

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2019년 2월 21일 (21.02.2019) WIPO | PCT

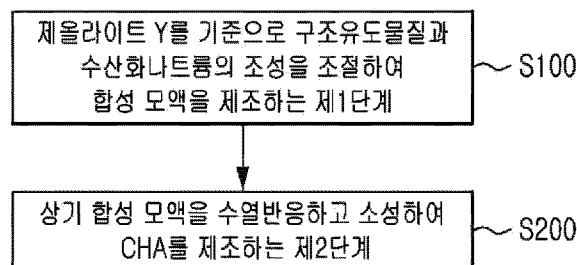
WO 2019/035628 A1

- (51) 국제특허분류: *C01B 39/04* (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/009315
- (22) 국제출원일: 2018년 8월 14일 (14.08.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0102840 2017년 8월 14일 (14.08.2017) KR
- (71) 출원인: 전남대학교 산학협력단 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 61186 광주광역시 북구 용봉로 77, Gwangju (KR). 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 조성준 (CHO, Sung June); 61033 광주광역시 북구 설죽로 595, 101동 1702호, Gwangju (KR). 이관영 (LEE, Kwan Young); 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR). 박순희 (PARK, Soon Hee); 62283 광주광역시 광산구 산월로 81, 1105동 901호, Gwangju (KR). 박진희 (PARK, Jin Hee); 61128 광주광역시 북구 문산로 40, 102동 1207호, Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 06747 서울특별시 서초구 바우피로 188, 3층, 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ZEOLITE HAVING CONTROLLED ALUMINUM CONTENT BY ADJUSTING COMPOSITION OF SYNTHESIS MOTHER LIQUOR

(54) 발명의 명칭: 합성 모액의 조성을 조절하여 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법

[도1]



S100 ... First step, for producing synthesis mother liquor by adjusting composition of sodium hydroxide and structure-inducing material on basis of zeolite Y

S200... Second step, for producing CHA by hydrothermally reacting and plasticizing synthesis mother liquor

(57) Abstract: Provided is a method for producing zeolite having a controlled aluminum content, wherein the sodium hydroxide molar concentration of a zeolite synthesis mother liquor can be adjusted to adjust the aluminum content in synthesized CHA. The structure of the low aluminum-content CHA produced by the provided method does not collapse even after a high-temperature hydrothermal treatment, and thus the activity of the CHA as a catalyst can be maintained. Moreover, by adjusting the aluminum content in the structure the properties of the produced CHA significantly change, and thus the CHA can be applied to various fields.

(57) 요약서: 제올라이트 합성 모액의 수산화나트륨 몰농도를 조절하여 합성된 CHA의 알루미늄 함량을 조절할 수 있는 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법이 제공된다. 제공되는 방법으로 제조된 알루미늄 함량이 낮은 CHA는 고온의 수열 처리 후에도 구조가 붕괴되지 않아 촉매로써 활성을 유지시킬 수 있다. 또한, 제조된 CHA는 구조 내 알루미늄 함량을 조절함으로써, 특성이 상이하게 달라지므로 다양한 분야에 적용될 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2019/035628 A1

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 합성 모액의 조성을 조절하여 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 제올라이트에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 합성 모액의 조성을 조절하여 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 제올라이트는 알루미늄 실리케이트(aluminosilicate)의 삼차원적인 특이한 결정구조를 갖고 있으며, 표면적이 넓고 산성도를 폭넓게 조절할 수 있어 촉매, 흡착제, 분자체, 이온교환제 등으로 널리 사용되고 있다.
- [3] 제올라이트는 골격에 존재하는 알루미늄 원자로 인해 전자 밀도가 낮은 산점이 생성되므로 알루미늄 함량에 따라 산세기와 산량이 달라져 다양한 산촉매 반응에 널리 응용되고 있다. 알루미늄 함량이 높은 제올라이트는 물이 있는 조건에서 고온에 노출되면 제올라이트 골격 내에서 정사면체 배위를 하고 있던 알루미늄 원자가 골격 밖으로 빠져나와 제올라이트 구조가 무너지므로 수열 안정성이 낮다는 단점이 있다. 반면에, 제올라이트의 알루미늄 함량이 너무 적으면 산 촉매로서의 기능도 낮아지기 때문에, 반응에 따라 적절한 알루미늄 함량을 갖는 제올라이트가 필요하다. 이처럼 알루미늄 함량을 나타내는 Si/Al 물비는 촉매의 특성을 결정하는 중요한 인자여서, 합성 방법을 적절한 조절하여 이를 제어하려는 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 자동차 배기가스의 질소산화물을 제거하기 위한 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR)반응에 사용되는 구리 이온이 교환된 Cu/SSZ-13(CHA)은 넓은 온도 범위에서 높은 활성을 보이고, 다른 제올라이트에 비해 수열 안정성도 우수하여 자동차 후처리 촉매로 각광받고 있다. 그러나, 자동차 후처리 장치 특성상 SCR 촉매는 높은 수열 안정성이 필수이므로, 현재 상용화된 제올라이트 촉매로는 사용에 한계가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 제올라이트를 촉매로 사용할 때, 제올라이트의 활성 및 수열 안정성을 향상시키기 위해 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 제공함에 있다.
- [5] 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은 제올라이트 Y를 기준으로

구조유도물질과 수산화나트륨의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계; 및 상기 합성 모액을 수열반응하고 소성하여 수열 처리된 CHA를 제조하는 제2단계를 포함하는 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.

- [7] 상기 제올라이트 Y는 실리카와 알루미늄 원료인 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.
- [8] 상기 구조유도물질은 트리메틸아다멘틸암모늄 하이드록사이드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH), 벤질암모늄 하이드록사이드(benzyl ammonium hydroxide), 벤질암모늄 클로라이드 (benzyl ammonium chloride) 또는 콜린 클로라이드(choline chloride) 인 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [9] 상기 합성 모액은 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 구조유도물질은 0.1 내지 0.4 몰농도로 첨가되는 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.
- [10] 상기 합성 모액은 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 수산화나트륨을 0.1 내지 0.7 몰농도로 첨가되는 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [11] 상기 수열반응은 120 내지 140 °C에서 0 내지 60 rpm으로 회전시키며 2 내지 6일간 수행되어 CHA가 제조되는 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [12] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 CHA 구조 내 알루미늄 함량을 조절하여 제올라이트를 촉매로 사용할 때, 제올라이트의 활성 및 수열 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [13] 아울러, 제조된 CHA는 구조 내 알루미늄 함량을 조절함으로써, 특성이 상이하므로 다양한 분야에 적용될 수 있다.
- [14] 다만, 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도이다.
- [16] 도 2는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 소성 전과 후의 XRD 그래프이다.
- [17] 도 3은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 질소 흡착등온선이다.
- [18] 도 4는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 SEM 이미지이다.
- [19] 도 5는 본 발명의 제조예 7 내지 제조예 11에 따른 정치된 상태로 수열반응 한

후의 XRD 그래프이다.

