(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 20/18
B01D 71/02
C01B 33/20

(45) 공고일자 2002년10월04일
(11) 등록번호 10-0330611
(24) 등록일자 2002년03월18일

(21) 출원번호	10-1995-0704632	(65) 공개번호	특1996-0701697
(22) 출원일자	1995년10월23일	(43) 공개일자	1996년03월28일
번역문제출일자	1995년10월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1994/01301	(87) 국제공개번호	WO 1994/25151
(86) 국제출원일자	1994년04월25일	(87) 국제공개일자	1994년11월10일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 미국 베트남 AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀랜드 영국 룩셈부르크 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 93303187.4 1993년04월23일 EP(EP)

(73) 특허권자 엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 뉴저지주 07036 린덴 피오 박스 710 이스트 린덴 애비뉴 1900

(72) 발명자 덱크맨,해리윌리암
미합중국뉴저지08801클린톤우즈엣지코트4
자콥슨,알랜조셉
미합중국텍사스77005휴스톤라페이트스트리트3027
맥켄리,제임스알렉산더
미합중국뉴저지08801워싱톤패트릿지런4
카이저,클라스
네덜란드왕국엔엘-7511엠비엔쉐데벤닌크부르그19
부르그그라프,안토니에잔
네덜란드왕국엔엘-7548에이엠보에켈로,바스틴글란15
브룬,제거알렉산더에드워드피에터
네덜란드왕국엔엘-7552에스엔헨겔로클리모프스트라트14
짜르네츠키,로타르루에디거
네덜란드왕국엔엘-2352에이케이레이더도르프스판자르드슬란19
레이.프랭크웨니히
미합중국뉴저지07410페어로운27번스트리트0-66
본스,안토니에잔
벨기에왕국비-3010케쎌-로티엔세스틴베그259
모티에르,윌프리드조제프

벨기에왕국비-3010케쎌-로디에스트세스틴베그483
베르둘린,요하네스페트루스
벨기에왕국비-3061리프달블리에귀트28
코코란,에드워드윌리암쥬니어
미합중국펜실바니아18042이스톤스톡커밀로드2149

(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 성영환

(54) 분자체층및그의제조방법

명세서

<1> 본 발명은 분자체, 보다 구체적으로 결정형 분자체, 및 그를 함유하는 층에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 결정형 분자체 입자를 함유하는 층, 특히 지지된 층에 관한 것이다.

<2> 분자체는 물리적 공정, 물리화학적 공정, 및 화학 공정에서 다수의 용도로 사용되고 있는데, 특히 혼합물중에서 성분들을 분리시키는 선택적인 흡착제, 및 촉매로서 사용되고 있다. 이러한 용도에서, 분자체 물질중에서 결정에 의해 한정된 기공 구조는 일반적으로 개방형이어야 하고, 분자체의 제조시 사용된 임의의 구조 -유도제(structure-directing), 또는 형판(template)은 일반적으로 소성에 의해서 제거되어야 한다.

<3> 분자체로서 작용하는 것으로 알려진 다수의 물질중에서도 제올라이트 형태가 잘 알려져 있다. 본 발명에 사용하기 적합한 제올라이트 및 그밖의 물질들은 하기 기술되어 있다.

<4> 분자체를 흡착제 또는 촉매로서 사용할 경우, 이들은 종종 과립형으로 존재한다. 이러한 과립은 완전히 분자체로 구성되거나 또는 결합제 또는 지지체와 분자체의 복합체일 수 있으며, 이러한 복합체의 경우 분자체는 입자의 전체 부피를 통해서 분산되어 있다. 어느 경우에 있어서나, 이러한 과립은, 일반적으로 과립을 통한 물질이동을 개선시키는 비분자체성 기공 구조를 갖는다.

<5> 지지체는 예를 들면, 판 형태와 같이 연속적이거나, 또는 과립형태와 같이 불연속적일 수 있다. 분자체 결정의 크기는, 지지체의 기공이 분자체 결정에 의해서 폐색되더라도 기공이 개방상태로 유지될 수 있는 크기일 수 있다. 다르게는, 분자체는 기공을 효과적으로 폐쇄시킬 수 있을 정도로 기공을 막을 수 있으며, 이러한 경우, 지지체가 연속적이면 분자체 막이 형성될 수 있다.

<6> 따라서, 분자체와 접촉하는 물질의 선택된 배열, 성질 및 크기에 따라서, 이 물질은 완전히 분자체 물질의 기공을 통해서, 또는 완전히 분자체 물질의 개별적인 입자사이의 간극을 통해서,또는 부분적으로 분자체 물질의 기공을 통하고 부분적으로 개별적인 입자사이의 간극을 통해서 분자체 물질의 덩어리를 통과할 수 있다.

<7> 완전히 분자체 결정을 통한 투과 경로를 갖는 분자체 층이 다양한 크기 및 형태 선택적 분리를 위해 제시되어 왔다. 분자체 결정을 함유하는 막도, 또한 촉매로서 작용하는 동시에 필요에 따라서 분리 수단으로서도 작용하는 잇점을 갖는 촉매로서 제시되어 왔다.

<8> 유럽 특허원 제 135069 호에는, 예를 들면, 소결된 스테인레스 강과 같은 금속, 무기 물질, 또는 중합체일 수 있는, 다공성 지지체를 포함하는 복합막이 개시되어 있는데,이 복합막 한쪽 표면에는 제올라이트의 초박막(25 nm 미만)이 결합되어 있다. 대응하는 미합중국 특허 제 4,699,892 호에는, 비과립형 제올라이트가 특별히 언급되어 있다. 유럽 특허원 제 180200 호에는, 7.5 nm이상의 입경을 갖는 입자를 모두 제거하기 위해서 미세여과된 제올라이트를 사용하는 복합막이 개시되어 있다. 이러한 막은 다공성 지지체를 미세여과된 제을라이트 용액중에 함침시킴으로써 제조되어, 결과적으로 제올라이트 결정이 기공 구조내에 분산된다.

<9> 막에 관한 기존의 참고 문헌에 관한 광범위한 논의를 포함하는 유럽 특허원 제 481660 호에는, 다공성 지지체상의 제올라이트 막이 개시되어 있으며, 이때, 제올라이트 결정은 지지체위에 본질적으로 연속적인 층을 형성하여 지지체에 직접 결합되는 것으로 기술되어 있다. 막은 합성 겔에 지지체를 함침시킴으로써 형성되고, 기공내에 형성되는 제올라이트 결정에 의해 임의의 작은 구멍이 라도 확실하게 폐색시키기 위해서 여러번 합침시킬 수도 있다.

<10> 입경이 작고 입자분포가 좁은 제올라이트는 문헌[J. Mem. Sci. 73 (1992) p.119 - 128, Meng-Dong Jia 등]에 복합 폴리-디메틸실록산 막에 사용되는 것으로 기술되어 있지만, 결정크기는 균일하게 200 내지 500 nm이다. 문헌[Zeolites, Facts, Figures, Future, Elsevier, 1989, p.887 - 896, Bein 등]에는, 약 250 nm의 크기를 갖는 제올라이트 Y 결정의 제조방법 및 이를 유리질 실리카 매트릭스중에 삽입시키는 방법이 개시되어 있다. 2 내지 10 nm와 같은 더욱 작은 크기를 갖는 제올라이트는 WO 92/19574 중에 기술되어 있다.

<11> 문헌[Zeolites, 1992, Vol. 12, p.126, Tsikoyiannis 및 Haag]에는, 다공성 및 비다공성 지지체상에 제올라이트 합성 겔로부터 막을 형성시키는 방법이 개시되어 있으며, 지지체가 비다공성의 예컨대 폴리-테트라플루오로에틸렌 또는 은일 경우, 막은 지지체로부터 분리가능하다. 지지제가 다공성의 예컨대 비코(Vycor; 등록상표) 다공성 유리 디스크인 경우, 막은 표면에 강하게 결합되며, 디스크를 물중에 예비침지시킴으로써 기공내에서 제올라이트의 결정화를 방지한다.

<12> 막을 형성시키기 위한 다수의 다른 기술이 제시되어 있다.

<13> 유럽 특허원 제 397216 호에는, 다공성 지지체 층에 0.01 내지 2 ㎛의 두께를 갖고, 균열 및 작은 구멍을 갖지 않는 알루미늄막의 제조방법이 기술되어 있는데, 이러한 방법은 브러싱(brushing), 분무, 침지, 회전피복, 전기영동 및 열영동 기술을 포함한다. 막은 예비처리할 수도 있다.

<14> 상기 문헌 및 참고 특허중에 제시된 방법에도 불구하고, 필요에 따라서, 단지 수 ㎛내의 두께를 가질 수도 있는, 조절가능한 두께를 갖는 지지된 무기 분자체 층이 여전히 요구되고 있다. 따라서, 층이 얇은 경우에도, 층 두께를 균일하게 조절할 수 있는, 이러한 층의 제조방법이 요구되고 있다.

<15> 이러한 층 및 그의 제조방법으로,이들의 균일성 및 얇은 두께로 인하여 예측가능한 성질을 갖고 높은 유출량(flux)을 허용하는, 다수의 유용한 제품(예: 막)을 제조할 수 있다.

<16> 최근, 출발물질로서 매우 작은 입경, 바람직하게는 입자들의 진정한 콜로이드형 분산액을 얻을 수 있는 크기, 또한 바람직하게는 좁은 입정 분포를 갖는 결정형 분자체를 사용하여 상기와 같은 지지된 층을 수득할 수 있음이 발견되었다.

<17> 본 발명의 제 1 양태에서, 20 nm 내지 1 ㎛의 평균 입경을 갖는, 서로 접촉하는 결정형 분자체 입자들을 포함하는 지지된 무기 층을 포함하는 층이 제공된다.

<18> 유리하게는, 본 발명의 제 1 양태에서, 평균 입경은 20 내지 500 nm, 바람직하게는 20 내지 300 nm, 가장 바람직하게는 20 내지 200 nm 이다. 다르게는, 결정의 단위 셀의 5% 이상이 결정표면에 위치할 수 있는 평균 입경을 갖는 것이 유리하다.

<19> 본 발명의 제 2 양태에서, 20 내지 200 nm의 평균 입경을 갖는 결정형 분자체 입자를 포함하는 지지된 무기 층이 제공된다.

<20> 본 발명의 제 1 양태 및 제 2 양태 모두에서, 층은 상이한 물질의 외피로 선택적으로 피복된 분자체 입자를 포함하며, 이때, 이러한 입자는 전자현미경에 의해서 (하기 지적되는 바와 같이, 상호성장될 수도 있지만) 개별적인 입자로서 존재함을 확인할 수 있다. 적어도 활성화된 후의 이러한 층은 기계적으로 응집하여 단단해진다. 이러한 단단해진 층내의 입자간 간극내에는, 개방형이거나 부분적으로 개방형인 비분자체성 기공이 다량으로 존재함으로써 이러한 층을 통해서 또는 이러한 층 내로 물질들이 통과할 수 있거나, 또는 완전히 밀봉되는 경우에는, 단지 입자내의 기공을 통해서만 층을 통과할 수 있다.

<21> 유리하게는, 입경 분포는 입자의 95%가 평균입경의 ±33% 이내, 바람직하게는 평균입경의 ±15% 이내, 더욱 바람직하게는 평균입경의 ±10% 이내, 가장 바람직하게는 평균입경의 ±7.5% 이내의 크기를 갖도록 하는 것이다.

<22> 층을 형성하는 분자체 물질의 입경은 지지체로부터의 거리에 따라 연속적으로 변하거나 또는 단계별로 변할 수도 있는 것으로 여겨진다. 이러한 경우에 있어서, 입경 분포가 지지체로부터의 한가지의 정해진 거리에서 한정된 범위내에 있다면, 균일해야 한다는 요구사항이 충족되기는 하지만, 입경 분포가 지지체로부터 각각의 정해진 거리에서도 한정된 범위내에 있는 경우가 유리하다.

<23> 입경이 작고 바람직하게는 균일한 입경 분포를 갖는 분자체 결정을 사용함으로써, 필요에 따라서, 얇을 수도 있지만 여전히 두께를 조절할 수 있는 3차원 구조물을 용이하게 제조할 수 있다.

<24> 본 발명의 제 1 양태에서, 입자들은 접촉하도록 위치된다. 즉, 전자현미경, 바람직하게는 고해상도 현미경에 의해서 관찰되는 바와 같이,존재할 수 있는 임의의 외피를 포함한 실질적으로 모든 입자가, 반드시 가장 가까운 모든 입자와 접촉하는 것은 아니지만, 하나 이상의 이웃한 입자와 서로 접촉한다. 이러한 접촉은 몇몇 실시양태에서는 이웃하는 결정형 입자들이 상호성장하는(단, 입자들은 개별적인 결정형 입자로서 그들의 독자성을 유지함) 것일 수 있다. 유리하게는, 생성된 3차원 구조는 층들이 결정형 분자체 입자로 필수적으로 구성되지 않는 실시양태에서 매트릭스에 의해서 지지되기보다는 입자에 의해서 지지된다. 바람직한 실시 양태에서, 층내 입자는 밀접하게 팩킹(packing)된다.

