

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

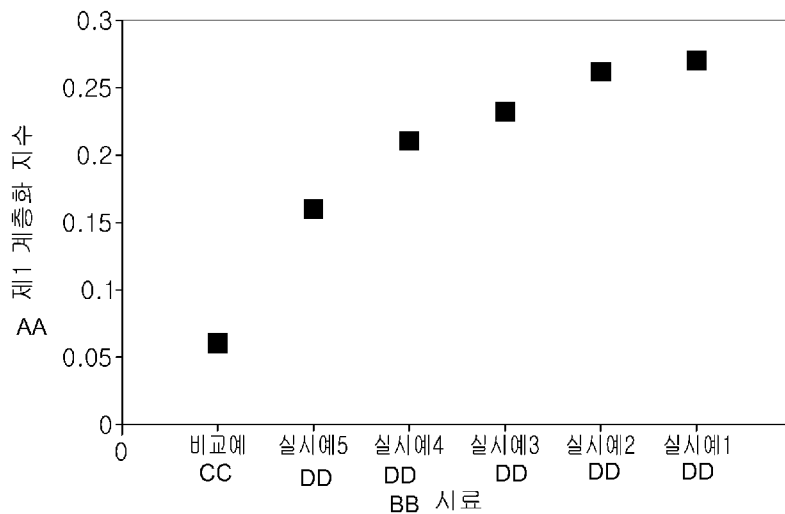
(43) 국제공개일
2018년 11월 1일 (01.11.2018) WIPO PCT

WO 2018/199714 A1

- (51) 국제특허분류: *C01B 39/02* (2006.01) *C10G 45/64* (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/005013
(22) 국제출원일: 2018년 4월 30일 (30.04.2018)
(25) 출원언어: 한국어
(26) 공개언어: 한국어
(30) 우선권정보:
10-2017-0054985 2017년 4월 28일 (28.04.2017) KR
10-2018-0049423 2018년 4월 27일 (27.04.2018) KR
(71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO., LTD.) [KR/KR]; 03188 서울시 중로구 종로 26, Seoul (KR).
(72) 발명자: 천영은 (CHEON, Young-Eun); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 임선주 (LIM, Seon-Ju); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 김태진 (KIM, Tae-Jin); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 이창규 (LEE, Chang-Q); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR).
(74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 7층, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: HIERARCHICAL EU-2 TYPE ZEOLITE HAVING BOTH MICROPORES AND MESOPORES, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 마이크로 세공과 메조 세공을 동시에 갖는 계층화된 EU-2형 제올라이트, 그의 제조 방법



AA ... First hierarchical index
BB ... Sample
CC ... Comparative example
DD ... Example

(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing hierarchical zeolite and hierarchical zeolite prepared thereby, the method comprising the steps of: carrying out a reaction of a mixture containing water, a silica precursor, an alumina precursor, a pH adjustment material, at least one structure-inducing material, and at least one surfactant; and carrying out drying and heat treatment, wherein the structure-inducing material and the surfactant have different carbon atoms while the surfactant has more carbon atoms than the structure-inducing material.

(57) 요약서: 본 발명은 물, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, pH 조절 물질, 적어도 1 종의 구조유도물질 및 적어도 1 종의 계면활성제를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계 및 건조 및 열처리하는 단계를 포함하되, 상기 구조유도물질 및 계면활성제는 서로 상이한 탄소수를 갖는 것으로서, 구조유도물질에 비하여 계면활성제의 탄소수가 더 많은 것인 계층화된 제올라이트의 제조방법 및 이에 의해 제조된 계층화된 제올라이트를 제공한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2018/199714 A1

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 역
내 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), 유
럽 (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 접수
하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 마이크로 세공과 메조 세공을 동시에 갖는 계층화된 EU-2형 제올라이트, 그의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 마이크로 세공과 메조 세공의 특성을 동시에 가지는 계층화된 EU-2형 제올라이트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] EU-2 제올라이트는 산업적으로 중요한 수소화 탈락스 공정에 적용된다. 그러나, 종래에 알려진 EU-2 제올라이트는 2nm 미만의 마이크로 세공만을 가지고 있어 윤활기유, 디젤유 등 높은 비점을 갖는 유분이 제올라이트 내부로 확산(diffusion)하여 반응하는 데 불리하였다.
- [3] 이를 개선하기 위해 상기 유분이 원활히 확산될 수 있도록 2 내지 50nm 크기의 충분히 큰 메조 세공을 도입하기 위한 시도가 있어 왔다. 특히, 마이크로 세공과 메조 세공이 계층적으로(Hierarchically) 연결된 계층화된 세공구조의 제올라이트는 물질의 확산을 더욱 용이하게 하여 수소화 이성화 반응에 특히 유리한 활성을 제공한다.
- [4] 이와 같은 계층화된 제올라이트 제조를 위한 종래 기술에 따르면, 마이크로 세공을 가진 제올라이트에 메조 세공을 추가하기 위해 염기성 용액에서 녹여 내는 방식을 주로 사용하였으나, 이러한 방법으로는 재현성있게 시료를 얻기가 어려울 뿐만 아니라, 추가적인 공정이 필요하며, 기존의 제올라이트를 깎아내는 방식이므로 전체 수득량도 줄어들어 경제성이 떨어진다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 윤활기유, 디젤유 등 높은 비점을 갖는 유분의 수소화 탈락스 공정에 적용하기 위하여, 종래의 EU-2 제올라이트에 존재하는 2nm 미만의 마이크로 세공에 추가하여 2~50nm 크기의 충분히 큰 메조 세공을 도입하고 상기 마이크로 세공과 메조 세공이 계층적으로 연결된 계층화된 세공구조의 제올라이트를 제공하며, 이를 통해 물질의 확산을 더욱 용이하게 하여 수소화 이성화 반응에 특히 유리한 활성을 제공하고자 한다.
- [6] 본 발명은 종래 계층화된 EU-2 제올라이트를 제조하는데 있어서 종래 기술로는 불가능하였던 방법을 창안한 것으로서, 구조유도물질에 의한 EU-2 결정을 형성하면서, 메조 세공을 도입시킬 수 있는 계면활성제를 추가적으로 적용함으로써, 공정의 간소화뿐만 아니라, 제올라이트를 재현성 있게 높은 수율로 얻을 수 있는 제올라이트 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 견지는 계층화된 EU-2 제올라이트의 제조방법을 제공하고자

하는 것으로서, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 물, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, pH 조절 물질, 적어도 1종의 구조유도물질 및 적어도 1종의 계면활성제를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계, 및 건조 및 열처리하는 단계를 포함하되, 상기 구조유도물질 및 계면활성제는 서로 상이한 탄소수를 갖는 것으로서, 구조유도물질에 비하여 계면활성제의 탄소수가 더 많은 것인 계층화된 EU-2 제올라이트의 제조방법을 제공한다.

- [8] 상기 구조유도물질은 주쇄의 탄소수가 10개 이하이고 암모늄 관능기를 가지며, 계면활성제는 주쇄의 탄소수가 11개 이상이고 암모늄 관능기를 가지는 것을 사용할 수 있다.
- [9] 상기 구조유도물질은 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 및 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 헥사메토늄클로라이드, 헥사메토늄브로마이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [10] 상기 계면활성제는 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 세틸트리메틸암모늄클로라이드 및 세틸피리디늄클로라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [11] 상기 실리카 전구체는 실리케이트, 실리카 겔, 폼 실리카, 침전(precipitated) 실리카, 콜로이달 실리카, 소듐실리케이트, 테트라메틸오르소실리케이트, 테트라에틸오르소실리케이트, 보로실리케이트 및 플루오로실리케이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [12] 상기 알루미늄 전구체는 소듐알루미늄에이트, 소듐알루미늄셀페이트 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [13] 상기 pH 조절물질은 리튬하이드록사이드, 소듐하이드록사이드, 포타슘하이드록사이드, 루비듐하이드록사이드, 세슘하이드록사이드 및 암모늄하이드록사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [14] 상기 혼합물은 물에 대한 실리카의 물비가 0.05 내지 0.13인 것이 바람직하다.
- [15] 상기 혼합물은 계면활성제를 실리카에 대하여 1/200 내지 1/20의 물비로 포함하는 것이 바람직하다.
- [16] 상기 혼합물은 구조유도물질을 실리카에 대하여 1/160 내지 1/38의 물비로 포함하는 것이 바람직하다.
- [17] 상기 혼합물은 EU-2 시드를 더 포함할 수 있다.
- [18] 상기 혼합물을 30분 내지 24시간 혼합한 후에 반응시킬 수 있다.
- [19] 상기 혼합물은 상온(25°C) 내지 80°C에서 3시간 내지 24시간 동안 겔화하여 반응시킬 수 있다.

