



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0020343
(43) 공개일자 2021년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/26 (2006.01) B01J 29/06 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)

C01B 39/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/28 (2013.01)

B01J 29/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0099489

(22) 출원일자 2019년08월14일

심사청구일자 2019년08월14일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

최정규

서울특별시 강남구 삼성로107길 11-12, 301호 (삼성동)

이관영

서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호 (한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)

장은희

서울특별시 성북구 안암로9가길 68, 인하우스 302호 (안암동5가)

(74) 대리인

이처영, 장제환

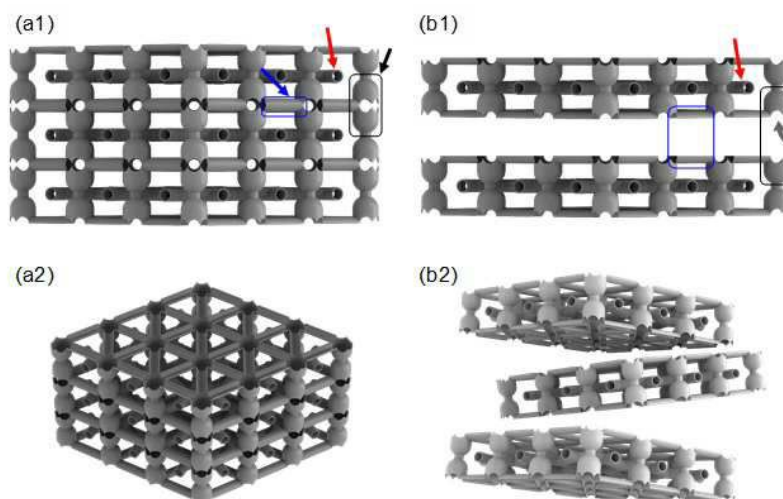
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 단순 소성을 통한 나노판형 제올라이트의 제조방법과 이로부터 제조된 나노판형 제올라이트 입자

(57) 요약

본 발명은 나노판형 제올라이트의 제조방법과 이로부터 제조된 나노판형 제올라이트 입자에 관한 것으로서, 다층형 제올라이트 전구체에 층간 팽창제를 혼합하여 다층형 제올라이트 전구체의 층간 간격을 확장시키고 건조 및 소성시키는 단순한 공정을 통해 촉매 또는 기체의 분리에 유용한 나노판형 단층 제올라이트를 제조하는 나노판형 제올라이트의 제조방법과 이로부터 제조된 나노판형 제올라이트 입자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

C01B 39/04 (2013.01)

C01P 2004/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업 집단연구지원(R&D)
연구과제명	ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 나노관형 단층 제올라이트의 제조방법:

- (a) 다층형 제올라이트 전구체에 물, 층간 팽창제를 혼합하여 다층형 제올라이트 전구체의 층간 간격을 확장시키는 단계; 및
- (b) 상기 층간 간격이 확장된 제올라이트 전구체를 함유하는 혼합물로부터 고체물질을 수득한 다음, 소성시켜 나노관형 단층 제올라이트를 수득하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 층간 팽창제는 알킬 트리메틸암모늄 작용기를 함유하는 염 화합물과 테트라프로필암모늄 작용기를 함유하는 염 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 나노관형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 알킬트리메틸암모늄 작용기를 함유하는 염 화합물은 도데실트라이메틸암모늄브로마이드(dodecyltrimethylammonium bromide), 세트리모늄 브로마이드(cetrimonium bromide), 트라이메틸옥타데실암모늄 브로마이드(trimethyloctadecylammonium bromide)로 구성된 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 나노관형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 테트라프로필암모늄 작용기를 함유하는 염 화합물은 테트라프로필암모늄브로마이드, 테트라프로필암모늄플루오르, 테트라프로필암모늄클로라이드 및 테트라프로필암모늄하이드록사이드로 구성된 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 나노관형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 전구체의 Si/Al 비는 10~200인 것을 특징으로 하는 나노관형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 혼합은 25~80 °C의 온도에서 16~20시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 나노관형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 건조는 50~110 °C의 온도에서 10~24시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 나노관형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 소성은 400~700 °C의 온도에서 1~40시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 나노판형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 다층형 제올라이트 전구체는 유기구조유도제를 첨가하여 제조된 것을 특징으로 하는 나노판형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 나노판형 단층 제올라이트는 (101)면의 반값 반폭(Half-width at half-maximum, HWHM)이 c -방향의 제올라이트의 나노판형의 막의 수의 역수에 대해 선형 거동을 보이는 것을 특징으로 하는 나노판형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 나노판형 단층 제올라이트는 제올라이트의 미세 기공 부피의 비율이 c -방향의 제올라이트의 나노판형의 막의 수의 역수에 대해 선형 거동을 보이는 것을 특징으로 하는 나노판형 단층 제올라이트의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되고, 1층의 두께가 2.0~3.0 nm인 나노시트가 c -방향을 따라 1~2층으로 응집되어 3~4층으로 구성되어 2.0~14 nm의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 나노판형 단층 제올라이트.

청구항 13

제12항의 나노판형 단층 제올라이트를 포함하는 촉매.

청구항 14

제12항의 나노판형 단층 제올라이트를 H_2 를 함유하는 혼합물에 접촉시켜 H_2 를 분리하는 것을 특징으로 하는 H_2 의 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 나노판형 제올라이트의 제조방법과 이로부터 제조된 나노판형 제올라이트 입자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다층형 제올라이트 전구체에 층간 팽창제를 혼합하여 다층형 제올라이트 전구체의 층간 간격을 확장시키고 건조 및 소성시키는 단순한 공정을 통해 알킬화 공정의 촉매로 사용가능한 나노판형 단층 제올라이트를 제조하는 나노판형 제올라이트의 제조방법과 이로부터 제조된 나노판형 제올라이트 입자에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 제올라이트는 표면적이 크고 기공 구조가 독특한 미세다공성 결정질 물질로, 산업이 있어 정유/석유화학 산업에서 촉매/지지체 및 흡착제로 널리 사용된다(Degnan, T. F., J. Catal., 2003, 216, 32-46; Yilmaz, B. et al., Top. Catal., 2009, 52, 888-895; Degnan, T. F. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 35-6, 245-252; Vispute, T. P. et al., Science, 2010, 330, 1222-1227). 산업에서 널리 사용됨에도 불구하고 제올라이트는 정유/석유화학 산업에서 사용될 때 반응물에 대해 기공 크기(약 0.8 nm 미만)가 작다는 단점이 있다. 따라서, 기공의 접근성을 높여 활성점에 대한 접근을 증진시키는 방법이 시도되고 있다. 이러한 접근법 중 하나로 기존의 제올라이트에 중간 기공을 도입하여 계층형 다공성 구조를 합성하는 것이 있다(Choi, M. et al., Nature, 2009, 461, 246-249; Groen, J. C. et al., J. Mater. Chem., 2006, 16, 2121-2131; Groen, J. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 355-360; Perez-Ramirez, J. et al., Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 3972-3979; Na, K. et al., Science, 2011, 333, 328-332; Zhang, X. Y. et al., Science, 2012, 336, 1684-1687). 일반적으로 미세 다공성 제올라이트에 실리카 제거 혹은 알루미늄 제거와 같은 소위 하향식 방법을 통해 중간 크기의 공극을 생성할 수 있다(Groen, J. C. et al., J. Mater. Chem., 2006, 16, 2121-2131; Groen, J. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 355-360; Perez-Ramirez, J. et al., Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 3972-3979; Mitchell, S. et al., J., Nat. Commun., 2015, 6, 14; Verboekend, D. et al., J., Adv. Funct. Mater., 2012, 22, 916-928). 그러나, 이러한 방법으로 생성된 입자는 기공 크기가 제각각이며 낮은 제현성을 보여준다. 한편, 암모늄 그룹을 갖는 긴 탄소 사슬을 포함하는 유기구조유도체(OSDA)를 사용하여 계층 구조 제올라이트를 합성할 수 있다(Choi, M. et al., Nature, 2009, 461, 246-249; Na, K. et al., Science, 2011, 333, 328-332; Moliner, M. et al., Angew. Chem.-Int. Edit., 2013, 52, 13880-13889; Jiang, J. X. et al., Science, 2011, 333, 1131-1134). 이렇게 합성된 입자는 계층 다공성 구조를 가지지만, 이 때 사용되는 OSDA는 종종 복잡한 합성 과정을 필요로 하며 불가피하게 비용이 많이 든다.
- [0004] 많은 종류의 제올라이트 중에서 대표적인 MWW형 제올라이트인 MCM-22 (Mobile Composition of Matter-22)는 ZSM-5와 유사한 기공 크기를 가지고 있지만 독특한 기공 분포를 가지고 있는 물질이다(Degnan, T. F. et al., Appl. Catal. A-Gen., 2001, 221, 283-294; Corma, A. et al., J. Catal., 2000, 192, 163-173; Vermeiren, W. et al., Top. Catal., 2009, 52, 1131-1161). 또한 추가적인 구조 변환을 위한 시작점으로 작용할 수 있어 널리 연구되어 왔다(Roth, W. J. et al., Sci. Catal., 1995, 94, 301-308; Corma, A. et al., Nature, 1998, 396, 353-356; Wang, L. L. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2008, 113, 435-444; Varoon, K. et al., Science, 2011, 334, 72-75). 특히, MCM-22 전구체(MCM-22(P))의 소성 과정을 통해 인접한 층이 붙어 합성되는 MCM-22는 두 개의 독립적인 기공 구조를 가지고 있다. 도 1은 (a1)-(a2) MWW형 제올라이트 기공 구조 및 (b1)-(b2) 박리된 MWW형 제올라이트 기공 구조의 도식 이미지를 나타낸 도면이다. 각 공극은 다르게 색칠된 화살표로 표시했다(층 내부 10 MR 기공 창에서는 빨간색, 층간 10 MR 기공에는 파란색, 12 MR 수퍼 케이지에는 검은색). (a1)-(b1)에서 박리 과정 중 층간 10 MR 기공과 12 MR 수퍼 케이지의 구조 변화는 각각 파란색과 검은색 박스로 표시하였다. 특히, 박리 공정 후에 노출된 12 MR 컵 또는 절반 수퍼 케이지는 (b1)에서 회색 화살표로 표시된다.
- [0005] 하나는 MWW 층 내부에 사인 곡선처럼 존재하는 10 멤버(MR) 공극을 포함하고, 다른 하나는 다른 원통형 12 MR로 수퍼 케이지 또는 포켓(도 1에서 검은색 화살표로 표시)를 포함한다(Leonowicz, M. E. et al., Science, 1994, 264, 1910-1913; Corma, A. et al., J., Zeolites, 1995, 15, 2-8; Lawton, S. et al., Microporous Mesoporous Mater., 1998, 23, 109-117). MCM-22의 외부 표면은 컵 형태의 12 MR 공극(도 1의 파란색 화살표로 표시)으로 끝나는데, 이 12 MR은 큰 유기 분자를 선택적으로 흡착하는 것으로 알려져 있다(Lawton, S. et al., Microporous Mesoporous Mater., 1998, 23, 109-117). 사실, 컵 형태의 12 MR가 노출된 형태의 입자는 실제로 이 전에는 볼 수 없는 독특한, 또한 훨씬 우수한 촉매 성능을 제공하였다(Degnan, T. F. et al., Appl. Catal. A-Gen., 2001, 221, 283-294; Lawton, S. et al., Microporous Mesoporous Mater., 1998, 23, 109-117).
- [0006] 다른 구조 유형을 얻기 위한 시작점으로 사용 가능한 MCM-22(P)는 각각 (1) 기동화 과정을 통해 MCM-36로(Roth, W. J. et al., Sci. Catal., 1995, 94, 301-308; He, Y. J. et al., J. A., Microporous Mesoporous Mater., 1998, 25, 207-224) (2) 층상 박리를 통해 ITQ-2(Instituto de Tecnologia Quimica Valencia-2)로(Corma, A. et al., Nature, 1998, 396, 353-356; Wang, L. L. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2008, 113, 435-444.19; Corma, A. et al., J. Catal., 2000, 191, 218-224; Corma, A. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 38, 301-309; Corma, A. et al., J. Catal., 1999, 186, 57-63) (3) 약산성 처리를 통해 MCM-56으로 변형시킬 수 있다(Corma, A. et al., J. Catal., 2000, 191, 218-224; Corma, A. et al., Microporous

Mesoporous Mater., 2000, 38, 301-309; Corma, A. et al., J. Catal., 1999, 186, 57-63; Polozij, M. et al., Dalton Trans., 2014, 43, 10443-10450). 최근에는 층간 간격이 팽창된 MCM-22(P)를 사용하여 12 MR 기공의 슈퍼케이시 내에 Pt 입자를 캡슐화 할 수 있다는 연구가 진행되었다(Liu, L. C. et al., Nat. Mater., 2017, 16, 132-138). MCM-22에 비해 MCM-36과 ITQ-2는 산점으로 접근성이 높아지고, 이로부터 촉매 성능의 향상과 함께 촉매 수명이 증가하였다(Mitchell, S. et al., J., Nat. Commun., 2015, 6, 14; Corma, A. et al., J. Catal., 2000, 191, 218-224; Corma, A. et al., J. Catal., 2000, 191, 218-224; Osman, M. et al., Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 3166-3181; Corma, A. et al., J. Catal., 2001, 200, 259-269; Liu, D. X. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2014, 200, 287-290; Arias, K. S. et al., ACS Sustain. Chem. Eng., 2016, 4, 6152-6159; Rodrigues, M. V. et al., Appl. Catal. A-Gen., 2015, 495, 84-91). 이러한 높아진 촉매 성능을 이해하기 위해 계층 구조 입자의 물리 화학적 성질에 대한 정확한 이해가 필요하다.

[0007] 그러나, 이러한 계층 구조 입자를 얻기 위해 요구되는 다수의 단계가 단순화되어야 한다. 특히, ITQ-2를 얻는 절차에 대한 몇 가지 연구가 진행되었지만 아직까지 복잡하다(Corma, A. et al., Nature, 1998, 396, 353-356; Corma, A. et al., J. Catal., 2000, 191, 218-224; Corma, A. et al., J. Catal., 1999, 186, 57-63). 층간 팽창과 박리에 대한 효과를 확인하기 위한 많은 연구가 시도되었다(Maheshwari, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 1507-1516; Schwanke, A. J. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2017, 254, 17-27). 이러한 연구로부터 MWW형 제올라이트 구조가 고온(80 °C)에서 층간 팽창 과정에 대해 구조적 손상을 입었다는 것이 확인되었다(Maheshwari, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 1507-1516; Schwanke, A. J. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2017, 254, 17-27). 다른 연구에서는 실온에서 수행된 층간 팽창을 통해 MWW 구조가 보존되었음을 확인하였으며 층간 팽창 이후 폴리스티렌과의 용융 블렌딩을 통해 c-방향으로 약 2.5 nm 두께의 나노 박막 MWW형 제올라이트를 합성하였다(Varoon, K. et al., Science, 2011, 334, 72-75). 앞으로 c-방향으로 MWW형 제올라이트의 한 층의 나노 박막을 UC로 표현하기로 한다. 또한 장시간의 초음파 처리가 바람직하지 않은 중간 공극 구조를 형성할 수 있다는 것을 밝혀내어 초음파 자극 없는 조건에서 제올라이트 층간 구조 분리법을 변형시켰다(Frontera, P. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2007, 106, 107-114). 또한, 테트라프로필암모늄플루오라이드와 테트라프로필암모늄클로라이드와 같은 다른 층간 팽창제를 사용하는 방법은 층간 팽창 과정에서 기존 방법보다 낮은 pH를 가지는 중성 용액을 사용하는 데, 이 방법은 박리에 효과적이며 초음파 처리를 필요로 하지 않는다(Ogino, I. et al., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 3288-3291; Maluangnont, T. et al., Chem. Commun., 2014, 50, 7378-7381).