<25> 본 발명의 제 2 양태에서, 입자들은 서로 접촉할 수 있지만, 반드시 접촉할 필요는 없다.

<26> 본 발명의 제 1 양태 또는 제 2 양태에 따른 층은 층을 통한 또는 층내로의 비분자체성 기공 구조를 제공하는 통로를 입자들사이에 갖는 구조를 가질 수 있다. 이러한 층은 필수적으로 입자들로 구성되거나, 또는 입자를 둘러싸지만 입자주위의 모든 경로를 폐쇄시킬만큼 완전히 또는 너무 밀접하게 둘러싸지는 않는 매트릭스라고 막연히 지칭되는 또다른 성분을 포함할 수도 있다. 다르게는, 층은, 존재하는 매트릭스가 이러한 통로를 완전히 폐쇄시켜, 입자를 통한 투과 경로만이 층을 통과하는 유일한 통로가 되도록 형성될 수도 있다.

<27> 본원에 기술되는 층의 지지체는 연속적인 지지체와 불연속적인 지지체를 둘다 포함한다는 것을 이해할 것이다.

<28> 본원에서 입경은 입자가 갖는 크기중 가장 큰 것을 의미하고 이러한 입경은 전자 현미경을 사용하여 직접 영상화시킴으로써 측정한다. 입경 분포는 바람직하게는 격자 상 위에서 주사 또는 투과 전자 현미경 영상을 관찰하고 적절한 크기의 입자 집단에 대해 입경을 분석함으로써 결정할 수 있다.

<29> 분자체로서, 실리케이트, 메탈로실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트, 실리코알루미노포스페이트, 메탈로알루미노포스페이트, 메탈로알루미노포스포실리케이트 또는 갈로실리케이트를 언급할 수 있다.

<30> 바람직한 분자체는 예를 들면, 분리, 촉매적 용도 및 혼합된 반응물 분리와 같은 선택된 용도에 따라 달라진다. 분자체의 성질, 예를 들면, 구조 형태, 화학적 조성, 이온-교환 및 활성화 과정을 조절하는 다수의 방법이 공지되어 있다.

<31> 대표적인 예는 AFI, AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTA, LTL, MAZ, MOR, MFI, MEL, MTW, OFF 및 TON 과 같은 구조 형태를 갖는 분자체/제올라이트이다.

<32> 상기 물질중 몇몇은 제올라이트가 아니지만 문헌중에는 종종 제올라이트라 불리고, 본 명세서에서도 이러한 용어가 광범위하게 사용된다.

<33> 본 발명에 따른 지지된 층은 다수의 상이한 방법에 의해서 제조될 수 있다. 본 발명의 하나의 양태에서, 실리카 공급원, 및 이 실리카 공급원과의 혼합물의 비점에서 혼합물중의 실리카 공급원을 실질적으로 완전히 용해시키기에 충분한 비율로 유기 구조 유도제를 포함하는 수성 합성 혼합물을 제조하고 합성 혼합물로부터 결정화시킴으로써 수득할 수 있는 콜로이드형 제올라이트 현탁액을 지지체 상에 침착시켜 층을 제조하는 방법이 제공된다. 또한 합성 혼합물은 제올라이트중에, 존재할 경우, 그밖의 성분 또는 성분들의 공급원을 함유할 것이다.

<34> 형성된 결정의 입경은, 결정화 온도에 의해, 또는 매우 균일한 입경을 갖는 결정을 얻을 수 있는 임의의 다른 방법에 의해서 안정한 콜로이드형 현탁액을 얻을 수 있는 크기로 조절될 수 있다. 안정한 콜로이드형 현탁액이란, 긴 기간, 예를 들면, 한달동안 방치할 경우, 가시적인 분리가 일어나지 않는 현탁액을 의미한다. 전술한 콜로이드형 현탁액을 제조하는 방법에 대한 상세한 설명은, 본원에 참고로 인용되고 본 출원과 함께 계류중인 PCT/EP92/02386 호에 기술되어 있다.

<35> 본 발명은 또한 상기 방법에 의해서 제조된 지지된 층을 제공한다.

<36> 본 발명의 바람직한 방법에 따라서, 실리카는 규산 분말로서 합성 혼합물에 도입되는 것이 유리하다.

<37> 유기 구조 유도제는 유리하게는 염기,구체적으로 수산화물 형태로 합성 혼합물중으로

도입되지만, 예를 들면, 할라이드, 특히 브로마이드와 같은 염이 사용될 수도 있다.

<38> 구조 유도제는 예를 들면, 테트라메틸암모늄(TMA), 테트라에틸암모늄(TEA), 트리에틸메틸암모늄(TEMA), 테트라프로필암모늄(TPA), 테트라부틸암모늄(TBA), 테트라부틸포스포늄(TBP), 트리메틸벤질암모늄(TMBA), 트리메틸세틸암모늄(TMCA), 트리메틸네오펜틸암모늄(TMNA), 트리페닐벤질포스포늄(TPBP), 비스피롤리디늄(BP), 에틸피리디늄(EP), 디에틸피페리디늄(DEPP) 또는 치환된 아조니아비사이클로옥탄, 예를 들면, 메틸 또는 에틸 치환된 퀴누클리딘 또는 1,4-디아조니아비사이클로-(2,2,2)-옥탄의 수산화물 또는 염일 수 있다.

<39> 바람직한 구조 유도제는 TMA, TEA, TPA 및 TBA의 수산화물이다.

<40> 또한, 분자체를 지지체상에 침착시키고 생성된 층을 후처리하는 특정한 방법을 포함하는, 본 발명에 따른 층을 제조하는 다른 방법이 하기 기술된다.

<41> 분자체 층의 두께는 유리하게는 0.1 내지 20 ㎛이고, 바람직하게는 0.1 내지 15 ㎛이고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 ㎛이다. 유리하게는, 층의 두께 및 분자체의 입경은 층 두께가 입경의 2배 이상이어서 입자의 단일층이 아닌 수개의 입자두께의 층을 형성하도록 하는 것이다.

<42> 유리하게는,이러한 층은 실질적으로 작은 구멍(pinhole)을 갖지 않는다. 즉, 가장 큰 치수가 0.1 ㎛ 보다 큰 개구를 실질적으로 갖지 않는다. 유리하게는, 이러한 개구가 표면적의 0.1% 이하, 바람직하게는 0.0001% 이하만을 점유한다.

<43> 층의 의도된 최종용도에 따라서, 층의 면적중 보다 큰 면적 또는 적은 면적이, 가장 큰 직경이 1 nm 내지 0.1 ㎛인 개구, 즉 거대기공(macropore)에 의해서 점유된다. 이러한 거대기공은, 층이 본질적으로 분자체로 구성되는 경우 및 층이 분자체 및 다른 성분을 포함하는 경우, 분자체의 결정사이의 간극에 의해서 형성될 수 있다. 이러한 층은 한외 여과, 촉매적 전환, 및 분자량의 차이에 기초한 분리(Knudsendiffusion)에 사용될 수 있으며, 실제로는 높은 표면적이 중요한 어떠한 공정에도 사용될 수 있다.

<44> 층은 사용되는 특정한 분자체에 따라, 결정에 의해 경계지어진(crystalline-bounded) 미세기공, 즉, 0.2 내지 1 nm의 크기를 갖는 기공에 의해서 그 면적중 많은 부분이 점유된다. 예를 들면, 층이 콜로이드형 분자체 입자로부터 유도된 것 외의 성분을 함유할 경우, 미세기공 범위내의 크기를 갖는 기공이 형성된다. 한외 여과에 특히 적합한 또다른 실시양태에서, 층은 nm의 크기를 갖는 기공, 즉, 1 내지 10 nm의 크기를 갖는 기공을 함유한다.

<45> 층 지지체는 비다공성 또는 바람직하게는 다공성일 수 있고, 연속적이거나 입상일 수 있다. 비다공성 지지체의 예는 유리, 용융 석영, 및 실리카, 규소, 조밀한 세라믹(예: 점토) 및 금속을 포함한다. 다공성 지지체의 예는, 다공성 유리, 소결된 다공성 금속, 예를 들면, 강 또는 니켈(전형적으로 0.2 내지 15 ㎛의 기공크기를 갖는다), 및 특히 무기산화물, 예를 들면, 알파-알루미나, 티타니아, 알루미나/지르코니아 혼합물, 또는 코르디에라이트(Cordierite)를 포함한다.

<46> 층과 접촉하는 표면에서, 지지체는 층 두께의 50 배 이하의 크기를 갖는 기공을 가질 수 있지만, 바람직하게는 기공 크기는 층 두께에 필적할 정도이다.

<47> 유리하게는, 지지체는 다공성 알파-알루미나이다. 전형적으로, 이는 0.08 내지 10 ㎛, 바람직하게는 0.08 내지 1 ㎛, 가장 바람직하게는 0.08 내지 0.16 μ의 표면 기공 크기와 유리하게는 좁은 기공크기 분포를 갖는다. 지지체는 예를 들면, 층의 물질 이동 특성을 개선시키기 위해서 다층구조일 수 있으며, 이때 층과 접촉하는 지지체의 표면 영역만이 작은 직경의 기공을 가질 수 있으며, 층으로부터 떨어진 지지체의 표면쪽으로 향하는 대부분의 지지체는 큰 직경의 기공을 가질 수 있다. 이러한 다층 지지체의 예는 약 0.08 ㎛의 기공크기를 갖는 알파-알루미나의 층으로 피복된 약 1 ㎛의 직경의 기공을 갖는 알파-알루미나 디스크이다.

<48> 본 발명은, 또한 지지체, 특히 연속적인 다공성 지지체가 그의 각 면상에 분자체 층을 갖는 구조물을 제공하는데 이때, 양쪽 면상의 층은 같거나 다르다.

<49> 층은 본질적으로 분자체 물질로 구성되거나(다수의 용도에서 유리함), 또는 분자체 물질 및 무기 삽입(intercalating)물질의 복합체일 수 있다. 삽입물질은 지지체의 물질일 수도 있다. 층이 복합체일 경우, 이 층은 상기된 바와 같이, 분자체 부분에 의해, 삽입물질 부분에 의해, 또는 분자체와 삽입물질 둘다에 의해서 경계가 지어진 거대기공 및/또는 미세기공을 함유할 수 있다. 이러한 물질은 분자체의 침착과 동시에 또는 분자체의 침착 후에 적용될 수 있는데,예를 들면, 졸-겔 공정 및 후속 열경화에 의해서 적용될 수 있다. 적합한 물질은 예를 들면, 실리카, 알루미나 및 티타니아 같은 무기 산화물을 포함한다.

<50> 삽입물질은 분자체 입자가 접촉된 상태로 유지되는 층의 전체 물질을 기준으로 충분히 낮은 비율로 존재한다.

<51> 본 발명은 또한 층을 제조하는 다른 바람직한 방법을 제공한다.

<52> 따라서, 본 발명은 또한 다공성 지지체를 예비처리하여 그의 표면에 차단층을 형성시키고; 100 nm 이하의 평균입경 및 유리하게는 입자의 95% 이상이 평균입경의 ±15% 이내, 바람직하게는 ±10% 이내, 더욱 바람직하게는 ±7.5% 이내의 크기를 갖도록 하는 입경 분포를 갖는, 분자체 결정의 콜로이드형 현탁액, 콜로이드형 실리카 및 선택적으로 유기 구조 유도제를 포함하는 반응혼합물을 지지체에 적용하여 지지된 분자체 층을 형성시키고; 필요에 따라서 생성된 층을 활성화시킴을 포함하는, 다공성 지지체상에 결정형 분자체를 포함하는 층을 제조하는 방법을 제공한다.

<53> 활성화에 의해 형판이 제거되는데, 이는 소성, 오존 처리, 플라즈마 처리 또는 산 추출과 같은 화학적 추출에 의해서 달성될 수 있다.

<54> 본 발명은, 또한 본 발명의 방법에 의해서 형성된 지지된 층을 제공한다.

<55> 차단층은 수성 반응 혼합물중의 물이, 실리카 및 제올라이트 입자가 지지체 상에서 두꺼운 겔 층을 형성할 정도로, 우선적으로 지지체의 기공으로 들어가는 것을 방지하는 역할을 한다.

<56> 차단층은 임시적이거나 영구적일 수 있다. 임시적인 층으로서는, 반응 혼합물을 도포하는 동안에 기공중에 보유되고, 이러한 도포 및 임의의 후속 처리 후에 용이하게 제거될 수 있는 함침용 유체를 들 수 있다.

<57> 하기 기술하는 바와 같이, 반응 혼합물을 본 발명의 이러한 양태 및 그밖의 양태에 따른 지지체에 도포시키기 위해서 회전식 피복법이 유리하다. 따라서, 함침용 유체는 회전식 피복법이 사용될 경우, 회전하는 동안에 기공중에 보유될 수 있는 것이어야 하고, 따라서, 유체를 선택함에 있어서 유체의 회전 속도, 기공 크기 및 물리적 성질을 고려하여야 한다.

