. Zhag 등은 유기 템플레이트 없이 시드의 존재 유무, 실리콘 전구체(precursor), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 비율의 변수가 모데나이트 합성에 끼치는 영향에 대해 조사하였다. 그러나 산기 선행연구들 대부분은 상용화된 제올라이트 즉, 합성제올라이트를 시드로 이용하여 모데나이트를 합성하는데 이러한 방법은 모데나이트를 합성 시에 유기 템플레이트를 이용한 방법에 비해 환경적/경제적인 개선이 이루어졌지만 여전히 개선점이 남아있다.
- [0007] 본 명세서에서 언급된 특허문헌 및 참고문헌은 각각의 문헌이 참조에 의해 개별적이고 명확하게 특정된 것과 동일한 정도로 본 명세서에 참조로 삽입된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- (비특허문헌 0001) A. Lv, H. Xu, H. Wu, Y. Liu, and P. Wu, "Hydrothermal synthesis of high-silica mordenite by dual-templating method", Micro. Meso. Mater., 145, 80 (2011).
- (비특허문헌 0002) M. M. Mohamed, T. M. Salama, I. Othman, and I. A. Ellah, "Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template", Micro. Meso. Mater., 84, 84 (2005).
- (비특허문헌 0003) B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, and S. L. Suib, "Synthesis of mordenite nanocrystals", Micro. Meso. Mater., 67, 19 (2004).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여 무기물질인 베타 제올라이트(β -zeolite seed)를 시드로 사용하여 수열합성하는 방법으로 다수의 미세기공을 포함하는 단일상의 모데나이트-제올라이트를 제조하는 방법 및 상기 제조한 모데나이트-제올라이트가 코팅된 담체를 포함하는 흡착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 보다 구체적으로 제시된다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 알루미늄 출발물질로서 수산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 실리카-알루미늄 혼합액을 제조하는 제 1 단계; 상기 실리카-알루미늄 혼합액에 베타 제올라이트 시드(β -zeolite seed)를 첨가하여 수열 합성 반응액을 제조하는 제 2 단계; 상기 수열 합성 반응액을 상온에서 0.5 내지 2시간동안 숙성하는 제 3 단계; 및 상기 숙성된 수열 합성 반응액을 130 내지 150℃ 및 90 내지 100시간 동안 수열 합성 반응을 수행하여 모데나이트-제올라이트를 제조하는 제 4 단계;를 포함하는 단일상 모데나이트-제올라이트의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 상기 실리카-알루미늄 혼합액은 콜로이드성 실리카(SiO_2) : 수산화알루미늄(Al_2O_3) : 수산화나트륨($NaOH$) : 물(H_2O) = 0.8 내지 1.2 : 0.08 내지 0.12 : 0.5 내지 0.7 : 22 내지 28의 몰비로 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하며 상기 수열 합성 반응액은 상기 베타 제올라이트 시드(β -zeolite seed)를 상기 실리카-알루미늄 혼합액의 콜로이드성 실리카(SiO_2) 100중량부 대비 4 내지 6중량부로 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하고 상기 제조방법으로 제조한 단일상 모데나이트-제올라이트는 미세기공을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 단일상 모데나이트-제올라이트가 코팅된 담체를 포함하는 흡착제를 제공하며 상기 흡착제는 톨루엔 제거율이 30 내지 45%인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 단일상 모데나이트-제올라이트 제조방법은 환경오염을 우려가 있는 유기 물질이 아닌 무기물질을 템플레이트(또는 시드, seed)로 사용하므로 친환경적이며 폐수 처리비용이 저렴하여 제조비용을 절감 할 수 있는 있는 장점이 있다.
- [0018] 본 발명의 단일상 모데나이트-제올라이트는 기공의 크기가 크고 3차원 미세구조를 가지는 베타-제올라이트를 시드로서 활용하므로 높은 기공율을 가진 단일상 모데나이트-제올라이트를 제조 할 수 있는 장점이 있으며 상기 단일상 모데나이트-제올라이트를 담체에 코팅하면 VOCs를 흡착하여 제거 할 수 있는 흡착제를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 알루미늄 출발물질로서 $Al(OH)_3$ 을 사용하여 합성한 모데나이트-제올라이트($Al(OH)_3$ -MOR)와 알루미늄 출발물질로서 $NaAlO_2$ 를 출발물질로 수열합성한 모데나이트-제올라이트($NaAlO_2$ -MOR)의 SEM 이미지와 XRD 패턴을 보여준다.
- 도 2는 본 발명의 $Al(OH)_3$ 을 알루미늄 출발물질로 사용하되 첨가량 및 반응시간을 조절하여 수열합성한 MOR에 대한 XRD 분석 결과를 보여준다.
- 도 3은 본 발명의 알루미늄 출발물질의 양을 고정하고 수열 합성 시간에 변화시켜 합성한 MOR을 XRD로 분석한 결과를 보여준다.
- 도 4는 본 발명의 모데나이트-제올라이트를 96시간 동안 수열합성하여 제조한 후 XRD와 XRF 분석한 결과를 보여준다.
- 도 5는 본 발명의 베타-제올라이트(β -zeolite)를 시드(seed)로 이용하고; $Al(OH)_3$ 을 알루미늄 출발물질로 사용하며; 수열 합성 조건 140℃ 및 96시간으로 합성한 단일상 모데나이트-제올라이트를 SEM으로 분석한 결과를 보