[0008] 이와 같이, 종래의 다층형 제올라이트 층간 구조 분리법(ITQ-2 합성법)은 (1) 높은 온도에서 염기성 용액 처리를 통한 제올라이트의 층간 간격 확장, (2) 초음파 자극을 통한 구조 분리, (3) 염산 투입 등 추가적으로 매우 가혹한 후처리 과정이 포함되어 있다. 이러한 가혹한 후처리로 인해 제올라이트 본연의 기공 구조가 붕괴되는 경향이 있다.

[0009] 또한 최근에 새로운 유형의 유기구조유도체(OSDA)를 사용한 MWW형 제올라이트의 1 UC 나노 박막 합성이 시도되었으나(Luo, H. Y. et al., Chem. Sci., 2015, 6, 6320-6324; Margarit, V. J. et al., Angew. Chem.-Int. Edit., 2015, 54, 13724-13728), 상기 방법은 유기구조유도체를 제작하여 사용하기 때문에 비용 문제 등에 의한 대량 생산의 방해 요소를 가지고 있다. 그리고 봉산이 포함된 MWW형 제올라이트에서 봉소 원자의 동형 치환에 의한 나노 박막 합성이 시도되었으나(Ouyang, X. Y. et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 1449-1461; Ouyang, X. Y. et al., Dalton Trans., 2014, 43, 10417-10429), 이 방법은 봉소 원자가 포함된 제올라이트에서만 적용이 가능하다는 한계가 있다.

[0010] 앞서 얘기한 다양한 방법이 연구되었지만, 아직까지도 원래의 구조를 손상시키지 않으면서 층간 팽창된 MCM-22(P)의 박리를 허용하는 신뢰성 있으며, 간단한 방식으로 층간 구조를 분리하여 제올라이트 본연의 기공 구조를 유지한 나노 박막형 제올라이트를 제조하는 방법의 개발이 필요한 실정이다(Martinez, C. et al., Coord. Chem. Rev., 2011, 255, 1558-1580).

[0012] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 나노판형 단층 제올라이트를 제조하는 데에 있어서, 다층형 제올라이트 전구체에 층간 팽창제를 혼합하여 다층형 제올라이트 전구체의 층간 간격을 확장시키고 건조 및 소성시키는 단순한 공정을 통해 나노판형 단층 제올라이트를 제조할 수 있고, 제조된 단층 제올라이트는 알킬화 공정의 상용 촉매로 사용할 수 있을 뿐만 아니라 반응물의 접근성이 향상되어 반응 활성이 증가되고 생성물의 배출이 보다 쉬워져 촉매의 수명 또한 증대되는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 종래의 복잡한 공정이 아닌 단순 소성 공정을 통해 단층형 구조의 나노판형 제올라이트를 합성하는 제조방법 및 제조된 나노판형 단층 제올라이트를 제공하는데 있다.
- [0015] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된 나노판형 단층 제올라이트를 이용한 촉매 또는 H_2 의 분리 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 다층형 제올라이트 전구체에 물, 층간 팽창제를 혼합하여 다층형 제올라이트 전구체의 층간 간격을 확장시키는 단계; 및 (b) 상기 층간 간격이 확장된 제올라이트 전구체를 함유하는 혼합물로부터 고체물질을 수득한 다음, 소성시켜 나노판형 단층 제올라이트를 수득하는 단계를 포함하는 나노판형 단층 제올라이트의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조되고, 1층의 두께가 2.0~3.0 nm인 나노시트가 c-방향을 따라 1~2층으로 응집되어 3~4층으로 구성되어 2.0~14 nm의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 나노판형 단층 제올라이트를 제공한다.
- [0019] 본 발명은 또한, 상기 나노판형 단층 제올라이트를 포함하는 촉매를 제공한다.
- [0020] 본 발명은 또한, 상기 나노판형 단층 제올라이트를 H_2 를 함유하는 혼합물에 접촉시켜 H_2 를 분리하는 것을 특징으로 하는 H_2 의 분리방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따르면, 기존의 복잡한 공정이 아닌 단순 소성 과정을 통해 단층형 구조 제올라이트를 합성할 수 있다. 이렇게 합성된 단층형 구조의 제올라이트는 알킬화 공정에 사용되는 상용 촉매로 적용할 수 있으며, 이와 같은 단층형 구조 제올라이트의 경우 구조적인 특성으로 인하여 반응물 및 생성물의 접근성이 향상되어 반응 활성 증가 혹은 촉매 수명 증대를 기대할 수 있다.
- [0023] 또한, 단층형 구조의 제올라이트는 c-방향의 층이 분리되는 것으로 이를 사용하여 높은 투과도를 가지는 분리막을 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a1)-(a2) MWW형 제올라이트 기공 구조 및 (b1)-(b2) 박리된 MWW형 제올라이트 기공 구조의 도식 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 0-35° 와 (b) 2-4° 의 범위에서 MCM-22(P), MCM-22(C), RT_NS 및 HT_S_H의 XRD 패턴 및 (c) DIFFaX를 통해 시뮬레이션 된 1 및 2 UC 나노 판형의 XRD 패턴과 그 구성에 따라 임의로 계산된 XRD 패턴이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a1)-(a2) MCM-22(C), RT_NS, HT_S_H의 실험으로부터 얻은 87 K에서의 Ar 흡착 등온선 및 (b1)-(b2) 큰 크기 및 계층 구조를 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) MWW형 제올라이트의 (101) 면에 해당하는 XRD 픽의 반값 반폭(HWHM)이며, 도 11에서 보인 DIFFaX 기반 XRD 패턴을 작게 삽입한 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a1)-(a2) MCM-22(C), (b1)-(b2) HT_S_H 및 (c1)-(c2) RT_NS의 TEM 이미지

이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 MCM-22(C), HT_S_H 및 RT_NS의 (a) ^{29}Si 및 (b) ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 MWW형 제올라이트가 박리되어 (a1)-(a3) 1 UC 및 (b1)-(b3) 2 UC 나노 판형의 사이 간격이 2, 4 및 10 nm를 가지는 구조의 개략도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a)MCM-22(C), (b) HT_S_H 및 (c) RT_NS의 SEM 이미지. SEM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 0-35° 및 (b) 2-4° 범위의 MCM-22(C), MCM-22(P), 80 °C 및 상온에서 층간 팽창 과정을 거친 MCM-22의 XRD 패턴이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a)HT_S_H (x, y)와 (b)RT_NS (x, y)의 XRD 패턴이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 DIFFaX 기반 층형 MWW형 제올라이트가 1, 2, 3, 5, 10, Δ판형 구조를 나타낼 때를 시뮬레이션한 XRD 패턴이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 MCM-22(C), RT_NS, HT_S_H의 (a1)-(a2) 87 K에서의 Ar 흡착 등온선과 (b1)-(b2) 77 K에서의 N₂ 흡착 등온선이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 MCM-22(C), HT_S_H, RT_NS의 Ar 흡착 등온선에서부터 얻은 기공 분포도의 디컨볼루션이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 MCM-22(C), HT_S_H, RT_NS의 87 K에서 Ar 흡착 등온선으로부터 얻은 기공 분포도이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 MCM-22(C), HT_S_H, MCM-41, SBA-15의 87 K에서의 Ar 흡착 등온선이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 GCMC 시뮬레이션으로 얻은 Ar 흡착 등온선으로부터 계산된 기공 분포도의 디컨볼루션 값이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 단층 MWW형 제올라이트가 사이 간격이 10 nm일 때 시뮬레이션으로 얻은 Ar 흡착 스냅샷이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 RT_NS의 (a) 저배율, (b) 고배율에서의 TEM 이미지이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) MCM-22(C), (b) HT_S_H, (c) RT_NS의 온도에 따른 NH₃-TPD-MS 데이터이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 MWW형 제올라이트의 단위 격자이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0028] 본 발명은 다층형 제올라이트 전구체에 층간 팽창제를 혼합하여 다층형 제올라이트 전구체의 층간 간격을 확장시키고 건조 및 소성시키는 단순한 공정을 통해 나노판형 단층 제올라이트를 제조할 수 있는 것을 확인하였다.

[0030] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 다층형 제올라이트 전구체에 물, 층간 팽창제를 혼합하여 다층형 제올라이트 전구체의 층간 간격을 확장시키는 단계; 및 (b) 상기 층간 간격이 확장된 제올라이트 전구체를 함유하는 혼합물로부터 고체물질을 수득한 다음, 소성시켜 나노판형 단층 제올라이트를 수득하는 단계를 포함하는 나노판형 단층 제올라이트의 제조방법에 관한 것이다.

[0032] 본 발명에서는 상온에서의 층간 팽창 과정 및 소성을 통해 효과적으로 층간 박리가 가능하다는 것을 확인하고, 층상 형태의 MCM-22(P)을 수 개의 UC (UC: MWW형 제올라이트의 한 층의 나노 박막을 가리킴) 나노박막으로 박리

하는 간단한 방법을 제공한다. 특히, 계층 구조 입자의 구조적 및 조직적 특성은 계산으로부터 모사된 다공성 구조의 연구를 통해 체계적으로 확인되었다. 생성된 입자가 c-축을 따라 몇 개의 층으로 존재하는지를 확인하는 데에 중점을 두었다. 또한 두 가지 유형의 물질(10 MR 크기 기공에 들어갈 수 있는 분자와 외부 영역에서만 접근할 수 있는 물질)을 사용하여 산점을 선택적으로 적정한 결과는 조직 특성과 일치함을 확인하였다.

[0033] 본 발명에 사용한 대표적인 MWW 유형 제올라이트인 판 형태의 MCM-22 전구체(MCM-22(P))는 층간 팽창 및 이후의 기동화/박리를 통한 구조 변형이 가능한 유연하고 신뢰성 있는 물질이다. 특히, 수 nm 두께의 박리된 MWW형 제올라이트는 확산 한계를 극복하는 데 바람직하다. 또한, 12-멤버 링(membered ring, MR)은 12 MR 기공 사이의 작은 10 MR 기공에 의해 접근이 어려운 데, 박리 후 MCM-22에서 노출되어 접근이 쉬워진다. 이러한 가능성에도 불구하고, 박리된 MCM-22를 얻기 위한 기존의 절차는 복잡하다. 본 발명에서는 MCM-22(P)를 나노 시트로 박리하는 간단하고 효과적인 방법을 제공한다. 층간 간격이 팽창된 MCM-22(P)를 소성하여 층 박리를 성공하였다. 이 과정으로 생성한 박리된 층의 구조 및 조직 특성에 대한 분석에 의해 나노 시트의 대부분이 c-방향을 따라 1~2 층의 두께가 응집되어 3~4층의 두께를 가지는 물질임을 알 수 있다. 또한 이렇게 생성된 단층 구조 입자는 원래의 MCM-22 제올라이트 구조를 유지함을 확인하고, 이를 통해 본 발명의 방법이 유용함을 확인하였다.

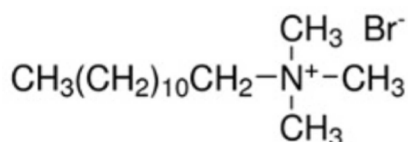
[0035] 본 발명의 일 실시예에 의하면 다층형 제올라이트 전구체에 물, 층간 팽창제를 혼합하여 다층형 제올라이트 전구체의 층간 간격을 확장시키고, 상기 층간 간격이 확장된 제올라이트 전구체를 함유하는 혼합물을 원심분리하여 고체물질을 수득한 다음, 건조 및 소성시켜 나노판형 단층 제올라이트를 수득할 수 있다.

[0036] 본 발명에 있어서, 제올라이트 전구체의 Si/Al 비는 10~200일 수 있다.

[0037] 상기 층간 팽창제(swelling agents)는 다층형 제올라이트 전구체에서 층간의 간격을 확장하는 기능을 하는 물질로서, 알킬 트라이메틸암모늄(trimethylammonium, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $n=11, 15$ 또는 17) 작용기를 함유하는 염 화합물과 테트라프로필암모늄(tetrapropylammonium, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$) 작용기를 함유하는 염 화합물의 혼합물일 수 있다.

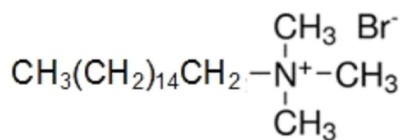
[0038] 본 발명에 있어서, 상기 알킬트라이메틸암모늄 작용기를 함유하는 염 화합물은 바람직하게는 화학식 1의 도데실 트라이메틸암모늄브로마이드(dodecyltrimethylammonium bromide, C12TAB), 화학식 2의 세트리모늄 브로마이드(cetrimonium bromide, C16TAB, CTAB) 및 화학식 3의 트라이메틸옥타데실암모늄 브로마이드(trimethyloctadecylammonium bromide, C18TAB)로 구성된 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0039] [화학식 1]



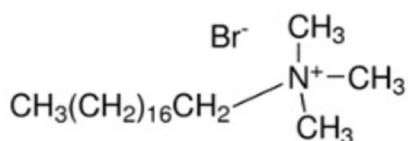
[0040]

[0041] [화학식 2]



[0042]

[0043] [화학식 3]

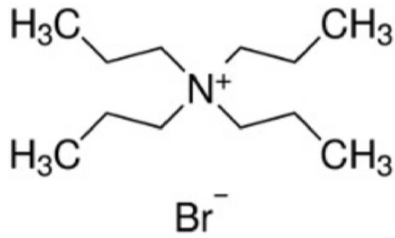


[0044]

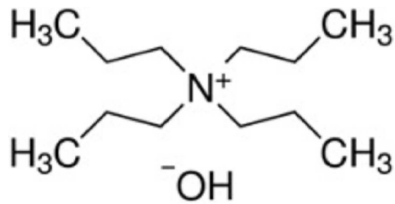
[0045] 본 발명에 있어서, 상기 테트라프로필암모늄(tetrapropylammonium, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ 작용기를 함유하는 염 화합물은 화

학식 4의 테트라프로필암모늄브로마이드 (TPABr), 테트라프로필암모늄플루오르(TBAF), 테트라프로필암모늄클로라이드(TPACl) 및 화학식 5의 테트라프로필암모늄하이드록사이드(TPAOH)로 구성된 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[화학식 4]



[화학식 5]



보다 바람직하게는 세트리모늄 브로마이드(cetrimonium bromide, CTAB) 및 테트라프로필암모늄하이드록사이드(TPAOH)의 혼합물일 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 혼합은 25~80 °C의 온도에서 16~20시간 동안 수행될 수 있다. 상기 온도 및 시간의 범위 내일 경우에 층간 간격이 확장한 효과가 있다.

본 발명에 있어서, 상기 건조는 50~110 °C의 온도에서 10~24시간 동안 수행될 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 소성은 400~700 °C의 온도에서 1~40시간 동안 수행될 수 있다. 상기 온도 및 시간의 범위 내일 경우에 층간 팽창제가 제거되어 나노 판형 제올라이트가 생성되는 효과가 있다.

