(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025 년 1 월 23 일 (23.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2025/018511 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 37/10 (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/004670

(22) 국제출원일: 2024 년 4 월 8 일 (08.04.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0093302 2023 년 7 월 18 일 (18.07.2023) KR

(71) 출원인: 인천대학교 산학협력단 (**INCHEON NATIONAL UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION**) [KR/KR]; 22012 인천광역시 연수구 아카데미로 119, Incheon (KR).

(72) 발명자: 박민범 (**PARK, Min Bum**); 22001 인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61, 803동 703호, Incheon (KR). 권성준 (**KWEON, Sung Joon**); 22185 인천광역시 미추홀구 낙섬동로 104, 107동 901호, Incheon (KR). 조윤혜 (**CHO, Yun Hye**); 22608 인천광역시 서구 가현로 41, 202동 902호, Incheon (KR).

(74) 대리인: 차준용 (**CHA, Joon Yong**); 08390 서울특별시 구로구 디지털로26길 111, 1809호, Seoul (KR).

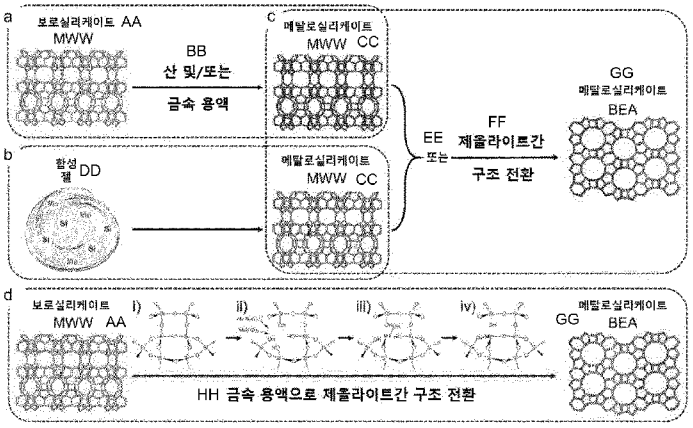
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

WO 2025/018511 A1

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING BEA ZEOLITE CATALYST FOR GLUCOSE CONVERSION REACTION AND CATALYST MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 포도당 전환 반응용 BEA 제올라이트 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매

[도1]



AA ... Borosilicate MWW
BB ... Acid and/or metal solution
CC ... Metallosilicate MWW
DD ... Synthetic gel
EE ... Or
FF ... Inter-zeolite structural transformation
GG ... Metallosilicate BEA
HH ... Inter-zeolite structural transformation using metal solution

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a BEA zeolite catalyst for glucose conversion reaction and a catalyst manufactured thereby and, more specifically, to a method for manufacturing a cobalt, nickel, and/or zinc silicate BEA zeolite catalyst by single-step structural conversion of borosilicate MWW zeolite.

(57) 요약서: 본 발명은 포도당 전환 반응용 BEA 제올라이트 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매에 관한 것으로, 구체적으로 보로실리케이트 MWW 제올라이트의 단일단계 구조전환에 의한 코발트, 니켈, 아연실리케이트 BEA 제올라이트 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

발명의 설명

발명의 명칭: 포도당 전환 반응용 BEA 제올라이트 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매

기술분야

[1] <기술분야>

[2] 본 발명은 포도당 전환 반응용 BEA 제올라이트 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매에 관한 것으로, 구체적으로 보로실리케이트 MWW 제올라이트의 단일단계 구조전환에 의한 코발트, 니켈, 아연실리케이트 BEA 제올라이트 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[3] <이 발명을 지원한 국가연구개발사업>

[4] 본 특허출원은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기본연구지원사업의 결과이다(과제번호 2022R1F1A1065523).

배경기술

[5] 1756년 스웨덴 광물학자인 크론스테트(Cronstedt)가 천연 스틸바이트(프레임워크 유형 STI)를 발견하면서, 넓은 표면적 및 다공성과 뛰어난 수열 안정성과 같은 우수한 고유 특성으로 인해 불균일 촉매, 고체 흡착제, 촉매 지지체 등으로 제올라이트가 사용되기 시작했다. 제올라이트의 물리화학적 특성은 인 및 전이 금속과 같은 제올라이트 구조의 사면체(T) 배위자리에 서로 다른 골격 원자를 치환하여 알루미노포스페이트(AlPO), 실리코알루미노포스페이트(SAPO), 메탈로알루미노포스페이트(MAPO) 및 메탈로실리코알루미노포스페이트(MAPSO)를 생성함으로써 제어할 수 있다. 실제로, 메탈로실리케이트 및 메탈로알루미노실리케이트는 제올라이트 구조에 존재하는 메탈헤테로원자가 우수한 안정성, 촉매 활성을 나타내고 있을 뿐 만 아니라 생성물 형태 선택성을 나타내기 때문에 다양한 산업 분야에서 우수한 촉매로 제안되어 왔다. 예를 들어, MFI, BEA 및 MWW 구조를 갖는 타이타노실리케이트는 암모니아 산화, 에폭시화 및 수산화와 같은 산화 반응을 위한 효율적인 촉매로서 성공적으로 적용되어왔다. Sn-BEA(Stannosilicate BEA)는 포도당을 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄(5-HMF)로 전환하는 것과 같은 생화학 반응에 유리한 루이스 산 촉매로 평가된다.

[6] 일반적으로 메탈로실리케이트는 두 가지 합성 경로로 제조될 수 있다. 하나는 산 및/또는 염기 처리로 기존 프레임워크 원자를 제거한 다음 헤테로금속 원자를 하향식으로 교체하는 것이고(도 1a), 다른 하나는 금속 전구체 용액을 사용하는 기존의 결정화 단계를 통한 사면체 배위 메탈로실리케이트의 상향식 수열 합성이다(도 1b). 많은 경우에, 후자의 방법을 사용하여 합성한 물질은 전자를 사용하여 합성한 물질보다 더 높은 구조적 안정성과 촉매 활성을 나타낸다. Yang 등은 상향식 합성한 MFI 타입의 철실리케이트 제올라이트에서 프레임워크 Fe 종의 우수한 안정성을 보고했으며, 이는 H_2 분위기 하에서 600℃에서 환원되지 않

아서 에탄 탈수소화에서 뛰어난 활성을 보였다. Fan 등은 $(NH_4)_2CO_3$ 전구체를 사용하여 팔면체-배위된 프레임워크 Ti의 형성 없이 풍부한 프레임워크 Ti 종을 갖는 TS-1(MFI)을 합성했으며, 이는 260 nm 미만에서 UV 흡수 피크를 보여줌으로써 결정되었다. 또한 이 촉매는 선형 알켄 및 알칸, 알코올, 스티렌 및 벤젠과 같은 다양한 반응물의 산화에서 우수한 성능을 보여주었다. 그러나, 메탈로실리케이트의 상향식 합성은 결정화와 금속 치환 사이의 속도 불일치, 적합하지 않은 T-O-T 결합 길이 및 각도, 프레임워크 외 금속 종 및 응집된 금속 산화물이 형성되기 쉬워 일반화되지 않았다. 또한, 일반적인 수열 상향식 합성을 통한 메탈로실리케이트의 형성은 느린 확산, 복잡한 화학 반응 및 핵 생성 과정과 같은 요인으로 인해 결정화 시간이 연장될 수 있다. 예를 들어, 기존의 수열 결정화를 통한 Sn-BEA의 합성은 문헌에 보고된 바와 같이 최대 약 40 일이 소요된다.

[7] 위에서 언급한 메탈로실리케이트의 상향식 합성의 한계를 극복하기 위해 수열 제올라이트간 구조 전환법(hydrothermal interzeolite transformation method)이 제안되었다. 제올라이트간 구조 전환법은 모체의 제올라이트를 딸체 제올라이트와의 공통 구성 단위(CBU)로 분해하는 것을 포함하며, 유사하지만 다른 구조를 갖는 딸체 제올라이트로 재조립된다(도 1c). 이 합성 전략의 가장 큰 장점은 일반적인 수열 합성보다 훨씬 짧은 기간 내에 다소 예측 가능한 딸상(daughter phase)을 얻을 수 있다는 것이다. 지금까지 제올라이트간 구조 전환법을 통해 메탈로실리케이트를 얻기 위한 일부 합성 결과가 보고되었다. Lu 등은 균일한 메조기공을 갖는 계층적 Ti-BEA 제올라이트로의 제올라이트간 구조 전환뿐만 아니라 불소화제를 첨가하지 않고 증기 보조 결정화와 함께 높은 Sn 함량(2.4wt%)을 갖는 Sn-BEA의 합성을 보고했다. Ti-MWW에서 Ti-BEA로의 비용매 제올라이트간 구조 전환법은 MWW와 BEA 구조 사이의 4-, 5- 및 6-고리와 같은 동일한 CBU를 기반으로 합성 시간을 줄이기 위해 개발되었다. 한편, 우리가 아는 한, 제올라이트간 구조 전환법은 산 처리에 의해 형성되는 풍부한 결함을 가지고 있는 탈알루미늄 모체로부터의 금속 혼입을 포함하는 상호변환 또는 동일한 프레임워크 원자를 갖는 모체 및 딸체 제올라이트 사이에서만 조사되었다. 모체 메탈로실리케이트의 제조 및/또는 산 처리과정을 생략할 수 있다면 합성 시간과 비용을 줄여 훨씬 더 친환경적이고 경제적인 방법으로 더 다양한 메탈로실리케이트를 준비할 수 있다.

발명의 내용

기술적 과제

[8] 이 발명에서 본 발명자는 각 금속 전구체 용액으로 보로실리케이트 MWW(B-MWW)의 단일 단계 제올라이트간 구조 전환을 통해 Co, Ni 및 Zn 함유 BEA 구조의 메탈로실리케이트를 합성했다(도 1d). Co, Ni 및 Zn은 다양한 응용 분야에서 촉매로 사용되는 세 가지 대표적인 전이 금속이다. Co는 Fischer-Tropsch 합성 및 개질 반응에, Ni는 증기 및 메탄의 CO_2 개질, CO_2 메탄화 및 암모니아 분해에, Zn

은 산업용 유기 합성 및 아연-공기 배터리에 사용된다. 조성 변화 없이 발생하는 기존의 제올라이트간 구조 전환과 달리, 세 가지 전이 금속으로 치환된 BEA 유형의 제올라이트를 구조적 변형 및 금속 혼입 동역학, 골격 금속 배위 환경 및 제올라이트간 구조 전환 시 루이스 산도, 헤테로원자 종의 유형에 따른 루이스 산 촉매 활성 측면에서 비교한다.

과제 해결 수단

[9] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 보로실리케이트 MWW 제올라이트 전구체[B-MWW(P)] 또는 알루미노실리케이트 MWW 제올라이트 전구체[Al-MWW(P)]를 합성하는 단계; 상기 B-MWW(P) 또는 Al-MWW(P) 및 탈알루미늄 실리카질(dealuminated siliceous) BEA 시드를 전이금속 수화물 수용액에 용해시키는 단계; 상기 전이금속 수화물 수용액에 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(tetraethylammonium hydroxide) 용액 또는 테트라에틸암모늄 브로마이드(Tetraethylammonium bromide) 용액을 첨가하는 단계; 상기 전이금속 수화물 수용액에 암모늄 플루오라이드(NH_4F)를 첨가하고 건조시키는 단계 및 상기 분말을 가열하여 결정화하는 단계를 포함하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법을 제공한다.