<58> 유체는 반응 혼합물과 양립될 수 있어야 하는데, 예를 들어, 반응혼합물이 극성일 경우, 차단용 유체도 또한 극성이어야 한다. 반응혼합물이 수성 반응혼합물인 것이 유리하기 때문에, 차단층으로서 물을 사용하는 것이 유리하다.

<59> 투과를 개선시키기 위해서, 차단용 유체는 감압 또는 승온에서 도포될 수 있다. 회전식 피복법을 사용할 경우, 차단용 유체로 처리된 지지체를 과량의 표면 유체는 제거되지만 기공으로부터는 유체가 제거되지 않는 시간 및 속도로 회전시키는 것이 유리하다. 처리동안에 가장 바깥쪽의 기공으로부터 유체가 조기에 증발되는 것은, 액상 증기로 포화된 대기를 제공함으로써 방지할 수 있다.

<60> 예를 들어 알파-알루미나 지지체에 적합한 임시적인 차단층으로는, 특히 물 또는 글리콜을 언급할 수 있다. 알파-알루미나 지지체에 적합한 영구적인 차단층으로는, 기공크기가 보다 작은 티타니아, 감마-알루미나 또는 알파-알루미나 피막을 들 수 있다.

<61> 분자체 결정의 콜로이드형 현탁액은, 유리하게는 전술한 방법, 즉, PCT 특허원 EP/92/02386 호중에 기술된 방법에 의해서 제조된다. 이러한 콜로이드형 실리카는, 당해 분야에 잘 알려진 방법에 의해서 제조될 수 있다{예를 들면, 문헌[Sol-Gel Science, Academic Press, 1990, Brinker 및 Scherer]참조}. 바람직한 방법은, 테트라에틸 오르토실리케이트의 산 가수분해에 의한 것이다. 사용되는 경우 유기 구조 유도제는 유리하게는 상기 언급한 것이다.

<62> 전술된 바와 같이, 반응혼합물은, 회전식 피복법에 의해서 지지체에 도포되는데, 혼합물의 점도 및 회전 속도에 의해서 피막 두께가 조절된다. 이러한 혼합물을, 유리하게는, 먼저 고정된 지지체와 짧은 시간동안 접촉시킨 다음, 지지체를 목적하는 속도로 회전시킨다. 회전후, 유리하게는 지지된 층을 고습도 환경에서 유지시킴으로써 실리카를 숙성(aging)시키고, 먼저 실온에서 건조시킨 다음, 오븐중에서 건조시키는 것이 유리하다.

<63> 본 발명의 또다른 실시양태에서, 100 nm 이하의 평균입경을 갖고, 유리하게는 입자의 95% 이상이 평균입경의 ±15% 이내, 더욱 바람직하게는 ±10% 이내, 가장 바람직하게는 ±7.5% 이내의 크기를 갖도록 하는 입경 분포를 갖는, 분자체 결정의 콜로이드형 현탁액을 침지식 피복법에 의해서 지지체에 도포하고, 지지체상에 생성된 겔을 건조시키고, 필요에 따라서, 생성된 층을 활성화시킴을 포함하는, 다공성 지지체 상에 결정형 분자체를 포함하는 층의 제조방법을 제공한다.

<64> 또한 본 발명은 이러한 방법에 의해서 제조된 층을 제공한다.

<65> 본 발명의 이러한 실시 양태에서, 현탁액의 pH는 중요한 인자이다. 예를 들면, 12 이상의 pH에서, 콜로이드형 실리칼라이트 결정은 매질중에 용해되는 경향이 있다. pH를 낮춤에 따라 지지체에 대한 층의 접착력이 개선되어, pH 7 내지 11 에서 허용가능한 접착력이, pH 4.0 내지 7에서 양호한 접착력이, 또한 pH 4.0 미만에서 매우 양호한 접착력이 얻어지지만, pH가 너무 낮을 경우 입자들이 응집될 수도 있다.

<66> 지지체에 대한 층의 접착력은, 유기 결합제 또는 계면활성제를 현탁액중에 포함시킴으로써 개선될 수 있고, 이들이 적절한 비율로 존재함으로써 최종적으로 형성된 층의 균열 경향이 감소될 수 있다. 결합제로는, 유리하게는 1000 내지 100000, 바람직하게는 2000 내지 10000, 가장 바람직하게는 3000의 분자량을 갖는 폴리비닐 알콜(PVA), 및 50000 내지 150000, 바람직하게는 100000의 분자량을 갖는 하이드록시알킬 셀룰로즈, 특히 하이드록시프로필 셀룰로즈(HPC)를 들 수 있다.

<67> 현탁액중 결정들의 적절한 비율은, 통상적인 실험에 의해서 용이하게 결정될 수 있는데, 이러한 비율이 너무 낮을 경우 연속적 층이 신뢰성 있게 형성되지 않는 반면, 비율이 너무 높을 경우, 층이 활성화된 후에 균열이 생기는 경향이 있다. 실리칼라이트의 경우, 유리한 하한과 상한은 각각 0.5%(바람직하게는 0.75%) 및 1.5%이다.

<68> 현탁액중에 지지체를 함침시키는 시간도, 층의 두께 및 품질에 영향을 끼친다. 유리하게는, 침지 시간은 1.1 중량%의 실리칼라이트 결정을 함유하는 용액에 있어서 15초 이하이고, 1 내지 10 초동안 침지시키면, 0.7 내지 3 ㎛의 두께를 갖고 균열이 없는 층이 형성된다.

<69> 전체내용이 본원에 참고로 인용되고, 본출원과 함께 계류중인 PCT/EP92 /02330 호에는, 입자가 유리하게는 1 ㎛ 이하의 평균 직경을 갖는 입상 실리카 공급원; 100 ㎚ 이하의 평균 입경을 갖는, 콜로이드형 현탁액 형태의 MFI 제올라이트의 시이드(seed); 유기 구조 유도제; 및 플루오르 또는 알칼리 금속 공급원을 포함하는 수성 합성 혼합물을 형성시키는 방법이 개시되어 있는데, 이러한 합성 혼합물은 OH^-:SiO_2의 몰비로서 표시되는 알칼리도가 0.1 이하이다. 이러한 합성 혼합물을 결정화시키면, 매우 균일하고 작은 제올라이트 결정을 생성시킨다. 혼합물의 중량을 기준으로 한 시이드의 농도는 0.05 내지 1700 wppm으로서 정해진다. 합성 혼합물은 또한 부가적으로 임의의 그밖의 제올라이트 성분의 공급원을 함유한다.

<70> 본 발명의 또다른 실시양태에서는, 시이딩(seeding) 기술을 사용할 수도 있다. 이러한 실시양태에서, 본 발명은 100 ㎚ 이하의 평균 입경을 갖고 유리하게는 입자의 95% 이상이 바람직하게는 평균 입경의 ±15% 이내, 더욱 바람직하게는 ±10% 이내, 가장 바람직하게는 ±7.5% 이내의 크기를 갖도록 하는 입

경 분포를 갖는, 제올라이트의 시이드를 함유하는 비결정형 실리카를 포함하는 층을 지지체상에 형성시키고, 이 층을 열수 작용에 의해 결정화시키고; 필요에 따라서 결정화된 층을 활성화시킴을 포함하는, 다공성 지지체에 결정형 분자체를 포함하는 층을 제조하는 방법을 제공한다.

<71> 또한, 제올라이트 층을 형성시키는데 유용한 그밖의 성분이 존재할 수 있다. 이러한 성분은 예를 들면 염 형태로 존재할 수도 있는 유기 구조 유도제를 포함할 수 있다.

<72> 본 발명은 또한 이러한 방법에 의해서 제조된 지지된 층을 제공한다.

<73> 이러한 층은 유리하게는 전술한 바와 같이, 침지식 피복법 또는 회전식 피복법에 의해서 지지체에 도포되거나 지지체 상에 형성된다.

<74> 침지식 피복법을 사용할 경우, 유리하게는 0.1 ㎛ 이하의 입경을 갖는 콜로이드 형태의 비결정형 실리카를 함유하는 용액에 지지체를 침지시키고, 용액은 필요에 따라서, 최종 제올라이트 층을 형성시키는데 유용한 다른 성분들을 함유할 수 있다. 회전식 피복법을 사용할 경우, 실리카는 더욱 큰 입경을 가질 수도 있지만, 유리하게는 콜로이드 형태이다.

<75> 침지식 피복 또는 회전식 피복 후의 단계에서 층 두께는 유리하게는 0.1 내지 20 ㎛이다.

<76> 제올라이트 층을 형성시킬 수 있는 열수 작용에 의한 결정화는, 유리하게는 층을 하기에서 기술하는 용액중에 침지시키고, 결정화시키는데 필요한 시간 및 온도에서 가열시킴으로써 수행된다.

<77> 용액은 유리하게는 제올라이트를 형성시키는데 필요한 모든 성분을 함유하거나 또는 필요하지만 지지체상의 층에 기존에 존재하지 않는 성분만을 함유한다. 후자의 경우, 이러한 용액에서 결정이 형성되지 않아, 용액은 투명하게 유지되고 재사용될 수도 있다.

<78> 결정화 후, 지지된 층을 일반적인 방법으로 세척하고, 건조하고 활성화시킬 수 있다.

<79> 본 발명의 이러한 실시 양태에서, 균열이 없고 조밀하고 균질한 지지된 층을 수득할 수 있다. 입경이 100 내지 300 ㎚이고 1 ㎛의 두께를 갖는 제올라이트 층을 용이하게 얻을 수도 있다.

<80> 본 발명의 또다른 실시양태에서, 분자체 결정은 동일반응계에서 지지체상에 합성된다. 이러한 실시 양태에 따라, 본 발명은 실리카 공급원 및 바람직하게는 이 실리카 공급원과의 혼합물의 비점에서 혼합물중의 실리카 공급원을 완전히 용해시키기에 충분한 비율로 수산화물 형태의 유기 구조 유도제를 포함하는 합성 혼합물을 제조하고, 지지체를 합성 혼합물에 침지시키고, 합성 혼합물로부터 제올라이트를 지지체상으로 결정화시키고, 필요에 따라서, 결정화된 층을 활성화시킴을 포함하는, 다공성 지지체상에 결정형 분자체를 포함하는 층을 제조하는 방법을 제공한다.

<81> 본 발명은 또한 이러한 방법에 의해서 제조된 지지된 층을 제공한다.

<82> 합성 혼합물은 또한 제올라이트중에, 존재할 경우, 그밖의 성분의 공급원을 함유한다.

<83> 유리하게는, 콜로이드형 물질을 얻기 위해서, 120℃미만의 온도에서 결정화를 수행한다. PCT/EP92/02386 호중에 기술된 바와 같이, 결정화 온도가 낮을수록, 생성된 결정들의 입경은 작아진다. 알루미나 공급원의 존재하에서 제조된 제올라이트의 경우, 입경은 알루미나 함량을 변화시킴으로써도 변화될 수 있다. 그러나, 알루미나 함량을 변화시키는데 따른 효과는 모든 제올라이트에 대해서 동일하지는 않다. 예를 들면, 제올라이트 베타의 경우, 입경은 알루미나 함량과 반비례하는 반면, MFI-구조를 갖는 제올라이트의 경우, 입경은 알루미나 함량과 정비례한다.

<84> 본 발명의 이러한 양태에 따라서 사용되는 기재는 상기된 다른 방법에서 사용되는 것들중 임의의 하나일 수도 있다. 알파-알루미나 지지체를 사용하는 것이 유리하다. 기공크기는 층의 의도된 용도에 따라 달라지고, 100 ㎚ 내지 1.5 ㎛의 기공크기가 통상적으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 고온 및 알칼리성에 대한 장기 노출을 제어함으로써 지지체가 과도하게 약화되는 것을 방지하도록 주의해야 한다.

<85> 전술된 본 발명의 다양한 방법에 의해서 양호한 품질을 갖는 지지된 층이 형성되지만, 생성된 층은 여전히 생성물의 의도되는 용도에 바람직한 것보다는 더 큰 크기의 개구를 포함할 수 있다. 예를 들면, 지지된 층이 특정한 형태의 분리법에 사용될 경우, 분자체 그 자체를 통한 것보다 더 큰 개구는 목적하는 것보다 유출을 크게 일으키고 분리하는데 장애가 되기 때문에 바람직하지 못하다. 이러한 경우, 지지된 층은 수리를 받을 수도 있다. 이러한 수리과정에서, 지지된 층은 당해 분야의 숙련인에게 공지된 다양한 수리기술중 하나에 의해서 수리될 수 있다.

<86> 먼저 본 발명 및 전술한 방법에 따른 층-형성 방법중 하나를 수행하고 그다음 공지된 방법에 의해서 층을 수리함으로써, 본 발명에 따라 지지된 층을 제조할 수 있다.