- [20] 상기 반응은 140 내지 190°C의 온도범위에서 24시간 내지 72시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [21] 본 발명은 다른 견지로서, EU-2형 제올라이트를 제공하며, 상기 EU-2형 제올라이트는 EU-2 결정구조를 가지고, 2nm 미만의 마이크로 세공과 2 내지 50nm의 메조 세공이 계층적으로 연결되어 있으며, 제1 계층화 지수가 0.10 내지 0.40인 계층화된 세공구조를 갖는다.
- [22] 상기 EU-2형 제올라이트는 표면적이 140 내지 240m²/g이고, 총 메조세공 표면적이 40 내지 110m²/g인 것이 바람직하다.
- [23] 상기 EU-2형 제올라이트는 SAR이 90 내지 160인 것이 바람직하다.
- [24] 상기 EU-2형 제올라이트는 총 BET 표면적이 190 내지 310m²/g인 것이 바람직하다.
- [25] 상기 EU-2형 제올라이트는 제2 계층화 지수가 0.50 내지 0.90인 것이 바람직하다.
- [26] 상기 EU-2형 제올라이트는 마이크로 세공 부피가 0.060 내지 0.09cm³/g인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [27] 본 발명의 방법에 따르면, 마이크로 세공뿐만 아니라 메조 세공을 동시에 함유하는 EU-2 제올라이트를 제공할 수 있다. 종래에는 메조 세공을 부여하기 위하여 마이크로 세공을 갖는 EU-2 제올라이트 형성 후 염기성 용액에서 처리하는 별도의 공정이 요구되었으나, 본 발명에 따르면 EU-2 제올라이트 합성 중에 메조 세공을 형성할 수 있으므로 공정이 간소화되고 별도의 공정 과정 중에 손실되는 양이 없어 최종 합성수율의 향상을 도모할 수 있다.
- [28] 또한, 마이크로 세공을 포함하는 1차 입자들 사이에 메조 세공이 생기면서 2차 입자를 형성하여, 마이크로 세공 및 결정간 메조 세공을 동시에 포함하게 되며, 마이크로 세공과 메조 세공이 계층적으로(Hierarchically) 형성되어 반응물과 생성물의 확산속도를 증가시키고, 큰 분자도 확산이 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명에 따른 EU-2 물질의 X-선 회절패턴(XRD)을 나타낸 것이다.
- [30] 도 2는 본 발명의 촉매를 NLDFT 분석에 의해 세공 사이즈별 세공 표면적의 분포 특성 및 누적특성을 나타낸 그래프이다.
- [31] 도 3은 본 발명의 촉매를 NLDFT 분석에 의해 세공 사이즈별 세공 체적의 분포 특성 및 누적특성을 나타낸 그래프이다.
- [32] 도 4는 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에 의해 얻어진 제올라이트에 대한 제1 계층화지수를 나타내는 그래프이다.
- [33] 도 5는 본 발명의 촉매를 사용하여 n-C16 전환율의 함수로서 iso-C16의 수율을 나타낸 그래프이다(전환율 vs. 수율).
- [34] 도 6은 본 발명의 촉매의 계층화 지수(Hierarchical Index)에 따른 이성화 반응

수율을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [35] 이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 이하의 본 발명에 대한 개시는 본 발명의 바람직한 실시 형태들에 대한 것으로서, 본 개시의 실시 형태는 당해 기술 분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 개시를 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이며, 이에 한정되지 않고, 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있다.
- [36] 본 발명은 계층화된 EU-2 제올라이트를 제조하는 방법을 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 방법은 물, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, pH 조절 물질, 적어도 1종의 구조유도물질 및 적어도 1종의 계면활성제를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계 및 건조 및 열처리하는 단계를 포함한다.
- [37] 상기 실리카 전구체는 예를 들어, 실리카이트, 실리카 겔, 폼 실리카, 침전(precipitated) 실리카, 콜로이드 실리카, 소듐 실리카이트, 테트라메틸 오르소 실리카이트, 테트라에틸 오르소 실리카이트, 보로실리카이트 및 플루오로실리카이트로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 이들 중 어느 하나를 단독으로 사용할 수 있음은 물론, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [38] 상기 알루미늄 전구체는 예를 들어, 소듐 알루미늄네이트, 소듐 알루미늄 설페이트 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 이들 중 어느 하나를 단독으로 사용할 수 있음은 물론, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [39] 상기 pH 조절물질은 예를 들어, 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드, 루비듐 하이드록사이드, 세슘 하이드록사이드 및 암모늄 하이드록사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 이들 중 어느 하나를 단독으로 사용할 수 있음은 물론, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [40] 본 발명의 계층화된 제올라이트의 제조방법은 상기 물, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체 및 pH 조절물질을 포함하는 혼합물에 구조유도물질 및 계면활성제를 투입한다.
- [41] 본 발명의 계층화된 EU-2 제올라이트는 상기 구조유도물질 및 계면활성제를 사용하여, 원-포트(one-pot) 반응에 의해 합성한다. 상기 원-포트 반응이라 함은 구조유도물질과 계면활성제를 함께 포함하는 상태에서 계층화된 EU-2 제올라이트를 합성하는 것으로서, 구조유도물질은 마이크로 세공을 갖는 EU-2 제올라이트 합성을 유도하며, 동시에 상기 합성된 EU-2 제올라이트의 시드가 결정화가 되는 과정에서 계면활성제에 의한 메조기공을 형성하도록 유도하는 것이다.
- [42] 이와 같이 구조유도물질과 함께 계면활성제를 투입함으로써 상기 구조유도물질은 마이크로 세공을 갖는 EU-2 제올라이트 구조체 형성을 위한

주형제로서의 역할을 수행하여 EU-2 제올라이트 구조를 유도하며, 상기 계면활성제는 메조 세공을 형성하는데 기여함으로써 마이크로 세공 및 메조 세공을 포함하는 계층화된 EU-2 제올라이트를 형성할 수 있다.

- [43] 상기 구조유도물질에 의해 제올라이트 골격을 갖는 시드가 형성되며, 상기 형성된 시드들이 계면활성제의 마이셀 주변에 서로 뭉쳐 더 큰 입자를 형성하며, 상기 큰 입자 내부의 마이셀이 소성과정에서 탄화되어 제거되면서 메조세공을 유도하거나, 상기 형성된 시드 주변으로 계면활성제 이온이 결합하여 시드간 간격을 넓히는 역할을 유도함으로써 마이크로 세공과 메조 세공을 동시에 갖는 계층화된 EU-2 제올라이트를 제조할 수 있다.
- [44] 이와 같은 본 발명에 따르면 별도의 시드를 사용하지 않아도 계층화된 EU-2 제올라이트를 제조할 수 있어 제올라이트 제조 비용을 감소시킬 수 있다. 물론, 동일한 조건에서 시드를 사용하는 경우에는 결정성 향상 및 입자의 균일도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [45] 상기 구조유도물질과 계면활성제는 서로 상이한 탄소수를 갖는 것으로서, 구조유도물질에 비하여 계면활성제의 탄소수가 더 많은 것이 바람직하다.
- [46] 상기 구조유도물질은 주쇄에 10개 이하의 탄소수를 가지며, 암모늄 관능기를 갖는 계면활성제로서, 예를 들어, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트 및 헥사메토늄클로라이드, 헥사메토늄브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 이들 중에서 1종을 단독으로 사용할 수 있음은 물론, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 구조유도물질은 바람직하게는 주쇄에 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하, 6개 이하의 탄소를 갖는 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 주쇄에 탄소수가 10개, 9개, 8개, 7개, 6개, 5개, 4개, 3개 또는 2개이고, 암모늄 관능기를 갖는 계면활성제를 구조유도물질로 사용할 수 있다.
- [47] 상기 계면활성제는 주쇄에 11개 이상의 탄소수를 가지며, 암모늄 관능기를 갖는 계면활성제로서, 예를 들어, 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 세틸트리메틸암모늄클로라이드 및 세틸피리디늄클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 이들 중에서 1종을 단독으로 사용할 수 있음은 물론, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 계면활성제는 바람직하게는 주쇄에 11개 이상, 12개 이상, 13개 이상, 14개 이상, 15개 이상, 16개 이상의 탄소를 갖는 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 주쇄에 탄소수가 11개, 12개, 13개, 14개, 15개 또는 16개이고, 암모늄 관능기를 갖는 계면활성제를 들 수 있다.
- [48] 본 발명의 방법에 의해 마이크로 세공과 메조 세공을 동시에 포함하며, 이들이 계층적으로 연결된 계층화된 EU-2 제올라이트를 얻을 수 있다.
- [49] 상기 계층화된 EU-2 제올라이트를 제조하는 경우, 실리카 전구체가 염기성 수용액에서 해리되었다가 다시 고분자 중합반응되어 골격체를 이루는 과정에서

얼마나 균일하게 녹아서 다시 제조됨에 따라 전체적인 결정의 균일도 및 크기를 결정할 수 있다.

- [50] 이에 상기 물은 물에 대한 실리카의 몰비(실리카/물 몰비)가 0.05 내지 0.13의 범위로 되도록 포함할 수 있다. 물에 대한 실리카의 몰비가 적정 범위 상한인 경우 수득률이 감소하는 경향이 있으며 하한인 경우 겔의 점도가 높아져 균일도가 감소하는 영향이 있다. 실리카-물 몰비는 반응의 균일도를 조절하는 요소로서, 상기와 같은 수치범위를 만족하는 경우 균일한 결정 크기를 유도할 수 있으며, 이에 따라 바람직한 범위 내로 결정의 크기를 조절할 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 물에 대한 실리카의 몰비는 0.083 내지 0.13일 수 있다.