[10] 상기 MWW는 라멜라(lamellar) 형태로 존재하는 제올라이트 구조 중 하나로, MWW 골격 구조는 4.1 Å × 5.1 Å의 타원형 고리 횡단면을 갖는 2차원 사인곡선형 10-고리(10-MR) 채널의 기공 시스템과 10-MR 창과 연결된 큰 12-MR 거대 케이지를 포함하는 기공 시스템으로 이루어진 2 개의 독립된 기공 시스템을 포함한 3차원 제올라이트이다. 이러한 구조적 특이성을 갖는 3차원 MWW 골격형 제올라이트의 골격 내에 붕소를 포함하여 층상의 보로실리케이트 MWW 골격형 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계로, 상기 붕소는 MWW 골격 내에 Si-O-B의 형태로 결합된다.

[11] 상기 MWW 제올라이트 전구체[MWW(P)]를 합성하는 단계는 일 실시예로 유기 구조 유도체(SDA)를 사용하여 합성될 수 있고, 상기 합성 과정 중 소성에 의해 유기 구조 유도체 제거 및 축합에 의해 3차원의 MWW을 형성할 수 있으나, 이에 한정되지 않고 일반적으로 알려진 방법에 의해 합성될 수 있으며, 여기에서는 이에 대한 상세한 설명을 생략한다.

[12] 상기 B-MWW(P)의 Si/B의 몰비는 9-10, 바람직하게는 9.5인 것을 특징으로 한다.

[13] 상기 Al-MWW(P)의 Si/Al 몰비는 12-18, 바람직하게는 15인 것을 특징으로 한다.

[14] 상기 전이금속은 코발트(Co), 니켈(Ni) 또는 아연(Zn)일 수 있으며, 이 경우 상기 전이금속 수화물 수용액은 질산코발트(II) 6수화물, 질산니켈(II) 6수화물 또는 질산아연(II) 6수화물 용액일 수 있다. 상기 전이금속 수화물 수용액 농도는 0.005-0.1M일 수 있고, 바람직하게는 0.01M일 수 있다.

[15] 상기 결정화 시간은 1-168 시간인 것을 특징으로 하고, 결정화 단계의 가열 온도는 150-250℃, 바람직하게는 190℃이다.

[16] 상기 BEA 제올라이트 촉매 제조방법은 결정화 단계 이후에, 세척 단계 및 소성 단계를 더 포함할 수 있다.

[17] 상기 세척 단계는 HF 또는 KOH 용액으로 20-30시간 동안 수행될 수 있으며, 상기 소성 단계는 500-600℃의 온도에서 5-12시간 동안 수행될 수 있다.

[18] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 BEA 제올라이트 촉매 제조방법에 의하여 제조된 BEA 제올라이트 촉매를 제공한다.

[19] 상기 BEA 제올라이트 촉매 제조방법에 의하여 제조된 BEA 제올라이트 촉매는 전이금속의 분자량이 작을수록 BEA 제올라이트의 BET 표면적이 증가하는 것을 특징으로 한다.

[20] 또한 상기 BEA 제올라이트 촉매는 브뢴스테트 산성도는 나타내지 않지만 루이스 산성도(Lewis acidity)는 나타내는 것을 특징으로 하며, 상기 루이스 산성도는 Zn-BEA, Co-BEA, Ni-BEA의 순서로 증가하는 것을 특징으로 한다.

[21] 상기 BEA 제올라이트 촉매는 포도당 전환 반응용 촉매일 수 있으며, Zn-BEA, Co-BEA 및 Ni-BEA 제촐라이트 촉매 중에서, Zn-BEA 제올라이트 촉매가 Co-BEA 및 Ni-BEA 제올라이트 촉매에 비하여 5-HMF 전환 수율이 높은 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[22] 각 금속 전구체 용액으로 보로실리케이트 MWW(borosilicate MWW, B-MWW)의 단일 단계 수열 제올라이트간 구조 전환법(single-step hydrothermal interzeolite transformation)을 통한 코발트-, 니켈- 및 아연실리케이트 BEA 제올라이트(Co-BEA, Ni-BEA 및 Zn-BEA)의 합성을 체계적으로 조사했다. 3개의 메탈로실리케이트 모두 안정적인 프레임워크 금속 종을 포함하는 뚜렷한 BEA 구조를 나타내었지만, 이들의 구조 변형 및 금속 치환 동역학은 금속 유형에 따라 달랐다. Co-BEA와 Ni-BEA의 결정화는 2일 이내에 완료되었으며, Zn-BEA의 결정화는 7일 후에도 계속되었다. 결정화 동역학과는 별개로, BEA 구조의 구조 내 Co의 혼입 속도는 다른 두 금속보다 느렸다. 프레임워크 이종원자의 종류에 따른 BEA 구조의 특성은 밀도함수 이론 계산(DFT)을 통해 더 입증되었다. 유사한 금속 함량(약 3wt%)에도 불구하고 완전히 결정화된 Co-, Ni- 및 Zn-BEA의 루이스 산도는 프레임워크 금속의 유형에 따라 달랐다. 이 3가지 메탈로실리케이트는 루이스 산 촉매로써 포도당 전환에 대해 우수한 촉매 활성을 나타냈고, 촉매 결과는 합성 단계에서 결정된 촉매의 고유 특성에 기인했다.

도면의 간단한 설명

[23] 도 1은 (a) 산 처리 및/또는 금속 전구체 용액을 사용한 메탈로실리케이트의 하향식 합성, (b) 메탈로실리케이트의 상향식 합성, (c) 메탈로실리케이트로의 제올

라이트간 구조 전환, 및 (d) 이 연구에서 금속 전구체 용액을 사용한 단일 단계 제올라이트간 구조 전환을 개략적으로 나타내는 도면이다.

[24] 도 2는 결정화에 대한 그래프로 (a) Co-BEA(배치 1), (b) Ni-BEA(배치 2) 및 (c) Zn-BEA(배치 3)의 결정화로부터 얻은 고체 생성물의 분말 XRD 패턴이고, 비교를 위해 B-MWW 및 B-BEA의 분말 XRD 패턴이 추가되었다; (d) 배치 1, (e) 배치 2 및 (f) 배치 3의 결정화 시간에 따른 상대 결정화도(■: MWW, ●: BEA) 및 TEA + 함량(▲) 곡선; 각 분말 XRD 및 TGA/DTA에서 결정된다. 결정화 시간의 함수로서 (g) 배치 1, (h) 배치 2 및 (i) 배치 3에서 얻은 고체 생성물의 BET 표면적. 비교를 위해 모체 B-MWW의 BET 표면적을 나타낸다.

[25] 도 3은 각각 다른 결정화 시간의 (a) Co-BEA(배치 1), (b) Ni-BEA(배치 2) 및 (c) Zn-BEA(배치 3)의 결정화에서 얻은 일련의 고체 생성물에 대한 500-1600cm^{-1} 구조 영역의 정규화된 IR 스펙트럼을 나타내고, 비교를 위해 모체 B-MWW 및 B-BEA의 IR 스펙트럼이 추가된다. 배치 1-3에서 48, 24 및 168 시간의 결정화 시간 후 수득한 완전히 제올라이트 구조 전환된 (d,g) Co-, (e,h) Ni- 및 (f,i) Zn-BEA의 (d-f) TEM 및 (g-i) STEM-EDS 이미지를 도시한다.

[26] 도 4는 ICP 원소 분석에 의해 결정된 (a) 배치 1(Co-BEA), (b) 배치 2(Ni-BEA) 및 (c) 배치 3(Zn-BEA)로부터 수득한 고체 생성물에 대한 결정화 시간의 함수로서의 골격-금속(■) 및 붕소(●) 함량 및 Si/Me 비율 곡선(▲)을 도시하고, 비교를 위해 모체 B-MWW에 대한 원소 분석 데이터가 추가된다. 서로 다른 결정화 시간에 대해 (d) 배치 1(Co-BEA), (e) 배치 2(Ni-BEA) 및 (f) 배치 3(Zn-BEA)에서 얻은 일련의 고체 생성물에 대한 UV-DRS 스펙트럼, UV-DRS 스펙트럼은 y축에 대해 0.5 간격으로 쌓인다. 배치 1-3에서 48, 24 및 168시간의 결정화 시간 후에 얻은 완전히 제올라이트간 구조 전환된 (g) Co-, (h) Ni- 및 (i) Zn-BEA의 Co, Ni 및 Zn 2p XPS 스펙트럼을 도시한다; 각각: 실험적(상단); 시뮬레이션(중간); 분해한 구성 피크(하단).

[27] 도 5는 (a,b) (a-c) Co^{2+}, (d) Ni^{2+} 및 (e) Zn^{2+} 원자가 치환된 다형체 A 제올라이트 BEA 구조의 가장 안정적인 DFT 최적화 구조의 일반 및 (c-e) 확대도를 도시한다:Si(적색); O(파란색); Co(바이올렛); Ni(시안); Zn(주황색); H(흰색).

[28] 도 6은 배치 1-3에서 48, 24, 168시간의 결정화 후에 얻은 완전히 제올라이트간 구조 전환된 Co-, Ni- 및 Zn-BEA에 대한 100°C에서의 피리딘 흡착 후의 IR 스펙트럼 및 (b) 하이드록실 영역에서의 IR 스펙트럼, (c) Co-, Ni- 및 Zn-BEA 촉매에 대한 포도당 전환율 및 (d) 과당(폐쇄) 및 5-HMF(개방)의 수율을 도시한다. ballan d-stick 및 선 스타일을 사용하여 제시된 영역은 각각 최적화 중에 완화 및 고정되었다. 치환된 금속과 인접한 산소 원자 사이의 거리가 표시된다(Å).

발명의 실시를 위한 형태

[29] 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.

[30]

[31] **<실시예>**

[32] **1. 합성**

[33] Si/B = 9.5(몰비)인 보로실리케이트 MWW 전구체(B-MWW(P))는 헥사메틸렌이민(HMI, 99%, Aldrich)을 유기 구조 유도체(SDA, structure-directing agent)로 사용하여 이전에 보고된 절차에 따라 합성되었다. 비교를 위해 알루미노실리케이트(Al-MWW(P), Si/Al = 15) 및 갈로실리케이트 MWW 전구체(Ga-MWW(P), Si/Ga = 10)도 붕산(99.5%, Junsei) 대신 알루민산나트륨(99%, Kanto) 및 질산갈륨(100%, Strem)을 각각 사용하여 B-MWW(P)와 유사한 절차로 Ga-MWW를 합성하였다. B-, Al-, Ga-MWW(P)의 합성 몰 조성은 $2.0HMI{\cdot}0.6Na_2O{\cdot}1.0B_2O_3{\cdot}3.0SiO_2{\cdot}57H_2O$, $15HMI{\cdot}1.7Na_2O{\cdot}1.0A_2O_3{\cdot}30SiO_2{\cdot}1350H_2O$, 및 $10HMI{\cdot}2.0Na_2O{\cdot}1.0Ga_2O_3{\cdot}20SiO_2{\cdot}900H_2O$였다. B-MWW(P)를 1M 코발트(II) 질산염 6수화물(98%, Junsei), 니켈(II) 질산염 6수화물(98 %, Samchun) 및 질산아연(II) 6수화물(98%, Samchun) 용액을 각각 이전 연구에서 보고된 절차에 따라 사용했다. Me-MWW의 합성 몰 조성은 $4.0SiO_2{\cdot}1.0MeO{\cdot}9.4H_2O$였다. 합성된 모든 MWW는 구조 내 갇힌 유기 SDA를 제거하기 위해 550℃에서 8시간 동안 하소되었다.