<87> 그러나 바람직하게는 지지된 층을 본 발명의 방법에 다시 적용시킴으로써 수리한다.

<88> 따라서, 본 발명은 또한 상기 층-형성 방법중 하나를 2회 이상 수행하거나, 상기 방법중 하나를 1회 이상 수행한 다음 상기 방법중 다른 하나를 1회 이상 수행하거나; 상기 방법중 하나를 2회 이상 수행하면서 그 사이에 제 2 또는 제 3 의 다른 방법을 1회 이상 수행하는, 지지된 층의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 또한 이러한 방법에 의해서 지지된 층, 특히 막을 제공한다.

<89> 본 발명에 따른 층 및 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 층은, 이들의 특성을 개질시키기 위해서 예를 들면, 증기 처리(steaming) 또는 이온교환에 의해서 상이한 양이온 또는 음이온을 도입하는 방법. 유기 화합물을 결정상에 또는 분자체의 기공중으로 침착시키는 것과 같은 화학적인 개질법, 또는 금속의 도입과 같이 공지된 방식으로 처리될 수도 있다.

<90> 층은, 유체(기체, 액체 또는 기체와 액체의 혼합물)의 분리, 예를 들어, 공급원료 혼합물로부터 반응을 위한 공급물의 분리를 위한 분리 특성을 가지는 차단층을 기술하기 위해 본원에서 이용된 막의 형태로 사용될 수 있거나, 또는 촉매적 용도(필요에 따라서, 반응물(들)의 촉매적 전환 및 반응생성물의 분

리를 겸한다)에 사용될 수 있다.

<91> 본 발명에 따른 층을 포함하는 막을 사용하여 수행할 수 있는 분리방법은, 예를 들어 직쇄 알칸을 공비 탄화수소로부터 분리하는 방법, 예를 들면, C_{4-6} 혼합물과 같은 이소 알칸으로부터 직쇄 알칸올 분리하고 케로센으로부터 n-C_{10}-16 알칸을 분리하는 방법; 방향족 화합물들을 서로 분리하는 방법, 특히 C_8 방향족 이성체를 서로 분리하는 방법, 보다 구체적으로 크실렌 및 임의적으로 에틸벤젠의 혼합물로부터 파라-크실렌을 분리하는 방법, 및 예를 들면, 벤젠, 톨루엔 및 혼합된 C_8 방향족 화합물의 혼합물과 같이 상이한 탄소수를 갖는 방향족 화합물을 분리하는 방법; 지방족 화합물부터 방향족 화합물을 분리하는 방법, 구체적으로, C_{5-10} (나프타범위) 지방족 화합물로부터 C_{6-8} 방향족 화합물을 분리하는 방법, 포화된 화합물로부터 올레핀계 화합물을 분리하는 방법, 구체적으로 알칸/알켄 혼합물로부터 경질(light) 알켄을 분리하는 방법, 보다 구체적으로, 에탄으로부터 에텐을 분리하고 프로판으로부터 프로펜을 분리하는 방법; 수소-함유 스트림, 특히 경질의 정제 및 석유화학 가스 스트림, 더욱 특히 C_2 및 보다 경질의 성분으로부터 수소를 제거하는 방법; 및 수성 스트림으로부터 알콜을 제거하는 방법을 포함한다.

<92> 알콜과 같은 탄화수소,및 H_2S 및 머캅탄과 같은 황-함유 물질로부터 헤테로원자 화합물을 분리하는 방법도 포함된다.

<93> 본 발명의 지지된 층을 막으로서 이러한 분리 방법에 사용하여, 분리되는 물질과의 접촉에 의해서 손상되는 문제를 일으키지 않고 사용할 수 있다. 또한, 이러한 분리방법중 다수는 500℃와 같은 고온에서 수행되는데, 본 발명의 지지된 층은 이러한 승온에서 사용할 수 있다는 장점을 가진다.

<94> 따라서, 본 발명은 또한 유체 혼합물중의 1종 이상의 성분이 유체 혼합물중의 또다른 성분과 비교할 때 본 발명의 층에 대해 상이한 정상상태 투과성을 갖도록 하는 조건에서, 막 형태의 본 발명의 층의 한쪽 표면에 유체 혼합물을 접촉시키고, 층의 다른쪽 표면으로부터 성분 또는 성분의 혼합물을 회수함을 포함하는, 유체 혼합물의 분리방법을 제공한다.

<95> 이러한 막이 반응기 또는 반응기 유출물에서 선택적인 분리를 수행하는데 유리한 몇가지 특정한 반응 시스템으로는, 크실렌 이성체화 공정에서 반응기, 반응기 생성물, 반응기 공급물 또는 그밖의 위치에서 파라-크실렌이 풍부한 혼합물을 선택적으로 제거하는 시스템; 경질 알칸 및 알켄 탈수소환화공정(예:사이클라(Cyclar)와 같은 공정에 의한 C_{3-7} 파라핀으로부터 방향족 화합물로의 탈수소환화공정), 메탄올로부터 가솔린의 제조 방법 및 촉매적 분해공정과 같은, 촉매적 정제 또는 그밖의 방향족 화합물의 생산 공정으로부터 방향족 화합물 분획 또는 특정 방향족 분자가 풍부한 스트림을 선택적으로 분리하는 시스템; 정제 및 화학적 장치 스트림 및 공정으로부터 벤젠이 풍부한 분획을 선택적으로 분리시키는 시스템; 촉매적 및 열적 분해 공정, 올레핀 이성체화 공정, 메탄올로부터 올레핀의 제조 공정, 나프타로부터 올레핀으로의 전환 공정, 프로판의 프로필렌으로의 탈수소화 공정과 같은 알칸 탈수소화 공정을 포함하는 정제 및 화학적 가공장치로부터 올레핀 또는 특정 올레핀 분획을 선택적으로 분리하는 시스템; 촉매적 정제, 알칸 탈수소화, 촉매적 분해, 열 분해, 경질 알칸/알켄 탈수소환화, 에틸벤젠 탈수소화, 파라핀 탈수소화와 같은 정제 및 화학적 스트림 및 공정으로부터 수소의 선택적인 제거 시스템; 부탄 이성체화, 부틸렌 이성체화, 파라핀 이성체화, 올레핀 이성체화와 같은 공정에서 분자 이성체를 선택적으로 분리하는 시스템; 수성 스트림 및/또는 그밖의 탄화수소로부터 알콜을 선택적으로 분리하는 시스템; 예를 들면, 메탄올 및 이소부틸렌으로부터 MTBE의 제조, 에틸렌 및 벤젠으로부터 에틸벤젠의 제조, 및 프로필렌 및 벤젠으로부터 큐멘의 제조 같은, 평형상태에 의해 목적하는 생성물로의 전환이 제한되는 이분자 반응의 생성물을 선택적으로 분리하는 시스템; 및 알킬화 및/또는 이성화체 동안에 알칸 치환된 나프탈렌의 혼합물로부터 2,6-디메틸 나프탈렌을 선택적으로 제거하는 시스템이 있다.

<96> 본 발명은, 또한 촉매적 전환 조건하에서 활성 촉매 형태의 본 발명에 따른 층과 공급원료를 접촉시키고, 1종 이상의 전환 생성물을 포함하는 조성물을 회수함을 포함하는, 화학적 반응을 촉진시키는(catalyzing) 방법을 제공한다.

<97> 본 발명은, 또한 촉매적 전환 조건하에서 막의 형태 및 활성촉매 형태의 본 발명에 따른 층의 한쪽 표면과 공급원료를 접촉시키고, 1종 이상의 전환 생성물을 층의 다른쪽 면으로부터 유리하게는 반응혼합물의 평형상태의 농도와 상이한 농도로 회수함을 포함하는, 화학적 반응을 촉진시키는 방법을 제공한다.

<98> 하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

<99> 실시예 1

<100> 본 실시예는 임시적인 차단층을 사용하여 회전식 피복법에 의해서 층을 제조하는 방법을 예시한다.

<101> 직경 25 mm, 두께 3 mm, 기공크기 80 nm인 다공성 알파-알루미나 디스크를 3일동안 탈이온수중에 침지시켰다. 침지된 디스크를 콘백(CONVAC) 모델 MTS-4 스피너(Spinner)의 시료 척크(chuck)에 넣고 뜨거운 물을 컵에 부어 대기의 습도를 상승시켰다. 디스크를 4000rpm에서 30 초동안 회전시켰다.

<102> 이어서, 즉시 디스크를 루독스(Ludox?) AS-40 콜로이드형 실리카 25 중량%, 및 평균 입경 50 nm의 콜로이드형 실리칼라이트 (MFI) 제올라이트 6.5 중량%를 함유하는 수성 분산액 75 중량%를 포함하는 슬러리로 덮었다. 슬러리와 디스크를 접촉시킨지 10 초 후에, 디스크를 30 초동안 4000 rpm으로 회전시켰다. 디스크와 생성된 실리카-제올라이트 층을 밀폐된 용기중에서 100%에 가까운 상대 습도에서 3시간동안 유지시켜 실리카를 숙성시키고, 실온에서 2 시간동안 공기건조시킨 다음, 110℃의 오븐에서 2 시간동안 건조시켰다.

<103> 광학 현미경으로 관찰한 결과, 생성된 실리카-제올라이트 층은 매끈하고 균열되지 않은 균질한 층으로 나타났다. 지지된 층을 횡단하여 주사 전자 현미경 (SEM)으로 관찰한 결과, 제 1도에 보여진 바와

같이 균일한 크기를 갖는 제올라이트 입자를 함유하는 약 1 ㎛의 두께를 갖는 층으로 나타났다. 층이 균일하고 연속적이면서도 얇게 형성되었기 때문에 소성시킨 다음 형성된 구조물은 본 발명에 따른 층을 형성한다.

<104> 대조용 실험에서는, 디스크를 침지시키는 대신에, 12 시간동안 150℃의 공기중에서 건조시키고, 나머지 공정들은 동일하게 수행하였다. 제 2 도에 나타낸 SEM 단면으로부터 알 수 있듯이, 생성된 층은 약 40 ㎛의 두께를 가졌다. 또한, 이는 균열되고, 기재에 단단하게 접착되지 않아서 층으로서 사용하기에 부적합하였다.

<105> 실시예 2

<106> 본 실시예는 영구적인 차단층을 사용하여 회전식 피복법에 의해서 층을 제조하는 방법을 설명한다.

<107> 감마-알루미나의 차단층과 함께 알파-알루미나 기재(base)로 이루어진 지지체는 하기와 같이 제조되었다:

<108> 4.3 ㎖의 염산을 함유하는 500 ㎖의 증류수에 800 g의 Al_2O_3를 16 시간동안 볼 밀링(ball milling)시켜 평균 직경이 0.5 ㎛인 알루미나 입자를 제공함으로써 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 탈기시키고, 주형에 쏟아붓고 주위온도에서 3일동안 건조시켰다. 주조된 조각을 5℃/분의 속도로 1200℃까지 가열시킨 다음, 1200℃에서 2 시간동안 소성시켰다. 소성된 조각의 두께가 약 3 ㎜로 되도록 전면 및 배면을 연마시켰다. 알루미나 2급-부톡사이드를 600 ㎖의 물 및 0.76 ㎖의 질산중에서 가수분해시킴으로써 제조된 보마이트(Boehmite)의 콜로이드형 현탁액중에 알파-알루미나 조각을 한번 침지시킴으로써, 감마-알루미나 피복을 도포하였다. 10℃/시간의 속도로 400℃까지 가열하고 24 시간동안 유지시킴으로써 보마이트 층을 감파-알루미나로 전환시켰다.

<109> 테트라에틸오르토실리케이트, 물, 및 염산으로부터 실리카 졸을 제조하고, 50℃에서 90 분동안 숙성시켰다.

<110> pH 10.3 의 수성 TPAOH중에 8.7 중량%의 콜로이드형 결정을 함유하는, 평균 입경 55 nm, 입경 범위 40 내지 70 nm인 실리칼라이트 1 의 현탁액을 제조하고, 동일한 중량의 현탁액과 졸을 혼합시킴으로써 피복 슬러리를 형성시켰다. 생성된 슬러리를 4000 rpm에서 지지체상으로 회전 피복시켰다.

<111> 이어서, 생성된 구조물을 20℃/시간의 가열속도로 600℃까지 가열하였다. 최종 층 구조물의 가장자리 및 상부 표면이 제 3 도 및 제 4 도에 도시되어 있다. 이러한 가장자리 도면은 층의 두께가 약 0.2 ㎛인 것을 입증하고 있으며, 상면도는 층내 결정의 조직을 나타내고, 결정의 크기와 형태가 거의 또는 전혀 변화되지 않고서 결정들이 층내로 혼입되었음을 입증한다.

<112> 실시예 3

<113> 본 실시예는 탄화수소 혼합물의 분리에 있어서의 본 발명에 따른 층의 용도를 설명한다.