여준다.

도 6은 본 발명의 단일상 모데나이트-제올라이트가 코팅된 VOCs 흡착용 담체에 대한 VOCs 흡착테스트 결과를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 알루미늄 출발물질로서 수산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 실리카-알루미늄 혼합액을 제조하는 제 1 단계; 상기 실리카-알루미늄 혼합액에 베타 제올라이트 시드(β -zeolite seed)를 첨가하여 수열 합성 반응액을 제조하는 제 2 단계; 상기 수열 합성 반응액을 상온에서 0.5 내지 2시간동안 숙성하는 제 3 단계; 및 상기 숙성된 수열 합성 반응액을 130 내지 150℃ 및 90 내지 100시간 동안 수열 합성 반응을 수행하여 모데나이트-제올라이트를 제조하는 제 4 단계;를 포함하는 단일상 모데나이트-제올라이트의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 알루미늄 출발물질은 알루미늄 산화물을 의미하며 수산화알루미늄(Al_2O_3) 또는 알루미늄산나트륨($NaAlO_2$)일 수 있으며 바람직하게는 수산화알루미늄(Al_2O_3)이다.
- [0023] 본 발명의 실시예에 따르면 수산화알루미늄(Al_2O_3)을 출발물질로 사용하는 경우 제조한 모데나이트-제올라이트의 미세구조가 보다 조밀한 것으로 확인된다.
- [0024] 상기 실리카-알루미늄 혼합액은 콜로이드성 실리카(SiO_2), 수산화알루미늄(Al_2O_3), 수산화나트륨($NaOH$), 및 물(H_2O)을 포함하며 콜로이드성 실리카(SiO_2) : 수산화알루미늄(Al_2O_3) : 수산화나트륨($NaOH$) : 물(H_2O) = 0.8 내지 1.2 : 0.08 내지 0.12 : 0.5 내지 0.7 : 22 내지 28의 몰비로 혼합하여 제조한다. 바람직하게는 상기 실리카-알루미늄 혼합액은 콜로이드성 실리카(SiO_2) : 수산화알루미늄(Al_2O_3) : 수산화나트륨($NaOH$) : 물(H_2O) = 1 : 0.1 : 0.6 : 25의 몰비로 혼합하여 제조한다. 상기 혼합비를 벗어나게되면 수열합성반응이 부족하여 반응에 참여하지 않은 알루미늄 출발물질이 반응하지 못하고 잔존 할 수 있다.
- [0025] 상기 수열 합성 반응액은 상기 베타 제올라이트 시드(β -zeolite seed)를 상기 실리카-알루미늄 혼합액의 콜로이드성 실리카(SiO_2) 100중량부 대비 4 내지 6중량부로 첨가하여 제조한다. 상기 베타 제올라이트 시드는 무기 물이므로 시드로서 유기물을 사용하는 종래의 모데나이트 제조방법에 대비하여 폐수처리가 용이한 장점이 있다. 상기 베타 제올라이트 시드(β -zeolite seed)가 상기 실리카-알루미늄 혼합액의 콜로이드성 실리카(SiO_2) 100중량부 대비 4중량부 미만으로 포함되면 수열합성반응에 참여하지 않은 잔여 알루미늄 출발물질이 잔존할 수 있고 6중량부를 추가하면 수열합성반응에 참여하지 않은 잔여 베타 제올라이트 시드가 잔존할 수 있다. 바람직하게는 상기 수열 합성 반응액은 상기 베타 제올라이트 시드(β -zeolite seed)를 상기 실리카-알루미늄 혼합액의 콜로이드성 실리카(SiO_2) 100중량부 대비 5중량부로 첨가하여 제조한다.
- [0026] 상기 제조한 수열 합성 반응액은 상온에서 0.5 내지 2시간동안 숙성한 후 130 내지 150℃ 및 90 내지 100시간 동안 수열 합성 반응을 수행하여 모데나이트-제올라이트를 제조한다. 상기 수열 합성 반응 조건이 130℃ 미만, 90시간 미만이면 수열 합성 반응에 참여하지 않은 알루미늄 출발물질이 잔존 할 수 있으며 상기 수열 합성 반응 조건이 150℃ 초과, 100시간 초과하더라도 수열 합성 반응으로 인한 모데나이트-제올라이트의 제조수율은 향상되지 않는다. 바람직하게는 상기 제조한 수열 합성 반응액은 상온에서 1시간동안 숙성한 후 140℃ 및 96시간 동안 수열 합성 반응을 수행하여 단일상 모데나이트-제올라이트를 제조한다.
- [0027] 상기 제조방법으로 제조한 단일상 모데나이트-제올라이트는 알루미늄 출발물질이 모두 합성반응에 참여하여 잔존하지 않는 높은 순도의 모데나이트-제올라이트로서 미세기공이 형성되어 보다 넓은 표면적을 가지므로 반응성이 향상된 장점이 있다.
- [0028] 본 발명은 상기 제조방법으로 제조한 단일상 모데나이트-제올라이트가 코팅된 담체를 포함하는 흡착제를 제공한다. 상기 담체는 탄화규소(SiC) 재질의 기공을 다수 포함한 것을 사용하는 것이 바람직하며 상기 담체에 단일상 모데나이트-제올라이트를 80 내지 100g/ℓ 로 코팅하게 되면 톨루엔 제거율이 30 내지 45%에 달하여 VOCs 제거용 흡착제로 사용 가능한 장점이 있다.
- [0029] 하기에서 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0031] 실시예

