



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월07일  
(11) 등록번호 10-1089720  
(24) 등록일자 2011년11월29일

(51) Int. Cl.  
C01B 39/38 (2006.01) B01J 29/40 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-0066061  
(22) 출원일자 2009년07월20일  
심사청구일자 2009년07월20일  
(65) 공개번호 10-2010-0012819  
(43) 공개일자 2010년02월08일  
(30) 우선권주장 1020080074227 2008년07월29일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
요업학회지, Vol.33, No.9 (1996) pp.1064-1072.  
한국지구시스템공학회지, Vol.44, No.1 (2007) pp. 61-70.

(73) 특허권자  
한국지질자원연구원  
대전 유성구 가정동 30번지  
(72) 발명자  
배인국  
대전 서구 삼천동 가람아파트 7-501  
장영남  
대전 유성구 도룡동 현대아파트 102-801  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
최병길

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 이진홍

(54) 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법

(57) 요약

본 발명은 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법에 관한 것으로, 이는 기존에 시약을 사용하여 ZSM-5를 제작하는 것보다 현재 자원으로서 효용가치가 없고 대량으로 공급이 가능한 규질이암을 그 재료로 하여 저가로 ZSM-5 제조하기 위한 것이다. 이를 위해 본 발명은, 규질이암을 건조 및 분쇄하는 규질이암분쇄단계(S1)와; 분쇄된 규질이암에 규산소다(Na<sub>2</sub>O3SiO<sub>2</sub>nH<sub>2</sub>O), TPABr(tetrapropyl ammonium bromide) 및 물을 혼합하여 혼합슬러리를 제조하는 혼합슬러리제조단계(S2)와; 상기 혼합슬러리를 교반시키면서 숙성시키는 혼합슬러리숙성단계(S3)와; 숙성된 상기 혼합슬러리를 교반하면서 수열반응시키는 숙성혼합물수열반응단계(S4)와; 수열반응시킨 상기 혼합슬러리를 고액분리하여 그 중 고체생성물을 세척한 후 건조하는 수세및건조단계(S5)와; 건조된 상기 고체생성물을 열처리하여 TPA<sup>+</sup> 이온을 휘발시키는 열처리단계(S6)로 이루어지는 것을 특징으로 하여, ZSM-5의 제조단가를 절감할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자  
채수천  
서울특별시 강남구 대치동 은마아파트 12동 1401호

류경원  
대전 유성구 어은동 한빛아파트 129-202

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

규질이암을 건조 및 분쇄하는 규질이암분쇄단계(S1)와;  
 분쇄된 규질이암에 규산소다( $\text{Na}_2\text{O}3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), TPABr(tetrapropyl ammonium bromide) 및 물을 혼합하여 혼합슬러리를 제조하는 혼합슬러리제조단계(S2)와;  
 상기 혼합슬러리를 교반시키면서 숙성시키는 혼합슬러리숙성단계(S3)와;  
 숙성된 상기 혼합슬러리를 교반하면서 수열반응시키는 숙성혼합물수열반응단계(S4)와;  
 수열반응시킨 상기 혼합슬러리를 고액 분리하여 그 중 고체생성물을 세척한 후 건조하는 수세및건조단계(S5)와;  
 건조된 상기 고체생성물을 열처리하여  $\text{TPA}^+$  이온을 휘발시키는 열처리단계(S6)로 이루어지되,  
 상기 열처리는 450℃ 내지 900℃에서 수행되며,  
 상기 수열반응은 150℃ 내지 200℃에서 20시간 내지 40시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 시약을 사용하는 것보다 저렴하게 하여 메탄올의 전환반응촉매, 석유의 집축분해용 촉매 등으로 이용되는 ZSM-5를 포항근처와 같은 곳에 대량으로 부존되어 있는 천연광물인 규질이암을 이용함으로써 제조하기 위한 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] ZSM-5는 이온교환이나 흡착능력이 뛰어난 고실리카 제올라이트이다. ZSM-5형 제올라이트는  $\text{AlO}_4$  및  $\text{SiO}_4$  사면체가 산소원자를 공유하면서 이룬 10각환형(ten-membered ring) 구조로 된 0.54-0.56 nm의 중간 기공을 갖고 있다. ZSM-5의 제조는 1972년에 Mobil Co.에서 전형적으로 주형역할을 하는 유기물질(template)을 사용한 알칼리 규산염 알루미늄산의 모액으로부터 수열 합성법에 의해 실리카 함량이 높게 포함되어 있는 ZSM-5가 처음으로 개발되었다. 그 발견 이래, ZSM-5형 제올라이트의 합성과 응용에 대하여 많은 연구가 수행되었다. 그것의 독특한 기공 구조는 우수한 형태 선택성을 갖는 반면에 내부의 산성도를 개발하는 능력이 그것의 유기 반응을 일으키는 촉매 기능을 하기 때문에 그 수요가 대폭적으로 증가되고 있다.