- [20] 도 6은 본 발명의 제조예 7 내지 제조예 11에 따른 SEM 이미지이다.
- [21] 도 7은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 알루미늄과 실리콘의 화학적 상태를 알아보기 위한 NMR 그래프이다.
- [22] 도 8은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 암모니아 승온탈착(TPD) 그래프이다.
- [23] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 합성 모액의 Na/Si 몰비에 따라 변화하는 생성물의 Si/Al 몰비를 나타낸 그래프이다.
- [24] 도 10 내지 도 11은 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 수열 안정성 특성을 나타낸 그래프이다.
- [25] 도 12 내지 도 13은 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 촉매 성능 특성($\text{NH}_3\text{-SCR}$)을 나타낸 그래프이다.
- [26] 도 14는 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 촉매 반응(MTO 반응) 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [27] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [28] 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당 기술 분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등을 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.
- [29]
- [30] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 순서도이다.
- [31] 도 1을 참조하면, 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법이 제시된다.
- [32] S100은 제올라이트 Y를 기준으로 구조유도물질과 수산화나트륨의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계이다. 제올라이트 Y는 실리카와 알루미늄 원료일 수 있다. 실리카의 공급원의 일 예로써, 제올라이트, 실리케이트, 실리카 하이드로겔, 규산, 콜로이달 실리카, 건식(fumed) 실리카, 테트라알킬 오르토실리케이트, 실리카 하이드록사이드 및 침전 실리카를 포함할 수 있다. 또한, 알루미늄 공급원의 일 예로써, 알루미늄 나트륨(NaAlO_2), AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 알루미늄 하이드록사이드($\text{Al}(\text{OH})_3$), 카올린, 클레이 및 제올라이트를 포함할 수 있다.
- [33] 구조유도물질은 트리메틸아다멘틸암모늄 하이드록사이드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH), 벤질암모늄 하이드록사이드(benzyl ammonium

hydroxide), 벤질암모늄 클로라이드 (benzyl ammonium chloride) 또는 콜린 클로라이드(choline chloride) 일 수 있으며, 이외에도 일반적으로 CHA의 제조에 사용하는 물질을 포함할 수 있다.

[34] 합성 모액은 수산화나트륨과 구조유도물질의 몰농도를 조절한 수화젤 상태의 합성 모액일 수 있다. 합성 모액은 일 예로써, 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 수산화나트륨을 0.1 내지 0.7 몰농도로 첨가할 수 있으며, 이때, 구조유도물질은 0.1 내지 0.4 몰농도로 첨가한 것일 수 있다. 따라서, 첨가되는 수산화나트륨의 함량에 따라 제조되는 CHA의 구조 내 알루미늄 함량이 달라질 수 있다.

[35] S200은 상기 합성 모액을 수열반응하고 소성하여 수열 처리된 CHA를 제조하는 제2단계이다. 상기 합성 모액은 고압솜(autoclave)에 넣어 120 내지 140 °C에서 0 내지 60 rpm으로 회전시키며 2 내지 6일간 수열반응하고 그 후, 원심분리를 통해 분리, 세척한 후 550 °C에서 12시간 소성하여 CHA를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[36] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[37]

[38] 하기 표 1은 CHA 합성 모액을 제조하는 실험예의 조건을 정리한 것이다.

[39] [표1]

	합성 모액 조성 (SiO_2 :NaOH:AdaOH:H ₂ O) 몰비	합성 조건		
		온도(°C)	시간(d)	회전속도(rpm)
제조예 1	1.0 : 0.2 : 0.15 : 22	140	4	40
제조예 2	1.0 : 0.3 : 0.15 : 22			
제조예 3	1.0 : 0.4 : 0.15 : 22			
제조예 4	1.0 : 0.45 : 0.15 : 22			
제조예 5	1.0 : 0.5 : 0.15 : 22			
제조예 6	1.0 : 0.6 : 0.15 : 22			
제조예 7	1.0 : 0.2 : 0.14 : 22			0
제조예 8	1.0 : 0.3 : 0.14 : 22			
제조예 9	1.0 : 0.4 : 0.14 : 22			
제조예 10	1.0 : 0.45 : 0.14 : 22			
제조예 11	1.0 : 0.5 : 0.14 : 22			

[40]

[41] < 제조예 1 >

[42] 조성이 1.0 SiO₂ : 0.2 NaOH : 0.15 AdaOH : 22 H₂O 몰농도인 합성 모액을 140에서 40 rpm으로 회전시키며 4일간 수열반응하고, 그 후 원심분리를 통해 분리, 세척한 후 550°C 에서 12시간 소성하여 CHA를 제조했다.

[43]

[44] < 제조예 2 >

[45] NaOH를 0.3 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[46]

[47] < 제조예 3 >

[48] NaOH를 0.4 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[49]

[50] < 제조예 4 >

[51] NaOH를 0.45 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[52]

[53] < 제조예 5 >

[54] NaOH를 0.5 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[55]

[56] < 제조예 6 >

[57] NaOH를 0.6 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[58]

[59] < 제조예 7 >

[60] 조성이 1.0 SiO₂ : 0.2 NaOH : 0.14 AdaOH : 22 H₂O 몰농도인 합성 모액을 140에서 회전 없이 정지된 상태로 4일간 수열반응하고, 그 후 원심분리를 통해 분리, 세척한 후 550°C 에서 12시간 소성하여 CHA를 제조했다.

[61]

[62] < 제조예 8 >

[63] NaOH를 0.3 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[64]

[65] < 제조예 9 >

[66] NaOH를 0.4 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[67]

[68] < 제조예 10 >

[69] NaOH를 0.45 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[70]

[71] < 제조예 11 >

[72] NaOH를 0.5 몰농도로 첨가하여 합성 모액을 제조한 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법을 사용하여 CHA를 합성했다.

[73]

[74] 도 2는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 소성 전과 후의 XRD 그래프이다.

[75] 도 2를 참조하면, 합성 모액의 수산화나트륨 몰농도와 상관없이 제조예 1 내지 제조예 6 모두 결정성이 우수한 CHA가 제조된 것을 확인할 수 있다. 또한, 소성 후에도 CHA의 결정성이 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[76]

[77] 도 3은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 질소 흡착등온선이다.

[78] 도 3을 참조하면, 하기 표 2와 같이 미세세공이 발달하여 표면적이 넓고 세공 부피가 큰 CHA가 제조된 것을 확인할 수 있다.

[79] [표2]

	BET 표면적(m ² g ⁻¹)	세공 부피 ^a (cm ³ g ⁻¹)
제조예 1	857	0.33
제조예 2	834	0.31
제조예 3	813	0.32
제조예 4	793	0.32
제조예 5	781	0.31
제조예 6	682	0.27

[80] ^aP/P₀ 값이 0.99일 때 계산한 총 세공부피

[81]

[82] 표 2를 참조하면, 첨가되는 수산화나트륨의 몰농도 즉, 함량이 커질수록 표면적은 작아지지만 세공 부피는 큰 차이가 없다는 것을 확인할 수 있다. 단, 수산화나트륨 몰농도가 0.6으로 높은 합성 모액에서 제조된 CHA는 다른 제조예에 비해 표면적과 세공 부피가 매우 작다.

[83]

[84] 도 4는 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 SEM 이미지이다.

[85] 도 4를 참조하면, 제조예 1 내지 제조예 6 모두 균일한 크기의 입자가 생성되며,

합성 모액의 수산화나트륨 농도에 따라 입자크기가 달라짐을 확인할 수 있다. 따라서, 합성 모액의 수산화나트륨 농도를 조절하면 입자 크기를 0.1 내지 5.0 μm 까지 폭넓게 조절할 수 있다.

[86]

[87] 도 5는 본 발명의 제조예 7 내지 제조예 11에 따른 정치된 상태로 수열반응 한 후의 XRD 그래프이다.

[88] 도 5를 참조하면, 제조예 7 내지 제조예 11은 정치된 상태로 수열반응을 하여도 CHA가 잘 합성되는 것을 확인할 수 있다.

[89]

[90] 도 6은 본 발명의 제조예 7 내지 제조예 11에 따른 SEM 이미지이다.

[91] 도 6을 참조하면, 제조예 7 내지 제조예 11은 정치된 상태로 수열반응을 하여도 균일한 크기의 입자가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 또한 정치된 상태로 수열반응한 경우에도 회전하면서 합성한 경우와 비슷하게 입자 크기를 0.1 내지 5.0 μm 로 조절할 수 있다.

[92] 도 7은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 알루미늄과 실리콘의 화학적 상태를 알아보기 위한 NMR 그래프이다.

[93] 도 7을 참조하면, 제조예 1 내지 제조예 6으로 제조된 CHA의 알루미늄과 실리콘 원자는 모두 제올라이트 골격 내에서 정사면체 배위를 하고 있음을 확인할 수 있다.

[94] 하기 표 3은 도 7에 의해 산출된 값을 정리한 것이다.