- [0033] **1. 실험방법**
- [0034] **1) 실험 재료**
- [0035] 모데나이트-제올라이트 합성을 위한 수열합성 용액은 다음의 과정을 통해 준비하였다. 출발원료로 수산화나트륨(Daejung, S. Korea, NaOH 96%), 알루미늄산나트륨 분말(Junsei, Japan, NaAlO₂ powder), 수산화알루미늄(Al₂O₃ 51.0-55.0%), 산화나트륨(Na₂O 38.0-42.0%), 콜로이드성 실리카(Colloidal Silica LUDOX HS-40, Sigma-Aldrich, USA, SiO₂ 40%, H₂O 60%)를 사용하였으며 본 발명자의 실험실에서 합성한 베타-제올라이트(β -zeolite)를 시드(seed)로서 사용하였다.
- [0037] **2) 모데나이트-제올라이트 수열합성**
- [0038] 수열합성을 수행하여 모데나이트-제올라이트를 제조하였다.
- [0039] 먼저 SiO₂ : Al₂O₃ 또는 NaAlO₂ : NaOH : H₂O = 1 : 0.1 : 0.6 : 25의 물비가 되도록 각각의 출발원료를 혼합하여 실리카-알루미늄 혼합액을 제조하였다. 상기 실리카-알루미늄 혼합액은 증류수(H₂O)에 NaOH, 알루미늄 출발물질(Al₂O₃ 또는 NaAlO₂), 콜로이드성 실리카(colloidal silica, SiO₂)를 순차적으로 넣어 제조하였으며 상기 실리카-알루미늄 혼합액에 베타 제올라이트 시드(β -zeolite seed)를 콜로이드성 실리카(SiO₂) 100 wt% 대비 5 wt%가 되도록 더 넣어주어 수열 합성 반응액을 제조하였다.
- [0040] 상기 수열 합성 반응액은 1시간 상온 숙성(aging)과정을 수행하였으며 상기 숙성 수열 합성 반응액은 테플론 용기에 옮긴 뒤 autoclave(140℃)에서 밀봉상태로 수 시간에서 수십 시간 동안 수열합성반응을 수행하였다. 상기 사용된 알루미늄의 종류, 알루미늄의 양, 수열합성 시간에 따른 모데나이트-제올라이트 합성결과를 분석하였다.
- [0042] **3) 모데나이트-제올라이트 특성 평가**
- [0043] 수열합성이 완료된 후, 고액분리하여 여액은 분리하여 분체를 회수하고 증류수로 세척한 뒤 70℃에서 24시간 건조하여 모데나이트-제올라이트 분말을 제조하였다.
- [0044] 상기 제조된 모데나이트-제올라이트 분말에 대하여 X-선 회절분석을 수행하였다. X-선 회절분석은 X pert-pre MPD(40 Kv, 30 mA, PAN analytical, Netherlands)에서 Cu K α X-선을 사용하여 5 내지 75°의 범위로 평가하였다.