본 발명에 있어서, 상기 다층형 제올라이트 전구체는 유기구조유도제를 첨가하여 제조될 수 있다. 상기 유기구조유도제는 HMI(hexamethyleneimine), piperidine, TMAdaOH (N,N,N-trimethyl adamantylammonium hydroxide), TMAdaBr (N,N,N-trimethyl adamantylammonium bromide), TMAdaF (N,N,N-trimethyl adamantylammonium fluoride), TMAdaCl (N,N,N-trimethyl adamantylammonium chloride), TMAdaI(N,N,N-trimethyl adamantylammonium iodide)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 나노판형 단층 제올라이트는 (101)면의 반값 반폭(Half-width at half-maximum, HWHM)이 c-방향의 제올라이트의 나노판형의 막의 수의 역수에 대해 선형 거동을 보이거나, 제올라이트의 미세 기공 부피의 비율이 c-방향의 제올라이트의 나노판형의 막의 수의 역수에 대해 선형 거동을 보인다.

본 발명에서 상기 방법에 의하여 제조된 나노판형 단층 제올라이트는 알킬화 공정의 상용 촉매로 사용할 수 있을 뿐만 아니라 생성물의 접근성이 향상되어 반응 활성이 증가되고 촉매의 수명 또한 증대되며, 또한, 단층형 구조의 제올라이트가 c-방향의 층이 분리되는 구조적 특성을 가짐으로써 높은 투과도를 가지는 분리막을 합성할 수 있는 것을 확인하였다.

따라서, 본 발명은 다른 관점에서, 상기 방법에 의해 제조되고, 1층의 두께가 2.0~3.0 nm인 나노시트가 c-방향을 따라 1~2층으로 응집되어 2.0~14 nm의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 나노판형 단층 제올라이트에 관한 것이다.

본 발명은 또 다른 관점에서 상기 나노판형 단층 제올라이트를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

본 발명은 또 다른 관점에서 상기 나노판형 단층 제올라이트를 H₂를 포함하는 혼합물에 접촉시켜 분리하는 것을 특징으로 하는 H₂의 분리방법에 관한 것이다.

- [0060] 본 발명에 따른 나노판형 단층 제올라이트를 이용하는 용도는 촉매 뿐만 아니라, H_2 를 포함한 기체의 분리, 포집 또는 제거 등을 모두 포함한다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노판형 단층 제올라이트는 MWW형 구조가 잘 보존된 구조로 c -방향을 따라 약 1~2 UC 나노판형이 적층되어 3~4 UC 나노판형을 이루고 있다. 특히, 선택적 산점 적정 방법 및 NMR 스펙트럼과 함께 구조적(XRD) 및 조직(Ar 흡착) 특징의 분석은 RT_NS가 많은 양의 브뤼스테드 산점을 가진 MWW형 제올라이트 구조로 이루어져 있어, 촉매로서의 잠재력이 높으므로 촉매 반응(메탄올에서 탄화수소를 합성하는 촉매 반응으로 시작)에 적용할 수 있다.
- [0063] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0065] [실시예]
- [0066] **제조예 1: MCM-22(P) 나노판형 단층 제올라이트의 제조**
- [0067] **제조예 1-1: MCM-22(P) 입자의 합성**
- [0068] MCM-22(P) 입자는 문헌에 보고된 방식을 따라 합성하였다(Corma, A. et al. J., Zeolites, 1995, 15, 2-8). 0.59 g의 소듐 알루미늄에이트(sodium aluminate, ~55% Al_2O_3 and 45% Na_2O , Sigma-Aldrich)와 2.0 g의 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide, 98%, Sigma-Aldrich)를 261.3 g의 증류수에 투입한 뒤 교반하였다. 그 뒤 19.9 g의 흡드 실리카(fumed silica, CAB-O-SIL M5, Cabot)를 용액에 투입하였다. 그리고 해당 혼합물을 교반하면서 헥사메틸렌이민(hexamethyleneimine, HMI, 99%, Sigma-Aldrich) 16.2 g을 한 방울씩 투입하였다. 혼합물의 최종 물 비율은 $100 SiO_2 : 1.93 Al^{3+} : 17.9 Na^+ : 49.3 HMI : 4377 H_2O$ 이다. 혼합물은 하룻밤 동안 상온에서 교반시켰다. 교반 후에 혼합물을 테플론 용기에 옮겨 담고 스테인리스 재질의 오토클레이브에 장착하여 408 K에서 11 일 동안 반응시켰다. 합성된 결과물은 증류수에 세척하고 원심분리기로 수득하는 과정을 5번 반복하였다. 해당 물질을 70 °C에서 건조, 수득한 뒤 이 상태의 물질을 MCM-22(P)로 지칭하였다. MCM-22(P)의 일부를 823 K에서 12시간 동안 1 °C/분의 속도로 승온시키며 200 mL/분의 공기를 흘려주면서 소성하였다. 소성한 입자를 MCM-22(C)로 지칭하였다.
- [0070] **제조예 1-2: MCM-22(P) 입자의 후처리**
- [0071] 후처리를 통해 MCM-22(P)를 얇은 층으로 박리된 구조로 변형하였다. 첫 번째로 보고된 문헌을 따라 MMC-22(P)는 두가지 온도 (RT; 상온, HT; 80 °C) 에서 층간 간격을 확장하였다(Maheshwari, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 1507-1516; Schwanke, A. J. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2017, 254, 17-27). 층간 간격 확장 시에 혼합물의 물 비율은 보고된 논문을 그대로 따랐다(Corma, A. et al., Nature, 1998, 396, 353-356; Corma, A. et al., J. Catal., 2000, 191, 218-224; Corma, A. et al., J. Catal., 1999, 186, 57-63). 자세히 설명하면 3.4 g의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, 99%, Sigma-Aldrich)와 3.7 g의 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH, 40 wt%, Alfa Aesar) 용액을 10.8 g의 증류수에 투입하였다. 그 후 해당 혼합물을 교반하면서 0.6 g의 MCM-22(P)를 투입하였다. 혼합물은 두 가지 온도에서 16시간 동안 교반하였다. 80 °C에서 교반한 혼합물은 추가적으로 초음파 자극과 산성화를 거쳤다. 혼합물을 원뿔 형태의 튜브에 옮긴 뒤 수조 형태의 초음파 생성기에서 60분 동안 초음파 자극을 가하였다. 그리고 염산(1 M, Sigma-Aldrich)을 이용하여 pH를 2 근방(1.95-2.05)으로 낮추었다. 결과물을 원심분리를 통해 수득한 뒤 70 °C에서 건조하였다. 해당 결과물을 823 K에서 12시간 동안 1 °C/분의 속도로 승온시키며 200 mL/분의 공기를 흘려주면서 소성하였다. 이렇게 합성된 물질을 HT_SH로 지칭한다. 이와 동시에 상온에서 층간 간격을 확장한 물질을 위에 설명한 방법대로 수득하지만 초음파 자극과 산성화는 실행하지 않는다. 이 때 소성하여 수득한 입자를 RT_NS로 지칭한다.

[0073] **실시예 1: 시뮬레이션 모델 및 특성 분석**

[0074] 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM) 사진들은 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, Hitachi S-4300)을 이용하여 촬영하였다. 이온 스퍼터링(Hitachi E-1030)을 이용해 모든 시료들을 백금으로 코팅한 뒤에 SEM 사진을 촬영하였다. X선 회절 패턴은 Rigaku Model D/Max-2500V/PC diffractometer 장비를 사용하여 $\Theta/2\Theta$ 설정으로 Cu K α 방사선(40 kV, 100 mA, $\lambda=0.154$ nm)을 투사하여 측정하였다. 투과전 자현미경(Transmission electron microscopy; TEM) 사진은 FE-TEM (field emission transmission electron microscope, Tecnai G2 F30ST)을 이용하여 촬영하였다. 질소 흡착과 아르곤 흡착 데이터는 같은 장비(ASAP 2020, Micromeritics, Inc.)로 측정하였다. 측정을 진행하기 전에 350 °C, 진공 상태에서 12시간 이상 전처리를 하였다. ^{29}Si 핵자기공명(magic angle spinning nuclear magnetic resonance, MAS NMR) 분광 데이터는 NMR 분광 계 (AVANCE III HD 400, Bruker)를 이용하여 9.4 T의 자기장 조건에서 측정하였다. 분광 데이터는 6 kHz의 회전 속도에서 2700번 반복 측정하였다. ^{27}Al MAS NMR의 경우 10 kHz 회전속도에서 1024번 반복 측정하였다. ^{29}Si MAS NMR과 ^{27}Al MAS NMR에 사용한 기준 시료는 각각 4,4-디메틸-4-실라펜탄 설퍼네이트 소듐(4,4-dimethyl-4-silapentane sulfonate sodium, DSS)와 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 이다. 암모니아 승온 탈착(NH_3 -TPD-MS) 데이터는 BEL-CAT(Microtrac BEL Corp.)을 이용하여 실험하고 BELMass(Microtrac BEL Corp.)을 이용하여 관측하였다. 시료를 500 °C에서 1시간동안 헬륨 조건하에서 활성화한 후에 상온으로 온도를 낮추고 5% NH_3 /95% He 혼합가스를 30 mL/분으로 30분 동안 투입하였다. 이어서 30 mL/분으로 헬륨을 흘려주며 온도를 10 °C/분의 속도로 800 °C까지 승온하였다. 시료에서 탈착된 암모니아 분자는 mass spectrometer(BELMass)를 이용하여 관측하였다. 인-시츄(In-situ) 피리딘 흡착 실험은 자체 제작한 셀을 이용하였으며 셀의 윈도우(window) 부분은 ZnSe로 이루어져 있다. 측정하기 전에 3 °C/분으로 승온한 뒤 500 °C에서 6시간 동안 진공 상태로 샘플을 활성화시켰다. 활성화 과정 후에 온도를 150 °C로 낮춘 뒤 표본 IR 데이터를 얻었다. 그 후 피리딘 증기를 피리딘이 담겨있는 버블러와 30 mL/분의 He 가스를 이용해 투입하였다. 물리적으로 흡착되어 있는 피리딘 증기를 1시간 동안 진공 상태에서 제거하고 피리딘이 흡착된 상태의 IR 데이터를 측정하였다. 미세 기공 구조 외의 구조(메조 기공, 표면)에 존재하는 브뢴스테드 산점의 양을 측정하기 위해 피리딘보다 큰 분자인 2,6-디테트라부틸피리딘(2,6-di-tertbutylpyridine, dTBPY)를 피리딘과 같은 과정을 실시하여 흡착시키고 이 때의 IR 데이터를 측정하였다. 분자 흡착 이후의 IR 데이터에서 표본 IR 데이터를 제거하여 1540-45 cm^{-1} 의 피리딘 관련 피크와 1615 cm^{-1} 의 dTBPY 관련 피크를 각각 적분하여 면적을 계산하였다. 이렇게 계산된 각각의 피크의 면적에 각 분자에 대응하는 소광계수(extinct coefficient)인 1.13 (Meloni, D. et al., Appl. Catal. A-Gen., 2001, 215, 55-66)과 5.3 $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (Gora-Marek, K. et al., J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 12266-12274)을 곱해주어 산점의 양을 계산하였다.

[0076] 얇게 분리된 박막형태의 MWW형 제올라이트의 Ar 흡착 거동을 알아보기 위해서 GCMC (grand-canonical Monte Carlo)를 이용하여 88 K에서의 Ar의 흡착 거동을 계산하였다. 상세하게는 50,000번의 초기화와 150,000번의 평형 상태를 반복하여 10^{-5} Pa에서 90000 Pa까지의 압력 범위에서의 GCMC 시뮬레이션을 실행하였다. MWW형 제올라이트의 구조 데이터는 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association; IZA, www.iza-online.org/databases/)가 제공하는 데이터를 사용하였고 해당 모델을 변형하여 분리된 박막 형태의 MWW형 제올라이트를 묘사하였다. 자세히 말하면, 큰 크기의 MWW형 제올라이트의 경우 1 x 1 x 1 단위 셀이 무한히 있다고 가정하였다. 반면, c-방향으로 1, 2 UC 나노판형으로 존재하는 MWW형 제올라이트는 1 x 1 x 1, 1 x 1 x 2 단위 셀이 c-방향으로 일정한 간격을 가지고 반복된다고 가정하였다. 정확하게는, 단위 셀 사이 간격을 2, 4, 10 nm로 하여 계산을 진행하였다. 추가적으로 MWW형 제올라이트의 표면은 Material Studio를 사용하여 (100)면에 H 분자를 달아 (100)면 방향으로 끝나게 계산하였다(도 7 참고). 분포 및 반발에 관한 인자는 Lennard-Jones potential을 사용하여 기술하였다. Si, O 원자에 관한 역장의 인자는 Bai의 연구(Bai, P. et al., J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 24375-24387)를, Ar 원자의 경우에는 Dubbeldum의 연구 결과(Dubbeldam, D. et al., Fluid Phase Equilib., 2007, 261, 152-161)를 채택하여 사용하였다. 또한 GCMC 시뮬레이션 과정 중 제올라이트를 이루는 원자와 시뮬레이션된 슈퍼셀의 경우는 변하지 않는다고 가정하였다.

[0078] **X-ray 분석을 기반으로 한 박리된 입자의 구조 분석**

[0079] 도 2a-b는 MCM-22(C), HT_S_H 및 RT_NS와 MCM-22(P) 및 MWW형 제올라이트의 XRD 패턴을 보여준다. 도 2c는 MWW의 구조가 1 및 2 UC 나노 박막으로 존재한다고 가정할 때를 시뮬레이션 하여 얻은 XRD 패턴으로부터 계산한 박막의 조성을 변화했을 때 XRD 패턴이다. 먼저, 도 2a-b의 XRD 패턴은 소성 후 유기 템플레이트가 제거되어 MCM-22(P)가 MCM-22(C)로 성공적으로 변형되었음을 보여준다(Lawton, S. et al., Microporous Mesoporous Mater., 1998, 23, 109-117; Corma, A. et al., J. Catal., 1999, 186, 57-63). 도 8 SEM 이미지는 이전에 보고된 것과 동일하게 MCM-22(C)가 ab면(약 1 μm 크기)과 c-축으로 짧은 길이(약 20~60 nm)를 갖는 디스크 형태를 가지는 것을 보여준다(Maheshwari, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 1507-1516; Frontera, P. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2007, 106, 107-114; Jin, F. et al., J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 8715-8724). MCM-22(C)의 Si/Al 비 (표 1에서 약 50.7)는 합성 용액의 Si/Al 비인 50과 비슷하게 합성되었다.

[0080] [표 1] MCM-22(C), HT_S_H, RT_NS의 SEM-EDX 측정으로부터 예측한 Si/Al 비.

시료 ^a	Si/Al 비 ^a
MCM-22(C) ^a	50.7 $\pm$ 6.7
HT_S_H ^a	37.4 $\pm$ 6.1
RT_NS ^a	34.2 $\pm$ 4.8

[0081]

[0082] ^a EDX 데이터는 6개의 입자에서 얻은 데이터를 평균, 표준 편차 값을 구하여 얻었다.