[34] Me-BEA(Me = Co, Ni 및 Zn)로의 단일 단계 제올라이트간 구조 전환은 이전 작업에서 보고된 방법과는 다른 아래 수정된 절차를 따랐다. 본 연구에서 전형적인 합성으로서 아래와 같이 진행하였다: 소성된 B-MWW 분말 및 탈알루미늄화 실리카질 BEA 시드를 0.01M 질산코발트(II) 6수화물, 질산니켈(II) 6수화물 또는 질산아연(II) 6수화물 용액에 용해시켰다. 여기서 탈알루미늄화 BEA는 100℃에서 24시간 동안 13M HNO_3 용액으로 처리하여 준비되었다. 그 후, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 용액(TEAOH, 35%, Aldrich) 또는 TEABr(98%, Aldrich)을 혼합물에 첨가하였다. 5분 동안 교반한 후, 암모늄 플루오라이드(NH_4F, 98%, Junsei)를 첨가하고 균질화될 때까지 교반한 후, 혼합물을 상압 및 80℃ 하에서 밤새 건조시켰다. 필요한 경우 합성 과정에서 건조 단계를 생략하였다. 합성 혼합물의 최종 몰 조성은 B-MWW의 SiO_2와 관련된 0 또는 10wt% 탈알루미늄화 BEA 시드 포함 (0 or 1)SiO_2(0, 0.3, or 0.9)TEA^+0.5NH_4F(0.03 or 0.3)Me이다. 0 h으로 표시된 건조된 합성 분말을 23mL 테플론 라이닝 스테인리스 오토클레이브에 옮기고 정적 조건에서 다양한 결정화 시간(1시간~28일) 동안 190℃에서 가열했다. 일반적인 합성에서 테플론 라이닝은 희석된 HF 및 KOH 용액으로 각 24시간 동안 일상적으로 세척되었다. 제올라이트간 구조 전환 후, 고체 생성물을 탈이온수(DI)로 철저히 세척하고, 여과하여 회수하고, 실온에서 건조시켰다. 합성된 생성물을 5

50℃에서 8시간 동안 소성하여 유기 SDA를 제거하였다. 각 합성 배치의 자세한 몰 조성은 [표 1]에 요약되어 있다.

[35] [표1]

batch no.	synthesis mixture							product
	molar composition			metal precursor sol.		siliceous BEA seed (wt.%)	pH	
	B-MWW	TEAOH	NH_4F	metal	conc. (M)			
1	1	0.3	0.5	Co	0.01	10	9.55	BEA
2	1	0.3	0.5	Ni	0.01	10	9.68	BEA
3	1	0.3	0.5	Zn	0.01	10	9.48	BEA
4	1	0.3	0.5	Co	0.01	10	-	BEA
5	1	0.3	0.5	Ni	0.01	10	-	BEA
6	1	0.3	0.5	Zn	0.01	10	-	BEA
7	1	0.3	0.5	Co	0.01	10	-	MWW + BEA
8	1	0.3	0.5	Ni	0.01	10	-	BEA + MWW
9	1	0.3	0.5	Zn	0.01	10	-	MWW + BEA
10	0	0.3	0.5	Co	0.01	10	-	Am. + BEA
11	0	0.3	0.5	Ni	0.01	10	-	Ni-Si
12	0	0.3	0.5	Zn	0.01	10	-	BEA + Ni-Si
13	1	0.3	0.5	Co	0.01	0	-	BEA + MWW
14	1	0.3	0.5	Ni	0.01	0	-	BEA + MWW
15	1	0.3	0.5	Zn	0.01	0	-	Am. + MWW
16	1	0	0.5	Co	0.01	10	-	Am. + MWW
17	1	0	0.5	Ni	0.01	10	-	Am. + MWW

18	1	0	0.5	Zn	0.01	10	-	MWW
19	1	0.3	0.5	Co	0.01	10	-	Am. + MWW
20	1	0.3	0.5	Ni	0.01	10	-	Am. + MWW
21	1	0.3	0.5	Zn	0.01	10	-	Am. + MWW
22	1	0.3	0.5	Ni	0.1	10	7.62	Ni-Si
23	1	0.9	0.5	Ni	0.01	10	13.52	BEA
24	1	0.3	0.5	Ni	0.01	10	-	Am.

[36]

[37] 필요한 경우, Me-BEA(H-Me-BEA)의 양성자 형태는 80℃에서 8시간 동안 1M 질산암모늄(98%, Aldrich) 용액으로 이온 교환을 반복한 다음 550℃에서 2시간 동안 하소하여 준비했다. 비교를 위해 B-MWW 대신 하소된 Al- 및 Ga-MWW를 실리카 공급원으로 사용했다. 또한, B-, Co-, Ni- 및 Zn-MWW 각각의 제올라이트간 구조 전환으로부터 B-, Co-, Ni- 및 Zn-BEA를 다음 절차에 따라 190℃에서 12시간 동안 제조하였다.

[38]

[39] **2. 결과**

[40] **1) Me-BEA로의 B-MWW의 제올라이트간 구조 전환**

[41] 도 2a-c는 각각 Co-BEA(배치 1), Ni-BEA(배치 2) 및 Zn-BEA(배치 3)의 합성에서 얻은 고체 생성물의 분말 XRD 패턴을 결정화 시간의 함수로 보여준다. 대표적인 합성 조건 및 결과도 표 1에 요약되어 있다. 0 h에 얻은 고체 샘플은 BEA 구조의 피크 없이 MWW의 특징적인 패턴만 나타냈으며, 이는 B-MWW에 비해 상대적으로 적은 양의 BEA 시드 및/또는 합성 겔 제조 동안 BEA 시드의 용해로 인한 것이다. 3개의 배치 모두에서 결정화가 진행됨에 따라 모체 MWW에 대한 XRD 패턴이 점차 사라지고 BEA 상이 점차 증가했다. 특히, 동일한 합성 조건에서 결정화 속도는 사용된 금속 전구체 용액에 따라 달랐다. 도 2d-f에서 볼 수 있듯이 Co-, Ni- 및 Zn-BEA에 대해 각각 48, 24 및 168시간 내에 완전한 구조 변형이 발생했다. 흥미롭게도, 이 연구(도 1d)에서 질산니켈 용액을 사용하여 B-MWW에서 Ni-BEA로의 직접 변환의 결정화 속도는 이전 연구에서 보고된 Ni-MWW에서 Ni-BEA로의 제올라이트간 구조 전환(도 1b)보다 느렸다. 후자의 경우, Ni-BEA는 2시간 만에 거의 완전히 결정화되었다. 이는 제올라이트의 구조적 변형과 골격 원자의 치환이 결정화 과정에서 별도로 발생함을 나타낸다. 한편, 더 큰 골격 원자(Co > Ni > Zn > B)의 치환에 의한 제올라이트 격자의 부피 팽창은 X-선 회절 피크가 BEA 구조의 (302) 면에 해당하는 B-BEA (22.57°)에 비교하여, 더 낮

은 각도(Co-, Ni- 및 Zn-BEA에 대해 각각 22.42°, 22.44° 및 22.54°)로의 이동을 통해 부피 팽창도 관찰되었다. 이하, 달리 명시되지 않는 한, 완전히 결정화된 Co-, Ni- 및 Zn-BEA는 각각 190℃에서 48, 24 및 168시간 동안 결정화한 후 배치 1 내지 3에서 얻은 고체 생성물이다.

[42] 또한 도 2d-f는 TGA/DTA를 통해 결정되는 결정화 시간의 함수로서 고체 제품의 TEA^+ 함량 변화를 보여준다. 특히, 결정화 시간에 대한 Co-, Ni- 및 Zn-BEA의 유기물 함량 프로파일(▲)은 BEA 단계의 XRD 기반 결정화 곡선(●)과 일치한다. 제올라이트간 구조 전환의 초기 단계(1시간)에서 고체 생성물의 유기 함량은 배치 1-3에 대해 각각 약 4, 7 및 2 wt%이며, 이는 결정화 속도에 비례한다. 그러나 완전히 결정화된 Co-, Ni- 및 Zn-BEA의 유기물 함량은 각각 약 15, 11, 9wt%이며 이는 금속종의 분자량에 반비례한다. Me-BEA의 결정화도 변화와 대조적으로, MWW 상은 합성 배치 1-3의 제올라이트간 구조 전환 동안 꾸준히 감소했다. 이러한 결과는 Me-BEA와 B-MWW의 결정 형태의 차이, 각각 불규칙한 모양의 결정과 판의 덩어리와 상응한다.

[43] MWW 상의 감소 및 BEA 상의 증가는 결정화 시간에 대한 N_2 수착 등온선으로부터 결정된 BET 표면적 변화에 의해 추가로 확인되었다(도 2g-i 및 표 2). 제올라이트간 구조 전환의 초기 단계에서 고체 생성물의 외부 표면적 증가는 B-MWW 결정의 박리 및 분해를 나타낸다. 이것은 이전 연구의 결과, 즉 금속 질산염 전구체를 사용한 간단한 수열 처리에 의한 금속 규산염 박리 MWW 층의 합성과 관련이 있다. 흥미롭게도 각 Me-BEA 결정화 동안 고체 제품의 외부 표면적은 BEA에 대한 가장 강렬한 X-선 피크가 약 $2\theta = 22.5°$에서 나타나기 시작할 때 최대화되었다(도 2a-c). 이는 분해된 서브유닛 사이의 입자간 보이드 볼륨에서 발생한다. 대조적으로, Co, Ni, 및 Zn-BEA의 경우 3시간($97 m^2 g^{-1}$), 2시간($127 m^2 g^{-1}$) 및 12시간($73 m^2 g^{-1}$)에서 미세기공 면적이 최소화되었으며, 결정화가 연장됨에 따라 다시 증가했다. 이것은 BEA 단계를 결정화하기 위해 B-MWW의 분해된 서브유닛의 재조립을 나타낸다. 완전한 결정화 후, Me-BEA는 다음 순서로 총 표면적을 나타냈다: Co-BEA($420 m^2 g^{-1}$) > Ni-BEA($394 m^2 g^{-1}$) > Zn-BEA($293 m^2 g^{-1}$) 또한 위에서 설명한 것처럼 사용된 금속의 분자량에 반비례한다. Zn-BEA의 가장 낮은 전체 표면적은 완전히 결정화된 Me-BEA의 금속 함량이 유사하기 때문에(즉, 표 2에서 약 3wt%) Zn의 가장 높은 분자량에 기인할 수 있다. 과소 평가된 비표면적 및/또는 완전 결정화되지 않은 Zn-BEA 구조 생성된다.