- [0045] 모데나이트-제올라이트 분말의 입자 특성과 형태 분석은 전계방출주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7100F, JEOL, Japan)을 사용하여 미세구조를 관찰하는 방법으로 수행하였으며 X선 형광분석기(XRF, ZSX 100e, Rigaku, Japan)를 사용하였다.
- [0046] VOCs 흡착특성평가는 흡착평가 분석기(Gas chromatograph, 7890B, agilent technologies, USA)를 이용하였으며 흡착가스는 톨루엔을 사용하였고, 분(min) 단위로 측정하였다.
- [0048] **2. 실험 결과**
- [0049] **1) 알루미늄 출발물질의 종류에 따른 모데나이트-제올라이트의 수열합성 결과**
- [0050] 알루미늄 출발물질에 따른 모데나이트-제올라이트(mordenite-zeolite, 이하 MOR)의 수열합성결과를 비교분석하기 위하여 알루미늄 출발물질로서 Al(OH)₃ 또는 NaAlO₂를 사용하여 수열 합성 반응액을 제조한 후 상기와 같이 수열합성을 수행하되 반응조건을 140℃, 24시간으로 고정하였다. 합성된 MOR은 XRD 및 SEM 분석을 실시하였다.
- [0051] 도 1은 본 발명의 알루미늄 출발물질로서 Al(OH)₃을 사용하여 합성한 모데나이트-제올라이트(Al(OH)₃-MOR)와 알루미늄 출발물질로서 NaAlO₂를 출발물질로 수열합성한 모데나이트-제올라이트(NaAlO₂-MOR)의 SEM 이미지와 XRD 패턴을 보여준다. 도 1의 패널 (a)는 Al(OH)₃-MOR의 SEM 결과를 보여주며, 패널(b)는 NaAlO₂-MOR의 SEM 결과를 보여주며, 패널(c)는 Al(OH)₃-MOR과 NaAlO₂-MOR의 XRD 패턴을 보여준다.
- [0052] SEM 분석 결과 알루미늄 출발물질로서 Al(OH)₃를 사용한 수열 합성 반응액을 이용하여 제조한 MOR(Al(OH)₃-MOR)이 알루미늄 출발물질로서 NaAlO₂를 사용한 수열 합성 반응액을 이용하여 제조한 MOR(NaAlO₂-MOR)보다 더욱 조밀한 미세구조를 가지는 것으로 확인되었다. Al(OH)₃-MOR은 불규칙한 입자모양을 보였으며 입자 사이에 비정

질로 보이는 상 역시 관찰되었다. 베타 제올라이트 시드 입자들은 유발을 통해 분쇄하였고 특별한 분류 공정을 거치지 않았으므로 다양한 크기를 보이는 것으로 판단된다.