[0084] MCM-22(C)의 XRD와 비교하였을 때 HT_S_H와 RT_NS는 (1) 넓어진 XRD 패턴, (2) 감소된 XRD 강도, (3) 신호 대 잡음비 (S/N)의 감소와 같은 공통적으로 보이는 특징이 있었다. 이러한 특징은 MCM-22(P) 입자가 후처리 공정 후에 작아지거나 구조적인 손상/붕괴가 일어남을 의미한다(Corma, A. et al., Nature, 1998, 396, 353-356; Corma, A. et al., J. Catal., 1999, 186, 57-63; Frontera, P. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2007, 106, 107-114). MCM-22(C)와 비교했을 때 보이는 HT_S_H 및 RT_NS의 형태 변화(도 8) 또한 구조적 손상/붕괴를 나타낸다. 형태의 변화와 마찬가지로 MCM-22(c)의 Si/Al 비는 후처리 공정 후 생성되는 HT_S_H 및 RT_NS에서 감소함을 확인하였다(표 1). 이 경향은 이전의 연구들과 비슷하며(Frontera, P. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2007, 106, 107-114) 층간 팽창 용액의 염기성으로 인한 실리카제거(desilication) 과정에 의한 것으로 볼 수 있다(Maheshwari, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 1507-1516; Ogino, I. et al., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 3288-3291). HT_S_H와 RT_NS에서 (hk0)면(예, (100)면과 (410)면은 각각 약 7.2°, 26° 에서 나타남)의 XRD 피크는 남아있는 반면 (001)면의 XRD 피크가 사라지는 모습이 관찰되었다. 이러한 모습은 이 물질에서 보이는 전형적인 XRD 특징으로 많은 문헌에서 보고되었다(도 2a)(Corma, A. et al., Nature, 1998, 396, 353-356; Corma, A. et al., J. Catal., 2000, 191, 218-224; Frontera, P. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2007, 106, 107-114). HT_S_H와 RT_NS의 XRD가 비슷하게 나왔지만, (100)면과 (410)면의 강도가 RT_NS에서 더 두드러졌으며, 이는 MWW형 제올라이트 구조가 잘 유지됨을 나타낸다. HT_S_H와 RT_NS의 모양에서 보이는 차이는 XRD 패턴에서 볼 수 있는 구조의 차이와 비슷하였다. HT_S_H의 입자는 둥근 모서리를 가지며 더 작고 비 정형화된 입자가 관찰되었다(도 8b에서 어두운 황색 화살표로 표시). RT_NS에서의 MWW형 제올라이트 구조가 유지되는 것은 온화한 조건에서 층간 팽창 과정을 진행하기 때문으로 보인다. 80 °C에서 층간 팽창을 진행할 경우, XRD 강도의 현저한 감소와 함께 S/N 비의 감소를 확인하였다(도 9). 도 9으로부터 80 °C에서의 층간 팽창 처리 후의 층간 간격이 약 1.4 nm임을 확인하였으나, 기존 MWW 구조는 심각한 정도의 구조 붕괴가 진행됨을 확인하였다. 반면, 상온에서의 층간 팽창 처리하여 얻은 입자는 층간 간격이 동일하나 MWW형 제올라이트 구조가 유지되었다(Maheshwari, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 1507-1516; Schwanke, A. J. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2017, 254, 17-27). 또한 MWW형 제올라이트의 판형 구조의 보존은 특히 8-10° 범위의 XRD 패턴으로부터 해석할 수 있다. 8-10° 범위의 XRD 패턴은 2D 판형 구조 제올라이트의 적층 정도를 설명하는 데에 많이 사용되었다. HT_S_H의 XRD 패턴에서 8-10° 부근에 하나의 넓은 피크가 나타났으며(도 2a), 이는 MWW 제올라이트의 층이 c-축에 대해 상당히 무질서하

다는 것을 의미한다(Roth, W. J. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2011, 142, 32-36). 그러나 RT_NS의 경우 (101)면과 (102)면을 각각 반영하는 8.0° 와 9.8° 주위의 두 개의 별개의 XRD 피크가 관찰되었다. 이 모습은 c-축을 따라 정렬된 구조를 제안하는데 이는 단층이 불규칙하게 적층되어 있는 MCM-56과의 모습과 일치한다(Wang, L. L. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2008, 113, 435-444; Polozij, M. et al., Dalton Trans., 2014, 43, 10443-10450; Juttu, G. G. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 40, 9-23). MCM-22(C) 입자의 디스크형의 모양과 달리 RT_NS 입자는 쉘 모양(도 8c에서 주황색 화살표로 표시)을 나타냄을 알 수 있는 데, 이는 이전에 나노 미터 두께의 MCM-22 판형 구조에서도 관찰된 모습이다(Varoon, K. et al., Science, 2011, 334, 72-75). HT_S_H 및 RT_NS를 합성할 때 사용하는 후처리 공정은 매우 재현성이 높고 이 결정 구조는 양성자 교환 후에도 잘 유지된다(도 10).

[0085] HT_S_H와 RT_NS의 구조를 정확하게 연구하기 위해 도 2에 나타낸 시뮬레이션된 XRD 패턴과 나노 층상 구조의 적층 수를 다양하게 한 MWW 유형 제올라이트의 패턴을 사용했다(도 11). 시뮬레이션 된 XRD 패턴은 이전에 보고된 방법에 따라 얻었다(Varoon, K. et al., Science, 2011, 334, 72-75; Juttu, G. G. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 40, 9-23; Treacy, M. M. J. et al., Phys. Sci., 1991, 433, 499-520). 많은 XRD 피크 중에서 (101) 및 (102)면에서 발생하는 $8-10^\circ$ 의 두 개의 XRD 피크를 사용하여 후처리 후 MCM-22 입자의 적층 상태에 대해 판단할 수 있음을 확인하였다. 요약하면, 적층된 박막의 수가 감소함에 따라 두 개의 피크가 넓어지고 서로 가까워진다(도 11). 결국, 2개의 피크는 단층형 구조의 XRD 패턴에서 넓은 피크로 병합되었다. 따라서, 넓어진 XRD의 강도는 명확하지 않지만 HT_S_H는 주로 1 UC의 나노판형으로 구성되어 있음을 보여준다(Varoon, K. et al., Science, 2011, 334, 72-75). 대조적으로, 도 11의 시뮬레이션 된 XRD 패턴과 RT_NS에서 두 개의 구별 가능한 XRD 패턴을 비교하면 RT_NS가 1~2 UC 나노판형으로 구성될 가능성이 높다는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 도 2c에서 1과 2 UC 나노판형이 다양한 조성으로 존재했을 때를 가정하여 계산된 일련의 시뮬레이션 된 XRD 패턴은 RT_NS의 구조가 약 1 UC가 70%, 2 UC가 30%로 존재함을 보여준다.

[0087] 실시예 2: 박리된 구조의 비표면적 분석을 통한 구조 분석

[0088] XRD 분석을 통한 전체적인 구조 정보와 함께 세 가지 입자 모두의 Ar 흡착 등온선을 측정하여 전체적인 조직 특성을 이해하였다(도 2a1-a3). 또한, MWW형 제올라이트 및 그 유도체(도 7)에 대한 시뮬레이션 된 Ar 흡착 등온선이 얻어졌으며(도 2b1-b2), 이로부터 얻은 기공 분포도가 도 2b3에 도시되어 있다. 선형 스케일에서 MCM-22(C), HT_S_H 및 RT_NS의 Ar 및 N_2 등온선이 모두 비슷함을 확인하였으며(도 2a1 및 도 12a1-b1), 이는 입자와 각 기체 분자에서의 상호 작용 차이가 무시할 만함을 나타낸다. 먼저, MCM-22(C)는 미세 다공성 물질의 전형적인 흡착 거동을 보여준다(도 2a1 및 도 6a1-b1). 또한, 미세 기공 영역을 보다 정확하게 결정하기 위해 세미로그 스케일에서 흡착 등온선을 도식했습니다. 도 2a2를 통해 불활성 Ar 기체 분자가 N_2 기체 분자에 비해 (도 12a2) 미세 다공성 특징을 명확하게 보여준다는 것을 알 수 있다. 도 2a2는 10MR의 기공 영역(상대 압력의 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 의 범위(P/P_0))에서 흡착량이 거의 지수 함수적으로 점차적으로 증가하고, 그 이후 12 MR 기공 영역에 의해 증가하였다(P/P_0 의 10^{-4} 에서 10^{-2} 의 범위)(Corma et al., J. Catal., 2000, 191 (1), 218-224, Corma et al. Microporous Mesoporous Mater. 1998, 25 (1-3), 207-224, Corma et al., Microporous Mesoporous Mater, 2000, 38 (2-3), 301-309). 실제로 Horvath-Kawazoe (HK) 미세 기공 분석법은 0.5 와 0.6 nm의 두 가지의 기공을 보여주는 데, 이는 각각 10 및 12 MR 기공에 해당한다(도 2a3). 표 2에 열거된 10 및 12 MR 기공에 속하는 미세 기공의 양($0.116 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)은 H-K 미세 기공 곡선을 디컨볼루션하여 얻어진다(도 13a). 10 및 12 MR 기공에 해당하는 미세 기공에 대한 자세한 정보는 도 13에 나와 있다.

[0089] [표 2] Ar 흡착 등온선 분석에서 얻은 MCM-22(C), HT_S_H 및 RT_NS의 조직 특성 분석.

흡착제 ^{a)}	시료 ^{a)}	Si/Al 비 ^{a)}	$S_{\text{BET}}^{c)}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^{a)}	$S_{\text{ex}}^{b)}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^{a)}	$S_{\text{ex}}^{c)}$ (%, vs. MCM-22) ^{a)}	$S_{\text{meso}}^{c)}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^{a)}		$S_{\text{micro}}^{b)}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^{a)}	$S_{\text{micro}}^{c)}$ (%, vs. MCM-22) ^{a)}	$V_{\text{micro}}^{b)}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^{a)}		$V_{\text{micro}}^{c)}$ (%, vs. MCM-22) ^{a)}	
						$t\text{-plot}^{b)}$	BJH ^{c)}			$t\text{-plot}^{b)}$	H-K ^{b)} 10 MR + + 12 MR ^{a)}		
N_2 ^{a)}	MCM-22(C) ^{a)}	50 ^{a)} (50.7) ^{a)}	576 ^{a)}	82 ^{a)}	100 ^{a)}	- ^{a)}		494 ^{a)}	100 ^{a)}	0.18 ^{a)}	- ^{a)}	100 ^{a)}	
	HT_S_H ^{a)}	50 ^{a)} (37.4) ^{a)}	880 ^{a)}	398 ^{a)}	485 ^{a)}	371 ^{a)}	534 ^{a)}	110 ^{a)}	22 ^{a)}	0.02 ^{a)}	- ^{a)}	11 ^{a)}	
	RT_NS ^{a)}	50 ^{a)} (34.2) ^{a)}	579 ^{a)}	278 ^{a)}	339 ^{a)}	35 ^{a)}	80 ^{a)}	266 ^{a)}	54 ^{a)}	0.11 ^{a)}	- ^{a)}	61 ^{a)}	
Ar ^{a)}	MCM-22(C) ^{a)}	50 ^{a)} (50.7) ^{a)}	500.1 ^{a)}	149.6 ^{a)}	100 ^{a)}	- ^{a)}	- ^{a)}	350.5 ^{a)}	100 ^{a)}	0.17 ^{a)}	0.142 ^{a)}	100 ^{a)}	
	HT_S_H ^{a)}	50 ^{a)} (37.4) ^{a)}	818.5 ^{a)}	329.2 ^{a)}	220 ^{a)}		633 ^{a)}	489.3 ^{a)}	140 ^{a)}	0.02 ^{a)}	0.001 ^{a)}	0.7 ^{a)}	
	RT_NS ^{a)}	50 ^{a)} (34.2) ^{a)}	510.2 ^{a)}	276.2 ^{a)}	185 ^{a)}		124 ^{a)}	234.0 ^{a)}	67 ^{a)}	0.07 ^{a)}	0.061 ^{a)}	43 ^{a)}	

[0090]

[0092] 표기법: S_{BET} , Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면적; S_{ex} , 외부 표면적; S_{meso} , 메조 기공 표면적; S_{micro} , 미세 기공 표면적; V_{micro} , 미세 기공 부피; V_{total} , 전체 기공 부피; V_{meso} , 메조 기공 부피; -, 측정 불가

[0093] ^{a)} 다음 값은 합성 줄에서 얻은 값, 괄호 안에 있는 값은 실제 값이다

[0094] ^{b)} N_2 흡착 등온선은 변형된 t-플롯 방법, Ar 흡착 등온선은 일반적인 t-플롯 방법에 의해 계산하였다. 이 중 변형된 t-플롯 방법에 의해 얻어진 값이 더 정확하여 본 발명에 적용하였다.

[0095] ^{c)} BJH 방법에 의해 2~50 nm 범위에서 계산되었다.

[0096] ^{d)} N_2 흡착 등온선에 t-플롯 방법, Ar 흡착 등온선에 H-K 방법을 통해 얻은 값을 비교하여 얻었다.

[0098] 또한, 도 2a1에 도시된 HT_S_H의 등온선은 중간 기공 물질의 흡착 등온선과 유사하며, 도 12a1에 도시된 바와 같이 이전의 연구에서 보고된 것과 비슷한 모습을 보인다. 흡착하는 기체 분자에 관계없이 P/P_0 가 0.2~0.5(도 2a1 및 도 12a1)에서 흡착량이 급격히 증가하였다. 이것은 박리 공정에 의해 많은 양의 중간 공극이 생성되었음을 나타낸다. 사실, Ar 흡착 등온선(도 2a1)에서 보이는 이러한 증가는 2~4 nm 크기의 중간 공극이 많이 생성됨을 나타낸다(도 14). 그러나, 미세 기공 (특히, MCM-22(C)의 10 MR 기공 영역)에 해당하는 낮은 $P/P_0(10^{-3}$ 이하)에서 얻어지는 Ar 흡착량은 MCM-22(C)에서 얻은 값보다 현저히 작다(도 2a2). P/P_0 가 10^{-3} 이상일 때 흡착량의 급격한 증가가 관찰되었는데, 이것은 도 12a2에서 보이는 것과 같이 ITQ-2_Ogino와 그 그룹에서 만들어진 ITQ-2)의 N_2 흡착 데이터와 잘 일치한다(Ogino, I. et al., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 3288-3291). 등온선의 급격한 증가는 층간 팽창 과정에서 높은 염기성 용액에 의해($\text{pH} \approx 13.5$) 구조 내 실리카가 제거되는 과정에 의해 불가피한 비정질 실리카가 형성되었기 때문이다(Ogino, I. et al., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 3288-3291). 낮은 P/P_0 영역에서 흡착된 Ar의 감소는 미세 기공의 양이 감소됨을 보여준다. 반면, 0.7~2.0 nm 범위의 알려지지 않은 미세 기공은 증가했다. 또한, HT_S_H의 흡착 등온선에서 보이는 P/P_0 10^{-3} 이상에서의 급격한 증가와 미세 기공의 변화는 HT_S_H가 중간 기공 크기로 이루어진 다공성 실리카를 대표하는 MCM-41 및 SBA-15와 유사하다(도 15). MCM-41 및 SBA-15의 기공 크기 분포(도 15c)를 기반으로 HT_S_H가 비정질 실리카에 의한 미세 기공으로 이루어져 있음을 결론지을 수 있다. N_2 흡착 등온선을 개선된 t-플롯(Galarneau, A. et al., Langmuir, 2014, 30, 13266-13274)을 사용하여 추정된 정량 분석은 미세 다공성 표면적 및 부피가 MCM-22(C)에 비해 약 22% 및 11%로 감소함을 보여준다(표 2). Ar 흡착 등온선에 기초한 H-K 방법은 제올라이트 기공에 해당

하는 미세 기공이 약 0.9%까지 감소함을 보여준다(표 2 및 도 7b, $0.001 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). 대신에, 중간 크기의 기공과 및 외부 표면은 크게 증가하여 전체 표면적의 대부분을 차지한다. 이러한 중간 크기 기공 및 외부 표면적의 증가는 위에서 언급한 것처럼 새로 형성된 비정질 실리카에 기인한 것으로 보인다(도 2a1). HT_S_H에 대한 자세한 결과 및 이전 결과와의 비교는 표 3에 나와 있다.

[0099] [표 3] MCM-22(C), HT_S_H, RT_NS의 N₂ 흡착 등온선으로부터 얻은 조직 특성.