[44] [표2]

product	crystallization time (h)	BET surface area ($m^2 g^{-1}$)			ICP elemental analysis			acid concentration ($\mu mol\ g^{-1}$)	
		total	External	micropore	Me (wt.%)	B (wt.%)	Si/Me	Brønsted	Lewis

B-MWW	-	477	25	452	0	1.8	9.5	0	n.d.
batch 1 (Co-BEA)	1	412	53	359	0.8	1.0	120.5	-	-
	2	418	72	346	2.0	0.8	49.5	-	-
	3	425	97	328	2.5	0.7	38.9	-	-
	6	406	35	371	2.7	0.6	37.4	-	-
	12	380	42	338	2.8	0.5	36.9	-	-
	24	420	25	395	2.6	0.5	40.2	-	-
	48	420	19	401	2.4	0.5	43.0	0 (0)	129 (80)
batch 2 (Ni-BEA)	1	456	90	366	2.6	0.8	39.6	-	-
	2	474	127	347	2.8	0.7	38.6	-	-
	3	466	115	351	2.8	0.6	39.8	-	-
	6	421	58	363	3.0	0.5	38.3	-	-
	12	403	27	376	3.1	0.4	39.4	-	-
	24	394	21	373	3.1	0.4	41.9	0 (0)	302 (194)
batch 3 (Zn-BEA)	1	402	24	378	2.6	0.7	44.6	-	-
	12	301	73	228	3.1	0.4	45.0	-	-
	24	284	64	220	3.1	0.3	45.9	-	-
	48	276	55	220	3.2	0.4	47.2	-	-
	72	256	48	208	3.4	0.4	48.3	-	-
	120	277	27	250	3.3	0.4	48.3	-	-
	168	293	22	270	3.3	0.4	47.8	0 (0)	118 (102)

[45] 도 3a-c는 B-MWW에서 Co-, Ni- 및 Zn-BEA로의 제올라이트간 구조 전환에 의해 합성된 일련의 고체 생성물에 대한 500-1600 cm^{-1} 구조 영역의 IR 스펙트럼을 보여준다. 결정화 1시간 후 얻은 모든 고체는 569, 611, 809, 1080, 1183 및 1243 cm^{-1}에서 MWW 구조의 특징적인 IR 밴드를 나타냈다. 937 및 1403cm^{-1}의 IR 밴드는 4배위 및 3배위 프레임워크 B 종에 할당된다. 결정화 시간에 따라 BEA 구조의 PBU(Periodic Building Unit), 즉 6-고리와 5-고리의 IR 피크를 정량화하는 것은 어렵지만 각각 525와 573cm^{-1}에서 각각 다른 결정화 시간 후에(Co-, Ni- 및 Zn-BEA의 경우 각각 3, 2 및 12시간) 피크가 명확하게 나타났다. 이러한 결과는 분말 X

RD 및 N_2 흡착 실험의 결과와 잘 일치한다. 마지막으로, 완전히 결정화된 Me-BEA 샘플은 MWW 및 프레임워크 B 종에 해당하는 특성 피크 없이 1060cm^{-1}에서 BEA 구조의 PBU 및 O-T-O 비대칭 진동의 PBU에 대한 IR 밴드를 명확하게 보여주었다. 이는 완전한 제올라이트간 구조 전환 및 구조 내 B 종에 대한 금속 종의 대체를 나타낸다. 특히, 각각의 최종 Me-BEA 제품은 약 1020cm^{-1}에서 Si-O-Co, Si-O-Ni 및 Si-O-Zn에 할당된 IR 피크를 보여 Co, Ni, Zn 원자는 B-MWW의 직접적인 제올라이트간 구조 전환 동안 T-사이트에 주입되었다. 고도로 분산된 프레임워크 헤테로원자는 (S)TEM-EDS 이미지로 확인되었다(도 3d-i). 완전히 결정화된 Me-BEA 샘플의 모든 EDS 원소 맵핑은 ICP 원소 분석을 통해 결정된 값과 유사한 대체 금속 함량의 약 2-3wt%를 초래했다(표 2). 동일한 수열 온도(190℃)와 결정화 시간(12 h)이 적용되었지만, B-MWW에서 상호 전환된 Zn- 및 Ni-BEA의 Zn 및 Ni 함량(3.3 및 3.1 wt%, 표 2)은 이전 작업에서 보고된 Me-MWW 부터의 Me-BEA(4.1 및 7.3wt%)보다 더 낮았다. 이것은 동시 구조 전환에 의한 프레임워크 원자 대체의 방해를 나타낸다.

[46] 도 4a-c는 배치 1-3에서 얻은 고체 제품의 원소 조성 변화를 결정화 시간의 함수로 보여준다. 값은 표 2에도 요약되어 있다. 3가지 경우 모두 제올라이트간 구조 전환 초기부터 B 함량의 급격한 감소가 관찰되었으며 감소율은 서로 유사하였다. 농도가 0.01M인 약산성(pH < 6) 금속 질산염 전구체 용액은 합성 겔 준비에서도 보로실리케이트 골격에서 B 원자 침출을 유발할 수 있다. 동시에 고체 생성물들의 금속 함량은 급격히 증가했으나 금속 종의 종류에 따라 함량 증가 속도는 달랐다. 결정화 시간 1시간에 얻은 고체 생성물의 Co 함량은 0.8wt%에 불과한 반면, Ni와 Zn은 같은 시간에 2.6wt%였다. Zn-BEA가 3가지 경우 중 가장 낮은 구조적 변형 경향과 달리 금속 치환율은 Co-BEA에서 가장 낮았다. 이는 포텐셜-pH 평형 다이어그램에서 볼 수 있듯이 수성 합성 젤에서 다른 금속 양이온보다 Co^{2+} 이온의 더 높은 안정성으로 설명할 수 있다. 또한, 결정화 과정에서 Ni 및 Zn보다 더 큰 수화된 Co 양이온(즉, $Co(H_2O)_6^{2+}$)의 크기는 합성 수용액에서 B의 추출에 의해 생성된 공석으로 접근에 대한 더 높은 확산 제한을 유도할 수 있다. 이러한 결과로부터 구조적 변형과 금속 종의 치환이 동시에 일어나기는 하지만 별도의 동역학적 과정을 거쳐 진행됨을 입증할 수 있다. 완전히 결정화된 Co-BEA의 Co 함량은 다른 2개의 Me-BEA보다 약간 낮았지만, 3개의 Me-BEA 모두 약 3wt%의 유사한 금속 함량을 나타냈다(표 2).

[47] 도 4d-f는 Co-, Ni- 및 Zn-BEA의 결정화에서 얻은 고체 제품의 UV-DRS 스펙트럼을 보여준다. 각각 상응하는 금속 전구체의 분해 및/또는 알칼리성 조건에서 모체 B-MWW의 용해로부터 형성된 금속 수산화물 및/또는 금속 실리케이트의 형성으로 인해 250 nm 미만의 강렬한 UV 흡수 밴드는 결정화(0 h) 전 모든 경우에서 관찰되었다. 0 h 샘플에 대한 XRD 패턴은 MWW 구조만을 보여주므로(도 2a-c) 0 h 샘플은 주로 아직 분해되지 않은 모체 B-MWW와 비정질 금속 수산화물

로 구성되어 있는 것으로 보인다. 특히, 배치 1-0 h에서 얻은 샘플의 UV 흡수 밴드 세기는 배치 2 및 3의 다른 두 0 h 샘플보다 낮았으며, 이는 위에서 논의한 Co^{2+} 이온의 더 높은 안정성으로 설명할 수 있다(도 4a-c). 결정화 전(0 h) 샘플에서 관찰된 UV 흡수 밴드의 세기는 금속 수산화물이 금속 규산염으로 추가 전환되기 때문에 190°C에서 결정화 시 크게 감소했다. 제올라이트를 Co-BEA로 전환한 경우(도 4d), 프레임워크 Co 종에 해당하는 260 nm 미만에 집중된 UV 흡수 밴드의 증가는 결정화 초기 기간(1-3시간) 동안 현저한 반면, 밴드의 증가는 이후에 관찰되었고 12시간에 최대화되었다. 이것은 도 4a에 표시된 결정화 시간의 함수로서 Co 함량의 변화와 잘 연관되어 있다. 6시간에 밴드 세기의 약간의 감소가 관찰되었으며, 이는 아마도 분말 XRD 및 N_2 흡착 측정에서 나타난 바와 같이 이 결정화 시간에 MWW에서 BEA로의 구조 전환에서 가장 강한 전이 상태에 놓였기 때문일 것이다. Ni-BEA 결정화를 위한 일련의 고체 생성물은 약 210 nm에서 UV 흡수 대역에서 거의 유사한 세기를 나타냈으며(도 4e), 프레임워크 Ni 종의 빠른 치환을 나타낸다. 이것은 또한 Ni-BEA의 결정화 동안 고체 생성물에서 Ni 함량의 급격한 증가와 관련이 있다(도 4b). Zn-BEA의 경우 약 200 nm의 UV 흡수 밴드가 결정화 1시간에 우세했지만 약 260 nm의 밴드는 12시간 결정화 후 꾸준히 증가했다(도 4f). ZnO의 Zn 종은 약 300 nm의 더 높은 파장에서 UV 흡수 대역을 갖기 때문에 200-260 nm 범위에서 나타나는 UV 흡수 대역은 주입된 프레임워크 Zn 종에서 나와야 한다.

[48] 특히, 완전히 결정화된 모든 Co-, Ni- 및 Zn-BEA는 서로 다른 비율로 < 210 nm, 약 260 nm 및 > 300 nm에서 3개의 분해된 UV 흡수 밴드를 나타냈다. 위에서 설명한 것처럼 > 300 nm의 UV 흡수 밴드는 금속 산화물에 할당될 수 있다.

[49] 프레임워크 금속 종으로 알려진 낮은 파장의 다른 두 UV 흡수 밴드는 두 가지 방식으로 설명할 수 있다: (i) 파장은 O^{2-}에서 프레임워크 금속 종으로 전하 이동에 필요한 에너지에 반비례한다. 따라서 이 두 밴드는 각각 낮은 파장(< 210 nm) 및 높은 파장(약 260 nm)에서 $Me^{\delta+}$($\delta = 3$ 또는 4) 및 Me^{2+}로 지정될 수 있다. 그러나 Zn가 $[Ar]3d^{10}4s^2$ 전자 구성을 가지고 있고, 따라서 채워진 $3d^{10}$ 껍질의 전자가 화학 반응에 참여하지 않기 때문에 $Zn^{\delta+}$가 Zn-BEA의 실제 화학 환경에 존재한다는 것은 설득력이 없다. 그럼에도 불구하고, 일부 연구에서는 산소(1.5eV)보다 훨씬 높은 8.4eV의 전자 친화도를 갖는 AuF_6와 같은 초친전자성 리간드가 있는 경우에만 $Zn^{\delta+}$의 가능성을 보고했다. 따라서, Zn-BEA에서 다가 Zn 원자의 존재는 배제될 수 있다. 다만, 다가 Co 및 Ni는 각각 Co- 및 Ni-BEA에서 형성될 수 있지만 $Me(NO_3)_2$ 시약을 합성에 사용하였고 그들의 UV 흡수 밴드는 Zn-BEA의 UV 스펙트럼과 유사한 파장에서 나타내기 때문에 이 금속종들도 2가 양이온(Me^{2+})를 가진다고 믿는다. (ii) As-made Co-BEA의 약 260 nm에서 UV 흡수 밴드의 세기는 감소한 반면 < 210 nm에서 UV 밴드의 세기는 결정화 시간이 증가함에 따라 증가했다. Ni- 및 Zn-BEA 결정화에 대해서도 유사한 경향이 관찰되었다. 또한 Si

-O-Zn 결합의 형성으로 인해 VET-type zincosilicate의 결정화 과정에서 255 nm에서 UV 흡수대의 세기가 감소하는 것으로 보고되었다. 이러한 결과를 바탕으로 약 260 nm에서의 UV 흡수 밴드는 불완전하게 형성된 프레임워크 Me^{2+} 종, 즉 O-Me-OH(중간체 Me, 도 1d-iii)를 의미한다고 제안할 수 있으며, 210 nm 미만의 밴드는 완전히 형성된 프레임워크 Me^{2+} 종, 즉 O-Me-O(고립 Me, 도 1d-iv)를 나타낸다. 고온에서 소성 후, 중간체 Me-OH는 추가 응축에 의해 고립 Me-O로 전환될 수 있으며, 이는 Ni-BEA에서 가장 분명하다(도 4e). 그 결과, 소성된 Me-BEA에서 고립 Me의 비율은 다음과 같은 순서였다: Ni-BEA(82%) > Co-BEA(60%) > Zn-BEA(13%), 그리고 중간체 Me-OH는 이의 역순이다.