[0003] 그러나 거의 모든 경우에 ZSM-5 제조를 위한 실리카 및 알루미늄의 출발물질이 순수한 시약을 근원으로 하여 ZSM-5로 합성되므로 이에 따라 ZSM-5를 제조할 시에는 그 단가가 높아지는 치명적인 단점이 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0004] 본 발명은 상기한 종래 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고실리카 제올라이트의 일종으로 이온교환체 및 촉매로서 활용성이 있는 ZSM-5를 규질이암을 통해 제조함으로써 시약으로부터 합성하는 것보다 제조단가를 저렴하게 하여 제작할 수 있는 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제 해결수단**

[0005] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 규질이암을 건조 및 분쇄하는 규질이암분쇄단계와; 분쇄된 규질이암에 규산소다( $\text{Na}_2\text{O}3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), TPABr(tetrapropyl ammonium bromide) 및 물을 혼합하여 혼합슬러리를 제조하는 혼합슬러리제조단계와; 상기 혼합슬러리를 교반시키면서 숙성시키는 혼합슬러리숙성단계와; 숙성된 상기 혼합슬러리를 교반하면서 수열반응시키는 숙성혼합물수열반응단계와; 수열반응시킨 상기 혼합슬러리를 고액 분리하여 그 중 고체생성물을 세척한 후 건조하는 수세및건조단계와; 건조된 상기 고체생성물을 열처리하여  $\text{TPA}^+$  이온을 휘발시키는 열처리단계;로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0006] 여기서 상기 열처리는 450℃ 내지 900℃에서 수행되고, 상기 수열반응은 150℃ 내지 200℃에서 20시간 내지 40시간동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

**효과**

[0007] 상술된 바와 같이, 본 발명에 따른 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법은 포항근처에 대량으로 부존되어 있는 천연광물인 규질이암을 이용함으로써 시약을 사용하여 합성되는 것보다 제조단가를 저렴하게 하여 메탄올의 전환반응촉매, 석유의 접촉분해용 촉매, 이온교환체 및 촉매 등으로 이용되는 ZSM-5를 생산가능하도록 한다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0008] 이하, 도면을 참조로 하여 본 발명에 따른 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법을 설명하기로 한다.

[0009] 도 1은 본 발명의 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조 공정을 도시한 것이다.

[0010] 본 발명에 따른 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법은 기본적으로 규질이암을 건조 및 분쇄하는 규질이암분쇄단계(S1)와, 분쇄된 규질이암에 규산소다( $\text{Na}_2\text{O}3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), TPABr(tetrapropyl ammonium bromide) 및 물을 혼합하여 혼합슬러리를 제조하는 혼합슬러리제조단계(S2)와, 상기 혼합슬러리를 교반시키면서 숙성시키는 혼합슬러리숙성단계(S3)와, 숙성된 상기 혼합슬러리를 교반하면서 수열반응시키는 숙성혼합물수열반응단계(S4)와, 수열반응시킨 상기 혼합슬러리를 고액 분리하여 그 중 고체생성물을 세척한 후 건조하는 수세및건조단계(S5)와, 건조된 상기 고체생성물을 열처리하여  $\text{TPA}^+$  이온을 휘발시키는 열처리단계(S6)로 이루어진다. 여기서 열처리는 450℃ 내지 900℃에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 450℃보다 낮으면 이온 휘발 효과가 감소하며 900℃이상이면 제올라이트가 파괴될 수 있다. 수열반응은 150℃ 내지 200℃에서 20시간 내지 40시간동안 수행될 수 있다. 수열반응 온도가 150℃보다 낮으면 반응속도가 너무 느리며 200℃보다 높으면 수열장치가 복잡해져 장비 제작 비용이 늘어나 비경제적이다.

[0011] 지금까지 설명한 바와 같이 포항근처와 같은 장소에 널리 부존하는 규질이암을 이용하여 제조된 ZSM-5는 이온교환체 및 촉매로서 활용성이 있는 고실리카 제올라이트의 일종으로 기존의 ZSM-5와 비교하여 우수한 장점을 갖는데 이는 다음과 같다.