[95] [표3]

	합성 모액의 Na/Si 몰비	생성물의 Na/Al 몰비 ^a	생성물의 Si/Al 몰비	
			EDX ^a	NMR ^b
제조예 1	0.20	0.40	14.2	12.5
제조예 2	0.30	0.33	12.8	11.4
제조예 3	0.40	0.48	9.9	9.2
제조예 4	0.45	0.53	8.9	9.3
제조예 5	0.50	0.68	5.9	6.7
제조예 6	0.60	0.67	4.5	4.4
제조예 7	0.20	0.36	11.7	-
제조예 8	0.30	0.45	11.0	-
제조예 9	0.40	0.48	10.1	-
제조예 10	0.50	0.74	5.6	-
제조예 11	0.60	0.86	3.7	-

[96] ^a EDX 결과로부터 계산된 값^{b29}Si MAS NMR 스펙트럼으로부터 계산된 값

[97]

[98] 표 3을 참조하면, EDX와 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼에서 구한 Si/Al 몰비는 합성 모액의 수산화나트륨 농도가 높아짐에 따라 작아진다. 이는 제올라이트 골격 내의 알루미늄 함량이 많아졌음을 의미하며, 합성 모액의 수산화나트륨 농도를 조절하면 Si/Al 몰비를 4 내지 14까지 폭넓게 조절할 수 있음을 보여준다.

[99]

[100] 도 8은 본 발명의 제조예 1 내지 제조예 6에 따른 암모니아 승온탈착(TPD) 그래프이다.

[101] 도 8을 참조하면, 합성 모액의 수산화나트륨 함량이 달라짐에 따라 제조된 제조예 1 내지 제조예 6의 CHA의 알루미늄 함량이 달라지고 이에 따라 강산점과 약산점의 세기와 양이 달라지는 것을 확인할 수 있다.

[102] 하기 표 4는 도 8에 의해 산출된 값을 정리한 것이다.

[103] [표4]

	약산점 양(mmol/g)	강산점 양(mmol/g)	산점 총량(mmol/g)
제조예 1	0.521	0.443	0.964
제조예 2	0.585	0.441	1.026
제조예 3	0.698	0.440	1.138
제조예 4	0.776	0.463	1.239
제조예 5	1.050	0.678	1.728
제조예 6	0.982	0.513	1.495

[104]

[105] 표 4를 참조하면, 약산점 양은 도 8의 TPD 결과에서 300 °C 이하의 피크 면적으로부터 산출된 값이며, 강산점 양은 도 8의 TPD 결과에서 300 °C 이상의 피크 면적으로부터 산출된 값이고, 산점 총량은 약산점 양과 강산점 양을 합한 값이다. 합성 모액의 수산화나트륨 농도가 높을수록 합성되는 CHA의 알루미늄 함량이 높아져 산점의 총량이 많아짐을 알 수 있다.

[106]

[107] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 합성 모액의 Na/Si 몰비에 따라 변화하는 생성물의 Si/Al 몰비를 나타낸 그래프이다.

[108] 도 9를 참조하면, (a)는 EDX 결과를 토대로 합성 모액의 Na/Si 몰비와 생성물의 Si/Al 몰비 사이의 상관관계를 모사한 것이고, (b)는 NMR 결과를 토대로 합성 모액의 Na/Si 몰비와 생성물의 Si/Al 몰비 사이의 상관관계를 모사한 것이다. 합성 모액의 Na/Si 몰비에 따라 합성되는 CHA의 Si/Al 몰비 사이의 상관 관계는 이차 함수로 잘 모사할 수 있다. 따라서, 목표로 하는 CHA의 알루미늄 함량을

합성 모액의 수산화나트륨 농도를 조절하여 쉽고 재현성 있게 조절할 수 있다.

[109]

[110] 도 10 내지 도 11은 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 수열 안정성 특성을 나타낸 그래프이다.

[111] 도 10 내지 도 11을 참조하면, 첨가되는 수산화나트륨 함량이 많은 경우(제조예 6), 알루미늄 함량이 높은 CHA가 합성되고, 이 경우 800 °C 수열 처리에도 결정구조가 무너지고 표면적이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이에 비해 알루미늄 함량이 낮은 제조예 1은 800 °C 수열 처리에도 질소 흡착량이 거의 줄어들지 않아 수열 안정성이 상당히 우수함을 알 수 있다.

[112]

[113] 도 12 내지 도 13은 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 촉매 성능 특성($\text{NH}_3\text{-SCR}$)을 나타낸 그래프이다.

[114] 도 12 내지 도 13을 참조하면, 수열 처리 전 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 의 고온 활성은 알루미늄 함량이 높은 CHA(제조예 6)가 가장 우수하지만, 400 °C 이하에서는 다른 촉매에 비해 활성이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 수열 처리 후에는 알루미늄 함량이 많아질수록 고온 활성이 떨어졌는데, 특히 알루미늄 함량이 가장 높은 CHA(제조예 6)는 전체 온도 영역에서 활성을 거의 보이지 않았다. 따라서 알루미늄 함량이 많으면 CHA의 수열 안정성이 매우 취약해지므로, 합성 모액의 수산화나트륨 함량을 조절하여 알루미늄 함량이 높은 CHA를 합성하면 수열 안정성이 크게 향상됨을 확인하였다.

[115]

[116] 도 14는 본 발명의 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 6에 따른 촉매 반응(MTO 반응) 특성을 나타낸 그래프이다.

[117] 도 14를 참조하면, 알루미늄 함량이 적절한 제조예 1 및 제조예 3에서는 메탄올 전환 반응 결과 에틸렌과 프로필렌에 대한 선택성이 높고 촉매의 활성 저하도 느리게 나타나지만, 알루미늄 함량이 높은 제조예 6에서는 세공 내 탄소 침적으로 인해 활성 저하가 급격하게 진행되는 것을 알 수 있다.

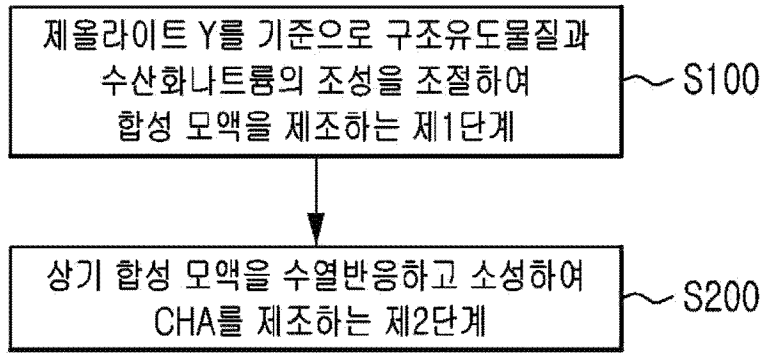
[118] 따라서, 제올라이트 합성 모액 제조 시에 수산화나트륨의 몰농도를 적절히 조절하면 합성되는 CHA의 알루미늄 함량이 제어되어, 제올라이트를 촉매로 사용할 때 활성 및 수열안정성을 향상시킬 수 있다.

[119] 아울러, 제조된 CHA는 구조 내 알루미늄 함량을 조절함으로써, 특성이 상이하게 달라지므로 다양한 분야에 적용될 수 있다.