[50] 도 4g-i는 3개의 완전히 결정화된 Me-BEA 샘플의 Co, Ni 및 Zn 2p XPS 스펙트럼을 보여준다. Me 2p XPS 스펙트럼은 두 개의 스핀 궤도 이중선으로 나눌 수 있다. 즉, Co $2p_{1/2}$(785.0-813.0 eV) 및 $2p_{3/2}$(775.0-784.0 eV), Ni $2p_{1/2}$(872.0-877.0 eV) 및 $2p_{3/2}$(850.0-854.0 eV) 및 Zn $2p_{1/2}$(1045.1-1045.8 eV) 및 $2p_{3/2}$(1022.0-1022.7 eV). Co 및 Ni 2p XPS 스펙트럼은 Co의 경우 786.8 및 804.6 eV, Ni의 경우 862.0 및 880.0 eV에서 쉐이크업 위성의 피크를 갖다. Me $2p_{3/2}$ XPS 스펙트럼은 2개 또는 3개의 피크로 분리할 수 있다. Co- 및 Zn-BEA는 산화된 Co 및 Zn 종에 기인하는 가장 낮은 결합 에너지에 나타나는 피크를 관찰할 수 있지만 Ni-BEA에서는 NiO에 대한 피크가 거의 관찰되지 않았다. 그러나 가장 높은 혹은 두 번째로 높은 결합 에너지에 존재하는 두 Me $2p_{3/2}$ 피크는 프레임워크 금속 종에서 나와야 한다. 그리고 이 두 피크는 각각 고립 및 중간체 금속 종이라 할 수 있는데 왜냐하면 더 높은 결합 에너지는 골격 산소 원자와의 더 강한 상호 작용을 나타내기 때문이다. 또한 높은 결합 에너지에서 낮은 결합 에너지로 나타나는 2개 또는 3개의 XPS 피크의 비율은 낮은 파장에서 높은 파장으로의 UV 흡수 밴드의 비율과 비슷한다. 결과적으로, 3개의 금속 함유 BEA 중에서 Zn-BEA는 가장 낮은 고립 Me 비율을 나타내었지만 가장 높은 중간체 Me 비율을 나타냈으며 이는 Zn-BEA의 가장 낮은 결정화 속도와 관련이 있다(도 2f).

[51] 도 5는 2가 Co, Ni 및 Zn 원자가 Si8 사이트에서 대체된 BEA 제올라이트의 다형체 A의 가장 안정적인 DFT 최적화 구조를 보여준다. Co^{2+} 및 Ni^{2+}의 경우 O4 및 O17 원자에 2개의 양성자가 부착된 반면, Zn^{2+}의 경우는 O6 및 O10 원자를 연결하는 2개의 양성자를 특징으로 한다. 그들의 E_{sub} 값은 Co(58.4 kJ mol^{-1}) > Ni(13.8 kJ mol^{-1}) > Zn(-0.5 kJ mol^{-1})의 순서로 추정되었다. 가장 안정적인 구조와 마찬가지로, 다른 프레임워크 금속 종에 따른 평균 E_{sub} 값은 Co(85.9 kJ mol^{-1}) > Ni(41.7 kJ mol^{-1}) > Zn(22.2 kJ mol^{-1})의 순서를 나타냈으며 이는 다음을 나타낸다. Zn은 제올라이트간 구조 전환된 Me-BEA 중에서 고립 Me로 존재하는 가장 안정한 금속 종이다. 그러나 이러한 계산 결과는 위에서 설명한 실험 결과와 다르다. 이러한 결과를 보다 명확하게 설명하기 위해 B-MWW가 아닌 Me-MWW의 제올라이트간 구조 전환에 의한 다른 Me-BEA를 준비한 다음 UV-DRS 분석에 적용했다. 금

속 전구체 용액을 사용한 B-MWW의 구조적 전환과 다른 세 가지 Me-BEA 합성은 모두 12시간의 수열 가열 후에도 BEA 구조를 생성했다. 흥미롭게도 이러한 다른 Me-BEA는 Zn(88%) > Ni(82%) > Co(56%)의 순서로 고립 Me 종의 높은 비율을 나타냈으며, 이는 DFT 결과와 일치한다. Me-MWW로부터 Me-BEA의 합성은 구조적 변형만 관련되며 Me-MWW의 합성 중에 이미 금속 치환이 발생했다. 이로 인해 Me-BEA의 결정화 시간이 12시간 미만으로 훨씬 빨라지고 프레임워크 금속 종의 충분한 안정화가 이루어진다. 또한, Zn- 및 B-MWW 각각의 제올라이트간 구조 전환에 의해 제조된 2개의 Zn-BEA의 CO_2 TPD 프로파일을 비교할 때, 후자는 약 6배 더 높은 CO_2 화학 흡착량을 나타냈으며, 이는 한자리 중간체 Zn-OH의 농도가 더 높기 때문일 수 있다. 따라서 전체 실험 및 계산 결과는 Zn 전구체 용액으로 B-MWW의 제올라이트간 구조 전환 7일 후에도 열역학적으로 완전한 Zn-BEA 구조가 아직 형성되지 않았음을 나타낸다. 한편, 완전히 결정화된 Me-BEA 샘플의 VT XRD 패턴은 최대 800℃까지 강한 구조적 안정성을 보여주었다. 또한, 금속성 Co, Ni 또는 Zn에 대해 X선 피크가 관찰되지 않았는데, 이는 BEA 구조의 안정적인 프레임워크 금속 종 때문일 가능성이 높다.

[52] 보다 일반적인 알루미노실리케이트 제올라이트와 비교할 때, 보로실리케이트(borosilicate)는 헤테로원자의 치환을 용이하게 하는 것으로 알려져 있는데, 이는 B가 Al과 유사한 원자 특성을 갖지만 원자 반경이 더 작기 때문이다. 그러나 본 연구에서는 Al- 및 Ga-MWW도 B-MWW와 동일한 조건에서 구조적 변형 특성을 비교하기 위해 준비하였다. Ga도 주기율표에서 같은 족에 속하는 B, Al과 원자적 성질이 유사하며, 일반적으로 갈로실리케이트(gallosilicate)도 알루미노실리케이트와 동일한 제올라이트 구조로 제조될 수 있다. 도시하지는 않았으나, Al- 및 Ga-MWW는 상대 결정도의 차이를 제외하고 B-MWW와 같은 순수한 MWW 구조의 XRD 패턴을 보여주었다. 특히, X선 피크 위치를 비교할 때, MWW 구조의 (311) 면에 해당하는 가장 강한 X선 피크는 점차 더 낮은 각도로 이동했다(B-MWW의 경우 26.4°에서 Al-MWW의 경우 26.1°, Ga-MWW의 경우 26.0°). 이는 더 큰 크기의 골격 원자(Ga > Al > B)에 의한 격자 부피의 확장 때문이었다. 또한 MWW에 대한 특징적인 IR 밴드는 약 560 및 670 cm^{-1}에서 세 샘플 모두에서 관찰되었으며 Si-O-T(T = B, Al 또는 Ga) 진동에 대한 가장 강한 IR 밴드는 B-MWW의 경우 1087 cm^{-1}, Al-MWW의 경우 1079 cm^{-1}, Ga-MWW의 경우 1073 cm^{-1} 로 더 낮은 파수로 이동되었다. 이러한 결과는 알루미노실리케이트 및 갈로실리케이트 MWW 모두의 성공적인 합성을 나타낸다. 표 1에 나타낸 바와 같이, Al-MWW를 Co(배치 4), Ni(배치 5) 및 Zn(배치 6) 전구체 용액으로 제올라이트간 구조 전환하여 얻은 모든 고체 생성물은 B-MWW로부터 각각의 Me-BEA와 동일한 결정화 시간 후에 BEA 구조에 대한 특징적인 XRD 패턴을 나타내었다. 그러나 BEA 구조는 14일의 가열 후에도 Ga-MWW의 제올라이트간 구조 전환을 통해 완전히 결정화되지 않았다(배치 7-9). 특히, Co 및 Zn 전구체 용액을 포함하는 Al 및 Ga-

MWW의 제올라이트간 구조 전환 고체 생성물은 프레임워크에 주입된 금속 종에 대한 UV-DRS 흡수 밴드를 나타내지 않았다. 대조적으로, MWW의 프레임워크 Al 및 Ga 원자는 B-MWW에서와 같이 Ni 종으로 대체되었다. 이러한 결과는 Ni-BEA가 동역학적으로 유리한 구조 전환 및 헤테로원자 치환을 위한 가장 효율적인 생성물임을 나타낸다.

[53] B-MWW에서 Me-BEA로의 제올라이트간 구조 전환 동안 구조 전환 및 금속 치환 현상을 추가로 조사하기 위해, 일련의 합성 실험은 SiO_2 공급원으로서 B-MWW, 실리카질 BEA 시드, TEA+, OH- 및 금속 전구체 용액(표 1의 배치 10-24)과 B-MWW의 양 또는 농도를 조정하여 수행되었다. 배치 10-12에서 0 h 샘플의 분말 XRD 패턴에서 볼 수 있듯이, 배치 1-3과 동일한 조건에서 합성 용액을 준비할 때 B-MWW의 첨가를 하지 않은 배치 10-12의 0 h 샘플들은 실리카질 BEA 시드는 Ni 전구체 합성에서만 완전히 용해되었으며, Zn 전구체 시료에서는 BEA 구조가 유의하게 유지되었음을 보였다. Ni 전구체 샘플(0 h)의 UV-DRS 스펙트럼은 위에서 설명한 바와 같이 구조에서 Ni 치환을 나타내므로 배치 10-12의 제품 간에 수열 가열 없이도 대부분 니켈 규산염이 형성되었다. 특히, 실리카질 BEA 시드의 용해는 Me-BEA 합성 겔의 pH 값에 따라 달라졌다: 9.68(Ni-BEA) > 9.55(Co-BEA) > 9.48(Zn-BEA)(표 1), 이는 Me-BEA의 구조 전환 속도에 영향을 미쳤을 수 있다. 따라서 실리카질 BEA 시드의 용해도는 Me-BEA의 결정화 동역학을 제어하는 역할을 할 수 있는 것으로 보인다.