[0053] XRD 분석 결과 $\text{Al}(\text{OH})_3$ -MOR과 NaAlO_2 -MOR 모두 MOR이외의 잔여 알루미늄 출발물질이 잔존하고 있는 것으로 확인되었다.

[0055] 2) 알루미늄 출발물질($\text{Al}(\text{OH})_3$)의 양에 따른 모데나이트-제올라이트의 수열합성 결과

[0056] 상기 결과에 따라 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 알루미늄 출발물질로 사용하여 모데나이트-제올라이트(MOR)를 합성하는 것이 더 적합한 것으로 판단되었다. 알루미늄 출발물질인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 사용량에 따른 MOR 수열합성 결과를 분석하였다. 먼저 수열 합성 반응액의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 각각 1.0g, 1.5g, 또는 2.0g으로 하고 수열합성반응조건을 140°C , 24시간 또는 48시간으로 하여 MOR을 합성하였다.

[0057] 도 2는 본 발명의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 알루미늄 출발물질로 사용하되 첨가량 및 반응시간을 조절하여 수열합성한 MOR에 대한 XRD 분석 결과를 보여준다. 분석결과 24시간 합성하여 제조한 MOR은 저각에서 MOR 합성에 따른 XRD 피크가 관찰되지 않는 반면, 48시간 합성하였을 경우 저각에서 MOR 합성에 따른 XRD 피크가 확인되었다. 결과적으로 모데나이트-제올라이트 수열합성 시 알루미늄 출발물질의 양은 합성결과에 큰 영향을 미치지 않는 반면 합성 시간은 합성결과에 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

[0059] 3) 수열 합성시간에 따른 모데나이트-제올라이트의 합성 결과

[0060] 알루미늄 출발물질의 양은 MOR의 합성에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

[0061] 도 3은 본 발명의 알루미늄 출발물질의 양을 고정하고 수열 합성 시간에 변화시켜 합성한 MOR을 XRD로 분석한 결과를 보여준다.

[0062] 실험결과 수열합성 12시간의 경우 MOR 합성이 거의 되지 않아 알루미늄 출발물질의 피크가 그대로 존재하는 것이 확인되었으며, 수열합성 24시간의 경우 알루미늄 출발물질이 합성에 사용되어 해당 피크가 소멸되어 줄어들고 MOR가 합성됨에 따라 MOR 피크가 관찰되는 것이 확인되었다. 그러나 수열합성 24시간의 경우 MOR 합성이 완전하지 않아 알루미늄 출발물질인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 잔류 피크가 관찰되었다. 수열합성이 36시간에서 48시간으로 합성시간이 길어짐에 따라 MOR의 피크를 더욱 많이 관찰되었으며 알루미늄 출발물질인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 잔류 피크가 대부분 소멸된 것이 확인되었다. 따라서 수열 합성시간이 길수록 잔류 알루미늄 출발물질이 없는 모데나이트-제올라이트 단일상이 나타날 것으로 판단되었다.

[0064] 4) 모데나이트-제올라이트 수열 합성 조건의 확립

[0065] MOR 수열합성 시간을 확립하기 위해 수열합성 온도 140°C 및 수열 합성 시간 48시간 또는 96시간에서 모데나이트-제올라이트의 수열합성을 진행하였다.

[0066] 도 4는 본 발명의 모데나이트-제올라이트를 96시간 동안 수열합성하여 제조한 후 XRD와 XRF 분석한 결과를 보여준다. XRD 분석결과 140°C 에서 96시간 수열합성하면 MOR이 단일상으로 합성되는 것이 확인되었으며 XRF 분석결과 MOR이 SiO_2 81.28%, Al_2O_3 13.46%, Na_2O 5.23% 및 ZrO_2 0.02%로 구성된 것이 확인되었다.