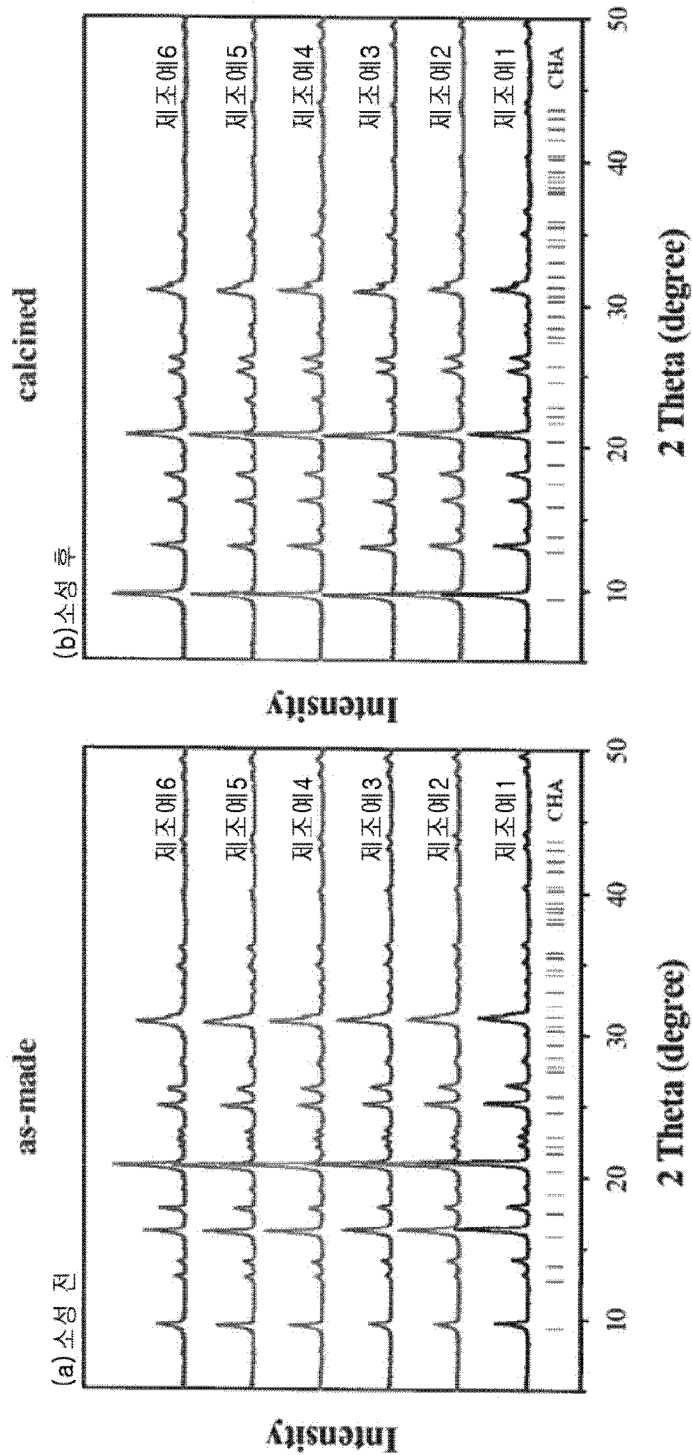
청구범위

- [청구항 1] 제올라이트 Y를 기준으로 구조유도물질과 수산화나트륨의 조성을 조절하여 합성 모액을 제조하는 제1단계; 및
상기 합성 모액을 수열반응하고 소성하여 수열 처리된 CHA를 제조하는 제2단계를 포함하는 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제올라이트 Y는 실리카와 알루미늄 원료인 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 구조유도물질은 트리메틸아다멘틸암모늄 하이드록사이드(trimethyladamantyl ammonium hydroxide, AdaOH), 벤질암모늄 하이드록사이드(benzyl ammonium hydroxide), 벤질암모늄 클로라이드 (benzyl ammonium chloride) 또는 콜린 클로라이드(choline chloride) 인 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 합성 모액은 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 구조유도물질은 0.1 내지 0.4 몰농도로 첨가되는 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 합성 모액은 실리카(SiO_2) 1 몰 농도를 기준으로 수산화나트륨을 0.1 내지 0.7 몰농도로 첨가되는 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 수열반응은 120 내지 140 °C에서 0 내지 60 rpm으로 회전시키며 2 내지 6일간 수행되어 CHA가 제조되는 것인 알루미늄 함량이 제어된 제올라이트의 제조방법.

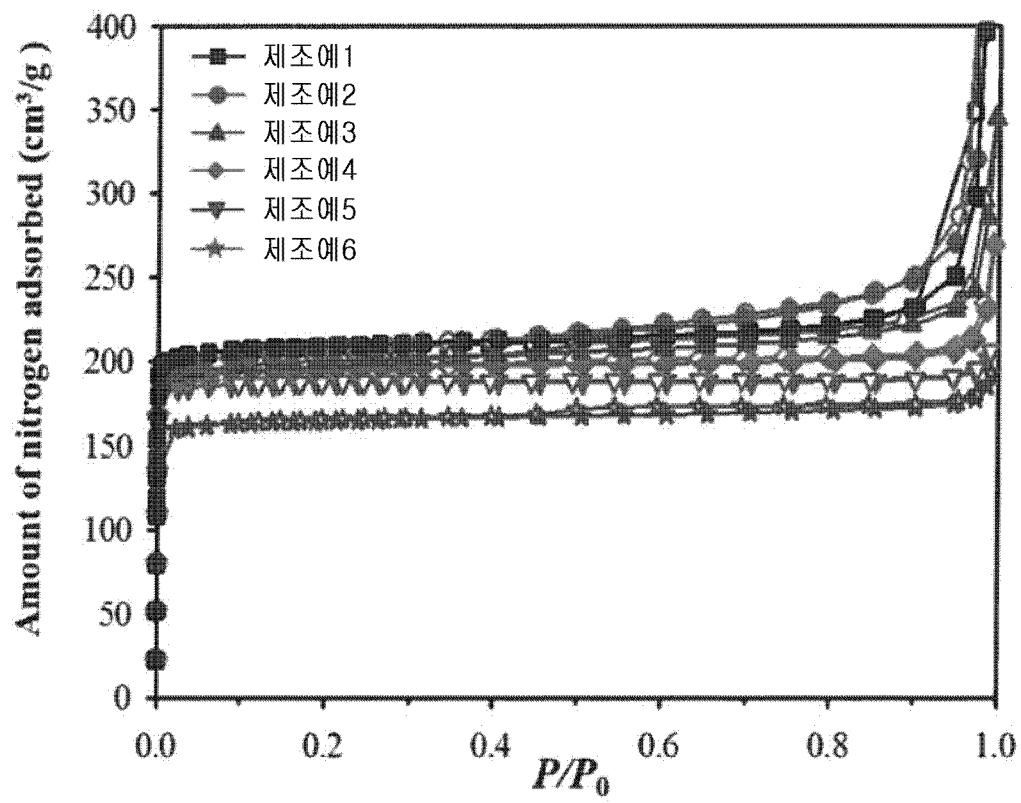
[도1]



[도2]

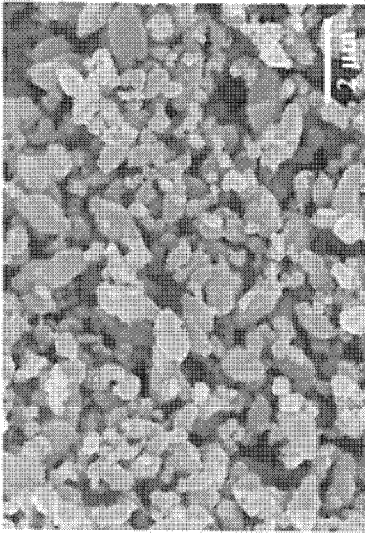


[도3]

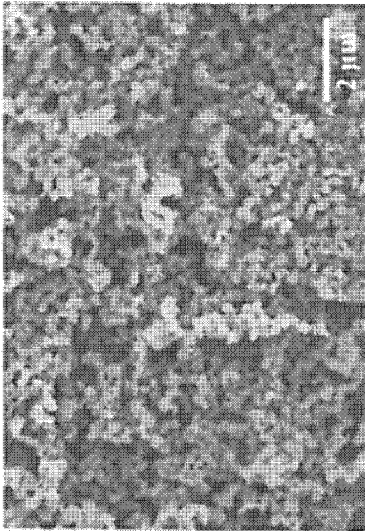


[도4]