[54] 실리카질 BEA 시드(배치 13-15)를 제외하고 MWW 상들은 수열 처리 후에도 최대 28일 동안 유지되었다. 또한 Zn 전구체를 이용한 합성에서는 BEA 구조가 거의 형성되지 않았다. 이러한 결과는 분해된 BEA 시드가 BEA 구조로의 성장을 가속화할 수 있는 CBU를 제공하는 역할을 한다는 것을 나타낸다. TEAOH가 없는 경우(배치 16-18), 28일 동안 수열 가열 후에도 3개의 금속 전구체 하의 합성 중 어느 것에서도 BEA 구조가 형성되지 않았으며, 모체인 MWW 구조는 Zn 전구체 합성에서 용해되지 않았다. 또한 배치 1-3과 동일한 조건에서 TEAOH 대신 TEABr을 사용하여(배치 19-21) 세 가지 금속 전구체 합성을 수행하여 이 제올라이트간 구조 전환에서 광화제로서 OH^-의 역할을 평가했다. 마찬가지로, 3개의 배치 모두 28일 동안 수열 가열 후에도 결정화를 유도하지 않았다. 따라서 BEA 시드와 TEAOH를 비교할 때 구조적 변형을 통한 BEA 구조의 형성에서 후자가 더 지배적인 역할을 하는 반면 OH^-는 제올라이트 간 변형을 위한 공통 서브유닛을 생성하는 역할을 한다는 결론을 내릴 수 있다.

[55] 게다가, Ni 전구체 용액의 농도를 10배 증가시켰고(배치 22), TEAOH의 양은 24시간 이내에 B-MWW에서 Ni-BEA로의 완전한 제올라이트간 구조 전환인 배치 2에서 동일한 합성 조건 하에서 3배(배치 23) 증가시켰을 때, 배치 22의 생성물은 니켈 필로실리케이트의 특징적인 분말 XRD 패턴과 구조적 IR 스펙트럼의 1020 cm^{-1}에서 Si-O-Ni에 대한 향상된 피크를 보여주었던 반면, 배치 23의 생성물은 B

EA 구조의 명확한 형성을 나타내었지만 프레임워크 Ni 종은 없었다. 이 두 합성 용액의 pH 값은 7.62 및 13.52(표 1)로 배치 2(9.62)보다 더 산성 및 염기성이라는 점에 유의해야 한다. 이러한 결과에 따르면, 과도한 산성 조건은 상당한 B 추출 및 Ni 혼입을 유발했지만, 제올라이트 구조의 과도한 붕괴와 염기성 조건 및 유기 SDA는 프레임워크 B를 추출하는 약한 능력으로 인해 Ni 주입이 아닌 BEA로의 구조적 변형을 유도했다. 따라서 적절한 산-염기 조건은 단일 단계 제올라이트간 구조 전환을 통한 메탈로실리케이트 합성에 중요한 요소이다. 마지막으로, 건조 단계(배치 24)를 제외하고 배치 2와 동일한 조건에서 Ni-BEA 합성을 시도하였다. 24시간 가열 후 얻은 고체 생성물은 BEA에 대해 특징적인 XRD 패턴을 나타내지 않았으며 NiO에 대한 UV 밴드가 두드러지게 관찰되었다. 따라서 초기 건조 단계는 메탈로실리케이트로의 빠른 제올라이트간 구조 전환에 중요한 것으로 보인다.

[56]

[57] **2) 루이스 산 촉매로서의 Me-BEA**

[58] 피리딘 흡착 IR 분광법은 제올라이트 촉매의 산성 특성, 즉 각각 1540 및 1450 cm^{-1}에서 나타나는 브뢴스테드 및 루이스 산점을 분석하는 데 사용할 수 있다. 1.8wt%의 B 종을 포함하는 B-MWW의 피리딘 흡착 IR 스펙트럼은 거의 산성도를 나타내지 않았으며(표 2), 이는 완전히 결정화된 Me-BEA의 구조 내 B 종은 촉매 결과에 영향을 미치지 않는다는 것을 얘기할 수 있게 한다. 도 6a에 도시된 바와 같이, 완전히 결정화된 모든 Me-BEA 촉매는 양성자 양이온의 보상으로 인해 브뢴스테드 산도를 나타내지 않고 Ni-BEA > Co-BEA > Zn-BEA 순으로 루이스 산도만을 나타내었다(표 2). H-Me-BEA에서도 Si-OH-Me로 인한 브뢴스테드 산도가 없었다. 2가 금속 양이온이 골격에 4배위 또는 3배위로 연결되어 있는 경우 2가 금속 부위의 음전하와 전기적 결합을 통해 골격을 안정화하기 위해 H^+와 같은 보상 양이온이 존재해야 한다. 그러나 골격 금속 원자가 양전하 원자가 수만큼 연결되어 결합되면 보상 양이온이 없어야 하지만 헤테로원자 주변에 실라놀기(Si-OH)가 존재할 수 있다(도 1d-ii,iii). 도 6b에 도시된 바와 같이, 하이드록실 영역의 IR 스펙트럼은 Zn-BEA > Co-BEA > Ni-BEA 순으로 실라놀기를 나타내고, 이는 UV-DRS 및 XPS 특성화에 의해 결정된 중간 Me의 상대 비율과 잘 일치한다(도 4d-i). 이러한 결과는 Me-BEA의 프레임워크 이종 원자가 양전하 원자가의 수만큼 조정됨을 나타낸다. 또한, Mn이 도핑된 BEA 제올라이트의 루이스 산도는 고립 단핵구 Mn 종의 양에 의존하는 것으로 보고되었다. 따라서 루이스 산도의 순서는 Me-BEA에서 고립 Me의 양의 차이, 즉 Ni-BEA > Co-BEA > Zn-BEA로도 설명될 수 있다.

[59] 3개의 완전히 제올라이트간 구조 전환된 Me-BEA 촉매에 대한 포도당의 과당 및 5-HMF로의 연속 촉매 전환반응을 평가하였다. 이 촉매 반응은 잘 알려져 있다. 포도당은 루이스 산 자리에서 이성질체화되어 과당으로 전환되고 브뢴스테

드 산 자리에서 과당 탈수에 의해 연속적으로 5-HMF가 형성된다. 5-HMF는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 대체할 수 있는 바이오매스 유래 폴리에틸렌푸란디카르복실레이트(PEF) 생산 원료로 활용될 수 있다. 도 6c는 완전히 상호 변환된 Co-, Ni- 및 Zn-BEA에 대한 포도당 변환을 보여준다. 3가지 촉매 모두 문헌에 보고된 Sn-BEA와 유사한 포도당 전환율을 나타냈으며, 촉매가 없는 반응보다 분명히 더 높은 값을 나타냈다. 초기 포도당 전환은 Ni-BEA > Co-BEA > Zn-BEA 순서를 따랐으며, 이는 포도당을 과당으로 전환하는 세 가지 BEA 유형 메탈로실리케이트의 루이스 산도 경향에 해당한다(도 6a 및 표 2). 그러나 3시간 반응에서 Zn-BEA의 포도당 전환율이 급격히 증가한 후 반응시간이 증가함에 따라 Zn-BEA의 전환율이 계속해서 가장 높았다. 이는 루이스 산 사이트와 함께 브뢴스테드 산 사이트가 존재하기 때문일 수 있다. 도 6d에 나타낸 바와 같이, 모든 촉매에 대한 과당의 수율은 감소하였고, 5-HMF의 수율은 반응 시간이 증가함에 따라 점차 증가하였다. 이것은 포도당의 캐스케이드 변환의 전형적인 결과이다. 특히, Zn-BEA보다 5-HMF의 수율이 가장 높았다. 피리딘 흡착 IR 분석(도 6a 및 표 2)에서 이 세 가지 촉매에서 브뢴스테드 산 사이트가 관찰되지 않았지만 이러한 결과는 결함이 있는 실라놀 그룹의 브뢴스테드 산성 특성에 기인할 수 있다(도 6b). 이들 실라놀은 과당의 전환에 의해 5-HMF의 생성에 기여할 수 있지만, 약산성으로 인해 피리딘 흡착 IR 피크는 검출되지 않았다.

[60]

[61] **<결론>**

[62] Co, Ni 및 Zn 함유 BEA 유형 메탈로실리케이트는 B-MWW의 단일 단계 제올라이트간 구조 전환을 통해 성공적으로 준비되었다. Ni-BEA(< 1 d), Co-BEA(< 2 d), Zn-BEA(> 7 d)의 순으로 구조적 변형 속도가 빨랐으며, 금속 치환은 Co의 치환율이 다른 두 금속의 치환율보다 느린 뚜렷한 동역학 과정을 초래했다. 이 두 가지 별도의 동역학은 수성 합성 겔의 산성-염기성 조건에 따라 각각 실리카질 BEA 시드의 용해도와 수화된 금속 이온의 안정성에 주로 의존했다. 또한, Zn-BEA에서 Zn의 가장 낮은 열역학적 치환 에너지를 가짐에도 불구하고 7일 간의 수열 제올라이트간 구조 전환 후에도 동역학적으로 불완전한 Zn-BEA 형성으로 인해 고립된 골격 Zn의 함량이 가장 낮았다. 프레임워크 헤테로원자의 상이한 화학적 배위는 Ni-BEA > Co-BEA > Zn-BEA의 순서로 더 강한 루이스 산성 특성을, 역순으로 더 높은 실라놀 결함 부위를 초래했다. 이러한 결과는 루이스 및 브뢴스테드 산 촉매 포도당 전환에 직접적인 영향을 미쳤으며, Ni-BEA가 가장 높은 초기 활성을 나타냈고 Zn-BEA는 약한 브뢴스테드 산성을 띄는 실라놀에 대한 연속적인 촉매 작용으로 인해 가장 높은 5-HMF 수율을 나타냈다. 이러한 종합적인 결과로부터 불균일 촉매의 성능은 촉매 합성 단계에 의해 결정됨을 입증할 수 있다.

[63]

[64] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

청구범위

[청구항 1] 보로실리케이트 MWW 제올라이트 전구체[B-MWW(P)] 또는 알루미노실리케이트 MWW 제올라이트 전구체[Al-MWW(P)]를 합성하는 단계;
상기 B-MWW(P) 또는 Al-MWW(P) 및 탈알루미늄 실리카질(dealuminated siliceous) BEA를 전이금속 수화물 수용액에 용해시키는 단계;
상기 전이금속 수화물 수용액에 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(tetraethylammonium hydroxide) 용액 또는 테트라에틸암모늄 브로마이드(Tetraethylammonium bromide) 용액을 첨가하는 단계;
상기 전이금속 수화물 수용액에 암모늄 플루오라이드(NH_4F)를 첨가하고 분말화시키는 단계;및
상기 분말을 가열하여 결정화하는 단계를 포함하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 결정화 단계 이후에, 세척 단계 및 소성 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 B-MWW(P)의 Si/B의 몰비는 9 ~ 10인 것을 특징으로 하는 촉매 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 Al-MWW(P)의 Si/Al 몰비는 12 ~ 18인 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전이금속은 코발트(Co), 니켈(Ni) 또는 아연(Zn)인 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 전이금속 수화물 수용액 농도는 0.005 ~ 0.1M인 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 결정화 시간은 1-168시간인 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 전이금속의 분자량이 작을수록 BEA 제올라이트의 BET 표면적이 증가하는 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 BEA 제올라이트 촉매는 브뢴스테트 산성도는 나타내지 않지만 루이스 산성도(Lewis acidity)는 나타내는 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 루이스 산성도는 Zn-BEA, Co-BEA, Ni-BEA의 순서로 증가하는 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 BEA 제올라이트 촉매는 포도당 전환 반응용 촉매인 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