[0067] 수열합성 시간이 60시간, 72시간, 또는 84시간 합성한 경우 알루미늄 출발물질($\text{Al}(\text{OH})_3$)의 잔류 피크가 관찰되는 것으로 보아 96시간 미만에서는 MOR 단일상 합성이 불가능한 것으로 판단되었다. 결론적으로 베타-제올라이트(β -zeolite)를 시드(seed)로 이용하고; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 알루미늄 출발물질로 사용하며; 수열 합성 조건 140°C 및 96시간의 경우 모데나이트-제올라이트 단일상을 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

[0068] 도 5는 본 발명의 베타-제올라이트(β -zeolite)를 시드(seed)로 이용하고; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 알루미늄 출발물질로 사용하며; 수열 합성 조건 140°C 및 96시간으로 합성한 단일상 모데나이트-제올라이트를 SEM으로 분석한 결과를 보여준다. 분석결과 본 발명의 단일상MOR은 입자 크기가 $1\mu\text{m}$ 이상인 것으로 확인되며 미세기공을 가진 것으로 판단된다.

[0070] 4) 단일상 모데나이트-제올라이트의 VOCs 흡착 성능

[0071] VOCs 흡착테스트를 위해 단일상 모데나이트-제올라이트가 코팅된 VOCs 흡착용 담체 시편을 제작하였다. 시험 시

편은 담체로서 탄화규소(SiC)로 제조된 고기공 SIC S300를 사용하고 상기 합성된 모테나이트-제올라이트(MOR)를 상기 담체에 코팅하는 방법으로 제조하였다.

[0072] 표 1은 본 발명의 VOCs 흡착테스트를 위한 시험시편을 보여준다.

표 1

[0073]

담체	코팅	입도(D90%)	Solid(%)	코팅량(g/L)
고기공 SIC 담체(38x38x10mm, 300CPSI)	수열합성 모테나이트-제올라이트(MOR)	14.23	34.16	90

[0074]

VOCs 흡착 시험의 방법은 Micro Reactor 반응기에 시험시편 장착 후 VOCs 가스를 주입하고 GC를 이용하여 흡착을 측정하였으며 제거 시험 가스는 톨루엔으로 하였다. 도 6은 본 발명의 단일상 모테나이트-제올라이트가 코팅된 VOCs 흡착용 담체에 대한 VOCs 흡착테스트 결과를 보여준다. 테스트 결과에 따르면 초기 톨루엔 제거율은 40%에 근접(37.15%)하였으나 시간이 지남에 따라 제거율(흡착율)이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 위의 결과를 토대로 본 발명의 수열 합성된 모테나이트-제올라이트 분말이 VOCs 가스 흡착에 적용이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

[0076]

3. 결론

[0077]

본 발명에서는 유기물질을 사용하지 않고 베타-제올라이트를 시드로 사용하여 VOCs 가스 흡착을 위한 모테나이트-제올라이트 입자를 수열 합성하였으며, 알루미늄 출발물질의 영향, 합성 시간에 따른 모테나이트-제올라이트 합성 거동을 확인하였다. 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)을 출발물질로 하여 모테나이트-제올라이트를 합성하는 것이 알루미늄산나트륨($NaAlO_2$)를 이용하여 합성하는 것보다 조밀하게 합성이 가능한 것을 확인 할 수 있었다. 또한 합성 시 알루미늄 출발원료의 양은 관계가 없음을 확인할 수 있었고, 합성 시간에 따른 출발물질의 피크 관찰과 모테나이트-제올라이트의 합성을 확인 할 수 있었다.

[0078]

결과적으로 수열합성용액의 비율을 $SiO_2:Al_2O_3:NaOH:H_2O=1:0.1:0.6:25$ 조성한 후 알루미늄 출발물질로 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)을 사용하고 140℃에서 96시간 수열합성 하였을 때 모테나이트-제올라이트 단일상을 얻을 수 있었다.