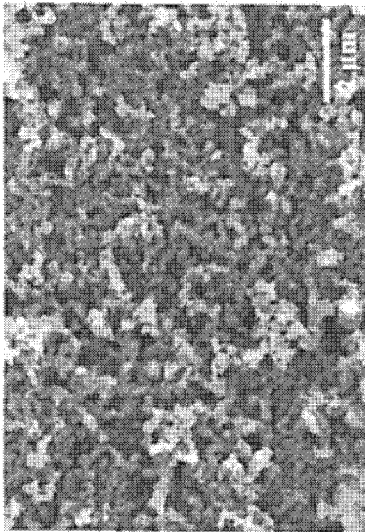
제 조 예 3



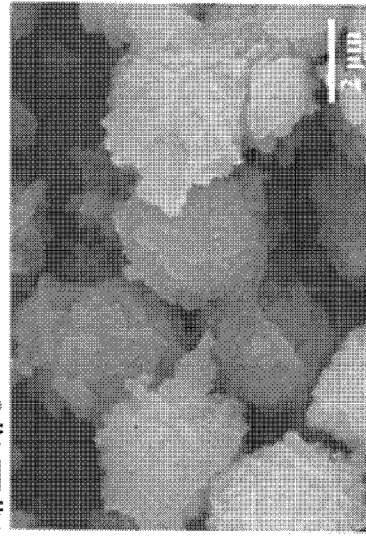
제 조 예 2



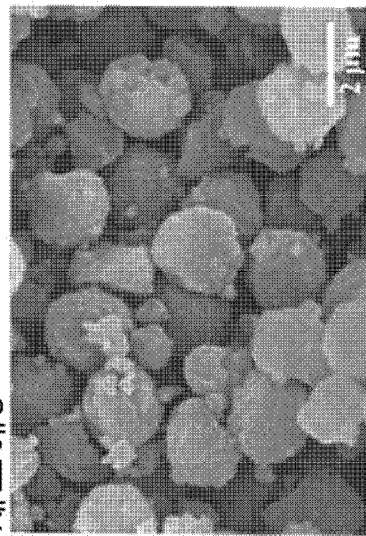
제 조 예 1



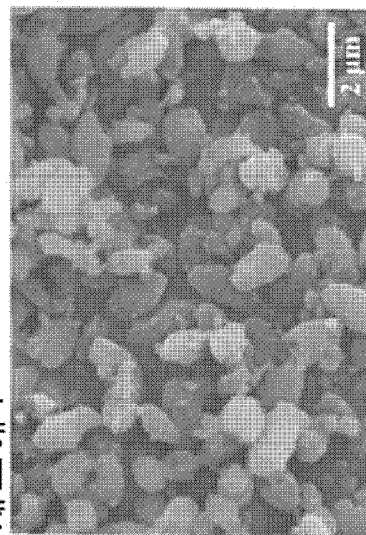
제 조 예 6



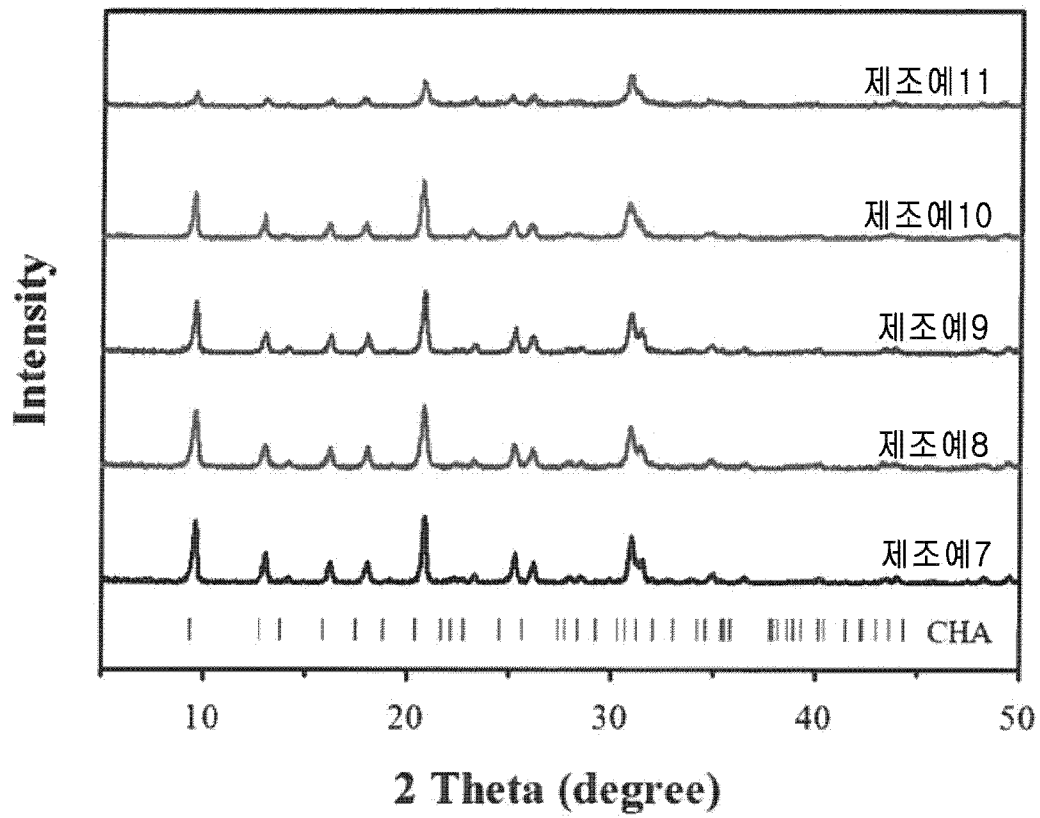