시료 ^a	Si/Al ^b 비 ^c	$S_{\text{BET}}^{\text{d}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ex}^{d} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ex}^{d} (%, vs. MCM-22)	$S_{\text{meso}}^{\text{d}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^e		$S_{\text{micro}}^{\text{d}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}^{\text{d}}$ (%, vs. MCM-22)	$V_{\text{total}}^{\text{f}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}^{\text{f}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}^{\text{f}}$ (%, vs. $\downarrow$ MCM-22) ^g	$V_{\text{meso}}^{\text{f}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^g	참고 문헌 ^h
					$t\text{-plot}^{\text{e}}$	BJH ^e							
MCM-22(C) ^h	50 ^h (50.7) ^h	576 ^h	82 ^h	100 ^h	^h		494 ^h	100 ^h	0.53 ^h	0.18 ^h	100 ^h	^h	본 발명 ^h
HT_S_H ^h	50 ^h (37.4) ^h	880 ^h	398 ^h	485 ^h	371 ^h	534 ^h	110 ^h	22 ^h	1.22 ^h	0.02 ^h	11 ^h	0.65 ^h	본 발명 ^h
RT_NS ^h	50 ^h (34.2) ^h	579 ^h	278 ^h	339 ^h	35 ^h	80 ^h	266 ^h	54 ^h	0.55 ^h	0.11 ^h	61 ^h	0.17 ^h	본 발명 ^h
MCM-22 ^h	50 ^h (-) ^h	398 ^h	^h	^h	^h	^h	^h	^h	^h	0.14 ^h	^h	^h	Corma et al.
ITQ-2_C ^h	50 ^h (-) ^h	840 ^h	790 ^h	^h	^h	^h	50 ^h	^h	^h	^h	^h	^h	Corma et al.
박리된 ^h MWW ^h 나노 박막 ^h	^h (^h) ^h	368 ^h	^h	^h	^h	^h	^h	^h	^h	0.05 ^h	36 ^h	^h	Varoon et al.
DS-ITQ-2 ^h	15 ^h (-) ^h	545 ^h	304 ^h	^h	^h	^h	241 ^h	^h	2.06 ^h	0.12 ^h	71 ^h	0.41 ^h	Margarit et al.
MIT-1 ^h	20 ^h (16) ^h	513 ^h	321 ^h	^h	^h	^h	^h	^h	1.014 ^h	0.131 ^h	92 ^h	^h	Luo et al. ^h

[0100]

[0101] 표기법: S_{BET} , Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면적; S_{ex} , 외부 표면적; S_{meso} , 메조 기공 표면적; S_{micro} , 미세 기공 표면적; V_{micro} , 미세 기공 부피; V_{total} , 전체 기공 부피; V_{meso} , 메조 기공 부피; -, 측정 불가

[0102] ^a 다음 값은 합성 줄에서 얻은 값, 괄호 안에 있는 값은 실제 값이다.

[0103] ^b 변형된 t -플롯 으로부터 얻은 값이다.

[0104] ^c BJH 방법으로 2~50 nm 사이의 값을 계산하여 얻은 값이다.

[0105] ^d 미세 기공 표면적은 BET 표면적에서 외부, 메조 기공 표면적을 빼서 얻은 값이다.

[0106] ^e $P/P_0 \approx 0.99$ 에서 계산된 값이다.

[0107] * Corma, A. et al., Nature, 1998, 396, 353-356.

[0108] * Varoon, K. et al., Science, 2011, 334, 72-75.

[0109] * Margarit, V. J. et al., Angew. Chem.-Int. Edit., 2015, 54, 13724-13728.

[0110] * Luo, H. Y. et al., Chem. Sci., 2015, 6, 6320-6324.

[0112] 다른 두 샘플과 비교하여, RT_NS는 MCM-22(C)와 유사한 Ar 및 N₂ 흡착 등온선을 가지지만 미세 다공성 영역(도 2a1 및 도 6a-b1)이 아닌 부분에서 소량의 흡착량 증가가 보인다. 특히, RT_NS에서 흡착/탈착의 이력 현상이 관찰되었으며, 이는 중간 크기 기공의 형성을 시사한다. 이력 현상의 갑작스런 변화는 잘 알려진 인장 강도 효과(TSE)로 인한 것으로 정량 분석에는 많은 주의가 요구된다(Groen, J. C. et al., J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 13062-13065). HT_S_H에서 보이는 $P/P_0 \cdot 10^{-3}$ 영역에서의 흡착량 증가와 비교했을 때, RT_NS는 점차적으로 증가하였다(도 2a2). 낮은 영역의 P/P_0 에서 (약 10^{-2} 까지), RT_NS에서 흡착된 Ar의 양은 MCM-22(C)의 흡착된 Ar의 양보다 작았고, 이는 미세 기공이 감소하였음을 나타냈다(도 2a2). 이 영역에서 흡착된 양은 HT_S_H의 흡착량보다 여전히 높았으며, 이는 RT_NS에서 더 많은 미세 기공이 보존되었음을 나타낸다(도 2a3). 도 2a3의 미세 기공 분석은 RT_NS의 미세 다공성 양이 MCM-22(C)와 HT_S_H 사이에 존재함을 명확하게 보여준다. HT_S_H와는 달

리, RT_NS는 약 0.7 nm이상에서 중간 기공 영역까지 단조 감소하는 모습을 보여주며 0.7 nm보다 큰 미세 기공을 포함하지 않았다(도 2a3). 또한, Ar 흡착량의 소량 증가(도 2a1)로 예상되는 것처럼 RT_NS(도 14)에 대한 추가적인 중간 크기 기공은 관찰되지 않았다. N₂ 흡착에서 t-플롯 방법으로 계산하여 다음과 같은 정량적 정보를 얻었다. 미세 기공 표면적의 경우 RT_NS에서 MCM-22(C)와 비교하여 HT_S_H에서 22%가 남아있던 것과 달리 54%가 유지되었다. RT_NS에서 중간 크기 기공의 양은 HT_S_H보다 훨씬 작았다(표 1). RT_NS에서 감소된 미세 다공성 표면적은 증가된 외부 표면적에 의해 보상되어 MCM-22(C)와 비슷한 총 표면적을 나타냈다. 유사하게, RT_NS에서의 N₂ 흡착으로부터 얻은 미세 기공 부피는 MCM-22(C)의 미세 기공 부피와 비교하였을 때 61%가 보존되고 중간 크기 기공의 부피가 감소하여 MCM-22(C)와 유사한 총 기공 부피를 나타냈다(표 2 및 표 4). 특히, Ar 흡착으로부터 얻은 제올라이트 기공(10 및 12 MR 기공)의 양은 약 53%까지 감소하였다(표 2 및 도 7c, 0.062 cm³ · g⁻¹). 특히, RT_NS의 남아있는 미세 다공성 면적과 부피는 MWW형 제올라이트 단층으로 이루어진 DS-ITQ-2(DS는 직접 합성을 나타냄)와 유사하다(Margarit, V. J. et al., Angew. Chem.-Int. Edit., 2015, 54, 13724-13728). 특히 DS-ITQ-2는 1 UC 나노판형(34%)와 2 UC 나노판형(36%)를 주로 포함하는 것으로 보고되었다((Margarit, V. J. et al., Angew. Chem.-Int. Edit., 2015, 54, 13724-13728).

[0113] [표 4] Pyridine(Py) 및 2,6-di-tert-butylpyridine(dTBP) 흡착에 의해 측정된 양성자 교환된 MCM-22(C), HT_S_H 및 RT_NS에서 브린스테드 산점의 농도

시료	PyH ⁺ (μmol/g)	dTBPYH ⁺ (μmol/g)	dTBPYH ⁺ /PyH ⁺	외부+메조 기공 표면적 /BET 표면적
MCM-22(C)	270	41	0.15	0.14
HT_S_H	141	109	0.77	0.87
RT_NS	176	108	0.61	0.54

[0114]

[0115] PyH⁺의 양에 대한 dTBPYH⁺의 양의 비는 총 B 산점의 양 대비 외부 + 메조 기공에 존재하는 B 산점의 수를 나타낸다. 비교를 위해, N₂ 흡착 등온선으로부터 얻어진 BET 표면적에 대한 외부 및 메조 기공 표면적의 비율이 포함된다.

[0117] RT_NS와 DS-ITQ-2의 미세 다공성 구조의 유사성은 RT_NS 층이 1~2 UC 나노판형을 가짐을 암시한다(표 3). 많은 MWW 파생 물질의 N₂ 물리 흡착 결과를 보면, RT_NS가 DS-ITQ-2 및 다른 박리된 MWW형 물질(도 12a1)의 N₂ 흡착 등온선 거동과 비슷함을 확인할 수 있다. 마지막으로 본 연구에서 HT_S_H와 RT_NS의 합성이 재현성이 매우 높음을 확인하였다(표 5).

[0118] [표 5] Ar 흡착 등온선으로부터 얻은 MCM-22(C), HT_S_H, RT_NS의 조직 특성.

시료	흡착제	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S _{micropore} (m ² ·g ⁻¹)	S _{ex} (m ² ·g ⁻¹)	S _{ex} (%, vs. ↓ MCM-22)	V _{micro} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{micro} (%, vs. ↓ MCM-22)	V _{micro} (cm ³ ·g ⁻¹)
MCM-22(C)	Ar	500.1	350.5	149.6	100	0.17	100	0.17
HT_S_H	Ar	818.5	489.3	329.2	220	0.02	12	0.15
RT_NS	Ar	510.2	234.0	276.2	185	0.07	44	0.14
HT_S_H-2	Ar	808.7	403.7	404.0	270	0.03	17	0.16
RT_NS-2	Ar	502.9	223.8	279.1	187	0.07	41	0.12

[0119]

[0120] 박리 과정의 재현성을 확인하기 위해 다른 실험을 통해 얻은 HT_S_H, RT_NS의 Ar 흡착등온선을 추가로 얻었다. 이 때 얻은 데이터를 HT_S_H-2, RT_NS-2로 표기한다.

[0121] 표기법: S_{BET}, BET 표면적; S_{ex}, 외부 표면적; S_{micro}, 미세 기공 표면적; V_{micro}, 미세 기공 부피.

[0122] ^a t -플롯 방법을 통해 계산되었다.

[0123] ^b H-K 방법을 통해 계산되었다.

[0125] 도 2b1의 MWW형 제올라이트에 대한 시뮬레이션 된 Ar 흡착 등온선은 미세 다공성 물질의 전형적인 거동을 보여주며 MCM-22(C)에서 얻은 실험 데이터와 잘 일치하여 시뮬레이션 시 사용된 역장이 잘 맞음을 보여준다(도 2b1-b2). 도 2b3은 시뮬레이션 된 Ar 흡착을 사용하여 얻은 공극 크기 분포가 0.5 및 0.6 nm의 두 개의 픽으로 나타남을 확인하였으며, 이는 각각 MWW형 제올라이트의 10 및 12 MR 기공에 해당한다. 이 분포는 MCM-22(C)에서 실험적으로 얻은 것과 잘 일치한다(도 2a3). 또한, MCM-22(C)에서 10 및 12 MR 기공에 해당하는 미세 기공의 양은 도 16에 요약된 바와 같이 디컨볼루션 곡선을 기반으로 추정되었다. 12 MR 기공 주변의 흡착된 Ar의 양(도 2b1-b2)으로부터 추출할 수 있듯이, 12 MR 기공의 면적은 UC 나노판형의 수가 감소함에 따라 단조 감소했다(도 2b3 및 도 16). 이러한 감소 경향은 10 MR 기공에 대해 분명하지 않지만 UC 나노판형의 수가 감소함에 따라 해당 영역도 점진적으로 감소했다(도 2b3 및 도 16). 특히, 1 UC의 단층 판형은 일부 12 MR 기공이 남아 있지만, 주로 10 MR 기공으로 이루어진 것으로 보인다(도 16d). 다양한 P/P₀ 값에서 측정된 스냅샷으로부터 명확히 보이는 흡착된 Ar 분자는 12 MR 기공의 존재는 외부 표면에 노출된 12 MR 컵에 주로 기인한 것임을 나타낸다(도 17). 시뮬레이션 된 기공 크기 분포(도 2b3 및 도 16)와 도 2a3의 실험 결과를 비교하면 RT_NS에서 10 MR 기공은 확실히 감소했지만 12 MR 기공은 사라졌음을 알 수 있다. 흥미롭게도, 1 UC 단층 판형의 10, 12 MR 기공의 미세 구멍 부피와 적층된 MWW형 제올라이트의 미세 구멍 부피의 비율은 각각 약 61, 36%로, RT_NS와 MCM-22(C)의 부피비와 유사하다(약 65, 31%)(도 2a3 및 도 13). 이와 유사한 미세 기공 면적 감소 정도는 RT_NS가 주로 1 UC의 단층 판형으로 구성되었음을 나타낸다. 대조적으로, HT_S_H는 기존의 미세 기공 대부분을 잃었고, 10 MR 기공의 부분은 MCM-22 (C)와 비교하여 1%였다(도 13 및 표 1).

[0127] 실시예 3: 박리된 구조의 형태 확인

[0128] 본 실시예에서 XRD와 미세 기공 부피/면적 분석(도 4)을 기반으로 계층 구조 MWW형 제올라이트에서 UC 나노판형의 수를 정량화를 시도했다. 도 2c에 도시된 바와 같이, UC 나노판형의 수가 감소함에 따라(즉, 1 UC 단층 판막으로 박리됨에 따라) 8-10°의 범위에서 (101)면에 대응하는 XRD 피크가 넓어졌다. 따라서, (101)면의 반값 반폭(Half-width at half-maximum, HWHM)이 UC 나노판형의 수의 역수에 대해 선형 거동을 보임을 확인했다(도 4a). 특히, 큰 크기의 MWW 제올라이트에 대한 10 MR 미세 기공과 관련된 미세 기공 부피의 비율 또한 UC 나노판형의 수의 역수에 대한 선형 거동을 보였다(도 4b). 도 4a에 도시된 상관 관계로부터, RT_NS가 평균 약 1.0 UC 나노판형으로 구성되어 있음을 예측하였다. 이 값은 도의 XRD 패턴의 유사성을 토대로 예상 값(약 1.3 UC 나노판형)과 약간 차이가 있다(약 30%). 구체적으로, 1 UC 나노판형과 2 UC 나노판형이 각각 70%, 30% 존재할 때의 선형 조합은 1.3 UC 나노판형으로 계산된다. 놀랍게도, UC 나노판형의 두께는 미세 기공 부피 상관 관계로부터 1.1 UC로 추정되었다(도 4b). 이러한 데이터 간의 일관성은 층상 MWW 제올라이트의 박리 정도를 평가하기 위한 새로운 접근법의 신뢰성을 강력하게 보여준다. 더 중요한 것은, 이 접근법은 다른 유형의 적층된 재료에서 박리 정도를 정량화하기 위해 직접 적용될 수 있다. 대조적으로, 도 4에 도시된 접근법은 HT_S_H에서 UC 나노판형의 수를 추정하기에 적합하지는 않았다.

[0129] 또한, HT_S_H와 RT_NS에 포함된 UC의 수를 이전에 발표된 문헌에서와 동일하게 외부 표면적으로부터 추론하였다. MCM-22(C)가 ab면에서 1 μ m의 정사각형을 가지고 c-방향으로 10 개의 UC 나노 시트(약 25 nm의 두께에 해당)를 포함한다고 가정하여 외부 표면적을 비교할 경우, HT_S_H와 RT_NS가 각각 약 2~3 및 약 3~4 UC 나노판형으로 구성되었음을 알 수 있다(표 6). 이 때 HT_S_H가 비정질화에 의해 외부 표면적이 크다는 것을 고려하면, HT_S_H는 2 UC 나노판형보다 두꺼운 판형을 포함하고 있는 것으로 보인다. 위에서 언급했듯이 XRD 결과와 MCM-22(C) 대비 RT_NS의 표면적과 부피를 종합적으로 분석한 결과 MCM-22(P)의 효과적인 박리로 인해 RT_NS가 약 1~2 UC 나노판형으로 구성되었음을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로, RT_NS는 1~2개의 UC 나노판형이 뭉쳐 약 3~4 UC 나노판형으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

[0130] [표 6] MWW형 제올라이트와 그 파생물의 외부 표면적의 이론 및 측정값.