[0079]

합성된 모테나이트-제올라이트 입자의 톨루엔 흡착성능을 평가한 결과 초기 37.15%의 흡착성능을 보였고 점점 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

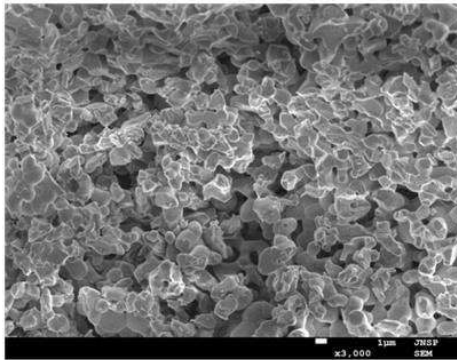
[0080]

본 명세서에서 설명된 구체적인 실시예는 본 발명의 바람직한 구현예 또는 예시를 대표하는 의미이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되지는 않는다. 본 발명의 변형과 다른 용도가 본 명세서 특허청구범위에 기재된 발명의 범위로부터 벗어나지 않는다는 것은 당업자에게 명백하다.

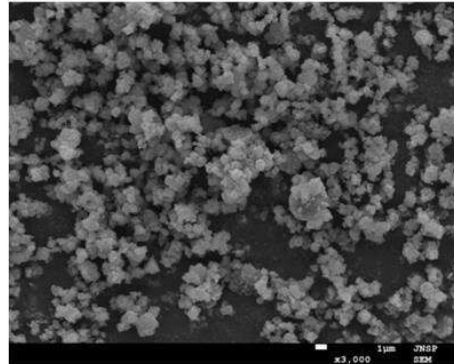
도면

도면1

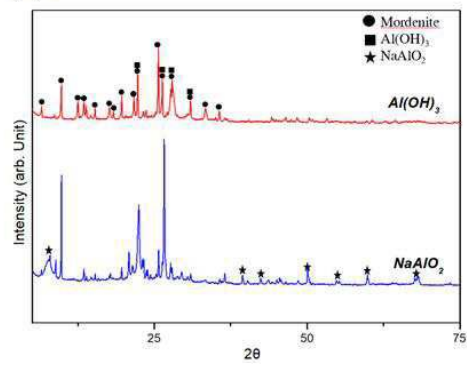
(a)



(b)

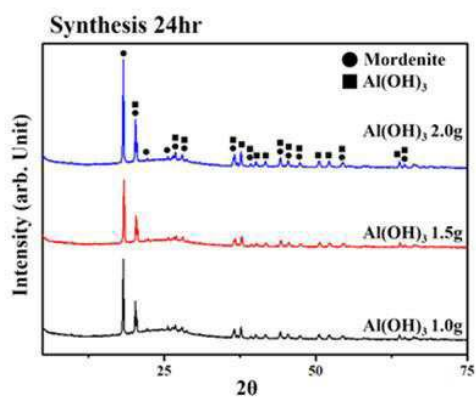


(c)