<114> 실시예 2 의 층을 사용하여 톨루신, m-크실렌, n-옥텐 및 이소옥탄의 동몰량 혼합물을 분리하였다. 혼합물을 층 구조물의 층 면에 연속적으로 유동시켜 도포하였다. 층 구조물의 지지체 면에 가스 스윕(sweep; 아르곤 40 내지 500 ㎖/분)을 적용시키고, 10 인치 × 1/8 인치(약 3 mm × 3 mm) 스테인레스강, 100/120 슈펠코포트(Supelcoport)컬럼상에서 GP 5%, SP1200/5% 벤톤 34를 사용하여 샘플링하였다. 층을 통한 전체 압력 강하는 1000 kPa 였다. GC 데이타를 분석한 결과, 층 투과물은 공급물의 함량에 비해 방향족 함량이 개선되었다. 180 ℃ 에서의 대표적인 데이타를 제 5 도에 나타내었다. 도면은 경과시간에 대한 톨루엔, m-크실렌, n-옥탄 및 이소-옥탄의 상대 농도를 나타낸다. 10의 값을 갖는 톨루엔/이소-옥탄에 대해서 가장 큰 분리인자가 관찰되었다. 층을 통한 탄화수소의 전체 유량은 시작할때는 100 kg/㎡/일이고, 16 시간 후에는 평균 40 kg/㎡/일이었다.

<115> 하기 실시예 4 내지 26은 침지식 피복법에 의해서 층을 제조하는 방법을 예시한다.

<116> 하기 실시예 4 내지 26 각각에서는, 실시예 2에서 기재된 바와 같이 감마-알루미나로 표면처리된 알파-알루미나 지지체와 함께, 70 nm의 평균 입경을 갖는 콜로이드형 MFI 제올라이트 결정 현탁액을 사용하였다. 침지시킨 다음, 지지된 층을 40℃에서 3시간동안 60%의 상대 습도에서 건조시켰다. 각각의 층을 10℃/시간의 속도로 550℃까지 가열하고, 이 온도에서 3 시간동안 유지시켜 소성시키고, 20℃/시간의 속도로 실온으로 냉각시켰다.

<117> 실시예 4 내지 9

<118> HNO_3의 1몰 용액을 소량으로 첨가함으로써 pH를 변화시키면서 5 초의 침지시간, 1,1%의 제올라이트 농도, 및 1.6 g/ℓ의 하이드록시프로필 셀룰로즈 농도에서 이들 실시예를 수행하여, 접착력에 대한 pH의 영향을 제시하였다.

샘플 No.	pH	접착력
4	3.6	매우 양호함
5	5.2	양호함
6	7.6	허용가능함
7	9 1	허용가능함
8	10.6	허용가능함
9	11 7	불량함

<120> 접착력에 대한 평가는 주관적이었고, 제올라이트 층의 두께는 SEM에 의해서 측정하였을 때 1.5 내지 2 ㎛로 변화하였다.

<121> 실시예 10 내지 14

<122> 5 초의 침지시간, 1.1%의 제올라이트 농도, 3.5 의 pH, 및 상이한 결합제/계면활성제를 사용하여 이들 실시예를 수행하였다.

실시예 No.	첨가제	농도(g/l)	관찰 결과(접착력; 층의 연속성)
10	PVA, M=72000	20	매우 불량함, 균열됨
11	PVA, M=3000	20	허용가능함; 연속적임
12	HPC, M=100000	1.6	매우 양호함, 연속적임
13	PVA, M=3000	20	양호함; 연속적임
	HPC, M=10000	1.6	
14	없음		

<124> 실시예 15 내지 20

<125> 이들 실시예에서는, 제올라이트의 농도를 변화시킴으로써 얻어지는 층의 성질에 대해 효과를 연구하였다. 침지시간은 5 초이고, pH는 3.5 이고, 첨가제 HPC의 양은 1.6 g/ℓ 이었다.

실시예 No.	제올라이트 농도(g/ℓ)	층두께(㎛)	관찰결과
15	0.1	--	연속적이지 않음
16	0.5	--	연속적이지 않음
17	0.8	1.0	연속적임, 약간 균열됨
18	1.1	2.5	연속적임, 약간 균열됨
19	1.6	5.0	연속적임, 균열됨
20	2.1	6.5	연속적임, 균열됨

<127> 실시예 21 내지 26

<128> 이들 실시예에서는, 침치 시간의 영향을 연구하였다. pH는 3.0 이고, 첨가제는 1.6 g/ℓ 의 HPC이고, 제올라이트 함량은 1.1%이었다.

실시예 No.	침지 시간(초)	층두께(㎛)	관찰결과
21	1	0.7 내지 1 1	균열이 없음
22	3	1.5 내지 2	균열이 없음
23	6	2	균열이 없음
24	10	2 내지 3	균열이 없음
25	20	3.5	균열이 있음
26	60	6.5 내지 7	균열이 있음

<130> 이들 실험은, 침지식 피복법에 의해서 두께가 얇고 양호한 연속적인 층을 형성시킬 수 있으며, 수차례 도포함으로써 균열을 제거하도록 수리할 수 있음을 나타낸다.

<131> 실시예 27

<132> 본 실시예 및 하기 실시예는 열수 작용에 의한 결정화 기술을 사용하여 층을 제조하는 방법을 설명한다. 본 실시예에서, 숙성 용액은 모든 제올라이트-형성 성분을 함유하였다.

<133> 하기 성분들로부터 합성 혼합물을 제조하였다:

50 nm의 평균입경을 갖는 ZSM-5를 6.5 중량%로 함유하는 콜로이드형 ZSM-5 현탁액	18.79 중량부
테트라프로필암모늄 브로마이드(TPABr)	1.55 중량부
루독스 AS(R) 40 콜로이드형 실리카	6.25 중량부

<135> 실시예 1 의 차단층-형성 공정 및 회전식 피복법을 이용하여, 80 nm의 기공 직경을 갖는, 물에 침지된 알파-알루미나 디스크를 합성 혼합물의 일부로 회전 피복시켰다. 피복된 디스크를 오토클레이브로 이동시키고, 합성 혼합물의 나머지로 덮었다. 오토클레이브를 오븐에 넣고, 2시간에 걸쳐 160℃로 가열하고, 이 온도에서 120 시간동안 유지시키고 실온으로 냉각시켰다.

<136> 냉각된 피복된 디스크를 흐르는 수도물로 4시간동안 세척하고 탈이온수로 2회 세척한 다음, 80℃에서 2회 더 세척하였다. 디스크를 오븐중에서 10℃/시간의 속도로 110℃까지 가열하여 건조시키고, 110℃에서 5 시간 동안 유지시키고, 실온으로 냉각시켰다. 10℃/시간의 속도로 550℃까지 가열하여 소성시키고,이 온도에서 16 시간동안 유지시키고, 60℃/시간의 속도로 실온으로 냉각시켰다.

<137> 제 6도에 나타낸 광학 현미경 및 SEM 관찰 결과, 생성된 층은 약 1 ㎛의 두께를 갖고 균열이 없고, 100내지 300 nm의 최종 입경을 가졌다.

<138> 실시예 28

<139> 본 실시예에서, 숙성 용액은 층에 이미 존재하지 않는 성분만 함유하였다.

<140> 하기 성분들로부터 합성 혼합물을 제조하였다:

제올라이트에 존재하는 형판을 포함하는, 20 내지 30 nm의 입경 분포를 갖는 콜로이드형 실리칼라이트 1 현탁액(7.2 중량% 고형분)	20.00 중량부
탈이온수	22.5 중량부
루독스 AS® 40 콜로이드형 실리카	20.00 중량부

<142> 알파-알루미나 디스크를 용액중에 5 초동안 침지시킨 후, 즉시 오토클레이브에 넣고, 6.36 $(NH_4)_2O$/1 TPABr/130 H_2O/0.96 HNO_3의 몰 조성을 갖는 pH 11.5의 숙성용액으로 덮었다. 오토클레이브를 152℃의 오븐중에 넣고 7 일동안 유지시켰다. 오토클레이브로부터 꺼낸 다음, 최종 세척수의 전도도가 10 마이크로지멘스/cm가 될 때까지 디스크를 70℃에서 탈이온수로 반복해서 세척하였다. 이어서, 디스크를 40℃, 상대 습도 60%에서 수 시간동안 건조시킨 다음, 105℃에서 1 시간동안 건조시켰다.

<143> 육안으로 관찰한 결과, 디스크는 매우 균질하고 매끄러웠으며, 계단형태 또는 비늘형태가 관찰되지 않았다. SEM에 의해서 관찰한 결과, 층은 제 7 도에 나타낸 바와 같이, 평균 직경이 100 nm인 실리칼라이트의 결정형태, 및 제 8 도에 나타낸 바와 같이, 층두께 약 10 ㎛의 횡단면을 가졌다.

<144> 실시예 29

<145> 본 실시예는 동일반응계내에서 지지체위에 제올라이트 결정을 형성하는 방법을 설명한다.

<146> 하기 성분들로부터 합성용액을 제조하였다.

물중 20 중량%의 TPAOH	41.02 중량부
NaOH, 펠렛	0.58 중량부
SiO_2 분말(물 10%)	8.94 중량부

<148> 실온에서 TPAOH 용액에 수산화 나트륨을 용해시키고, 실리카를 첨가하고, 혼합물을 격렬하게 교반시키면서 투명한 용액이 얻어질 때까지 가열하여 비등시켰다. 용액을 냉각시키고,손실된 중량을 탈이온수로 보충하고, 용액을 0.45 ㎛의 필터로 여과시켰다. 합성 혼합물의 몰 조성은 다음과 같았다:

<149> 0.52 Na_2O/1.50 $(TPA)_2O$/10 SiO_2/142 H_2O

<150> 기공크기 1 ㎛, 직경 47 ㎜의 알파-알루미나 디스크의 1/4을 150℃에서 2 시간동안 공기건조시키고, 중량을 측정하였다. 25.05 g의 합성용액을 150 ㎖ 용량의 스테인레스 강 오토클레이브 내에서 디스크에 쏟아부었다. 오토클레이브를 오븐중에 넣고, 1 시간동안 150℃로 가열하고 이 온도에서 24 시간동안 유지시켰다.

<151> 오토클레이브를 냉각시킨 다음, 지지체를 제거하고, 탈이온수로 반복해서 세척하고, 150℃에서 2 시간동안 공기건조시켰다. 디스크의 중량이 6.9% 증가하였다.

<152> 이어서, 건조된 디스크를 2℃/분의 속도로 475℃로 가열하고 이 온도에서 6시간동안 공기중에서 가열하였다. 제 9 도에 나타낸 원래의 알파-알루미나 표면과 제 10 도에 나타낸 소성된 층을 SEM에 의해서 비교한 결과, 디스크의 표면은 약 0.4 ㎛의 크기를 갖는 상호성장된 구형 결정들로 균일하게 피복되었는데, 이는 전형적인 실리칼라이트의 결정 형태이다.

<153> 실시예 30

<154> 98℃에서 19 시간동안 결정화시킨 것을 제외하고는, 실시예 29를 반복하였다. 제 11도에 나타낸 바와 같이, SEM에 의해서 관찰한 결과, 결정크기는 0.2 내지 0.3 ㎛로 더욱 작았지만, 디스크 표면의 피복은 균질하였다.

<155> 실시예 31

<156> 실시예 29 에 기술된 바와 같이 합성 용액을 제조하였다. 지지체는 160 nm의 기공 크기를 갖는 알파-알루미나 기재이고,이것을 185℃에서 건조시키고, 300 ㎖ 용량의 스테인레스 강 오토클레이브의 바닥에 놓고, 220.4 g의 합성용액으로 덮고, 오토클레이브를 120℃에서 24 시간동안 유지시켰다. 세척하고, 건조시키고, 공기중에서 475℃에서 12 시간동안 소성시킨 다음, 지지된 층을 SEM으로 관찰하였다. 제 12도 내지 제 14 도의 사진은 표면을 나타내고, 제 15 도는 횡단면을 나타내는데, 이들은 0.3 ㎛의 상호성장된 실리칼라이트 결정으로 균일하게 피복되고 층의 두께는 약 0.5 ㎛임을 나타낸다.

<157> 실시예 32

<158> 본 실시예는 2개의 동일반응계 결정화 단계에 의해서 120℃에서 제올라이트 층을 제조하는 방법을 예시한다.

<159> 지지체는 160 nm의 평균 기공 직경을 갖고, 하나 이상의 면이 연마된, 다공성 알파-알루미나 디스크를 포함한다 마모시킨 다음, 제올라이트 층을 제조하기 전날까지 지지체를 탈이온수중에 담근채로 저장하였다. 그 다음, 지지체를 오븐중에 넣고, 1℃/분의 속도로 400℃까지 가열하고, 400℃에서 4 시간동안 유지시키고, 냉각시켰다.