[0012] 첫째, 포항근처에 널리 분포되어 있는 규질이암을 이용하여 저가로 비교적 저온에서 메탄올의 전환반응촉매, 석유의 접촉분해용 촉매 등으로 이용되는 ZSM-5를 제조함으로써 현재로서는 자원으로서의 효용가치가 없기 때문에

매우싼 값에 공급되는 자연산 광물의 부가가치를 향상시킬 수 있다.

[0013] 둘째, 고순도 화공약품의 사용에 따른 원가 상승 요소를 줄임으로써 보다 경제적인 ZSM-5를 합성할 수 있다.

[0014] 이하 기술되는 실시예들을 통해 본 발명의 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법을 확인토록 한다.

[0015] <실시예 1>

[0016] 본 발명에서 규질이암을 이용한 ZSM-5를 제조하기 위한 실시예는 다음과 같다. 규질이암을 100℃에서 2시간 내지 3시간 건조한 후, 200메쉬 이하로 분쇄한다. 분쇄된 규질이암 50g에 규산소다 96g, TPABr 18.4g 및 물 600cc를 혼합하여 슬러리를 제조한다. 이렇게 만들어진 혼합 슬러리를 1리터 수열반응용기 내에 넣고 교반하면서 상온에서 12 시간동안 숙성한다. 숙성처리된 혼합슬러리를 그 수열반응용기 내에서 교반하면서 170℃에서 다양한 시간동안 수열반응시킨다. 반응이 끝난 후, 생성물은 원심분리에 의해 고액 분리한다. 고액분리물 중 고체생성물을 pH가 12이하가 되도록 증류수로 세척하여 90℃에서 24시간 동안 건조하여 얻은 반응물을 500℃에서 4시간 동안 열처리한 후에 BET 비표면적을 측정된 결과는 도 2와 같다. 상기 결과에서 수열반응 25시간 전후에서 가장 좋은 ZSM-5를 제조할 수 있었으며 이때 BET 비표면적은 325m<sup>2</sup>/g이었다.

[0017] <실시예 2 >

[0018] 상기 실시예 1에서와 같이 분쇄된 규질이암 50g에 규산소다 60g, TPABr 11g 및 물 600cc를 혼합하여 슬러리를 제조한다. 이렇게 만들어진 혼합 슬러리를 1리터 수열반응용기 내에 넣고 교반하면서 상온에서 12 시간동안 숙성한다. 숙성처리된 혼합슬러리를 그 수열반응용기 내에서 교반하면서 170℃에서 24시간동안 수열반응시킨다. 반응이 끝난 후, 생성물은 원심분리에 의해 고액 분리한다. 고액분리물 중 고체생성물을 pH가 12이하가 되도록 증류수로 세척하여 90℃에서 24시간 동안 건조하여 얻은 반응물에 대한 BET 비표면적은 325m<sup>2</sup>/g이었다. 얻어진 반응물에 대한 SEM 사진은 도 3과 같다.

[0019] <실시예 3 >

[0020] 상기 실시예 2에서 얻어진 최종 반응물에 대하여 ZSM-5 기공을 채우고 있는 유기물 TPA+의 휘발온도를 알아본 DTA/TG 분석은 도 4와 같다. 도 4에서와 같이 DTA 곡선을 살펴보면 450℃에서 갑작스런 발열피크의 증가가 확인되는데 이 온도에서 TPA+가 휘발되는 온도로 관찰되었다. 또한 TG 곡선에서 총중량감소는 12%로 관찰되었다.

[0021] <실시예 4 >

[0022] 상기 실시예 2에서 얻어진 반응물에 대하여 열처리를 300℃에서 1100℃로 변화시키면서 4시간 동안 하소하여 본 발명에 따라 합성된 ZSM-5의 내열성을 XRD 및 BET 비표면적을 통해 관찰하였다. 500℃ 이하에서는 다른 변화가 관찰되지 않았으나 500℃ 이상에서는 강도의 변화가 관찰되었으며, 1000℃ 이상에서는 ZSM-5형 제올라이트가 파괴되어 출발물질인 opal-CT로 점차 분해되어 전환되는 것을 알 수 있었고 1100℃ 이상에서는 완전히 파괴되어 결정도가 우수한 opal-CT로 전환되었다. 도 5의 BET 분석에서도 유사한 결과를 가져왔으며, 500℃ 이상에서는 TPABr의 증발에 의하여 나타난 현상으로 볼 수 있는 비표면적 증가현상이 급격히 나타났고 그 후에는 점차 감소하는 결과를 보였다. 이와 같은 결과로 볼 때, 본 발명에 따라 합성된 ZSM-5는 900℃까지의 안정한 내열성을 갖는 우수한 것임을 알 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0023] 도 1은 본 발명에 의한 규질이암을 이용한 ZSM-5 제조방법의 공정도.