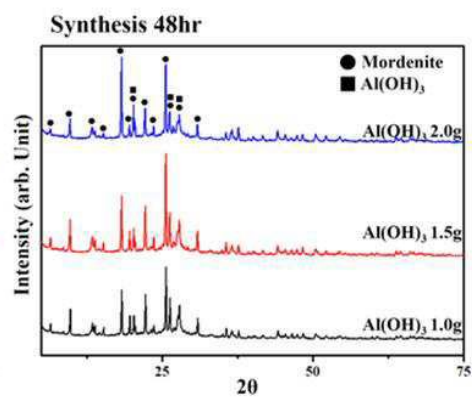


도면2

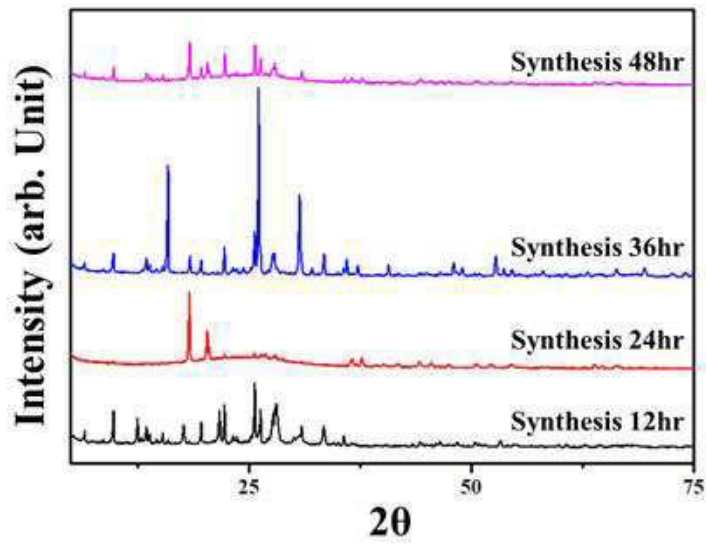
(a)



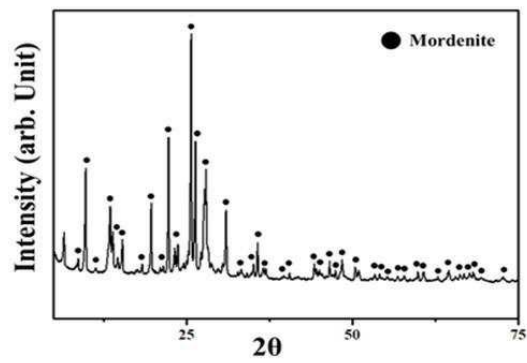
(b)



도면3

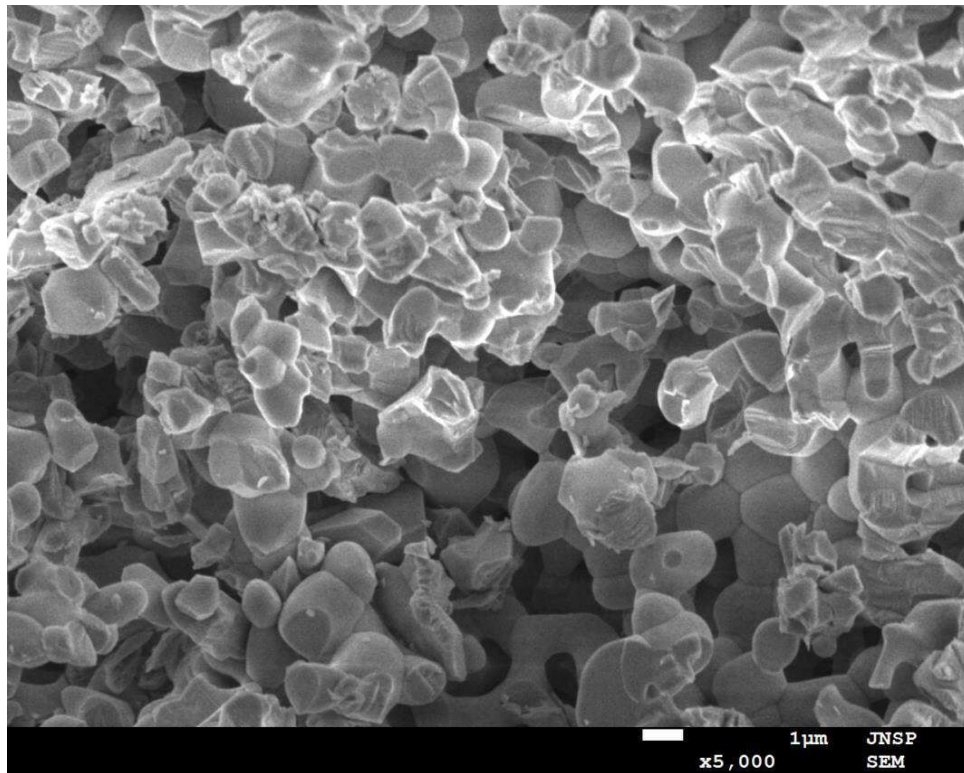


도면4



	Compound Name	Conc. (%)
1	SiO ₂	81.28
2	Al ₂ O ₃	13.46
3	Na ₂ O	5.23
4	ZrO ₂	0.02

도면5



도면6