<160> 제 1 결정화 단계를 위해서, 실리카(Baker, 99.75% 이상의 순도를 갖는 SiO_2), 테트라프로필-암모늄-하이드록사이드(TPAOH, Fluka 사제 실용등급, 물중 20%), NaOH(Merck, 99.99% 순도) 및 탈이온수를 혼합하여 하기 몰 조성을 갖는 100 ㎖의 혼합물을 얻었다:

<161> 10 SiO_3/1.5 $(TPA)_2O$/0.53 Na_2O/142 H_2O

<162> 혼합물을 격렬하게 교반시키면서 5분동안 고온 플레이트상에서 비등시켰다. 이어서, 혼합물을 고온 플레이트로부터 제거하고 냉각시킨 다음, H_2O를 첨가하여 비등시키는 동안에 증발되어 손실된 양을 보충하였다. 건조된 지지체 디스크를 오븐으로부터 꺼내고, 연마된 쪽이 스테인레스 강 오토클레이브의 바닥과 마주보도록 놓았다. 합성 혼합물을 디스크 옆에서 오토클레이브에 쏟아부어, 혼합물중에 디스크를 침지시켰다. 오토클레이브를 밀폐시키고 120℃의 오븐중에 72 시간동안 넣었다. 오토클레이브로부터 빼낸 다음, 디스크를 70℃의 탈이온수로 5 내지 10 회 세척하였다.

<163> 제 2 결정화 단계를 위해서, 상기 제 1 단계와 동일한 합성 혼합물을 새로 제조하였다. 디스크를 젖어 있는 상태에서 제 1 단계와 동일한 배향으로 깨끗한 오토클레이브중에 넣고, 새로운 합성 혼합물을 오토클레이브중에 쏟아부어 디스크를 완전히 침지시켰다. 오토클레이브를 밀폐시키고 120℃의 오븐중에 72 시간동안 넣었다. 디스크를 오토클레이브로부터 빼내고 70℃의 탈이온수로 5 내지 10 회 세척하였다. 디스크를 세척한 다음, 30℃의 공기중에서 1.5 일동안 건조시켰다. 이어서, 디스크를 공기중에서 10℃/시간의 속도로 550℃까지 가열하고, 이 온도에서 16 시간동안 유지시키고, 20℃/시간의 속도로 실온으로 냉각시켰다.

<164> X-선 회절(XRD) 분석결과는 MFI-형 제올라이트 결정이 디스크의 상부 표면 및 바닥 표면 모두에 형성되었음을 보여주었고, XRD 피이크의 세기는 제올라이트 층의 두께가 수 ㎛임을 나타내었다. SEM에 의한 분석 결과, 3 내지 5 ㎛의 두께를 갖는 조밀한 층이 디스크의 상부 표면 및 바닥 표면 모두에 형성되었음이 확인되었다.

<165> 실시예 33, 34, 35 및 36

<166> 본 실시예는 결정화 단계의 수가 증가함에 따라 지지체상에 형성되는 제올라이트의 양이 증가한다는 것을 보여준다. 제조방법은 실시예 32 와 동일하고, 결정화 단계의 수는 1 내지 4 회로 변하시켰다.

<167> 이들 디스크를 건조시키고, 550℃로 열처리하기 전에 디스크의 XRD 패턴을 얻었다. XRD 패턴을 비교한 결과, 하기 표에 나타낸 바와 같이, 각 단계에서의 MFI-제올라이트 피이크의 높이는 증가하지만, 알파-알루미나 피이크는 감소한다는 것이 확인되었다. 이때, 강도비는 MFI (501) (051) (431) 피이크와 알파-알루미나 (012) 피이크의 강도 사이의 비이다.

실시예	단계수	강도비
33	1	0.37
34	2	0.71
35	3	1.41
36	4	2.78

<169> 상기 결과는, 각각의 결정화 단계가 증가함에 따라 디스크상의 제올라이트의 양이 증가한다는 것을 보여준다.

<170> 실시예 37

<171> 본 실시예는 실시예 32 와 유사한 1회 또는 2회 결정화 단계를 사용하여 제조된 디스크의 헬륨 투과특성을 기술한다. 여기서, 제 1 결정화 단계는 120℃에서 수행되고 제 2 결정화 단계는 90℃에서 수행되었다.

<172> 디스크를 통한 헬륨의 투과도는 1 내지 3 바의 압력에서 측정하였다. 120℃에서 단일 결정화 단계에 의해서 제조된 디스크는 압력에 따라 증가하는 수백 mmol/sm_2 바의 헬륨-투과도를 나타내었다. 그러나, 2개의 결정화 단계(120℃ 및 90℃)를 사용하여 제조된 디스크는 1 내지 3 바의 압력범위에서 일정한 수십 mmol/sm_2바의 헬륨-투과도를 나타내었다.

<173> 실시예 38

<174> 실시예 32에 따라 제조된 막을 홀더(holder)에 올려놓고 위케-칼렌바하 ("Wicke-kallenbach")실험을 수행하였다. 49.9%의 n-부탄, 49.9%의 메탄 및 0.2%의 i-부탄의 가스 혼합물을 막의 한쪽 면 상으로 통과시키고, 다른 면은 무수 헬륨 스트림으로 연속적으로 퍼징시켰다. 막의 양면을 대기압에서 유지시켰다. 온-라인 (on-line) 가스 크로마토그래피에 의해서 두 가스 스트림을 분석하여 평가하고 막을 통한 상응하는 유출량으로 전환시켰다. 선택성은 하기와 같다:

$$\text{선택성(S)} = (C1(perm)/C1(ret))/(C2(perm)/C2(ret))$$

<176> 상기식에서, C_1 및 C_2는 성분 1 및 2 의 농도이고, perm 및 ret는 각각 투과 스트림 및 보유 스트림을 의미한다. 계산된 유출량 및 선택성을 하기 표에 기재하였다:

온도(℃)	메탄 유출량 [mol/m^{2}s]×10^4	n-부탄 유출량 [mol/m^{2}s]×10^3	선택성 (n-부탄/메탄)
25	1.35	2.44	18.07
50	2.15	2.67	12.42
75	2.78	2.81	10.11
100	4.94	3.14	6.36
125	8.75	3.36	3.84
150	13.1	3.40	2.60
175	17 1	3.24	1.89
200	21.3	3.07	1 44

* 참조문헌[E. Wicke 및 R. Kallenbach, Surface diffusion of carbon dioxide in activated charcoals, Kolloid Z., 97 (1941), 135].

<178> 실시예 39

<179> 실시예 32 의 방법에 따라 제조된 막을 실시예 38 과 유사한 시험에 사용하였다. 48.3%의 메탄 및 51.7%의 i-부탄의 가스 혼합물을 공급 스트림으로 사용하였다. 계산된 유출량 및 선택성을 하기 표에 기재하였다.

온도(℃)	메탄 유출량 [mol/m^{2}s]×10^4	i-부탄 유출량 [mol/m^{2}s]×10^5	선택성 (메탄/i-부탄)
25	1 29	7.18	1.92
50	2.38	7.29	3.49
75	3.76	7.41	5.43
100	4.90	9.38	5.59
125	6.29	13.2	5.10
150	8.42	17.7	5.09
175	12.2	22.3	5.86
200	17.8	25.7	7.41

<181> 실시예 40

<182> 실시예 32 의 방법에 따라 제조된 막을 실시예 38과 유사한 시험에 사용하였다. 50.0%의 n-부탄 및 50.0%의 i-부탄의 가스 혼합물을 공급 스트림으로 사용하였다. 계산된 유출량 및 선택성을 하기 표에 기재하였다.

온도(℃)	n-부탄 유출량 [mol/m^{2}s]×10^3	i-부탄 유출량 [mol/m^{2}s]×10	선택성 (n-부탄/i-부탄)
25	1.33	0.26	51 95
50	1.66	0.71	23.55
75	1.99	0.82	24.21
100	2.29	1.21	18.93
125	2.24	1.60	14.00
150	2.45	1.85	13.24
175	2.28	1.89	12.06
200	2.26	2.06	10.97

<184> 실시예 41

<185> 실시예 32 의 방법에 따라 제조된 막을 실시예 38 과 유사한 시험에 사용하였다. 0.31%의 p-크실렌, 0.26%의 o-크실렌 및 나머지량의 메탄을 함유하는 가스 혼합물을 공급 스트림으로 사용하였다. 계산

된 유출량 및 선택성을 하기 표에 기재하였다.

온도(℃)	p-크실렌 유출량 [mol/m^{2}s]×10^6	o-크실렌 유출량 [mol/m^{2}s]×10^7	선택성 (p-크실렌/o-크실렌)
100	3.54	0.49	60.10
150	3.43	0.66	43.46
175	3.33	0.92	30.49
200	3.02	1.22	20.76

<187> 실시예 42

<188> 실시예 32 의 방법에 따라 제조된 막을 실시예 38 과 유사한 시험에 사용하였다. 5.5%의 벤젠, 5.5%의 사이클로헥산 및 나머지량의 메탄을 함유하는 가스 혼합물을 공급 스트림으로 사용하였다. 계산된 유출량 및 선택성을 하기 표에 기재하였다.

온도(℃)	벤젠 유출량 [mol/m^{2}s]×10^7	사이클로헥산 유출량 [mol/m^{2}s]×10^7	선택성 (벤젠/사이클로헥산)
25	2.64	0.53	5.01
50	3.03	0.66	4.60
75	4.61	0.92	4.99
100	5.67	1.98	2.86
125	9.23	3.20	2.88
150	9.49	4.48	2.12
175	10.9	3.30	3.30
200	17.8	4.48	3.97

<190> 실시예 43

<191> 실시예 32 의 방법에 따라 제조된 막을 실시예 38 과 유사한 시험에 사용하였다. 7.6%의 n-헥산, 15.4%의 2,2-디메틸부탄 및 나머지량의 메탄을 함유하는 가스 혼합물을 공급 스트림으로 사용하였다. 계산된 유출량 및 선택성을 하기 표에 기재하였다.

온도(℃)	n-헥산 유출량 [mol/m^{2}s]×10^4	2,2-디메틸부탄 유출량[mol/m^{2}s]×10^7	선택성 (벤젠/2,2-디메틸부탄)
20	1.2	1.9	600
50	1.5	2.3	640
100	3.1	2.7	1150
150	3.0	1.9	1560
200	2.4	1.2	2090

<193> 실시예 44

<194> 본 실시예는 실시예 32 에서와 같이 합성 혼합물을 정제하지 않고, 결정화 온도를 단계적으로 상승시킴으로써, 다중 결정화에 의해서 제올라이트 층을 성장시키는 방법을 예시한다.

<195> 160 nm의 기공 직경을 갖고 한쪽 면이 연마된 다공성 알파-알루미나 디스크를 4개의 동일한 크기를 갖는 조각으로 절단하였다. 각 부분들의 중량을 재고, 연마된 면이 위로 향하도록 하여 스테인레스 강 오토클레이브의 바닥위에 있는 테플론 고리(teflon ring)상에 놓았다. 오토클레이브중에 하기 몰 조성을 갖는 70.22 g의 합성 용액을 쏟아부었다:

$$10\ SiO_2/1.56\ (TPA)_2O/0.275\ Na_2O/147\ H_2O$$

<197> 개방된 오토클레이브를 건조기중에 넣고, 0.5 시간동안 배기시켜 합성 용액의 디스크로의 침투를 증가시켰다. 이어서, 오토클레이브를 건조기로부터 꺼내고, 밀폐시키고, 실온에서 오븐중에 넣었다. 오븐을 수분동안 90℃로 가열하고 이 온도에서 48 시간동안 유지시켰다. 이어서, 오토클레이브를 실온으로 냉각시키고, 개방하고, 지지체 조각중 하나를 제거하였다. 오토클레이브를 다시 밀폐시키고 실온에서 오븐중에 넣었다. 오븐을 수분동안 110℃로 가열시키고, 이 온도에서 24 시간동안 유지시켰다. 오토클레이브를 다시 냉각시키고 두번째 조각을 제거하였다. 이러한 온도 싸이클을 2회(먼저 130℃에서 24 시간동안, 이어서, 150℃에서 24 시간동안) 이상 반복하였다. 세척수의 전도도가 약 6 마이크로지멘스/cm가 될 때까지 디스크의 4개의 조각을 모두 탈이온수로 세척하고, 105℃에서 건조시키고, 건조기중에서 실온으로 냉각시켰다. 하기 표에 기재된 바와 같이, 각각의 숙성 단계에서 디스크 조각의 중량이 증가하는 것이 관찰되었다.

디스크 조각 번호	온도(℃) 변화 과정	중량 증가율%
1	90	0.88
2	90 + 110	2.04
3	90 + 110 + 130	3.50
4	90 + 110 + 130 + 150	5.63

<199> 하기 표에 기재된 바와 같이, XRD 분석 결과는 각각의 숙성단계에서 제올라이트 피이크의 강도가 알파-알루미나 피이크의 강도에 따라 증가한다는 것을 나타내었다.