- [51] 상기 계층화된 EU-2 제올라이트를 제조함에 있어서, 실리카에 대한 구조유도물질의 몰비, 구조유도물질/실리카 몰비는 1/160 내지 1/38의 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다. 구조유도물질/실리카의 몰비가 1/160보다 작은 경우에는 제올라이트 구조 형성에 참여하지 않는 여분의 실리카가 생성되어 실리카 결정질 등을 형성시켜 전체적인 순도를 감소시키며, 전체 수득율도 감소시킬 수 있다. 또한 1/38을 초과하여 과량의 구조유도물질을 사용하는 경우에는 구조유도물질 간에 다른 구조를 형성시켜 합성하고자 하는 EU-2 제올라이트 구조와는 다른 불순물을 형성시키거나 동일한 구조를 형성시키더라도 다른 모폴로지(morphology)를 형성시켜 순도를 감소시킬 수 있다. 상기 실리카에 대한 구조유도물질의 몰비는 1/115 내지 1/50의 몰비를 갖는 것이 보다 좁은 범위의 모폴로지를 제공하여 균일도를 향상시킬 수 있으며, 이로 인해 촉매의 활성을 증대시킬 수 있어 보다 바람직하다.

- [52] 상기 계층화된 EU-2 제올라이트를 제조함에 있어서, 실리카에 대한 계면활성제의 몰비, 계면활성제/실리카 몰비는 1/200 내지 1/20의 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다. 계면활성제의 양이 1/200 미만인 경우에는 계면활성제가 마이셀을 형성하는 임계농도 이하가 되어, 계면활성제가 마이셀을 형성하지 못하거나, 구조유도물질에 의해 형성된 시드의 주변에 계면활성제 이온이 효과적으로 결합하지 못해 메조세공을 효과적으로 형성하지 못한다. 상기 계면활성제/실리카 몰비가 1/200 이상이면 마이셀의 생성량이 증가하거나 구조유도물질에 의해 형성된 시드의 주변으로 결합하는 계면활성제 이온의 양이 많아져 시드 입자간 간격을 더 많이 확보함으로써 더 많은 메조세공을 유도할 수 있다. 그러나, 계면활성제/실리카 몰비가 1/20를 초과하는 경우에는 오히려 비정질상의 실리카 물질이 함께 생성되어 EU-2 자체의 결정성과 균일도를 떨어뜨리는 문제가 발생할 수 있다. 상기 실리카에 대한 계면활성제의 몰비는 1/200 내지 1/50의 몰비를 갖는 것이 보다 좁은 범위의 모폴로지를 제공하여 균일도를 향상시킬 수 있으며, 이로 인해 촉매의 활성을 증대시킬 수 있어 보다 바람직하다.

- [53] 상기 물, 실리카 전구체, 알루미나 전구체, pH 조절물질, 구조유도물질 및 계면활성제를 포함하는 혼합물은 30분 내지 24시간의 범위 내에서 혼합하는

것이 바람직하다. 혼합시간이 짧아지면 균일도가 떨어지며, 혼합시간이 길어지면 시드의 생성이 과하게 이루어져 전체적으로 큰 결정이 생성되어 활성을 감소시킬 수 있다.

- [54] 또한, 상기 혼합시키는 단계는 EU-2 시드를 첨가하여 혼합시키는 것이 보다 바람직하다. 구조유도물질과 계면활성제를 함께 사용함에 있어서 EU-2 시드를 첨가하여 합성하면, 원-포트 반응이 보다 성공적으로 진행될 수 있음은 물론, 제조된 EU-2 제올라이트의 XRD 상의 결정성도 향상시킬 수 있으며, 작고 균일한 입자의 생성을 향상시킬 수 있다.
- [55] 상기 제조된 물, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, pH 조절물질, 구조유도물질 및 계면활성제를 포함하는 혼합물은 필요에 따라 겔화하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 겔화는 구조유도물질과 계면활성제를 잘 혼합하기 위한 것으로서, 상온(25°C) 내지 80°C의 온도범위에서 3시간 내지 24시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [56] 상기 겔화가 25°C 미만의 낮은 온도에서 수행하는 경우에는 시드를 사용하지 않는 조건 하에서 용액의 점도 감소 및 실리카 해리 및 중합 속도가 너무 느려 EU-2 제올라이트 구조의 결정이 잘 생성되지 않으며, 온도가 80°C를 초과하는 경우에는 구조유도물질과 계면활성제가 잘 혼합되지 않고, 오히려 구조유도물질 또는 계면활성제 성능을 감소시키는 문제가 있다.
- [57] 한편, 상기 겔화를 3시간 이상 수행하는 경우에는 EU-2 결정 구조를 안정적으로 유도할 수 있다. 그러나, 겔화의 시간을 24시간을 초과하여 수행하는 경우에는 오히려 구조유도물질과 계면활성제가 서로 방해받아 결정이 성장하지 못하고 비정질의 실리카를 형성하는 문제가 있다. 다만, EU-2 시드를 사용하는 경우에는 겔화 시간을 증가시키더라도 포함된 EU-2 시드가 EU-2 제올라이트 구조를 유도하므로 동일 조건에서도 메조 세공을 포함한 계층화된 EU-2 제올라이트 구조를 보다 잘 형성할 수 있다.
- [58] 상기 계층화된 EU-2 제올라이트의 합성을 위해, 상기 얻어진 혼합물 또는 겔화물을 140 내지 190°C의 온도에서 반응시키는 것이 바람직하다. 즉, 140°C 미만의 온도에서는 EU-2 결정이 형성되지 않거나 결정화를 저하시킨다. 하지만 190°C를 초과하는 온도에서는 실리카 전구체로부터 EU-2 골격체 이외에 불순물로 작용하는 석영 결정을 형성시켜 시료의 순도를 떨어뜨리는 문제를 나타낸다. 또한, 지나치게 고온으로 되어, 구조유도물질 및 계면활성제가 분해되는 문제를 야기한다.
- [59] 그러나, 상기 반응 온도가 140 내지 190°C의 범위를 충족하는 경우에는 EU-2 결정의 순도 또는 결정 크기를 바람직한 범위로 제어할 수 있다. 상기 반응 온도는 보다 바람직하게는 150 내지 180°C일 수 있으며, 가장 바람직하게는 160 내지 180°C일 수 있다.
- [60] 상기 반응은 36시간 이상 수행하는 것이 바람직하다. 36시간 이상 동안 반응을 수행하면 계층화된 EU-2 제올라이트의 합성이 가능하다. 그러나, 결정성을

향상시키기 위해 합성 시간을 72시간을 초과하는 경우, 오히려 석영(Quartz)이 다량 생성되는 부작용이 발생하는 문제가 있는바, 72시간 이하로 수행하는 것이 바람직하다. 다만, 시드를 포함하는 경우에는 반응시간을 보다 증가시키더라도 석영의 생성량을 현저히 감소시킬 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

- [61] 또한, 본 발명의 계층화된 EU-2 제올라이트의 제조는 필요에 따라, 합성된 EU-2 제올라이트를 1회 이상 세척하는 후처리 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한 세척된 EU-2 제올라이트를 건조하는 단계, 건조된 EU-2 제올라이트를 소성하는 단계를 포함할 수 있으며, 이후 이온교환하는 단계, 이온교환 후 소성하는 단계를 포함할 수 있다. 합성된 EU-2 제올라이트가 촉매로 사용되기 위해 H-형태(form)로 형성하는 것이 필요한데, 이를 위해 합성된 Na- 형태에서 NH_4 -형태로 이온교환시킨 후 소성을 통해 H-형태로 전환할 수 있다.
- [62] 상기와 같은 본 발명의 방법에 따르면, 2nm 미만의 마이크로 세공과 2 내지 50nm의 메조 세공을 포함하며, 상기 마이크로 세공과 메조 세공이 계층적으로 연결된 계층화된 EU-2 제올라이트를 얻을 수 있다.
- [63] 상기 계층화된 EU-2 제올라이트는 2nm 미만의 마이크로 세공 및 2 내지 50nm 크기의 충분히 큰 메조 세공이 계층적으로 연결되어 있어, 상기 메조 세공을 통해 윤활기유, 디젤유 등 높은 비점을 갖는 유분의 원활한 확산 효과를 얻을 수 있다.
- [64] 본 발명은 계층화된 EU-2 제올라이트는 실리카에 대한 알루미늄의 몰비(SAR)가 90 내지 160인 EU-2 결정구조를 갖는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 95 내지 140일 수 있다. 이와 같은 실리카에 대한 알루미늄의 몰비를 갖는 경우 수소화 이성화 반응에 충분한 산점을 보유할 수 있으나, 90 미만인 경우 크래킹 반응이 증가하여 이성화 유분의 수율이 감소하는 문제가 있으며, 160을 초과하는 경우에는 촉매 활성점이 부족하여 수소화 이성화 반응이 충분히 일어나지 않는 문제점이 있다.
- [65] 본 발명은 계층화된 EU-2 제올라이트는 상기한 바와 같이, 마이크로 세공과 메조 세공이 계층적으로 연결된 계층적 구조를 가짐으로써 N_2 흡착-탈착에 의한 BET 표면적이 190 내지 $310\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 200 내지 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이며, $\text{P}/\text{P}_0 = 0.99$ 에서의 총 세공부피는 0.15 내지 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$, 바람직하게는 0.17 내지 $0.36\text{cm}^3/\text{g}$ 을 갖는다.
- [66] 구체적으로, BET 식에 의해 마이크로 세공 표면적과 메조 세공의 표면적은 각각 140 내지 $240\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 150 내지 $230\text{m}^2/\text{g}$ 및 40 내지 110, 바람직하게는 45 내지 $105\text{m}^2/\text{g}$ 이고, t-플롯 분석에 의한 마이크로 세공 부피는 0.060 내지 $0.090\text{cm}^3/\text{g}$, 바람직하게는 0.063 내지 $0.083\text{cm}^3/\text{g}$ 이다. 상기 메조세공은 마이크로 세공을 갖는 EU-2 일차입자 간에 형성된 세공으로서, 메조세공의 표면적은 일차입자의 외표면적(External Surface Area)을 측정하여 나타낼 수 있다.
- [67] 상기 메조세공은 마이셀의 생성이나 구조유도물질에 의해 형성된 시드의