시료 ^a	a (nm) ^b	b (nm) ^b	c (nm) ^c	외부 표면 ^a (m ² /g) ^c	MCM-22(C)의 외부 표면적의 이론 및 측정값을 기준으로 한 상대값 ^c
이론값 ^c	1,000 ^c	1,000 ^c	25 ± (10 UC 나노 판형) ^c	53 ^c	1 ^c
	1,000 ^c	1,000 ^c	15 ± (6 UC 나노 판형) ^c	87 ^c	1.6 ^c
	1,000 ^c	1,000 ^c	7.5 ± (3 UC 나노 판형) ^c	171 ^c	3.2 ^c
	1,000 ^c	1,000 ^c	5.0 ± (2 UC 나노 판형) ^c	255 ^c	4.8 ^c
	1,000 ^c	1,000 ^c	2.5 ± (1 UC 나노 판형) ^c	507 ^c	9.6 ^c
MCM-22(C) ^a	N/A ^c	N/A ^c	N/A ^c	82 ^c	1 ^c
HT_S_H ^a	N/A ^c	N/A ^c	N/A ^c	398 ^c	4.9 ^c
RT_NS ^a	N/A ^c	N/A ^c	N/A ^c	278 ^c	3.4 ^c

[0131]

[0132] ^a 도 12a1의 N₂ 흡착 등온선으로부터 계산된 값이다.

[0133] ^b 도 8a의 MCM-22(C)의 모양으로부터 예측된 값이다.

[0134] ^c MWW형 제올라이트가 직육면체라고 가정하였을 때 계산한 외부 표면적 이론값이다.

[0136]

도 8의 SEM 이미지와 함께 TEM 이미지는 MCM-22(C), HT_S_H 및 RT_NS 입자의 모양을 명확하게 보여준다(도 5). 먼저, MCM-22(C)는 높은 중형비를 갖는 원반 모양을 가졌기 때문에(도 8a), 가장 짧은 치수(즉, 두께)가 관찰된 경우를 찾는데 집중했다(도 5a1-a2). 측면에서 보았을 때, MCM-22(C)는 c-방향을 따라 약 28 nm 두께를 보였다. 이로부터 MCM-22(C)가 약 10 UC 나노판형(1 UC 나노판형의 두께: 약 2.5 nm)(Luo, H. Y et al., Chem. Sci. 2015, 6(11), 6320-3624)을 가지는 것을 알 수 있다. SEM 이미지에서 확인한 것과 같이 HT_S_H의 TEM 이미지는 MCM-22(C) 입자의 전형적인 모양을 나타내지 않았다(도 8a-b). 대신, 약 30~70 nm 크기의 불규칙한 입자가 응집되어 있음을 확인했다. 이와 같이 형태가 불분명한 입자는 이전에 보고되었다. 도 5b2에서 노란색 화살표로 표시된 것처럼 2 nm 크기의 중간 크기의 기공은 HR-TEM 이미지에서 쉽게 볼 수 있다. 마지막으로, RT_NS는 대략 1~4개의 UC 나노 시트로 구성된 말린 층(curled layers)으로 구성되어 있는 것으로 보인다(도 5c1-c2 및 도 18). 말린 1 UC 나노판형이 모서리 부분에서 튀어나온 모습이 관찰되었다(도 5c2). 특히, HT_S_H의 2 nm 크기의 메조 기공은 약 10⁻³보다 큰 P/P₀ 값에서 N₂ 흡착이 급격히 증가한 것으로 나타났으며(도 12a1), 이는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 분석 결과(도 14)에서 보이는 2~3 nm 주변의 날카로운 피크로 더 명확하게 기술되었다. RT_NS의 경우, 도 5c2에서 1~2 UC 나노판형으로 보이는 쉘 모양의 층은 XRD 기반(도 4a에서와 같이 약 1.0 UC 나노판형) 및 미세 기공 표면 영역 기반 결론(즉, 도 4b에서와 같이 약 1.1 UC 나노판형)과 일치한다. MCM-22(C)의 HR-TEM 이미지를 바탕으로 HT_S_H 및 RT_NS의 UC 나노판형의 두께와 표면적을 비교하여 표본의 두께, 즉 UC 나노판형의 수를 추산했다(표 6). 이 간단한 방법으로 RT_NS가 도 18의 TEM 이미지와 같이 약 3~4 UC 나노 시트로 구성되어 있음을 확인했다. 따라서 RT_NS는 대체로 약 3~4 UC 나노판형으로 이루어져 있으며, 이는 약 1~2 UC 나노판형으로 구성되어 있다고 결론지을 수 있다.

[0137]

양성자 치환한 HT_S_H와 RT_NS의 미세 다공성 및 메조 기공/외부 표면적에 존재하는 브뢴스테드 산점(B 산)은 NH₃-TPD(도 19) 및 Py 및 dTBP(표 2)를 사용하여 FT-IR을 통해 정량화되었다. 여기서, dTBP의 크기가 1.05 nm로, 이를 사용하여 메조 기공 및 외부 표면에 존재하는 B 산점을 적정 할 수 있다. 이 접근법을 바탕으로, MCM-22(C)는 약 270 μmol/g의 전체 B 산점을 가지고, NH₃-TPD-MS 결과에서 이전 결과와 비슷하게 440 및 630 K에서 2 개의 뚜렷한 피크가 관찰되었다(Ayrault, P. et al., J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 13755-13763; Corma, A. et al., Zeolites, 1995, 15, 576-582). 전체 B 산점 중 약 41 μmol/g의 B 산점이 외부 표면에 존재하여 외부/전체 산점의 비율은 0.15로 계산되는 데, 이는 외부/총 표면적 비인 약 0.14와 일치한다(표 2). 이렇게 나오는 유사한 값은 산점 적정 접근법이 계층 구조 제올라이트의 조직 특성 평가에 유효함을 나타낸다. 박리 과정을 수

행 후, HT_S_H와 RT_NS는 Si/Al 비의 감소로 인해 예상되는 바와 같이 MCM-22(C)보다 B 산점이 적다(표 1). HT_S_H의 경우 총 B 산점은 MCM-22(C)대비 약 52%로 감소하였는데, 이는 이전 연구에서 관찰된 값(약 54%)과 비슷하다. 반면 RT_NS의 산점은 MCM-22(C) 대비 약 65%로 감소하는 모습을 보였다. HT_S_H에 대해 관찰된 총 B 산점의 더 큰 감소는 비정질 구조의 형성에 기인할 수 있다. 총 B 산점의 감소량과 함께 산점의 분포가 변화한 것을 알 수 있다. 전체 B 산점의 약 77% 및 61%가 각각 HT_S_H 와 RT_NS의 외부 + 메조 기공에 위치했다. 실제로, HT_S_H 및 RT_NS에 대한 이러한 외부/전체 B 산점의 비율은 이들 외부 + 메조 기공/총 표면적 비율(표 2)과 상당히 유사했다. 일반적으로 알려진 80 °C 이상의 온도에서 양성자 교환 과정을 수행할 때(Kim, H. et al., J., Catal. Today, 2018, 303, 150-158; Khare, R. et al., J. Catal., 2017, 348, 300-305; Zhang, Z. et al., Catal. Commun., 2008, 9, 60-64; Kumar, G. S. et al., J. Mol. Catal. A-Chem., 2007, 272, 38-44). 세 개의 시료(표 7)의 총 B 산점은 상온에서 양성자 교환 후 얻어진 산점과 비슷하다(표 2). 그러나, 외부 + 메조 기공 표면의 B 산점은 외부/전체 B 산점 비율의 감소에 의해 반영된 바와 같이 더 낮았다(표 7).

[0138] [표 7] MCM-22(C), HT_S_H, RT_NS의 pyridine (Py)과 2,6-di-tert-butylpyridine (dTBP)흡착으로 얻은 브뢴스테드 산점의 정량값.

시료	PyH ⁺ (μmol/g)	dTBPYH ⁺ (μmol/g)	dTBPYH ⁺ /PyH ⁺
MCM-22(C)	262	21	0.08
HT_S_H	124	81	0.65
RT_NS	175	70	0.40

[0139]

[0140] 모든 시료의 양이온 전환 과정은 80 °C에서 진행되었다.

[0142] 본 발명에서 HT_S_H의 제조 방법과 동일한 제조 방법을 사용하는 ITQ-2는 산점에 대한 구조적 접근성이 개선되었기 때문에 큰 분자에 대해 독특하고 훨씬 향상된 촉매 성능을 나타내고 촉매 수명이 증가한다. 잘 보존된 MWW 형 제올라이트 구조를 가진 약 3~4 UC 나노판형(약 1~2 UC 나노판형의 응집을 통해 형성됨)로 구성되어 있으며, 접근성이 좋은 B 산점이 많은 RT_NS의 촉매 성능 확인은 필수적으로 진행해야 하는 과제이다.

[0144] 실시예 4: 박리된 입자의 구조적 완전성 확인

[0145] 마지막으로, ²⁹Si 및 ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼을 사용하여 박리된 입자의 구조를 확인하였다(도 6). 도 6a에 도시된 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼은 독립적인 T 점(도 20)의 8 개의 대표적인 피크에 기초하여 높은 구조적 완전성을 나타냈다(도 20). MCM-22의 T 점은 각각 103.4 ppm에서 T₂, 109.0 ppm에서 T₁ 및 T₃-T₅, 113.7 ppm에서 T₈, 118.1 ppm에서 T₇ 및 120.0 ppm에서 T₆로 나타난다. 약 97.7 ppm에서 나타나는 Q³ 사이트 (Si(30)OH)의 일부는 무시할 수 있다. 또한, 도 6b의 MCM-22(C)의 ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼은 약 57 ppm 및 0 ppm에서 나타나는 데, 이들은 각각 사면체 및 팔면체 Al 위치와 관련이 있다. 또한, 약 57 ppm에서 보이는 약 54 ppm과 61ppm을 중심으로 두 개의 피크로 구성되어 있으며 이는 (1) T₆과 T₇, (2) T₁-T₅와 T₈의 Al 위치를 각각 나타낸다(Vuono, D. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2006, 97, 78-87). MCM-22(C)의 ²⁹Si와 ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼은 이전의 연구들과 잘 일치했다(Vuono, D. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2006, 97, 78-87; Cambor, M. A. et al., J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 44-51; Aiello, R. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 35-6, 585-595; Elyassi, B. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2014, 193, 134-144; Kennedy, G. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 11000-11003). HT_S_H와 RT_NS의 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼은 MCM-22(C)의 스펙트럼과 비교하였을 때 상당히 다른 모습을 보인다(도 6a). 먼저, HT_S_H와 RT_NS의 NMR 피크는 MCM-22(C)에서 볼 수 있는 선명한 NMR 피크와 비교하여 전체 스펙트럼 영역에서 보이지 않았다. 공정한 비교를 위해 MCM-22(C)의

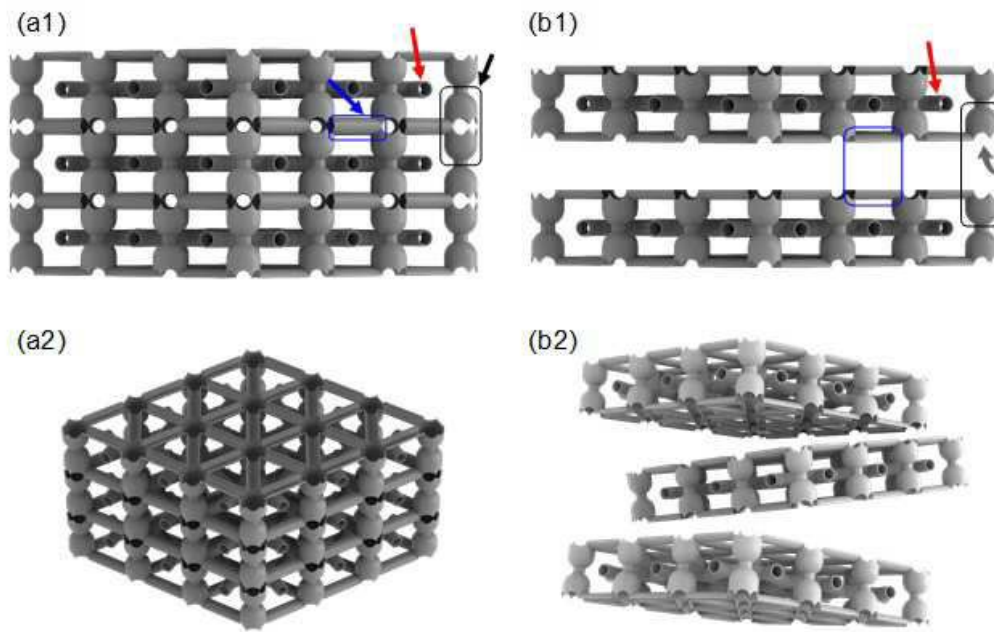
NMR 피크를 도 6a에 겹쳤다. 넓어진 스펙트럼에도 불구하고 HT_S_H 및 RT_NS의 NMR 스펙트럼에서 눈에 띄는 변화가 있음을 발견했다. 특히, T_6 부위 피크의 강도는 감소하였고, T_2 및 $T_{1, 3-5}$ 부위 피크는 넓어져 합쳐졌고, Q^2 및 Q^3 부위에 대응하는 피크 강도가 증가하였다. Maheshwari에 의해 보고된 바와 같이(Maheshwari, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 1507-1516), T_6 부위 피크의 강도 감소는 결합 파손 또는 Si-O-Si 각의 변화에 기인할 수 있다. 그러나 T_7 및 T_8 사이트와 비교했을 때 T_6 사이트에서만 확인되는 결합 파괴는 믿을 만하지 않다. 이 3 개 사이트의 위치는 층 내에 위치하고 있기 때문에 박리 후 보존되기 쉽기 때문이다. 그러므로, Si-O-Si 각도 변화의 결과로 T_6 사이트 피크의 강도가 감소했다고 가정하는 것이 더 합리적이다. T_2 와 $T_{1, 3-5}$ 지점에 해당하는 융합된 피크는 무정형 실리카의 형성에 기인한 것일 수 있다(Elyassi, B. et al., Microporous Mesoporous Mater., 2014, 193, 134-144). NMR 피크 사이의 강도 또는 면적의 비교는 HT_S_H가 RT_NS보다 많은 양의 비정질 실리카를 함유하고 있음을 보여준다. 따라서 본 연구에서는 Ar 흡착 등온선과 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 기반으로 HT_S_H의 제올라이트 미세 기공이 무정형 실리카로 분해되었음을 확인했다(도 15 및 5a). 또한, HT_S_H 및 RT_NS 모두에 대한 Q^2 및 Q^3 사이트 피크에 대응하는 NMR 피크 강도의 증가는 박리 공정 후에 Si-O-Si 결합의 일부가 파괴되었음을 나타낸다. 특히, Q^2 , 특히 Q^3 사이트로부터 발생하는 NMR 피크 강도는 HT_S_H에 대해 훨씬 증가되었다. 또한, RT_NS에 해당하는 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼은 MCM-22(C)와 비교하여 차이가 없었다. 따라서 ^{29}Si 와 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼을 기반으로 RT_NS의 높은 구조적 완전성이 높은 것으로 결론 지을 수 있다. 구조적 완전성에 관한 이 결론은 XRD 분석 및 Ar 흡착(도 4)으로부터 얻은 텍스처/구조적 특성과 HR-TEM(도 5)의 형태에서 내린 결론과 일치한다.