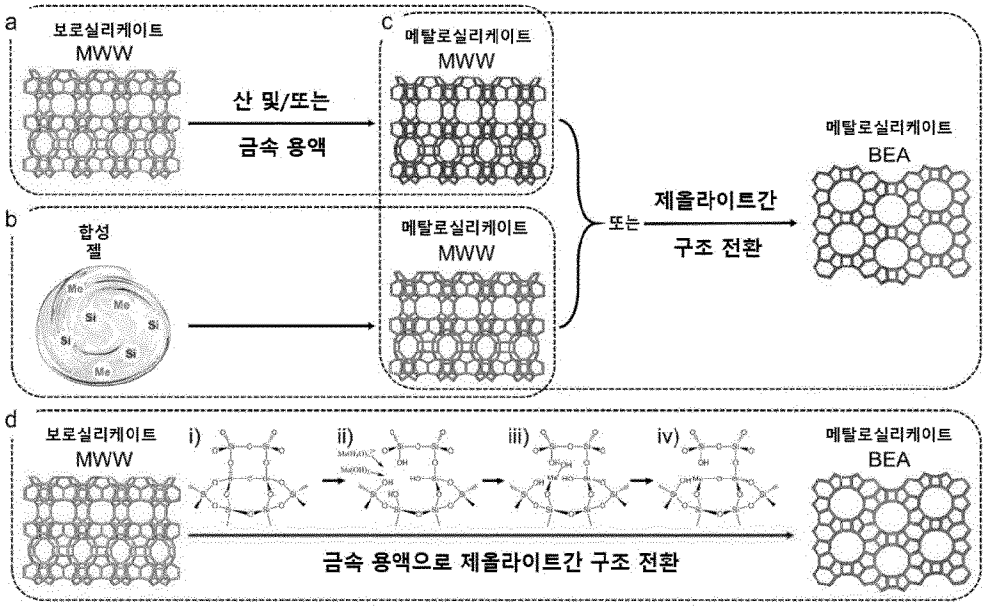
[청구항 12] 제11항에 있어서,
Zn-BEA 제올라이트 촉매가 Co-BEA 및 Ni-BEA 제출라이트 촉매에 비하여 5-HMF 전환 수율이 높은 것을 특징으로 하는 BEA 제올라이트 촉매 제조방법.

[청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 포도당 전환 반응용 BEA 제올라이트 촉매.

WO 2025/018511 PCT/KR2024/004670

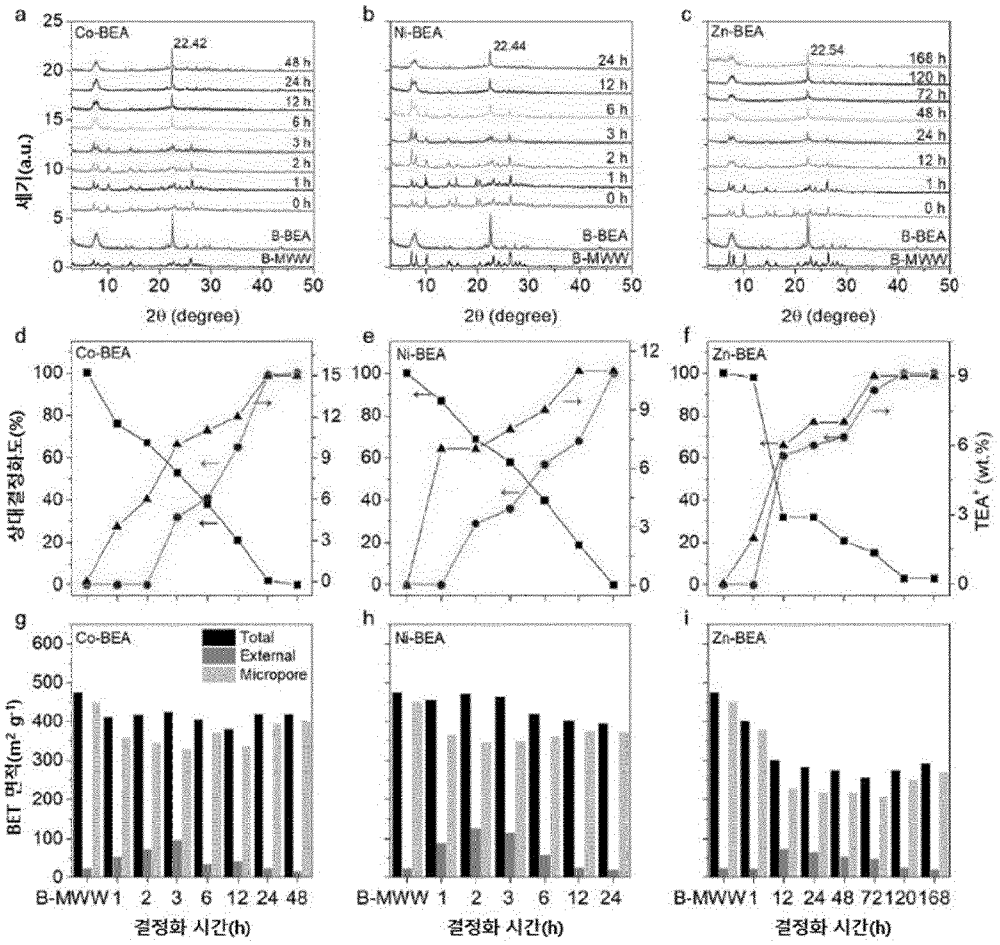
규칙 91, 05.06.2024

[도1]



규칙 91, 05.06.2024

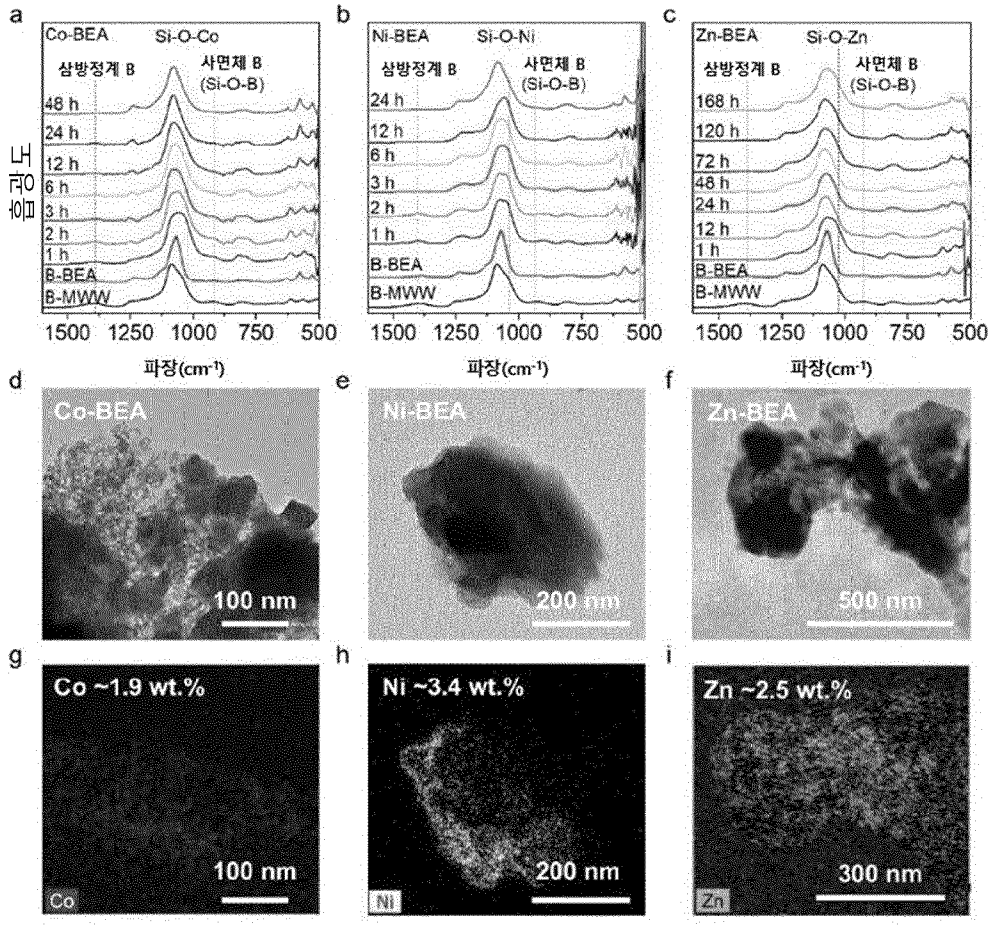
[도2]



WO 2025/018511 PCT/KR2024/004670

규칙 91,
05.06.2024

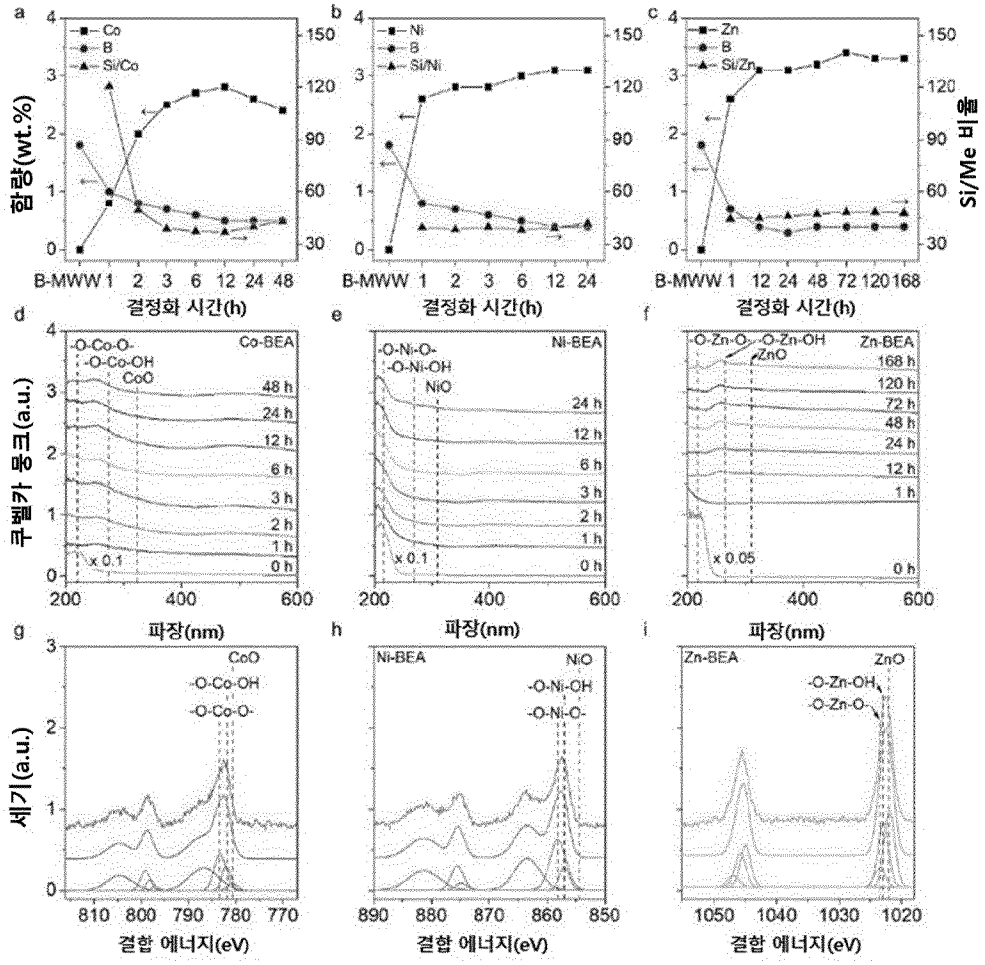
[도3]