주변으로 결합하는 계면활성제 이온의 양이 많아져 시드 입자간 간격을 더 많이 확보함으로써 더 많은 메조 세공을 유도할 수 있다

- [68] 본 발명의 계층화된 EU-2 제올라이트는 마이크로 세공의 산점이 주된 촉매 활성점이고, 계층적으로 연결된 메조 세공은 윤택기유, 디젤유 등 높은 비점을 갖는 유분의 원활한 확산 효과를 제공하는 기능을 하므로, 마이크로 세공과 메조 세공의 균형이 중요하다. 따라서, 마이크로 세공의 표면적 및 부피가 상기한 바와 같은 범위에 미달하면, 얻어진 계층화된 EU-2 제올라이트의 촉매 활성이 감소하는 문제가 있으며, 마이크로 세공의 표면적 및 부피가 상기한 바와 같은 범위를 초과하면, 유분의 확산이 원활하지 않아 원하지 않는 크래킹 반응이 증가할 수 있다.
- [69] 상기 t-플롯 분석에 따른 마이크로 세공과 메조 세공은 IUPAC 규정에 따른 2nm 미만의 마이크로 세공과 2 내지 50nm의 메조 세공의 크기와는 정확히 일치하는 것이 아니다. 또한 종래의 계층구조 제올라이트 세공 분석법은 켈빈식(Kelvin Equation)에 기반한 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법으로 분석하였으나, 이 계산식은 액체의 표면장력을 포함하고 있어, 메조 세공 분석에는 적용이 가능하나 마이크로 세공을 함께 가지는 계층화된 제올라이트 분석에는 부적합하다. 특히, 마이크로 세공과 메조 세공의 경계에서, 인장강도효과(TSE: Tensile Strength Effect)에 의한 4nm 크기의 가상(Artificial) 기공이 계산되는 치명적인 오류를 가지고 있다.
- [70] 상기 오류를 극복하고 상기 계층화된 EU-2 제올라이트의 마이크로 세공과 메조 세공이 계층화된 정도는 널리 사용되는 NLDFT 기법(Nonlocal Density Functional Theory)을 이용하여 세공 사이즈별 세공의 빈도(함량)와 누적 특성을 분석할 수 있다. 상기 NLDFT 기법으로부터 분석하여 계층화 지수(HI: Hierarchical Index)를 정의할 수 있으며, 분석된 메조 세공의 표면적과 부피의 비율(Ratio)을 아래와 같이 각각 제1 계층화 지수 및 제2 계층화 지수로 정의할 수 있다.
- [71] ·제1 계층화 지수: NLDFT 분석에 따른 총세공 표면적 중 메조 세공 표면적의 비율
- [72] ·제2 계층화 지수: NLDFT 분석에 따른 총세공 부피 중 메조 세공 부피의 비율
- [73] 상기 제1 및 제2 계층화 지수는 전체 세공 중에서 메조 세공이 기여하는 정도를 나타내는 지수이다. 제1 계층화 지수 및 제2 계층화 지수가 높다는 것은 전체 세공 대비 메조세공의 비율이 높다는 의미로, 제1 계층화 지수는 표면적 비율이며, 제2 계층화 지수는 부피 비율을 의미한다.
- [74] 본 발명에 따른 계층화된 EU-2 제올라이트는 제1 계층화 지수가 0.10 내지 0.40, 바람직하게는 0.14 내지 0.30이고, 제2 계층화 지수는 0.50 내지 0.90, 바람직하게는 0.55 내지 0.80을 갖는 것이 바람직하다. 상기 제1 계층화 지수가 0.10보다 작으면 메조 세공이 충분히 발달하지 않아 윤택기유, 디젤유 등 높은 비점을 갖는 유분의 원활한 확산이 어렵고, 원하지 않는 크래킹 반응이 증가할

수 있다. 한편, 제1 계층화 지수가 0.4보다 크면 수소화 이성화 반응에 필요한 촉매 활성점을 갖는 마이크로 세공의 양이 충분하지 않아 촉매 활성이 감소하는 등, 촉매의 성능을 기대하기 어렵다.

발명의 실시를 위한 형태

[75] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명의 일 실시형태에 대한 것으로서, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[76] **실시예 1:** 계층화된 EU-2 제올라이트 및 SAR(=103)

[77] 구조유도물질로서 헥사메토늄 클로라이드(Hexamethonium Chloride) 1.37g, 알루미늄 전구체로서 소듐알루미늄에이트(Sodium aluminate) 0.46g, 실리카 전구체로서 Ludox-HS40 48.16g, 계면활성제로서 세틸트리메틸암모늄 클로라이드(CTAC) 4.36g 및 수산화나트륨(NaOH) 2.49g을 탈이온수(DI Water) 68g에 용해하여 혼합액을 만들었다. 이때, 온도는 상온을 유지하였다.

[78] 상기 혼합액에 있어서, 실리카:구조유도물질:계면활성제:물의 물비는 1:0.016:0.011:17.4이다.

[79] 테프론 재질로 코팅된 수열 합성 반응기에 최종 혼합액을 넣고, 160°C 조건에서 3일(72시간)동안 반응하여 제올라이트 물질을 수득하였다.

[80] 수득된 제올라이트 물질을 증류수로 충분히 씻어낸 후, 60°C에서 12시간 건조하고, 550°C에서 5시간 소성함으로써 유기 계면활성제 CTAC을 제거하여 마이크로 세공과 메조 세공을 동시에 가지는 계층화된 제올라이트(EU2-Na)를 제조하였다.

[81] **실시예 2:** 실시예 1 + 시드

[82] 실시예 1의 혼합액에 EU-2 시드 0.96g을 추가로 혼합하여 혼합액을 만들었다. 이때, 온도는 상온을 유지하였다.

[83] 상기 혼합액에 있어서, 실리카:구조유도물질:계면활성제:물의 물비는 1:0.015:0.01:16.5이다.

[84] 테프론 재질로 코팅된 수열 합성 반응기에 최종 혼합액을 넣고, 165°C 조건에서 2일(48시간) 반응하여 제올라이트 물질을 수득하였다.

[85] 수득된 제올라이트 물질을 증류수로 충분히 씻어낸 후, 60°C에서 12시간 건조하고, 550°C에서 5시간 소성함으로써 유기 계면활성제 CTAC을 제거하여 마이크로 세공과 메조 세공을 동시에 가지는 계층화된 제올라이트(EU2-Na)를 제조하였다.

[86] **실시예 3:** 실시예 2 + 구조유도물질 감소

[87] 구조유도물질로서 헥사메토늄 클로라이드(Hexamethonium Chloride) 1.03g, 알루미늄 전구체로서 소듐알루미늄에이트(Sodium aluminate) 0.46g, 실리카 전구체로서 Ludox-HS40 48.16g, CTAC 4.36g, EU-2 시드 0.96g, 그리고 수산화나트륨(NaOH) 2.49g을 탈이온수 68g에 용해하여 혼합액을 만들었다.