제 조 예 5



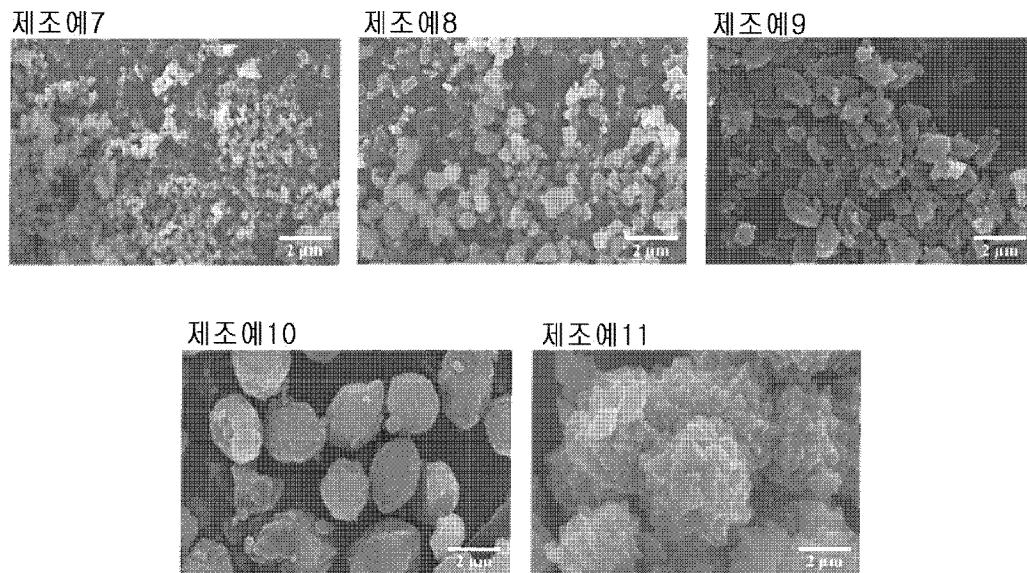
제 조 예 4



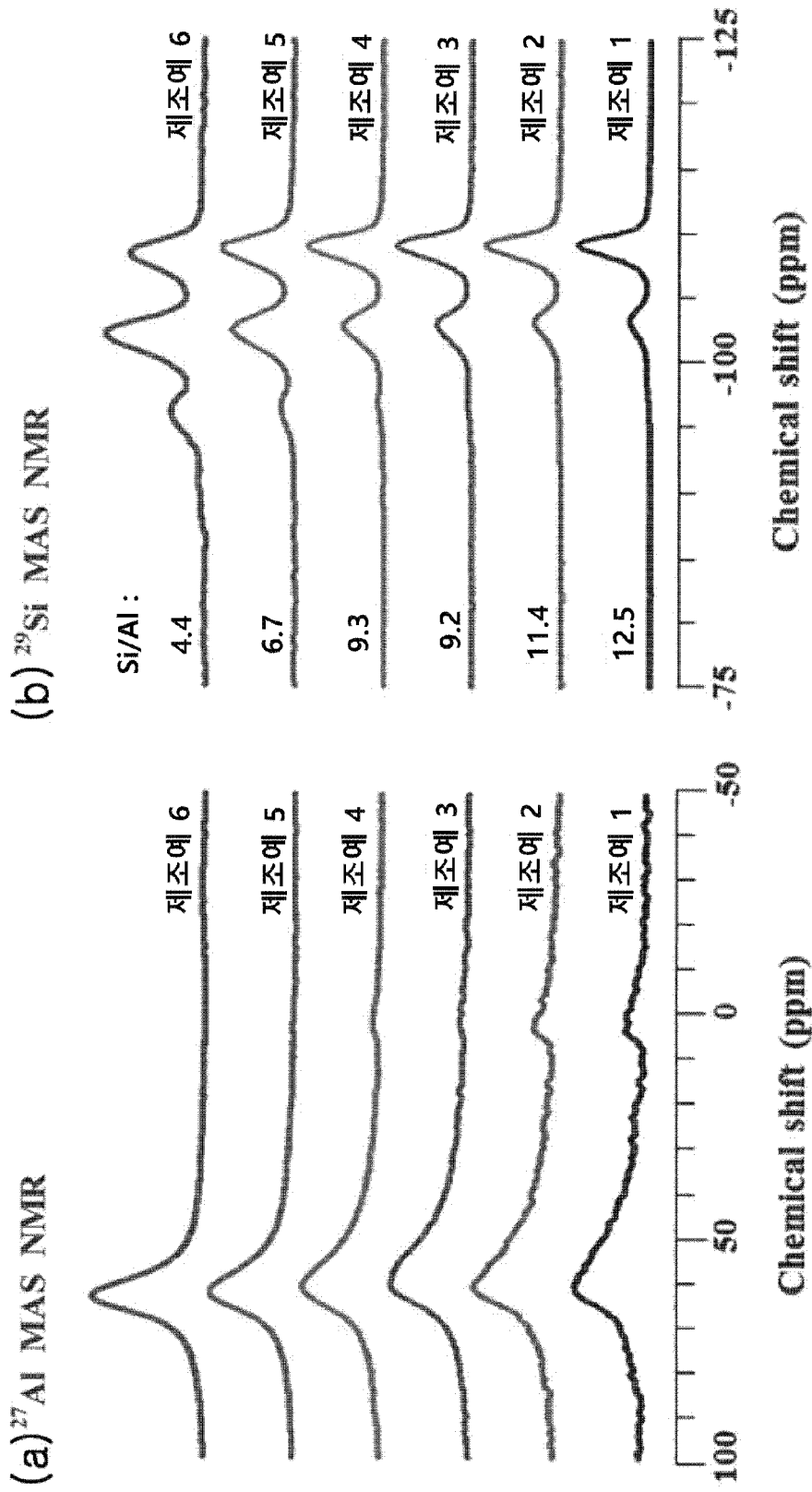
[도5]



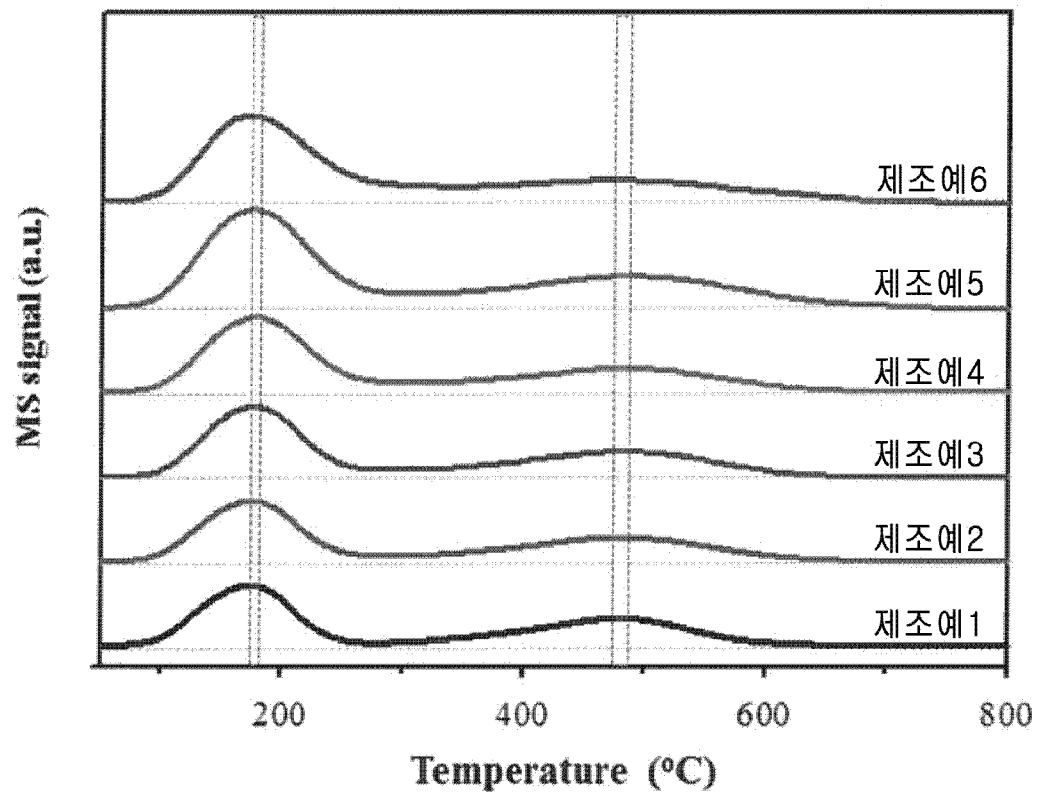
[도6]



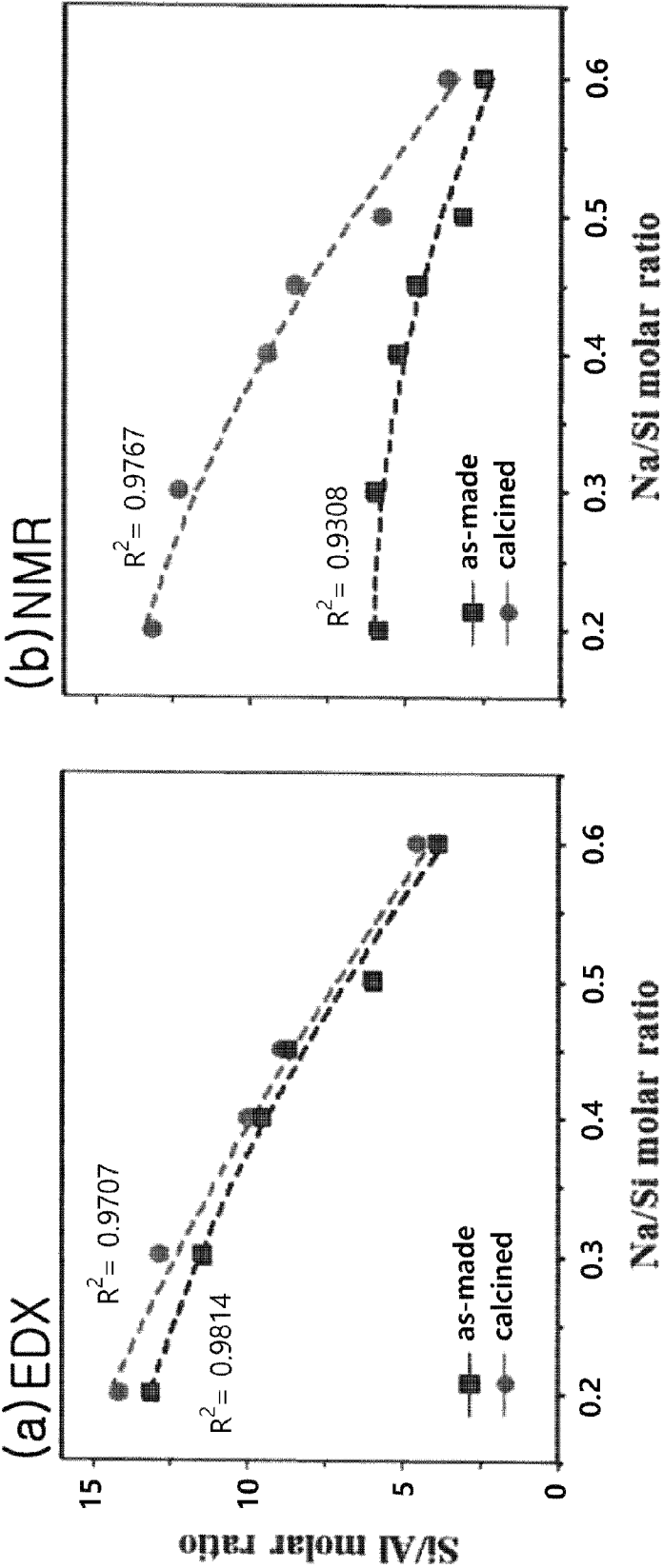
[도7]