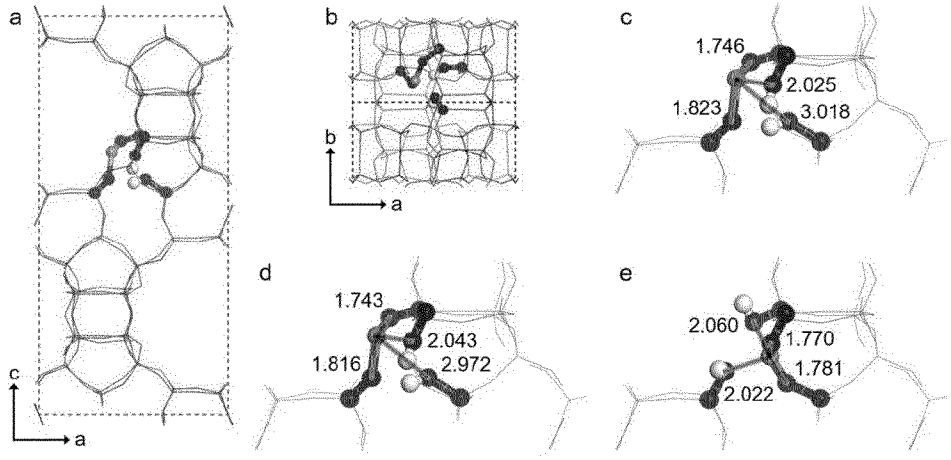
WO 2025/018511 PCT/KR2024/004670

규칙 91,
05.06.2024

[도4]



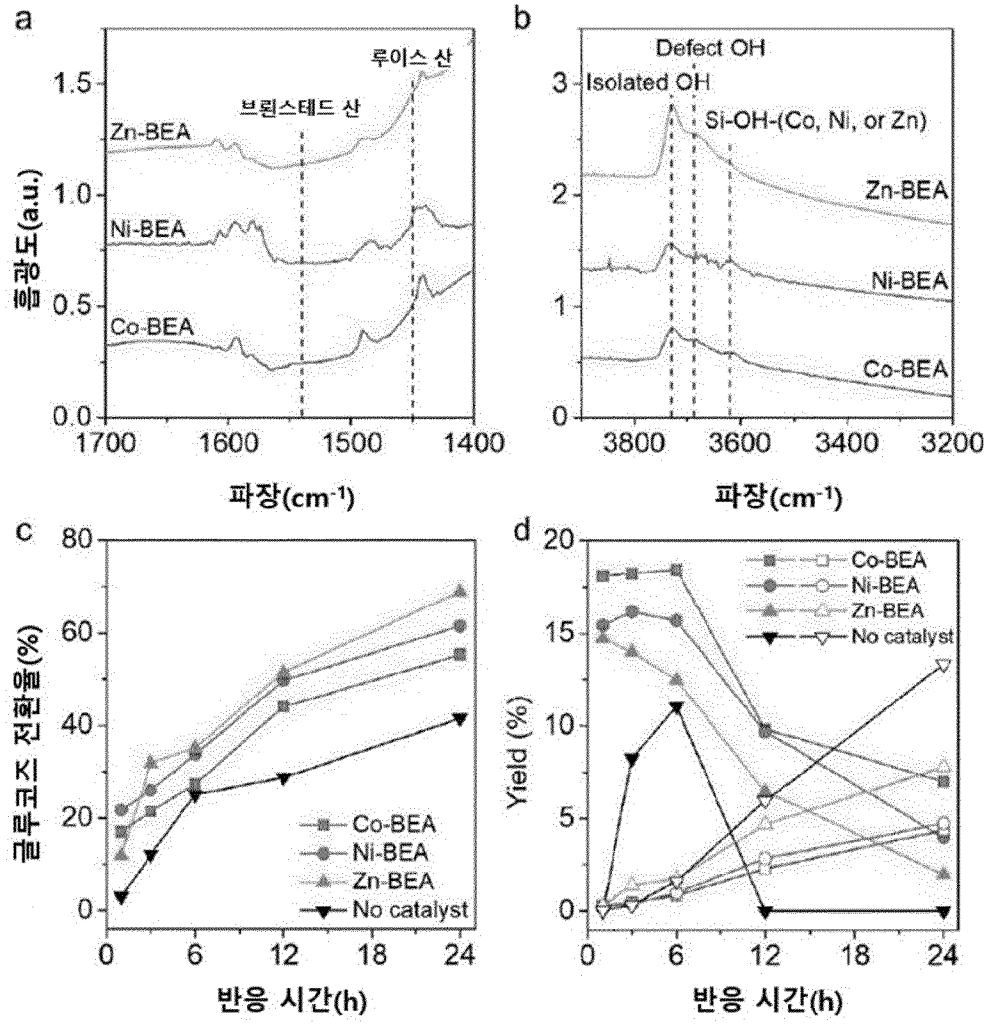
[도5]



WO 2025/018511 PCT/KR2024/004670

규칙 91,
05.06.2024

[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/004670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/10(2006.01)i; **B01J 37/00**(2006.01)i; **B01J 29/70**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 37/10(2006.01); B01J 29/70(2006.01); B01J 29/76(2006.01); B01J 35/02(2006.01); B01J 37/04(2006.01); C01B 37/02(2006.01); C01B 39/02(2006.01); C01B 39/48(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 제올라이트(zeolite), 구조(structure, MWW, BEA), 전구체(precursor), 촉매(catalyst), 포도당(glucose)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2023-0054174 A (INCHEON NATIONAL UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION) 24 April 2023 (2023-04-24) See claims 1 and 6.	1-13
A	JP 2023-522840 A (BASF CORP.) 01 June 2023 (2023-06-01) See claim 1.	1-13
A	KR 10-2023-0040999 A (CHEVRON U.S.A. INC.) 23 March 2023 (2023-03-23) See claims 1 and 7.	1-13
A	KR 10-2023-0039716 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 21 March 2023 (2023-03-21) See claims 1 and 19.	1-13
A	JP 2022-518700 A (EXXONMOBIL RESEARCH & ENGINEERING CO.) 16 March 2022 (2022-03-16) See claims 1 and 4.	1-13

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 July 2024	**02 July 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/004670

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KWEON, S. et al. Interzeolite Transformation of Borosilicate MWW to Metallosilicate BEA-Type Zeolites: Separated Kinetics of Structural Transformation and Metal Substitution. Chemistry of Materials. 2023, vol. 35, no. 12, pp. 4717-4730 (publication date: 08 June 2023). (This document is a document declaring `exceptions to lack of novelty` by the applicant.) See pages 4717-4730.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/004670

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2023-0054174 A	24 April 2023	None	
JP 2023-522840 A	01 June 2023	BR 112022019555 A2	16 November 2022
		CN 115362015 A	18 November 2022
		EP 4126303 A1	08 February 2023
		KR 10-2022-0156085 A	24 November 2022
		US 2023-0129815 A1	27 April 2023
		WO 2021-198276 A1	07 October 2021
KR 10-2023-0040999 A	23 March 2023	CN 116133988 A	16 May 2023
		EP 4185406 A1	31 May 2023
		JP 2023-534714 A	10 August 2023
		US 11524900 B2	13 December 2022
		US 2022-024775 A1	27 January 2022
		US 2023-093140 A1	23 March 2023
		WO 2022-018526 A1	27 January 2022
KR 10-2023-0039716 A	21 March 2023	CA 3182527 A1	20 January 2022
		CN 115803287 A	14 March 2023
		EP 4182078 A1	24 May 2023
		JP 2023-534275 A	08 August 2023
		US 2023-0264965 A1	24 August 2023
		WO 2022-015491 A1	20 January 2022
JP 2022-518700 A	16 March 2022	CA 3123721 A1	23 July 2020
		CN 113302155 A	24 August 2021
		EP 3911601 A1	24 November 2021
		JP 7449948 B2	14 March 2024
		KR 10-2021-0113654 A	16 September 2021
		US 2022-0016611 A1	20 January 2022
		WO 2020-148269 A1	23 July 2020

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/004670

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/10(2006.01)i; **B01J 37/00**(2006.01)i; **B01J 29/70**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/10(2006.01); B01J 29/70(2006.01); B01J 29/76(2006.01); B01J 35/02(2006.01); B01J 37/04(2006.01); C01B 37/02(2006.01); C01B 39/02(2006.01); C01B 39/48(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 제올라이트(zeolite), 구조(structure, MWW, BEA), 전구체(precursor), 촉매(catalyst), 포도당(glucose)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2023-0054174 A (인천대학교 산학협력단) 2023.04.24 청구항 1, 6	1-13
A	JP 2023-522840 A (BASF CORP.) 2023.06.01 청구항 1	1-13
A	KR 10-2023-0040999 A (셰브런 유.에스.에이.인크.) 2023.03.23 청구항 1, 7	1-13
A	KR 10-2023-0039716 A (엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드) 2023.03.21 청구항 1, 19	1-13
A	JP 2022-518700 A (EXXONMOBIL RESEARCH & ENGINEERING CO.) 2022.03.16 청구항 1, 4	1-13

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년07월01일(01.07.2024)	**2024년07월02일(02.07.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/004670

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KWEON, S. 등, Interzeolite Transformation of Borosilicate MWW to Metallosilicate BEA-Type Zeolites: Separated Kinetics of Structural Transformation and Metal Substitution, Chemistry of Materials, 2023년, 35권, 12호, 페이지 4717-4730(공개일:2023.06.08.) (본 문헌은 출원인에 의해 `신규성 상실의 예외'가 선언된 문헌임.) 페이지 4717-4730	1-13

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/004670

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0054174 A	2023/04/24	없음	
JP 2023-522840 A	2023/06/01	BR 112022019555 A2	2022/11/16
		CN 115362015 A	2022/11/18
		EP 4126303 A1	2023/02/08
		KR 10-2022-0156085 A	2022/11/24
		US 2023-0129815 A1	2023/04/27
		WO 2021-198276 A1	2021/10/07
KR 10-2023-0040999 A	2023/03/23	CN 116133988 A	2023/05/16
		EP 4185406 A1	2023/05/31
		JP 2023-534714 A	2023/08/10
		US 11524900 B2	2022/12/13
		US 2022-024775 A1	2022/01/27
		US 2023-093140 A1	2023/03/23
		WO 2022-018526 A1	2022/01/27
KR 10-2023-0039716 A	2023/03/21	CA 3182527 A1	2022/01/20
		CN 115803287 A	2023/03/14
		EP 4182078 A1	2023/05/24
		JP 2023-534275 A	2023/08/08
		US 2023-0264965 A1	2023/08/24
		WO 2022-015491 A1	2022/01/20
JP 2022-518700 A	2022/03/16	CA 3123721 A1	2020/07/23
		CN 113302155 A	2021/08/24
		EP 3911601 A1	2021/11/24
		JP 7449948 B2	2024/03/14
		KR 10-2021-0113654 A	2021/09/16
		US 2022-0016611 A1	2022/01/20
		WO 2020-148269 A1	2020/07/23