- 이때, 온도는 상온을 유지하였다.
- [88] 상기 혼합액에 있어서, 실리카:구조유도물질:계면활성제:물의 물비는 1:0.011:0.01:16.5이다.
- [89] 테프론 재질로 코팅된 수열 합성 반응기에 최종 혼합액을 넣고, 165°C 조건에서 2일(48시간) 반응하여 제올라이트 물질을 수득하였다.
- [90] 증류수로 충분히 씻어낸 후, 60°C에서 12시간 건조하고, 550°C에서 5시간 소성함으로써 유기 계면활성제 CTAC을 제거하여 마이크로 세공과 메조 세공을 동시에 가지는 계층화된 제올라이트(EU2-Na)를 제조하였다.
- [91] 실시예 4: 실시예 3 + SAR (=143)
- [92] 구조유도물질로서 헥사메토늄 클로라이드(Hexamethonium Chloride) 0.82g, 알루미나 전구체로서 소듐 알루미네이트(Sodium aluminate) 0.34g, 실리카 전구체로서 Ludox-HS40 48.16g, CTAC 4.36g, EU-2 시드 0.96g, 그리고 수산화나트륨(NaOH) 2.55g을 탈이온수 68g에 용해하여 혼합액을 만들었다. 이때, 온도는 상온을 유지하였다.
- [93] 상기 혼합액에 있어서, 실리카:구조유도물질:계면활성제:물의 물비는 1:0.009:0.01:16.5이다.
- [94] 테프론 재질로 코팅된 수열 합성 반응기에 최종 혼합액을 넣고, 165°C 조건에서 2일(48시간) 반응하여 제올라이트 물질을 수득하였다.
- [95] 증류수로 충분히 씻어낸 후, 60°C에서 12시간 건조하고, 550°C에서 5시간 소성함으로써 유기 계면활성제 CTAC을 제거하여 마이크로 세공과 메조 세공을 동시에 가지는 계층화된 제올라이트 (EU2-Na)를 제조하였다.
- [96] 실시예 5: 실시예 1 + 겔화온도 60°C + SAR (=137)
- [97] 구조유도물질로서 헥사메토늄 클로라이드(Hexamethonium Chloride) 1.37g, 알루미나 전구체로서 소듐 알루미네이트(Sodium aluminate) 0.34g, 실리카 전구체로서 Ludox-HS40 48.16g, CTAC 4.36g, 그리고 수산화나트륨(NaOH) 2.55g을 탈이온수 68g에 용해하여 혼합액을 만들었다. 이때, 온도는 60°C를 유지하였다.
- [98] 상기 혼합액에 있어서, 실리카:구조유도물질:계면활성제:물의 물비는 1:0.016:0.011:17.35이다.
- [99] 테프론 재질로 코팅된 수열 합성 반응기에 최종 혼합액을 넣고, 160°C 조건에서 3일(72시간) 반응하여 제올라이트 물질을 수득하였다.
- [100] 증류수로 충분히 씻어낸 후, 60°C에서 12시간 건조하고, 550°C에서 5시간 소성함으로써 유기 계면활성제 CTAC을 제거하여 마이크로 세공과 메조 세공을 동시에 가지는 EU-2 제올라이트(EU2-Na)를 제조하였다.
- [101] 비교예 1: EU-2 샘플 (SAR =134)
- [102] 구조유도물질로서 헥사메토늄 클로라이드(Hexamethonium Chloride) 2.32g, 알루미나 원료물질로서 소듐 알루미네이트(Sodium aluminate) 0.39g, 실리카 원료물질로서 Ludox-HS40 48.23g, 그리고 수산화나트륨(NaOH) 2.53g을

- 탈이온수 69g에 용해하여 혼합액을 만들었다. 이때, 온도는 상온을 유지하였다.
- [103] 상기 혼합액에 있어서, 실리카:구조유도물질:계면활성제:물의 물비는 1:0.026:0:17이다.
- [104] 테프론 재질로 코팅된 수열 합성 반응기에 최종 혼합액을 넣고, 165°C 조건에서 2일(48시간) 반응하여 제올라이트 물질을 수득한 후, 증류수로 충분히 씻어내고, 60°C에서 12시간 건조하고, 550°C에서 5시간 소성하여 EU-2 제올라이트(EU2-Na)를 제조하였다.
- [105] **실험예 1**
- [106] X-선 회절 분석은 PANalytical X-선 회절계를 사용하여 수행하였다. 분석은 모두 소듐(Na⁺) 형태의 EU-2를 사용하였다. X-선 회절 분석은 구리(Cu)를 사용하여 40kV, 30mA에서 측정되었으며, 스캔 스텝사이즈는 0.02626°로 하여 5°에서 80°까지 연속 스캔하여 얻었다.
- [107] 도 1에 실시예 1 내지 5 및 비교예 1의 제올라이트에 대한 X-선 회절 분석 결과를 도시하였다.
- [108] 도 1의 X-선 회절분석 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 제올라이트는 모두 EU-2 제올라이트임을 확인할 수 있다. 단, 실시예 3 및 4의 제올라이트는 크로스토발라이트 물질을 일부 포함하였다.
- [109] **실험예 2**
- [110] 질소흡탈착 분석은 ASAP2020으로 분석하였으며, 시료는 소듐(Na⁺) 형태의 EU-2를 이용하였으며, 350°C에서 3시간 동안 진공 하에서 전처리한 후 분석을 수행하였다.
- [111] 시료의 표면적(SBET, S_{micro}, S_{ext})은 BET 식을 이용하여 계산하였고, 세공 총 부피(V_{total})는 P/P₀=0.99atm에서의 질소 흡착량으로부터 도출하였으며, 마이크로 세공 부피(V_{micro})는 t-플롯(t-plot)을 사용하여 얻어졌으며, 메조 세공의 부피는 세공 총 부피에서 마이크로 세공의 부피를 제외한 값으로 하였다.
- [112] 세공 분포는 계층구조 제올라이트 분석에 적합한 NLDFT 분석법을 이용하였으며, N₂@77K, Cylindrical Pores in an Oxide Surface 모듈을 사용하였다.
- [113] 아래 표 1에 실시예 및 비교예의 주요 물성을 나타내었다.
- [114] 아래 표 1에 있어서, SAR은 실리카에 대한 알루미나의 물비를 나타내며, SBET는 BET 표면적(m²/g)을 나타내고, S_{ext}는 메조세공 표면적(m²/g)을 나타내며, V_{total}은 세공 총부피(cm³/g)를 나타내고, V_{micro}는 마이크로 세공의 부피(cm³/g)를 나타내며, 제1 HI 및 제2 HI는 각각 제1 계층화 지수 및 제2 계층화 지수를 나타낸다.

[115] [표1]

	SAR	SBET	Smicro	Sext	Vtotal.	Vmicro	제1 HI	제2 HI
실시예 1	103	272	175	97	0.30	0.071	0.27	0.78
실시예 2	110	277	212	65	0.30	0.087	0.26	0.76
실시예 3	106	252	169	83	0.34	0.070	0.23	0.78
실시예 4	143	215	159	56	0.30	0.066	0.21	0.76
실시예 5	137	265	215	50	0.18	0.087	0.16	0.58
비교예 1	134	261	241	20	0.15	0.091	0.06	0.38

[116] 나아가, NLDFT 분석에 의한 세공 사이즈(기공폭)별 세공 표면적의 분포(빈도, 함량) 특성 및 누적 특성을 도 2에 나타내었으며, NLDFT 분석에 의한 세공 사이즈(기공폭)별 세공 체적의 분포(빈도, 함량) 특성 및 누적 특성을 도 3에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에 따른 제올라이트의 제1 계층화지수를 도 4에 나타내었다. 상기 표 1로부터, 실시예 1 내지 5에 의해 얻어진 제올라이트는 비교예 1에 비하여 메조세공을 나타내는 메조세공 표면적 값이 커 메조 세공이 충분히 발달하였음을 알 수 있다. 한편, 비교예 1은 마이크로 세공 부피에 비하여 세공 총 부피의 값이 약 0.06cm³/g 정도 차지하는 결과를 나타내는 반면, 실시예 1 내지 5는 마이크로 세공 부피가 약 0.1cm³/g 이상으로 차지하는 결과를 나타내고 있는바, 메조세공이 충분히 발달하였음을 또한 알 수 있다.

[117] 세공 크기에 따른 세공 표면적 및 세공 부피를 각각 나타내는 도 2 및 도 3을 살펴보면, 세공 크기별로 뚜렷이 분리된 피크를 나타내는바, 이로부터 마이크로 세공과 메조세공이 분리되어 있음을 알 수 있다.

[118] 특히, 실시예 1 내지 5에서 얻어진 EU-2 제올라이트는 비교예 1에 대비하여 마이크로 세공 영역의 피크가 감소하고 상대적으로 메조 세공 영역의 피크가 증가한 결과를 나타낸다. 이는, 표 1 및 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서 얻어진 각 제올라이트의 제1 계층화지수 및 제2 계층화지수가 비교예 1에 따른 제올라이트에 비하여 현저히 높은 값을 나타내며, 이와 같이 계층화지수가 증가함으로써 마이크로 세공뿐만 아니라 메조 세공도 잘 발달되어 마이크로 세공과 메조세공이 계층화되어 있음을 보여주는 것이다.

[119] 실험예 3

[120] (1) 촉매 합성

[121] 수열 합성된 EU2-Na 제올라이트를 1N 질산암모늄(Ammonium Nitrate) 수용액을 이용하여 60°C에서 2hr 동안 NH₄⁺ 이온으로 이온교환하였다.

[122] 상기 용액을 증류수로 여과하여 건조시킨 후 같은 절차를 1회 반복하여 암모늄 이온을 함유한 EU-2를 합성하였다(EU2-NH₄).