[0147] 본 발명은 상온에서 층간 팽창 과정을 거친 MCM-22(P)를 소성하는 과정을 통해 MWW형 제올라이트의 층을 분리하는 간단하면서도 신뢰성 있는 방법을 제공한다. HT_S_H 및 RT_NS의 물리화학적 성질의 실질적인 특성 분석을 통해, HT_S_H 구조는 층간 팽창 과정시 사용된 가혹한 조건(80 °C, pH 약 13.5)에 의해 그 구조가 붕괴되어 비결정성 물질로 전환된다는 것을 확인하였다. 반면에 RT_NS는 MWW형 구조가 잘 보존된 구조로 c-방향을 따라 약 1~2 UC 나노판형이 적층되어 3~4 UC 나노판형을 이루고 있음을 확인하였다. 특히, 선택적 산점 적정 방법 및 NMR 스펙트럼과 함께 구조적(XRD) 및 조직(Ar 흡착) 특징의 분석은 RT_NS가 많은 양의 브뢴스테드 산점을 가진 MWW형 제올라이트 구조로 이루어져 있음을 보여주었다. RT_NS는 촉매로서의 잠재력이 높으므로 촉매 반응(메탄올에서 탄화수소를 합성하는 촉매 반응으로 시작)에 적용할 수 있다.

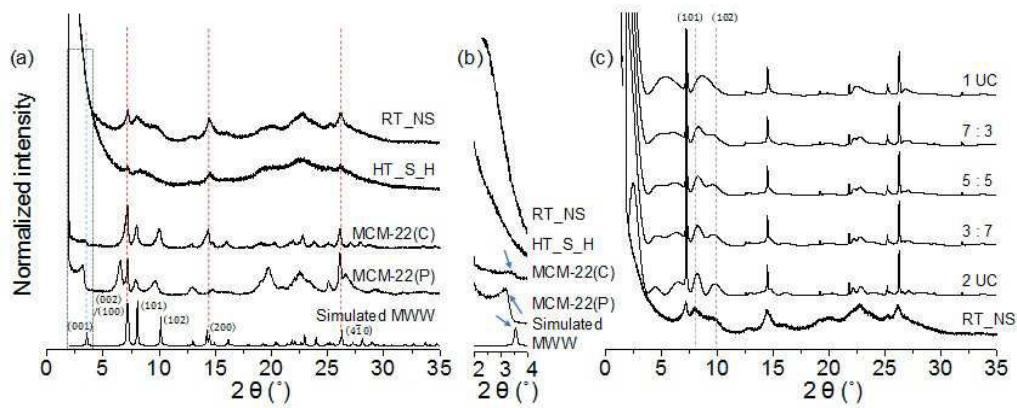
[0149] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