디스크 조각 번호	피이크 세기비: d=0.385 nm에서의 피이크(MFI)/ d=0.348 nm에서의 피이크(Al_2O_3)
1	0.190
2	0.217
3	0.236
4	0.332

<201> 이러한 결과는 각각의 숙성단계에서 보다 더 고온에서 새로운 제올라이트 결정들이 지지체상에 침착된다는 것을 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

20 내지 200 ㎚의 평균 입경을 갖는 결정형 분자체 입자들을 포함하는, 지지된 3차원 구조의 무기 층.

청구항 2

결정형 분자체 입자를 지지체 상에 침착시킴을 포함하는, 지지체 상에 결정형 분자체 입자를 포함하는 무기 층을 제조하는 방법으로서,

상기 입자가 20 내지 200 ㎚의 평균 입경을 갖는 콜로이드형 분자체 현탁액으로부터 지지체상으로 침착됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

콜로이드형 분자체 현탁액이, 실리카 공급원, 및 이러한 실리카 공급원과의 혼합물의 비점에서 혼합물중의 실리카 공급원을 완전히 용해시키기에 충분한 비율로 유기 구조 유도제(organic structure directing agent)를 포함하는 수성 합성 혼합물을 제조하고, 이 혼합물로부터 결정화시킴으로써 수득될 수 있는 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

지지체가 다공성이고, 콜로이드형 현탁액이 100 ㎚ 이하의 평균 입경을 갖는 분자체 결정을 포함하며,

상기 방법이 지지체에 형성된 겔을 건조시킴을 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

지지체가 다공성이고,

상기 방법이 다공성 지지체를 예비치리하여 그의 표면에 차단층을 형성시키고, 100㎚ 이하의 평균 입경을 갖는 분자체 결정의 콜로이드형 현탁액 및 콜로이드형 실리카를 포함하는 반응 혼합물을 지지체에 도포함을 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

차단층이 임시적인 차단층인 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

차단층이 지지체보다 작은 기공 크기를 갖는 영구적인 차단층인 방법.

청구항 8

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

현탁액 또는 반응 혼합물을 회전식 피복법(spin-coating) 또는 침지식 피복법(dip-coating)에 의해 지지체 상에 도포시키는 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

100 ㎚ 이하의 평균 입경을 갖는 분자체의 시이드(seed)를 함유하는 비결정형 실리카를 포함하는 층을 지지체 상에 도포하거나 형성시키고, 이 층을 열수 작용에 의해 결정화시킴을 포함하는, 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

입자의 95% 이상이 평균 입경의 ±33% 이내의 크기를 갖도록 하는 입경 분포를 갖는 층.

청구항 11

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

두께가 0.1 내지 20 ㎛인 층.

청구항 12

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

1 내지 10 ㎚ 크기의 기공을 함유하는

층.

청구항 13

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

0.2 내지 1 ㎚ 크기의 미세기공(micropore)을 함유하는 층.

청구항 14

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

층이 입상 매트릭스중에 분자체 결정을 포함하고, 이때 입자 사이, 결정 사이, 및 입자와 결정 사이의 간극에 의해서 기공구조가 한정되는 층.

청구항 15

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

분자체 가 제올라이트인 층.

청구항 16

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

막(membrane)인 층.

청구항 17

유체 혼합물중의 1종 이상의 성분이 다른 성분과 비교하여 제 1 항 또는 제 10 항에 따른 층을 통한 정상상태 투과성 면에서 상이하도록 하는 조건하에서, 상기 층의 한쪽 면에 유체 혼합물을 접촉시키고, 층의 다른쪽 면으로부터 성분 또는 성분들의 혼합물을 회수함을 포함하는,

유체 혼합물의 분리 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

공급원료(feedstock)로부터 반응을 위한 공급물을 분리하는 방법.

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

파라-크실렌을 크실렌의 혼합물로부터 분리하는 방법.

청구항 20

촉매적 전환 조건하에서 활성 촉매 형태의 제 1 항 또는 제 10 항에 따른 층과 공급원료를 접촉시키고, 1종 이상의 전환 생성물을 포함하는 조성물을 회수함을 포함하는,

화학적 반응을 촉진시키는(catalyzing) 방법.

청구항 21

촉매적 전환 조건하에서 막 형태 및 활성 촉매 형태의 제 1 항 또는 제 10 항에 따른 층의 한쪽 면에 공급원료를 접촉시키고, 층의 반대쪽 면으로부터 1종 이상의 전환 생성물을 회수함을 포함하는,

화학적 반응을 촉진시키는 방법.

청구항 22

제 2 항, 제 4 항, 제 5 항 및 제 9 항중 어느 한 항에 따른 층-형성 방법중 1종의 방법을 2회 이상 수행하거나, 이러한 방법중 1종의 방법을 1회 이상 수행한 후 다른 1종의 방법을 1회 이상 수행함을 포함하는,

20 내지 200㎚의 평균 입경을 갖는 결정형 분자체 입자를 포함하는 지지된 층의 제조방법.

청구항 23

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

입자에 의해 지지되는 층.

청구항 24

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

지지체상에 침착시킨 후 지지된 분자체 층을 활성화시키는 방법.

청구항 25

제 4 항에 있어서,

생성된 층을 활성화시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 26

제 5 항에 있어서,

반응 혼합물이 유기 구조 유도제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 27

제 5 항에 있어서,

생성된 분자체 층을 소성시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

제 9 항에 있어서,

결정화된 층을 활성화시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

제 6항에 있어서,

일시적인 차단 층이 물인 방법.

청구항 30

제 10 항에 있어서,

입경 분포가, 입자의 95% 이상이 평균 입경의 ±10% 이내의 크기를 갖도록 하는 것인 층.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

입경 분포가, 입자의 95% 이상이 평균 입경의 ±7.5 이내의 크기를 갖도록 하는 것인 층.

청구항 32

제 11 항에 있어서,

두께가 0.1 내지 15㎛인 층.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

두께가 0.1 내지 2㎛인 층.

청구항 34

제 14 항에 있어서,

기공 구조의 크기가 0.2 내지 1nm인 층.

청구항 35

제 21 항에 있어서,

하나 이상의 전환 생성물을, 반응 혼합물중 그의 평형상태 농도와는 다른 농도로 층의 반대쪽 면으로부터 회수하는 방법.

요약

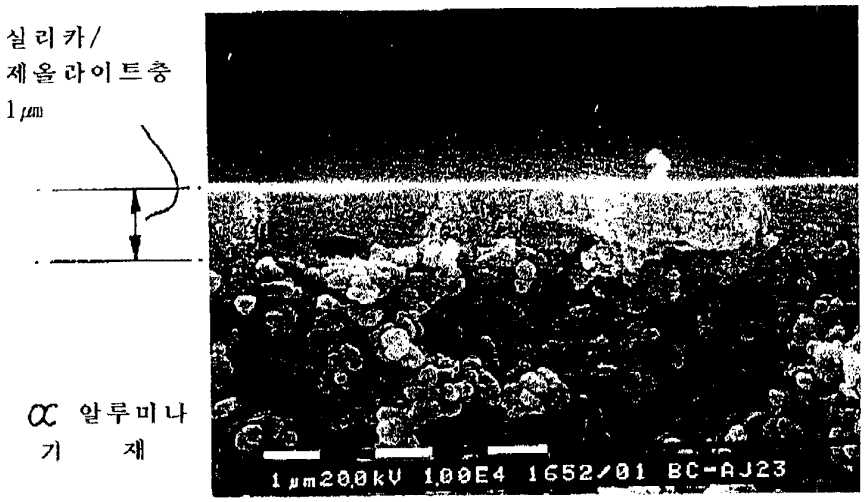
본 발명은 다공성 지지체 또는 비다공성 지지체상에 균일한 특성을 갖고 양호한 유출을 허용하는 분자체 층을 포함하는 층을 예를 들면, 회전 또는 침지-피복, 또는 동일반응계 결정화에 의해서 제오라이트의 콜로이드형 용액 또는 다른 분자체 전구체(100 nm미만의 입경을 가짐)로부터 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도