- [123] 증류수로 충분히 씻어내고, 60°C에서 12시간 건조하고, 500°C에서 3시간 소성하여 수소이온을 함유한 EU-2 제올라이트(EU2-H)를 제조하였다.
- [124] 이온교환된 EU2-H 제올라이트는 바인더로서 슈도보헤마이트(Pseudoboehmite)와 1:1의 중량비로 혼합하였고, Pt 함량 기준 0.6중량%가 되도록 $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ 수용액을 EU-2 제올라이트와 바인더 혼합물에 함침하였다. 함침이 완료된 촉매는 120°C의 온도에서 3시간 동안 건조시켰고, 500°C에서 3시간 동안 소성시켜 촉매를 제조하였다.
- [125] (2) n-헥사데칸의 전환실험
- [126] 상기 수득된 이성화 반응용 촉매를 1/2인치 외경의 고정층 반응기에 충전하고 260°C에서 1시간 이상 활성화시킨 후 반응 실험을 시작하였다.
- [127] 반응 실험은 n-헥사데칸 공급물을 펌프를 사용하여 1g/hr의 속도로 반응기에 주입하여 시작하며, 반응조건은 30기압, 수소 주입은 650cc/hr 속도로 조절하였다. 이에 따른 n-C₁₆ 전환율의 함수로서 iso-C₁₆의 수율을 도 5에 그래프로 나타내었으며, 촉매의 제1 계층화 지수(Hierarchical Index)에 따른 이성화 반응 수율을 도 6에 그래프로 나타내었다. 나아가, 표 2에 함께 나타내었다.
- [128] [표2]

	n-C ₁₆ 전환율(%)	i-C ₁₆ 수율(wt%)	크래킹율(wt%)
실시예 1	94.9	86.1	8.8
실시예 2	93.9	86.7	7.2
실시예 3	93.6	88.0	5.6
실시예 4	93.8	88.5	5.3
실시예 5	93.8	85.4	8.4
비교예 1	93.5	82.0	11.5

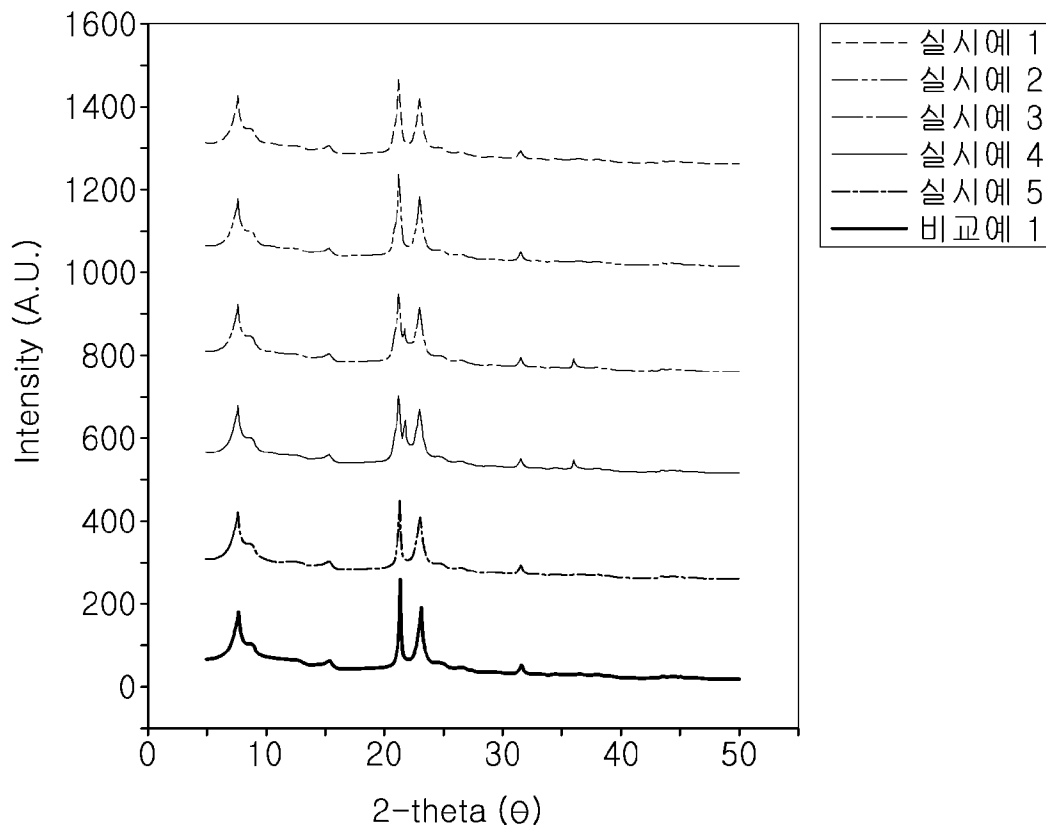
- [129] 상기 수소화 이성화 공정은 탄화수소 원료에 대하여, 예를 들면 약 200 내지 500°C(구체적으로 약 220 내지 450°C, 보다 구체적으로 약 240 내지 400°C)의 온도, 약 1 내지 200기압(구체적으로 약 100 내지 180기압, 보다 구체적으로 약 130 내지 150기압)의 수소 압력, 약 0.1 내지 10hr⁻¹(구체적으로 약 0.5 내지 5hr⁻¹, 보다 구체적으로 약 1 내지 2hr⁻¹)의 공간속도(LHSV), 그리고 약 45 내지 1780nm³/m³(구체적으로 약 200 내지 100nm³/m³, 보다 구체적으로 약 480 내지 530nm³/m³)의 수소/공급원료 비의 조건 하에서 수행될 수 있다. 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

청구범위

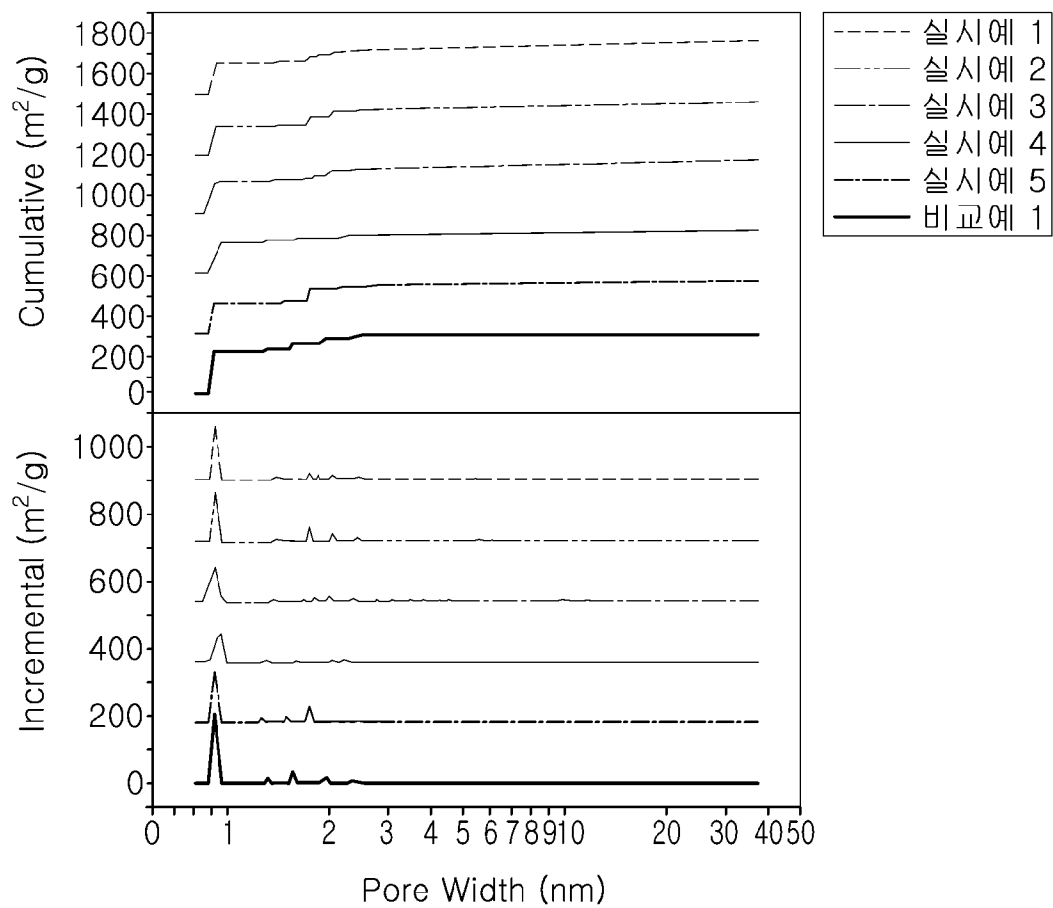
- [청구항 1] 물, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, pH 조절 물질, 적어도 1종의 구조유도물질 및 적어도 1종의 계면활성제를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계; 및 건조 및 열처리하는 단계를 포함하되, 상기 구조유도물질 및 계면활성제는 서로 상이한 탄소수를 갖는 것으로서, 구조유도물질에 비하여 계면활성제의 탄소수가 더 많은 것인 계층화된 EU-2형 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 구조유도물질은 주쇄의 탄소수가 10개 이하이고, 암모늄 관능기를 가지며, 계면활성제는 주쇄의 탄소수가 11개 이상이고, 암모늄 관능기를 가지는 것인 계층화된 EU-2형 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 구조유도물질은 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 및 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 헥사메토늄클로라이드, 헥사메토늄브로마이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나인 계층화된 EU-2형 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에서, 상기 계면활성제는 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 세틸트리메틸암모늄클로라이드 및 세틸피리디늄클로라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나인 계층화된 EU-2형 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 실리카 전구체는 폼 실리카, 침전(precipitated) 실리카, 콜로이달 실리카, 소듐실리케이트, 테트라메틸오르소실리케이트, 테트라에틸오르소실리케이트, 보로실리케이트 및 플루오로실리케이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나인 계층화된 EU-2형 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 알루미늄 전구체는 소듐알루미늄에이트, 소듐알루미늄셀페이트 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나인 계층화된 EU-2형 제올라이트의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 pH 조절물질은 리튬하이드록사이드, 소듐하이드록사이드, 포타슘하이드록사이드, 루비듐하이드록사이드, 세슘하이드록사이드 및 암모늄하이드록사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나인 계층화된 EU-2형 제올라이트 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 혼합물은 물에 대한 실리카의 물비가 0.05 내지 0.13인 계층화된 EU-2형 제올라이트의 제조방법.

- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 혼합물은 계면활성제를 실리카에 대하여 1/200 내지 1/20의 몰비로 포함하는 것인 계층화된 EU-2형 제올라이트 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 혼합물은 구조유도물질을 실리카에 대하여 1/160 내지 1/38의 몰비로 포함하는 것인 계층화된 EU-2형 제올라이트 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 혼합물은 EU-2 시드를 포함하는 것인 계층화된 EU-2형 제올라이트 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 혼합물을 30분 내지 24시간 혼합한 후에 반응시키는 것인 계층화된 EU-2형 제올라이트 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 혼합물은 상온(25°C) 내지 80°C에서 3시간 내지 24시간 동안 겔화하여 반응시키는 것인 계층화된 EU-2형 제올라이트 제조방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 반응은 140 내지 190°C의 온도범위에서 24시간 내지 72시간 동안 수행하는 것인 계층화된 EU-2형 제올라이트 제조방법.
- [청구항 15] EU-2 결정구조를 가지고, 2nm 미만의 마이크로 세공과 2 내지 50nm의 메조 세공이 계층적으로 연결되어 있으며, 제1 계층화 지수가 0.10 내지 0.40인 계층화된 세공구조를 갖는 EU-2형 제올라이트.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 표면적이 140 내지 240m²/g이고, 총 외표면적이 40 내지 110m²/g인 EU-2형 제올라이트.
- [청구항 17] 제15항에 있어서, SAR이 90 내지 160인 EU-2형 제올라이트.
- [청구항 18] 제15항에 있어서, 총 BET 표면적이 190 내지 310m²/g인 EU-2형 제올라이트.
- [청구항 19] 제15항에 있어서, 제2 계층화 지수가 0.50 내지 0.90인 EU-2형 제올라이트.
- [청구항 20] 제15항에 있어서, 마이크로 세공 부피가 0.060 내지 0.09cm³/g인 EU-2형 제올라이트.

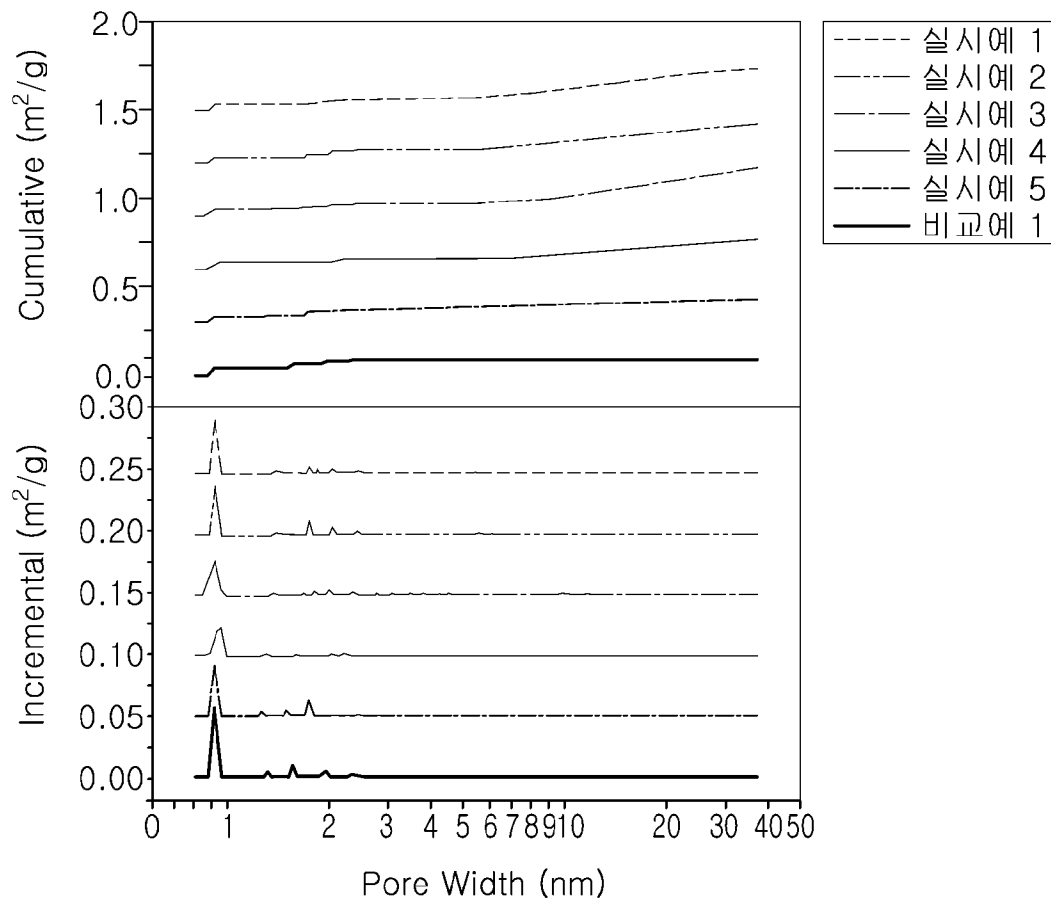
[도1]



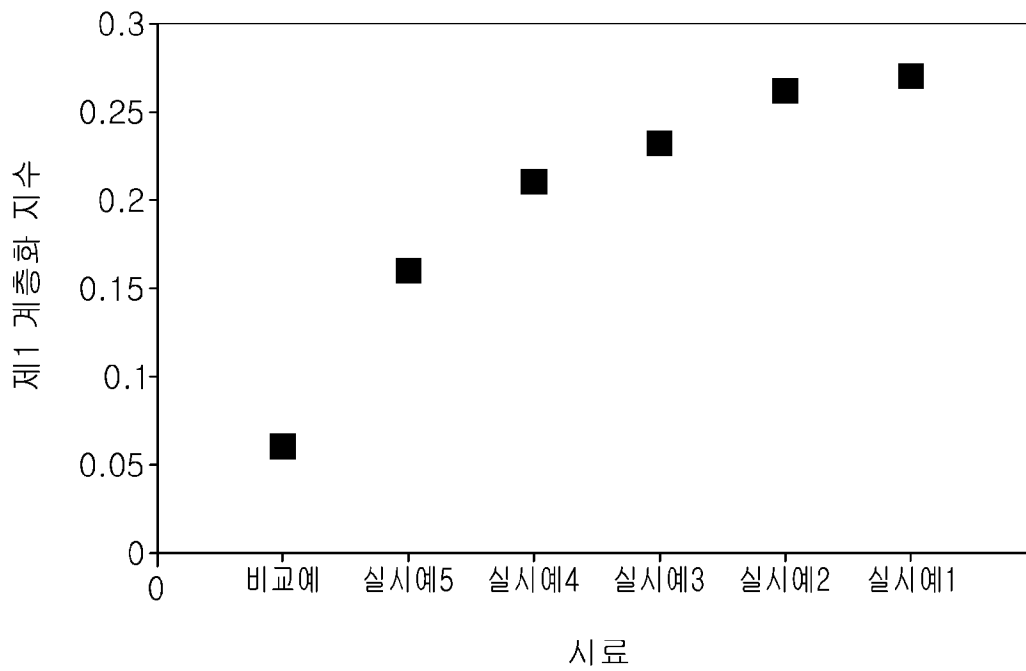
[도2]