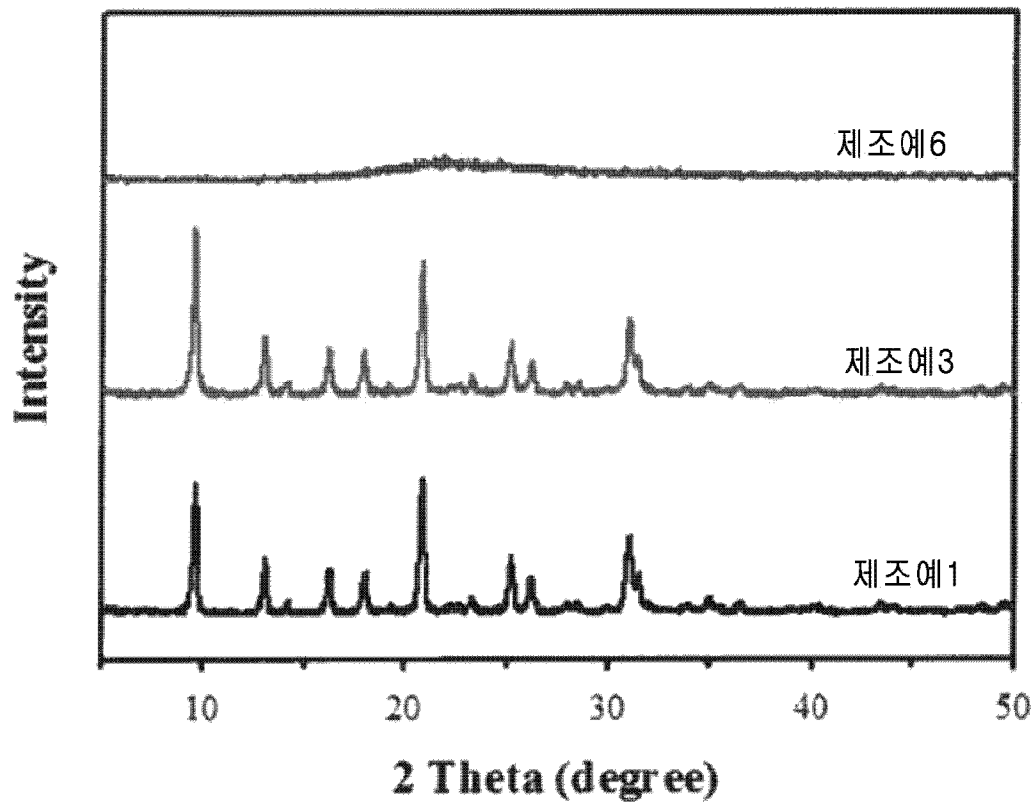
[도8]



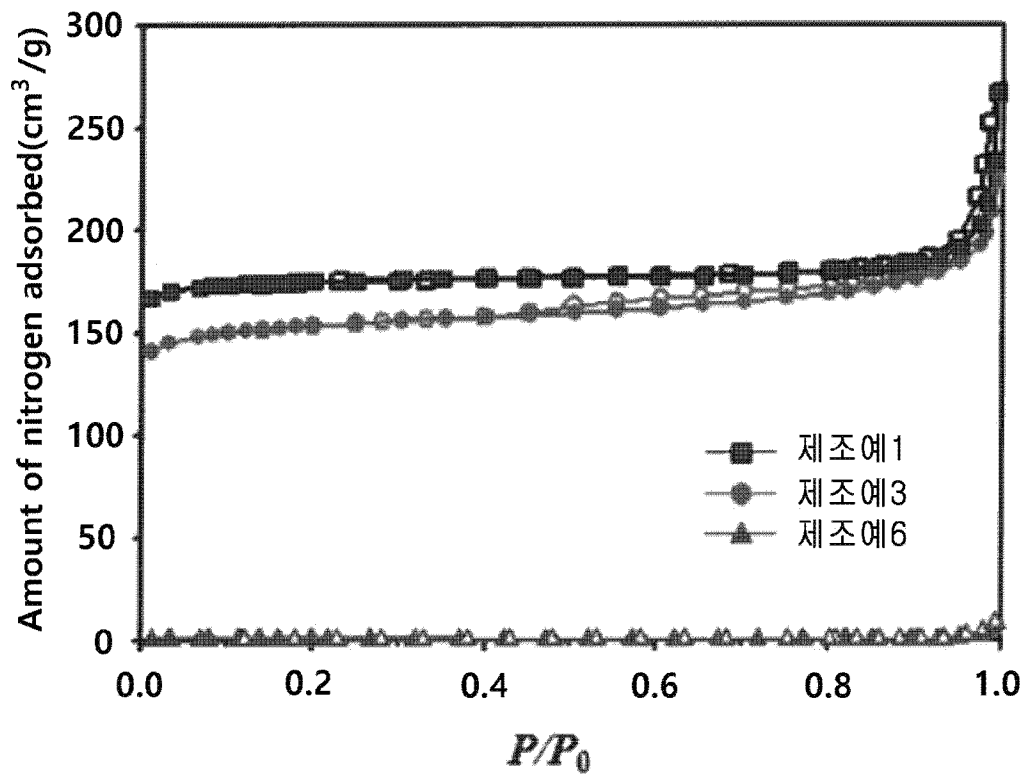
[도9]