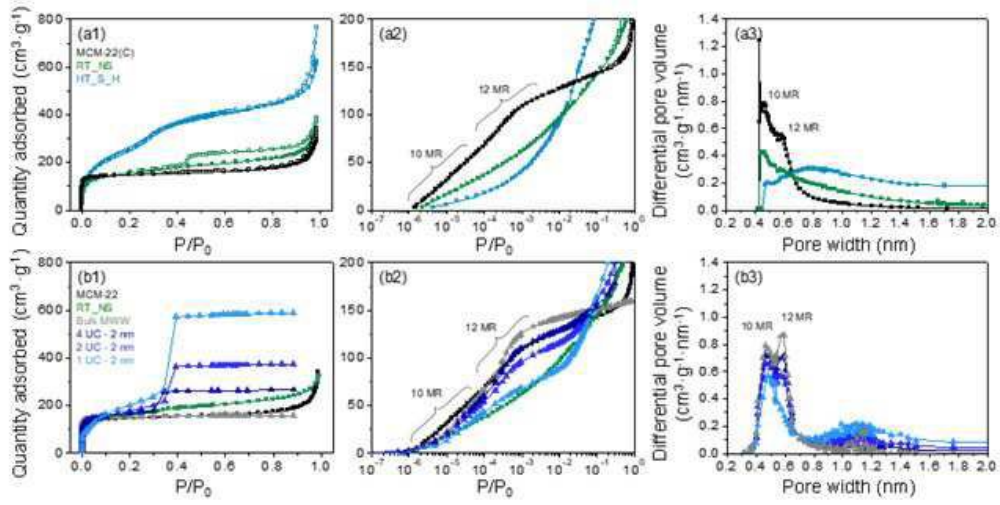
도면1



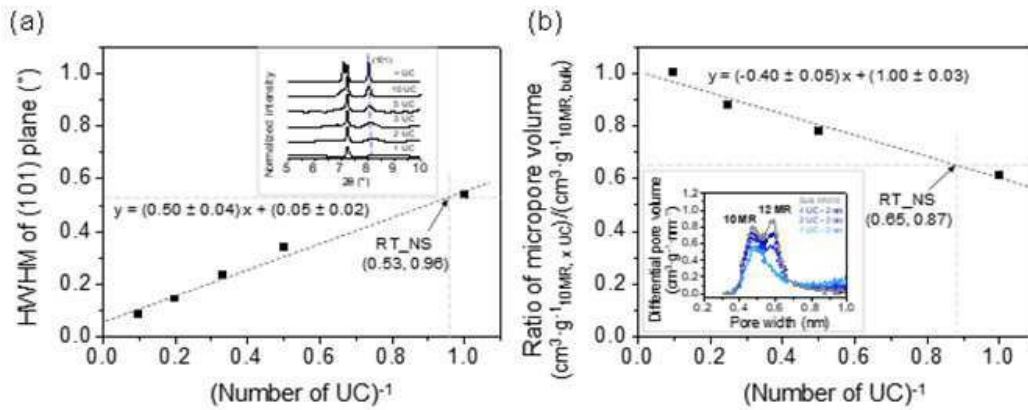
도면2



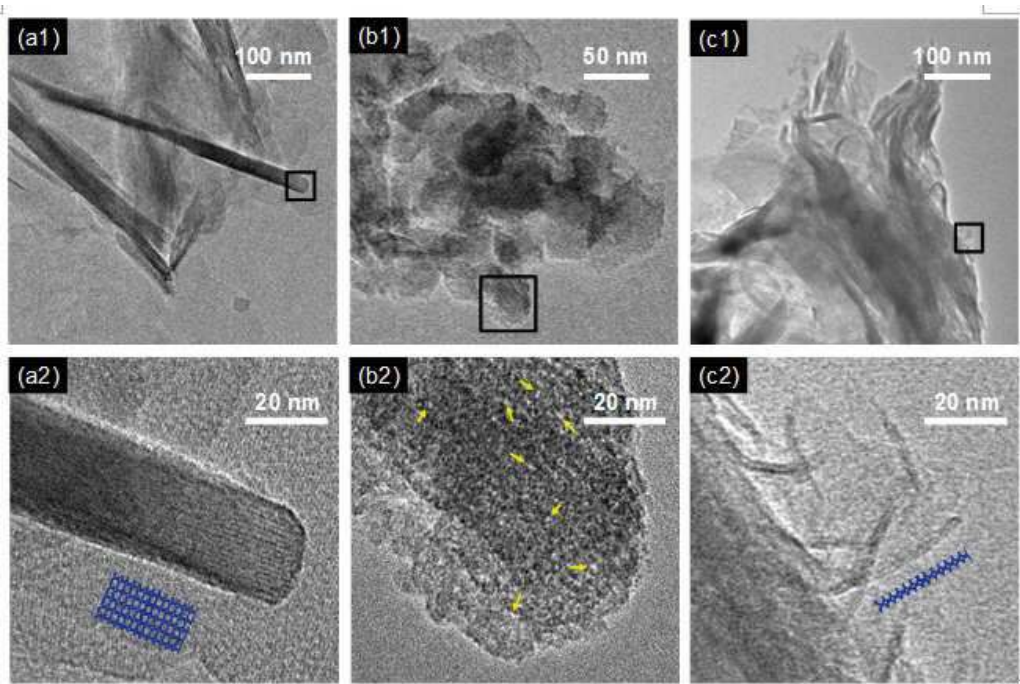
도면3



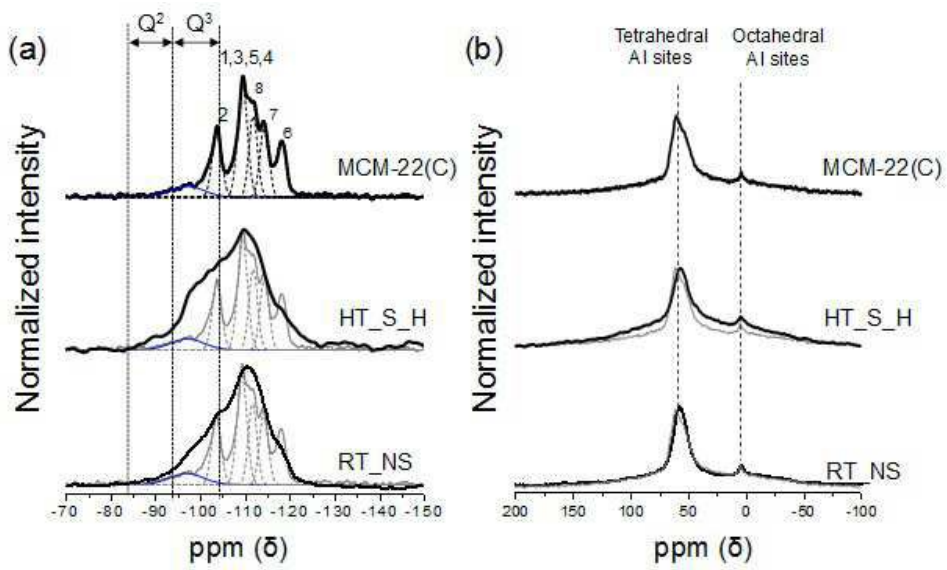
도면4



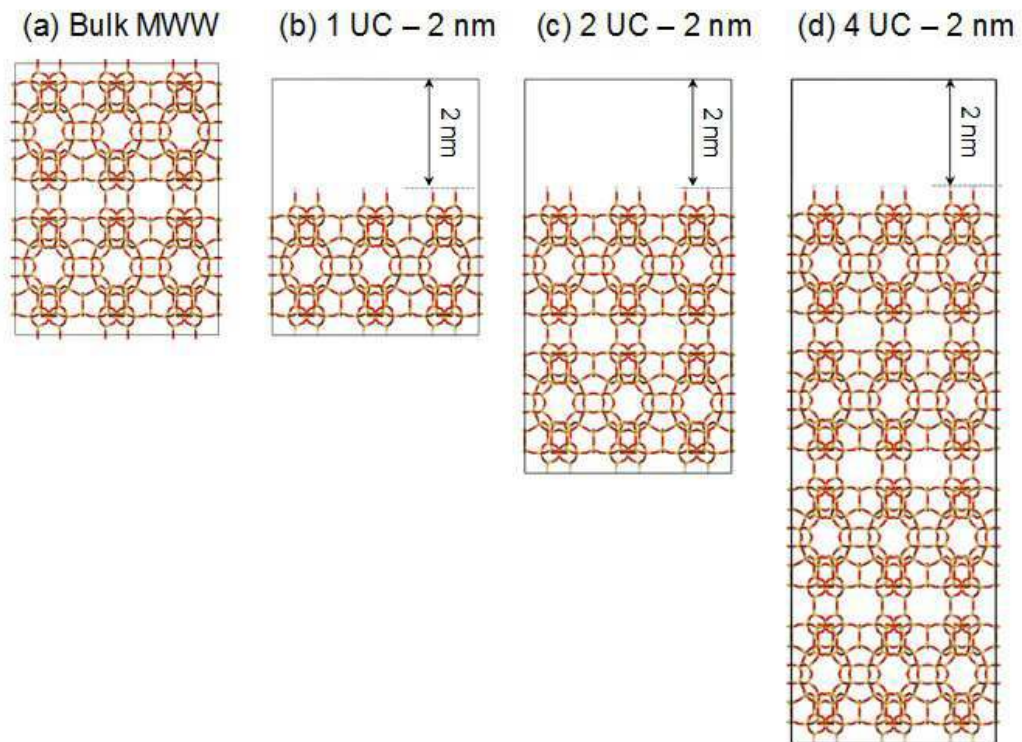
도면5



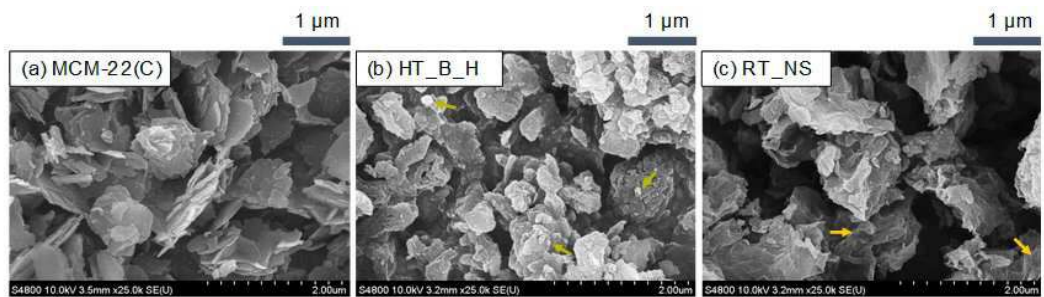
도면6



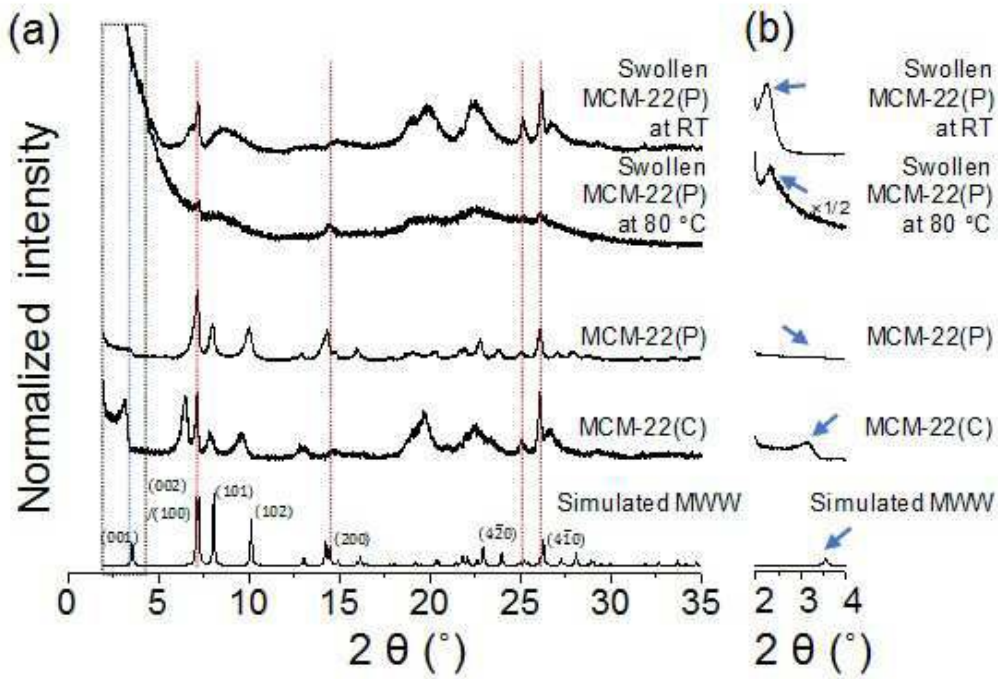
도면7



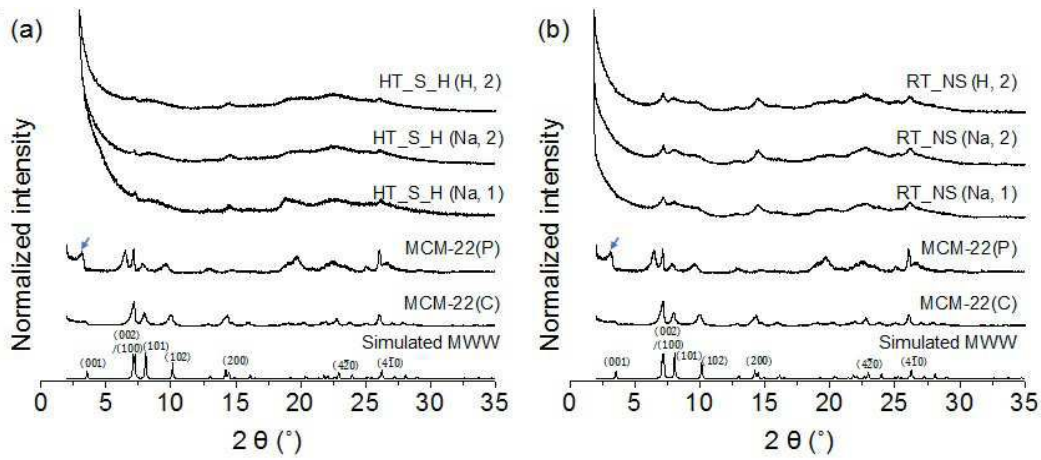
도면8



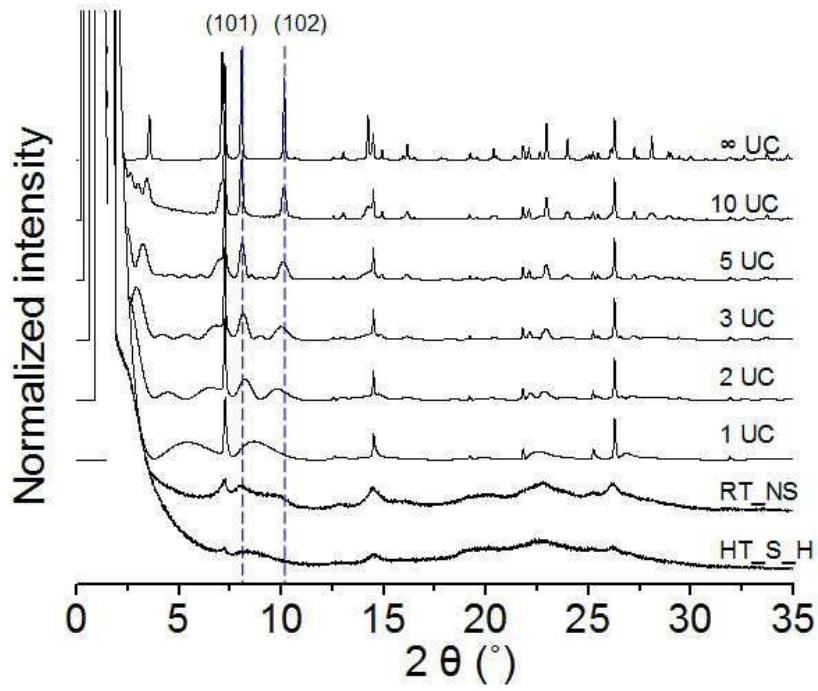
도면9



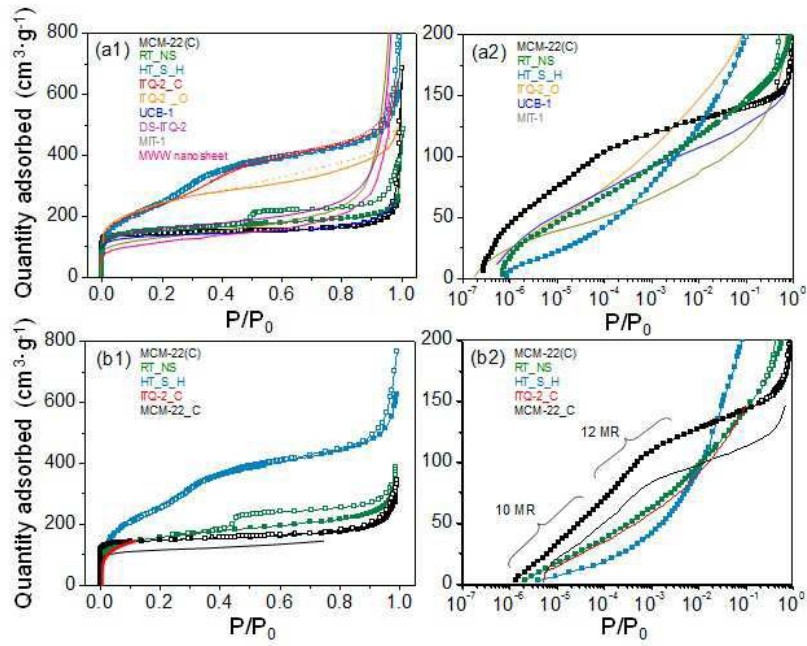
도면10



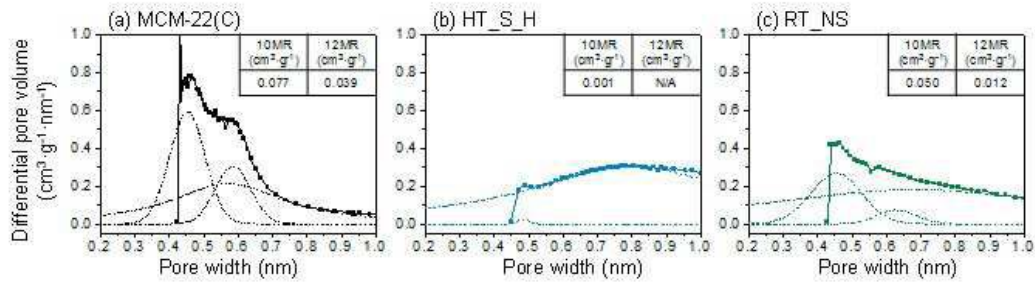
도면11



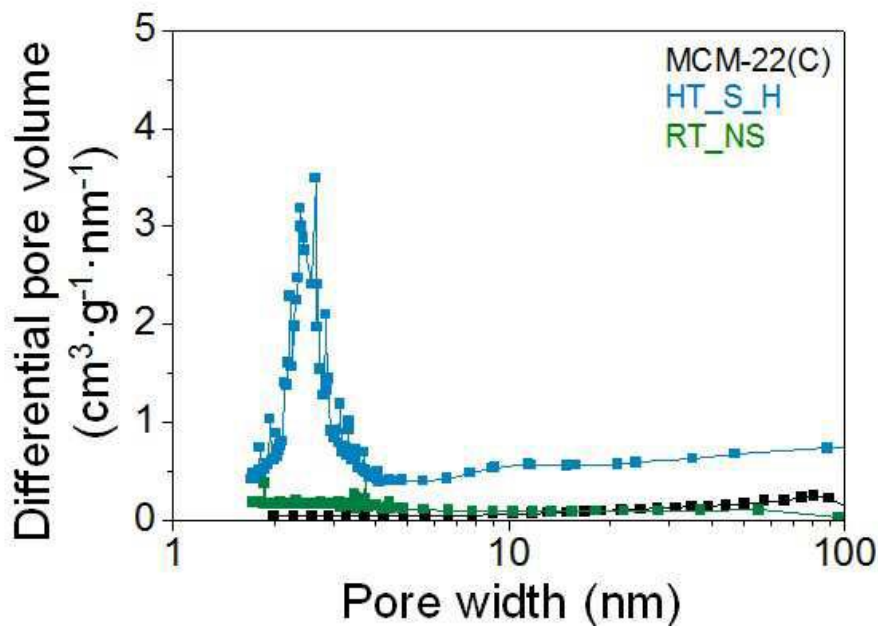
도면12



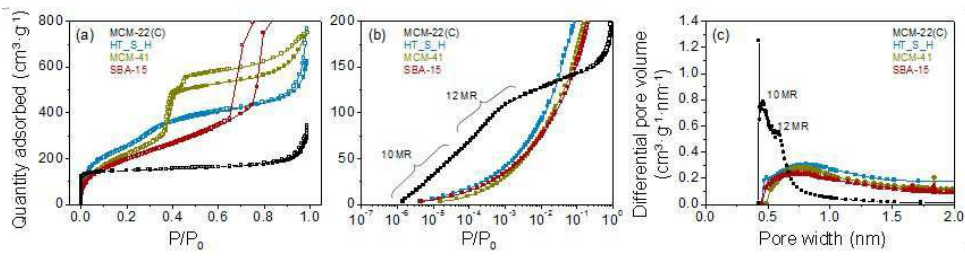
도면13



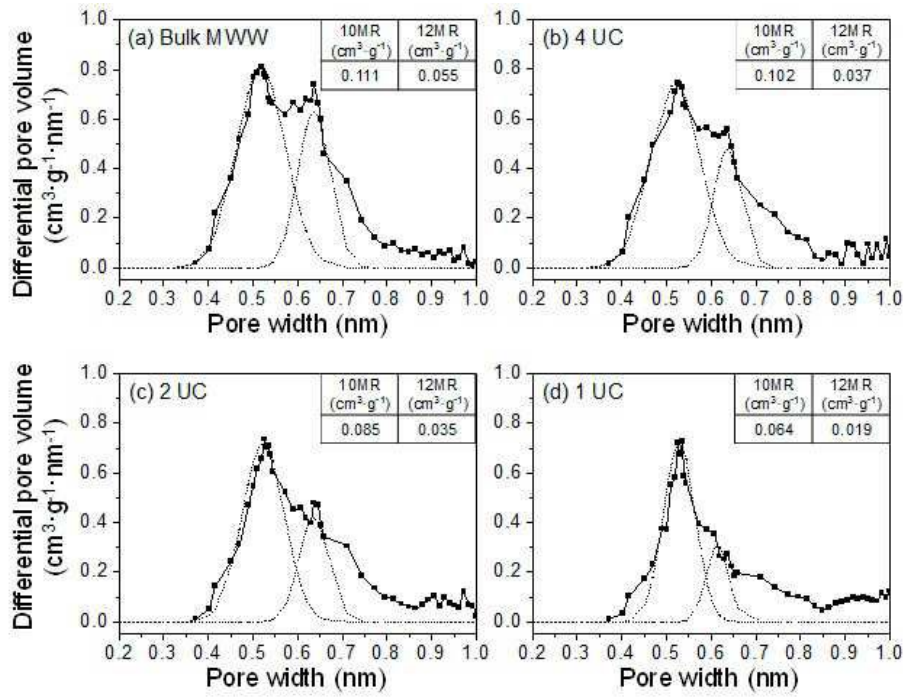
도면14



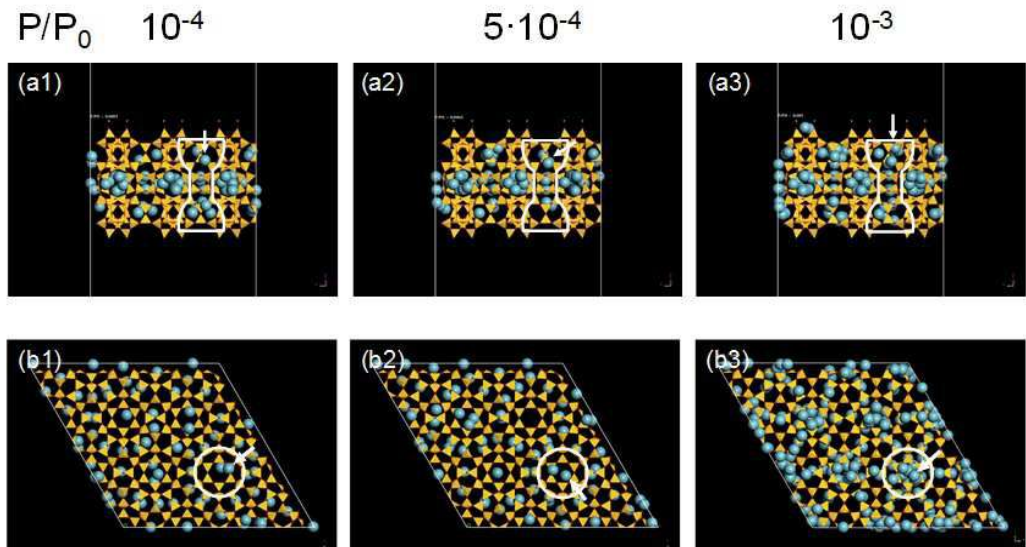
도면15



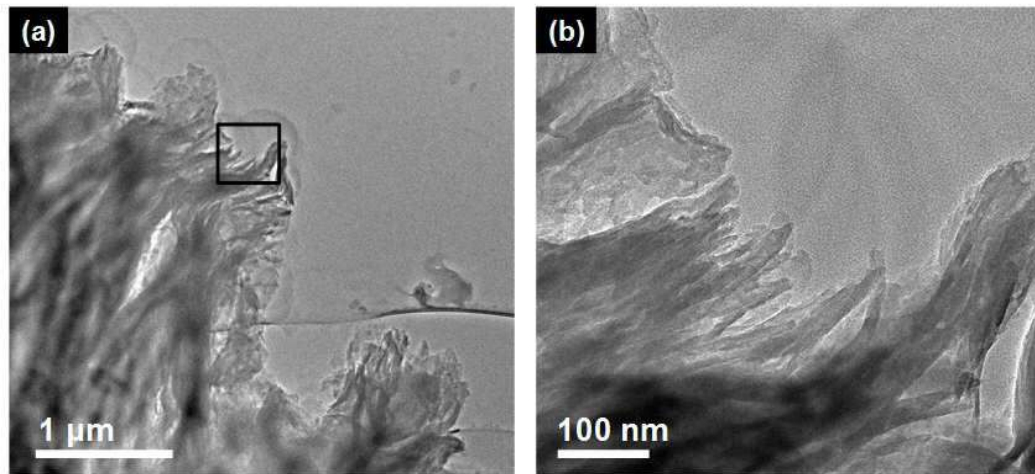
도면16



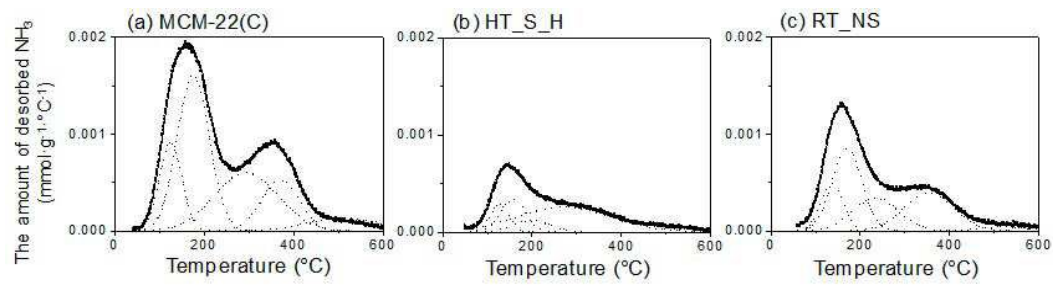
도면17



도면18



도면19



도면20