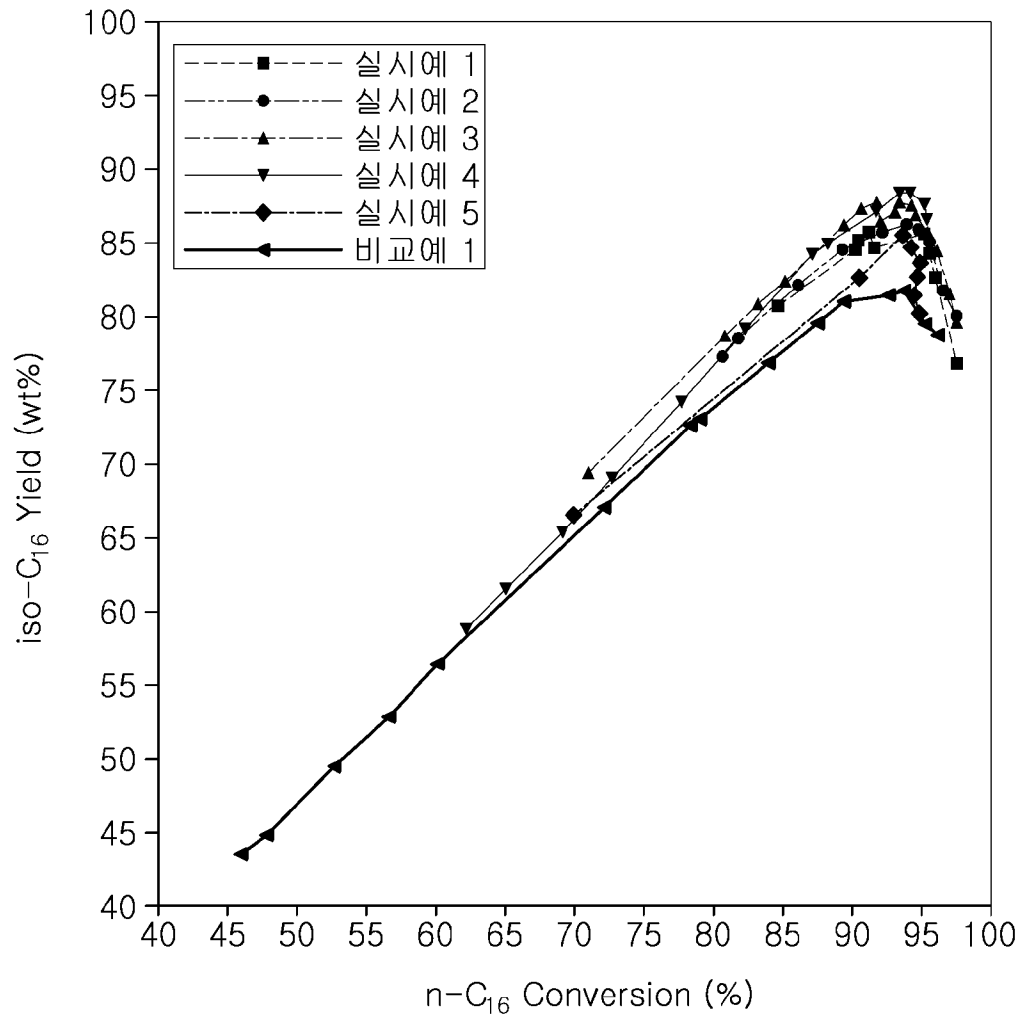
[도3]



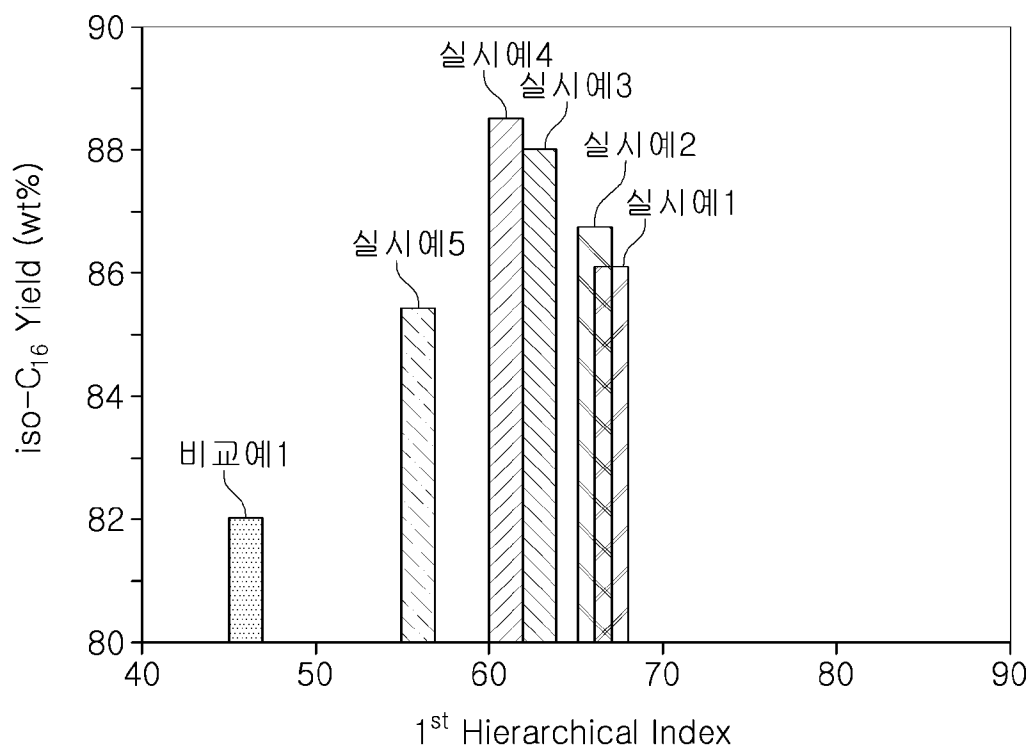
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/02(2006.01)i, B01J 29/70(2006.01)i, C10G 45/64(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 39/02; C01B 33/14; C04B 35/18; C04B 38/00; C01B 33/145; C07C 9/16; B01J 29/70; C10G 45/64

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: silica precursor, alumina precursor, pH control material, structure inducing material, surfactant, drying, heat treatment, zeolite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2007-0041239 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 April 2007 See paragraphs [0012], [0016], [0020]; examples 1, 2; claims 5, 9; and table 1.	1-20
Y	KR 10-2015-0046398 A (SK INNOVATION CO., LTD. et al.) 30 April 2015 See paragraph [0090]; claims 1, 5; and table 2.	1-20
Y	CHOI, Minkee et al., "Amphiphilic Organosilane-directed Synthesis of Crystalline Zeolite with Tunable Mesoporosity.", Nature Materials, 2006, vol. 5, pages 718-723 See pages 719, 720, 722, 723.	1-20
A	CHAL, Robin et al., "Pseudomorphic Synthesis of Mesoporous Zeolite Y Crystals.", Chemical Communication, 2010, vol. 46, pages 7840-7842 See the entire document.	1-20
A	KR 10-2017-0028415 A (TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY et al.) 13 March 2017 See the entire document.	1-20



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

28 AUGUST 2018 (28.08.2018)

Date of mailing of the international search report

28 AUGUST 2018 (28.08.2018)

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/KR2018/005013

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0041239 A	18/04/2007	EP 1937592 A1	02/07/2008
		EP 1937592 A4	15/07/2015
		KR 10-0727288 B1	13/06/2007
		US 2009-0156389 A1	18/06/2009
		US 7785563 B2	31/08/2010
		WO 2007-043731 A1	19/04/2007
KR 10-2015-0046398 A	30/04/2015	CN 104556138 A	29/04/2015
		CN 104556138 B	01/06/2018
		EP 2862627 A2	22/04/2015
		EP 2862627 A3	15/07/2015
		US 2015-0112110 A1	23/04/2015
		US 2017-0259251 A1	14/09/2017
		US 9687828 B2	27/06/2017
		US 9782760 B2	10/10/2017
KR 10-2017-0028415 A	13/03/2017	CN 106687410 A	17/05/2017
		EP 3166910 A1	17/05/2017
		JP 2017-527520 A	21/09/2017
		US 2017-0157598 A1	08/06/2017
		WO 2016-005277 A1	14/01/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 39/02(2006.01)i, B01J 29/70(2006.01)i, C10G 45/64(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 39/02; C01B 33/14; C04B 35/18; C04B 38/00; C01B 33/145; C07C 9/16; B01J 29/70; C10G 45/64

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: 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, pH 조절 물질, 구조유도물질, 계면활성제, 건조, 열처리, 제올라이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2007-0041239 A (한국과학기술원) 2007.04.18 단락 [0012], [0016], [0020]; 실시예 1, 2; 청구항 5, 9; 및 표 1 참조.	1-20
Y	KR 10-2015-0046398 A (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2015.04.30 단락 [0090]; 청구항 1, 5; 및 표 2 참조.	1-20
Y	CHOI, MINKEE 등., "Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity.", Nature materials, 2006, 5권, 페이지 718-723 페이지 719, 720, 722, 723 참조.	1-20
A	CHAL, ROBIN 등., "Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals.", Chemical communication, 2010, 46권, 페이지 7840-7842 전체 문헌 참조.	1-20
A	KR 10-2017-0028415 A (토탈 리서치 앤드 테크놀로지 펠루이 등) 2017.03.13 전체 문헌 참조.	1-20

☐ 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 08월 28일 (28.08.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 08월 28일 (28.08.2018)

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
KR 10-2007-0041239 A	2007/04/18	EP 1937592 A1 EP 1937592 A4 KR 10-0727288 B1 US 2009-0156389 A1 US 7785563 B2 WO 2007-043731 A1	2008/07/02 2015/07/15 2007/06/13 2009/06/18 2010/08/31 2007/04/19
KR 10-2015-0046398 A	2015/04/30	CN 104556138 A CN 104556138 B EP 2862627 A2 EP 2862627 A3 US 2015-0112110 A1 US 2017-0259251 A1 US 9687828 B2 US 9782760 B2	2015/04/29 2018/06/01 2015/04/22 2015/07/15 2015/04/23 2017/09/14 2017/06/27 2017/10/10
KR 10-2017-0028415 A	2017/03/13	CN 106687410 A EP 3166910 A1 JP 2017-527520 A US 2017-0157598 A1 WO 2016-005277 A1	2017/05/17 2017/05/17 2017/09/21 2017/06/08 2016/01/14