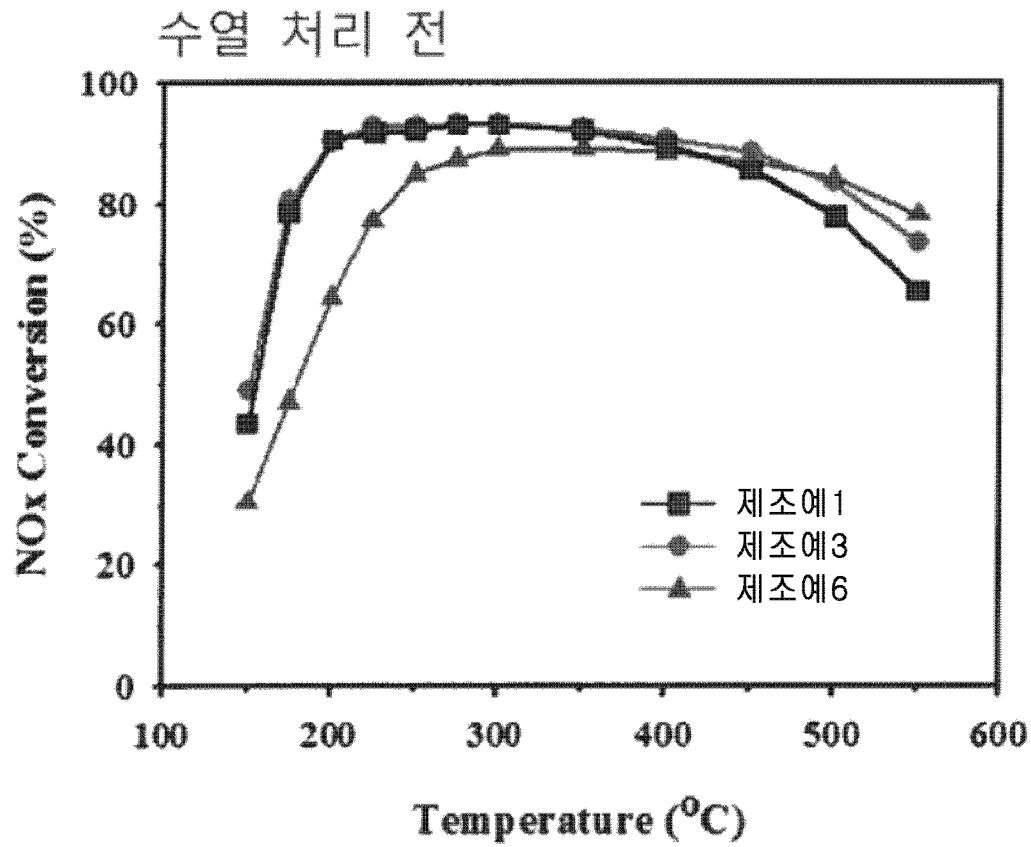
[도10]



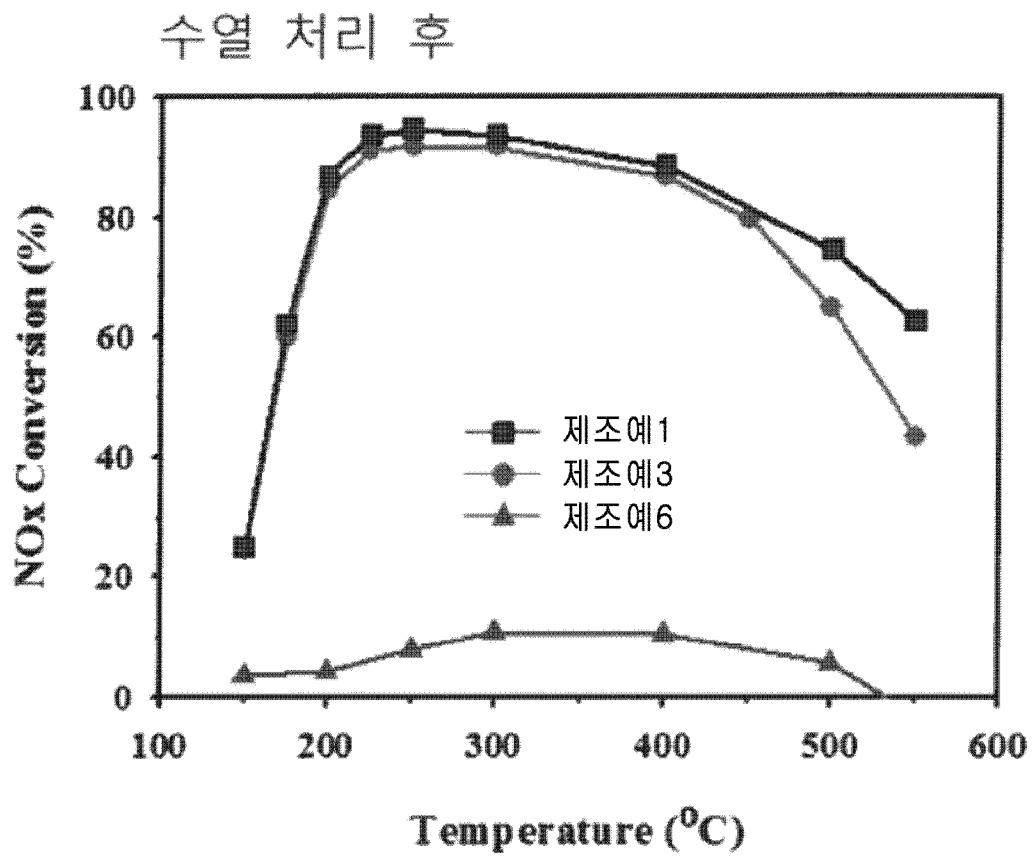
[도11]

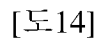
N₂ adsorption-desorption isotherm

[도12]



[도13]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/009315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/04(2006.01)i, B01J 29/70(2006.01)i, B01J 37/08(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)

C01B 39/04; B01J 29/70; B01J 32/00; C01B 39/48; B01J 37/08

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: Y zeolite, CHA zeolite, structure inducing material, sodium hydroxide, molar concentration

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MARTN, Nuria et al., "High Yield Synthesis of High-silica Chabazite by Combining the Role of Zeolite Precursors and Tetraethylammonium: SCR of NO _x ", Chemical Communications, 2015, vol. 51, pages 9965-9968 See pages 9965-9966; and experimental.	1-6
Y	XIONG, Xin et al., "Efficient and Rapid Transformation of High Silica CHA Zeolite from FAU Zeolite in the Absence of Water", Journal of Materials Chemistry A, 2017, vol. 5, 10 April 2017, pages 9076-9080 See page 9078.	1-6
A	US 9296620 B2 (CHEVRON U.S.A. INC.) 29 March 2016 See the entire document.	1-6
A	JP 2017-124966 A (TOSOH CORP.) 20 July 2017 See the entire document.	1-6
A	JP 2016-169118 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIV) 23 September 2016 See the entire document.	1-6



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

"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

17 DECEMBER 2018 (17.12.2018)

Date of mailing of the international search report

18 DECEMBER 2018 (18.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/009315

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 9296620 B2	29/03/2016	CN 105431381 A CN 105431381 B EP 3030522 A1 JP 2016-529195 A JP 6174807 B2 US 2015-0044133 A1 WO 2015-020699 A1	23/03/2016 24/04/2018 15/06/2016 23/09/2016 02/08/2017 12/02/2015 12/02/2015
JP 2017-124966 A	20/07/2017	NONE	
JP 2016-169118 A	23/09/2016	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 39/04(2006.01)i, B01J 29/70(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 39/04; B01J 29/70; B01J 32/00; C01B 39/48; B01J 37/08

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: Y 제올라이트, CHA 제올라이트, 구조유도물질, 수산화나트륨, 몰농도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	MARTN, NURIA 등, "High yield synthesis of high-silica chabazite by combining the role of zeolite precursors and tetraethylammonium: SCR of NOx", Chemical Communications, 2015, 51권, 페이지 9965-9968 페이지 9965-9966; 및 experimental 참조.	1-6
Y	XIONG, XIN 등, "Efficient and rapid transformation of high silica CHA zeolite from FAU zeolite in the absence of water", Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5권, 2017.04.10, 페이지 9076-9080 페이지 9078 참조.	1-6
A	US 9296620 B2 (CHEVRON U.S.A. INC.) 2016.03.29 전체 문헌 참조.	1-6
A	JP 2017-124966 A (TOSOH CORP.) 2017.07.20 전체 문헌 참조.	1-6
A	JP 2016-169118 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIV) 2016.09.23 전체 문헌 참조.	1-6

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 12월 17일 (17.12.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 12월 18일 (18.12.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 9296620 B2

2016/03/29

CN 105431381 A

2016/03/23

CN 105431381 B

2018/04/24

EP 3030522 A1

2016/06/15

JP 2016-529195 A

2016/09/23

JP 6174807 B2

2017/08/02

US 2015-0044133 A1

2015/02/12

WO 2015-020699 A1

2015/02/12

JP 2017-124966 A

2017/07/20

없음

JP 2016-169118 A

2016/09/23

없음