[0024] 도 2은 수열반응온도에 따라 측정된 ZSM-5의 BET 비표면적을 나타낸 그래프도.

[0025] 도 3는 ZSM-5의 SEM 사진.

[0026] 도 4은 ZSM-5의 DTA/TG 곡선을 도시한 그래프도.

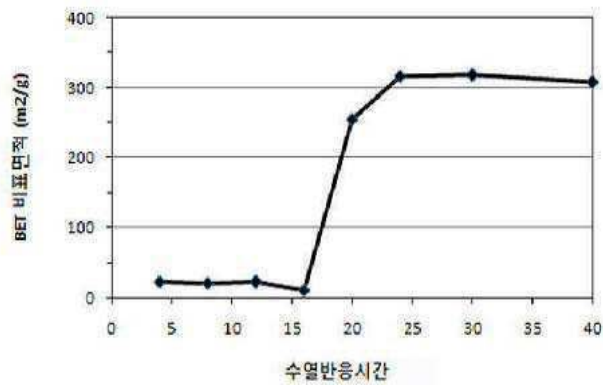
[0027] 도 5은 ZSM-5의 열처리 온도별로 측정된 BET 비표면적을 나타낸 그래프도.

도면

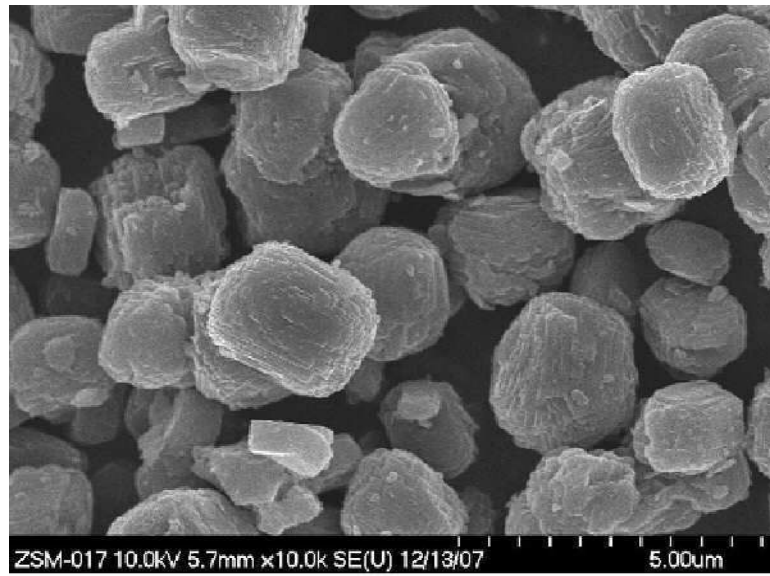
도면1



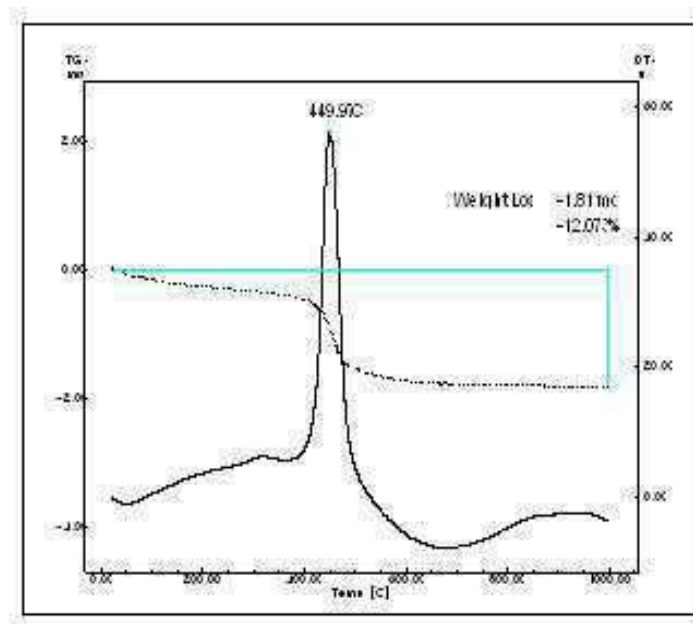
도면2



도면3



도면4



도면5