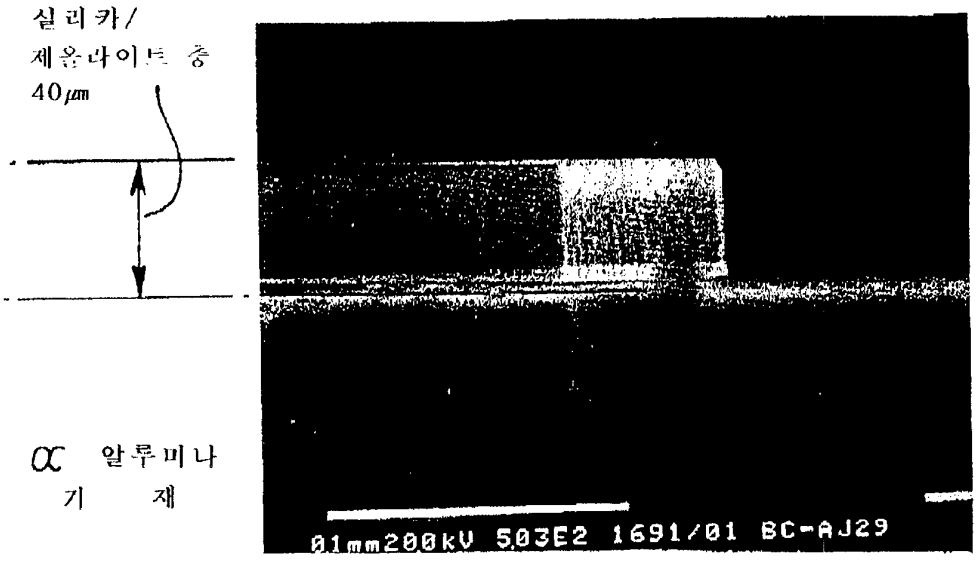
도1

도면

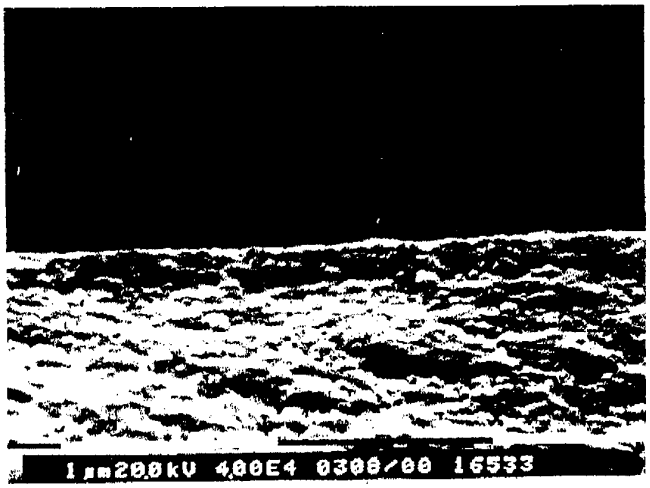
도면1



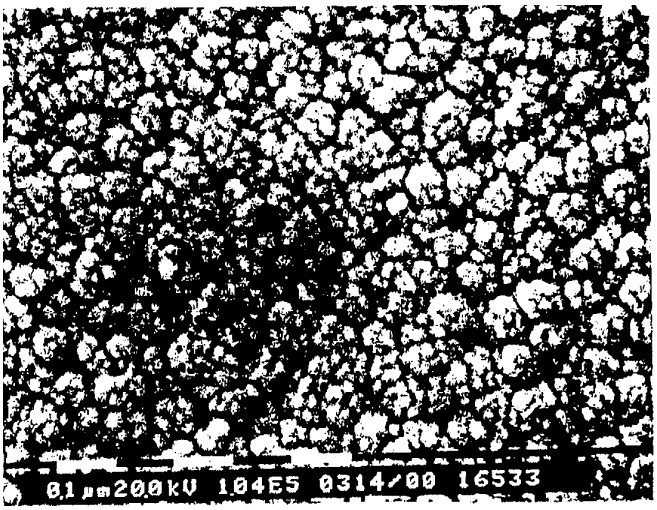
도면2



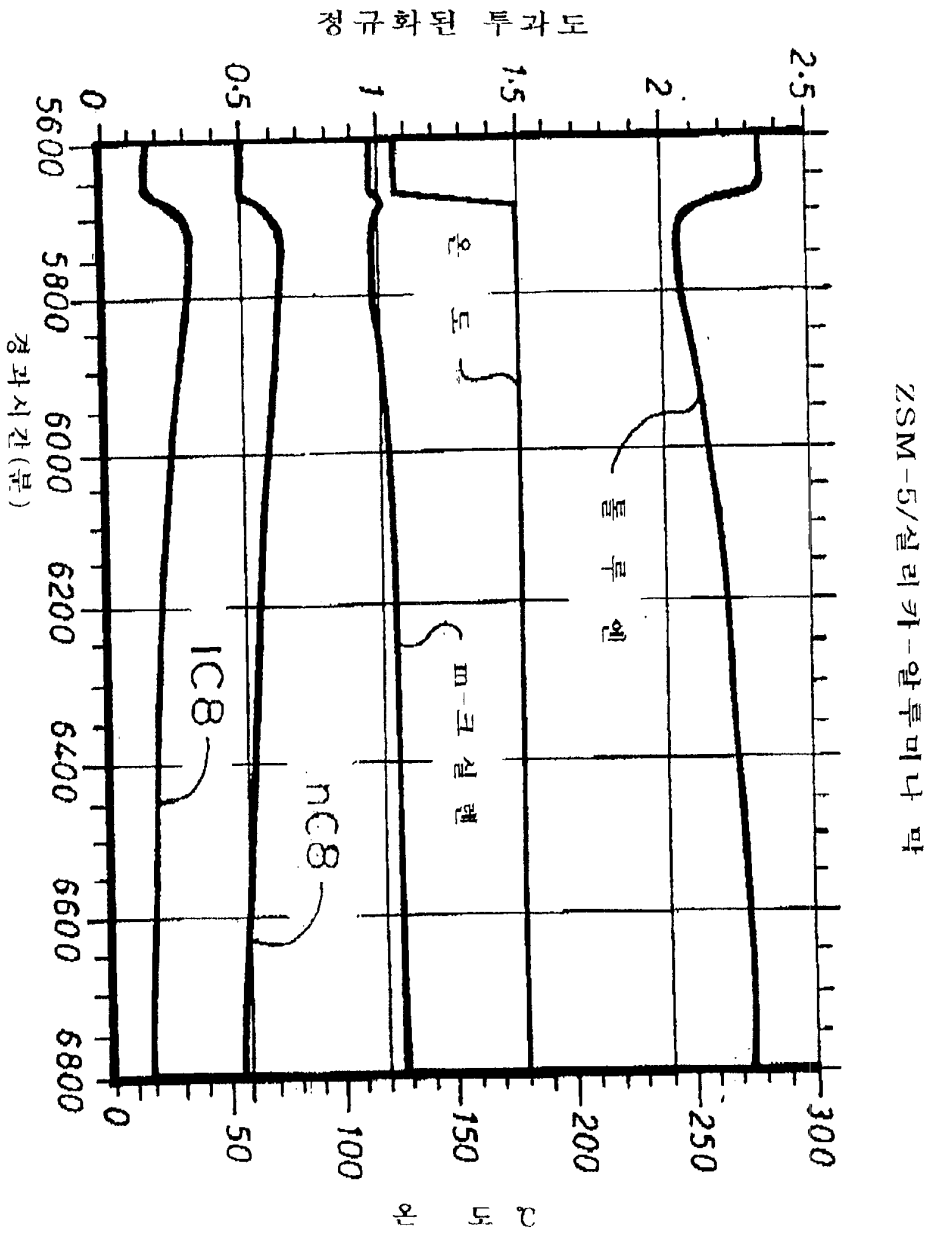
도면3



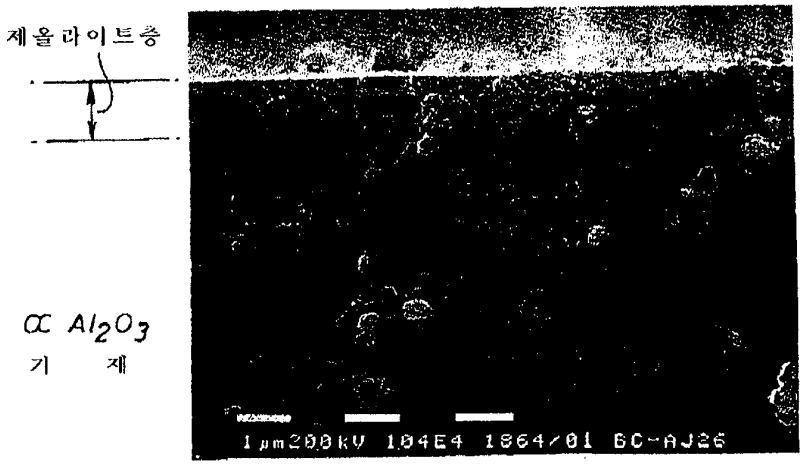
도면4



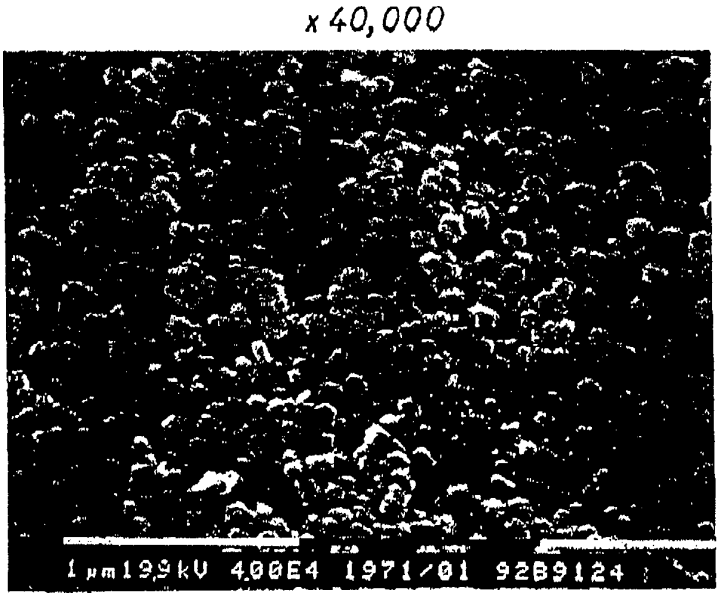
도면5


정규화된 투과도
0
0.5
1
1.5
2
2.5
5600
5800
6000
6200
6400
6600
6800
경과시간(분)
온 도
톨루엔
m-크실렌
IC8
nC8
0
50
100
150
200
250
300
온 도 ℃
ZSM-5/실리카-알루미나 막

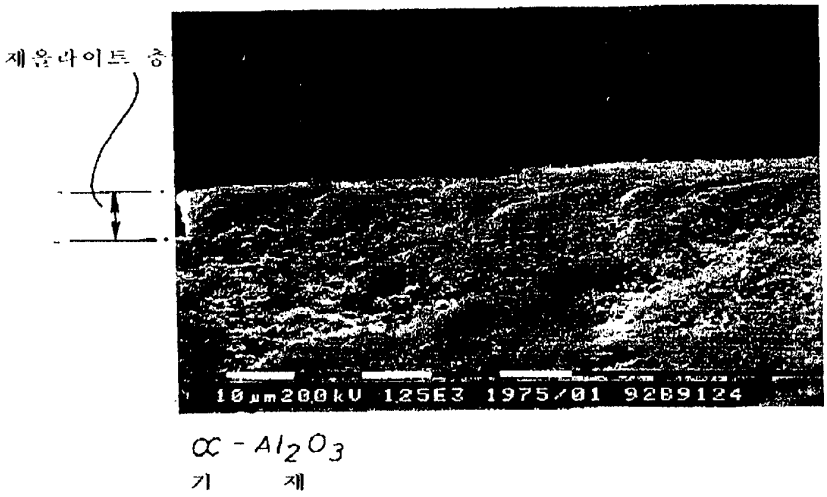
도면6


제올라이트층
α Al_2O_3
기 재
1μm200kV 104E4 1864/01 BC-AJ26

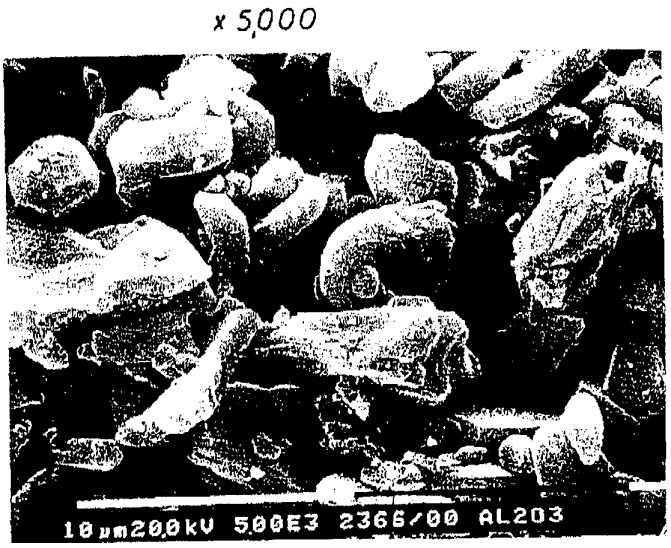
도면7


x 40,000
1 μm 19.9 kV 4.00E4 1971/01 92B9124

도면8

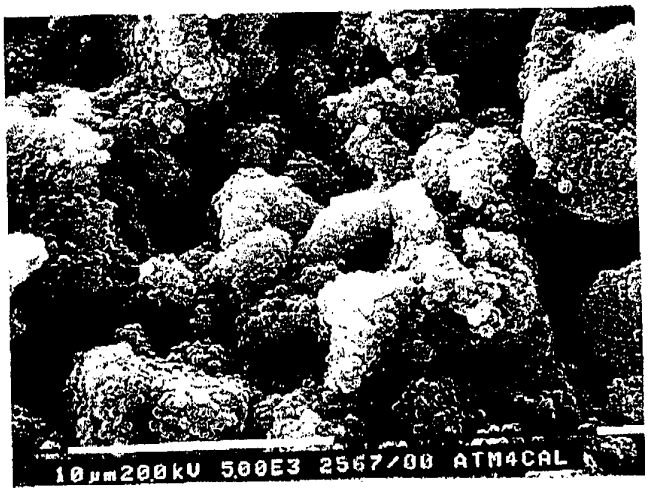

재움나이트 층
10 μm 20.0 kV 1.25E3 1975/01 92B9124
α - Al2O3
기 재

도면9


x 5,000
10 μm 20.0 kV 5.00E3 2366/00 AL203

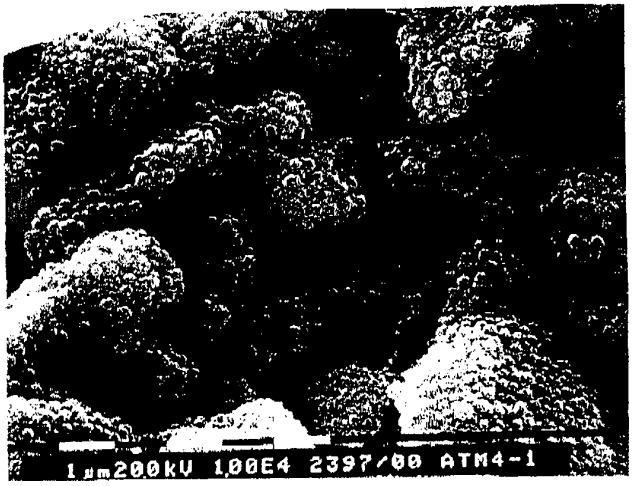
도면10

x 5,000



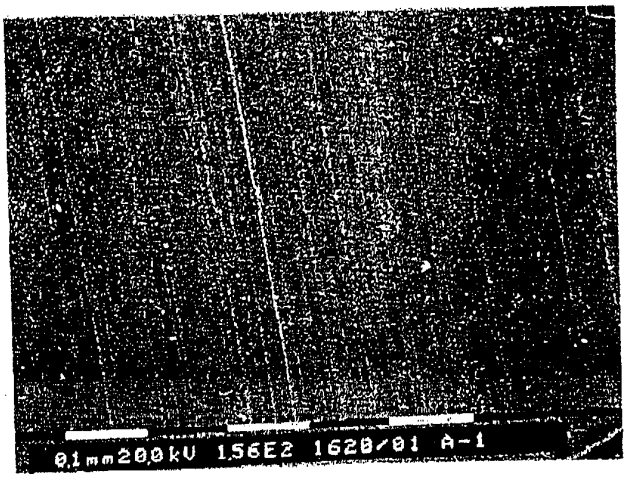
도면11

x 10,000



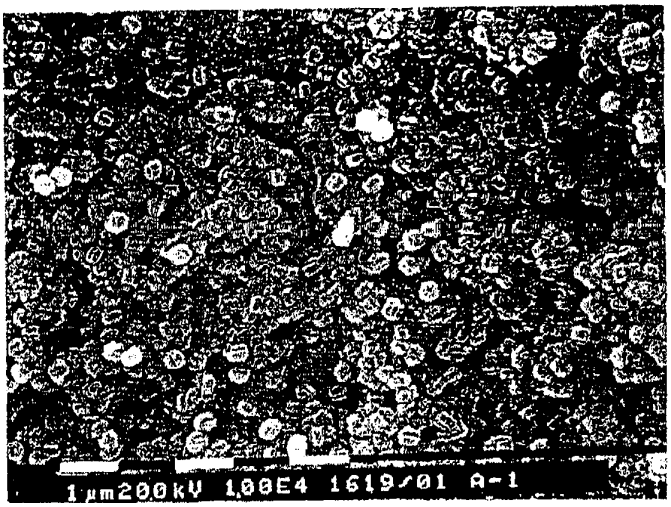
도면12

x 156



도면13

x 10,000



도면14

x 80,000



도면15

