



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월26일

(11) 등록번호 10-2221016

(24) 등록일자 2021년02월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/12 (2006.01) **B01J 20/16** (2006.01)
B01J 29/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C23C 18/1212 (2013.01)
B01J 20/165 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7019332

(22) 출원일자(국제) 2016년12월06일

심사청구일자 2018년07월05일

(85) 번역문제출일자 2018년07월05일

(65) 공개번호 10-2018-0091060

(43) 공개일자 2018년08월14일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/079905

(87) 국제공개번호 WO 2017/102442

국제공개일자 2017년06월22일

(30) 우선권주장

10 2015 122 301.5 2015년12월18일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002338239 A*

KR1020110124341 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

파렌하이트 게이메하

독일 뮌헨 80803 지크프리트스트라쎄 19

(72) 발명자

헤르만, 랄프

독일 할레/잘레 06118 카벨스트라쎄 6쎄

쉬비거, 빌헬름

독일 스파르도르프 91080 쉬베텐스트라쎄 16

찬드라, 라제쉬, 쿠마르

독일 뉘베르크 90402 모스트가쎄 17

(74) 대리인

이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 15 항

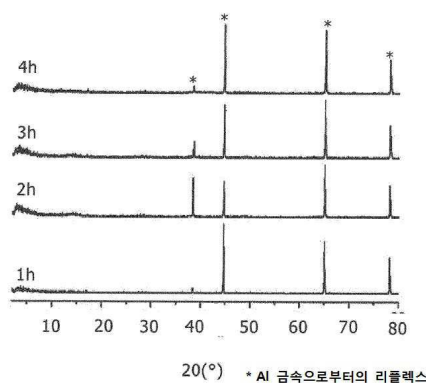
심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 **알루미늄-함유 금속 기관상에 알루미늄실리케이트-제올라이트층을 형성하는 방법 및 그로부터**
수득된 기관의 용도

(57) 요약

본 발명은 금속 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 알루미늄-함유 금속 기관상에 알루미늄실리케이트-제올라이트층을 형성하는 방법으로서, 네트워크-형성 원소로서 실리콘 및 선택적으로 알루미늄이 함유된 알칼리화 수성 반응 분산액으로 유입되어 여기서, 알루미늄이 수성 반응분산액에 존재하는 지의 여부와 무관하게 수성 반응분산액에

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2

함유된 네트워크-형성 원소의 총량에 대한 반응분산액 중의 알루미늄의 몰비는 0.5 미만이고, 여기서, 알루미늄이 반응 수용액에 존재하지 않을 때, 결핍 몰비는 0이고, 알루미늄-함유 금속 기판을 함유하는 알칼리화 수성 반응분산액은 가열되며 알루미늄실리케이트-제올라이트 형성 공정을 위해 알루미늄-함유 금속 기판으로부터 알루미늄이 제거되고, 알루미늄실리케이트-제올라이트층이 알루미늄-함유 금속 기판상에 인시츄 결정화에 의해 형성된다. 이 과정에서 앵커 산소원자(anchoring oxygen atoms)를 갖는 알루미늄 착화제가 알칼리화 수성 반응분산액내로 혼입된다. 본 발명은 또한, 수착-기반의 응용 분야에서의 방법 제품의 유리한 사용에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 29/00 (2020.05)

C23C 18/1241 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 알루미늄-함유 금속 기판상에 알루미늄노실리케이트-제올라이트층을 형성하는 방법으로서, 네트워크-형성 원소로서 실리콘 및 알루미늄이 함유된 알칼리화 수성 반응분산액으로 유입되어 알루미늄이 수성 반응분산액에 존재하는 지의 여부와 무관하게 수성 반응분산액에 함유된 네트워크-형성 원소의 총량에 대한 반응분산액 중의 알루미늄의 몰비는 0.5 미만이고,

알루미늄이 반응 수용액에 존재하지 않을 때, 결핍 몰비(deficiency molar ratio)는 0 또는 0.05 미만이고, 알루미늄-함유 금속 기판을 함유하는 알칼리화 수성 반응은 가열되며 알루미늄노실리케이트-제올라이트 형성 공정을 위해 알루미늄-함유 금속 기판으로부터 알루미늄이 제거되고, 알루미늄노실리케이트-제올라이트층이 알루미늄-함유 금속 기판상에 인시츄 결정화에 의해 형성되며, 유기 폴리산 또는 그의 염의 형태로 구성되는 O (산소) 앵커 원자(O anchor atoms)를 갖는 알루미늄 착화제가 알칼리화 수성 반응 분산액에 혼입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 시트르산, 타르타르산, 옥살산, 말론산, 말산 및/또는 말레 산이 유기 폴리산 또는 그의 염으로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 알루미늄-함유 기판의 추가의 Al 공급원으로서, 기판 내에 포함되는 알루미늄에 추가하여 산화알루미늄 하이드레이트가 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 실리카, 실리케이트 및/또는 규산 에스테르(silicic acid esters)가 실리콘(Si)의 공급원으로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 수성 반응분산액에서 수산화칼륨, 염기성 Na 또는 K 염 및/또는 알루미늄네이트를 사용하여 알칼리 조건을 생성시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 수성 반응분산액의 pH 값은 9 초과 및 13.8 미만으로 설정되는 것을 특징으로

하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 있어서, 수성 반응분산액의 부피에 대한 알루미늄-함유 기관의 표면적의 비율(cm^2/cm^3)이 1 내지 8로 설정된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제3항에 있어서, Si/Al 비가 1 내지 10 미만인 알루미늄이 풍부한 알루미늄노실리케이트-제올라이트가 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제3항에 있어서, LTA (Linde Type A), FAU (Faujasite), CHA (Chabazite), MOR (Mordenite) 또는 GIS (Gismondine) 형태의 알루미늄이 풍부한 알루미늄노실리케이트-제올라이트의 층이 알루미늄-함유 기관 상에 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 결핍 몰비는 0.02 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 또는 제3항에 있어서, 수성 반응분산액이 유기 템플레이트 또는 유기 구조 조절제의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 또는 제3항에 있어서, 실리콘(Si) 및/또는 알루미늄(Al) 공급원이 콜로이드 성인 경우, 플루오라이드염 또는 플루오르화수소산이 그들의 무기화를 위해 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 또는 제3항에 있어서, 수성 반응분산액이 50 내지 200℃의 온도로 가열되는 것을 특징으로하는 방법.

청구항 16

제1항 또는 제3항에 있어서, 알루미늄이 풍부한 알루미늄노실리케이트-제올라이트층의 형성에서 결정형성을 촉진시키기 위해, 수성 반응분산액에 결정 핵 또는 숙성 겔이 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항 또는 제3항의 방법에 의해 제조되고, 불균일 촉매를 위한 분리 및 세정 공정, 수착 얼펄프, 고정화 촉매 및 미세 반응 기술에 사용되는 것을 특징으로 하는 알루미늄노실리케이트-제올라이트로 코팅된 알루미늄-함유 금속기판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 알루미늄-함유 금속 기판상에 알루미늄노실리케이트-제올라이트층을 형성하는 방법으로서, 네트워크-형성 원소로서 실리콘 및 선택적으로 알루미늄이 함유된 알칼리화 수성 반응 분산액으로 이동되어 수성 반응분산액에 함유된 네트워크-형성 원소의 총량에 대한 반응분산액 중의 알루미늄의 몰비는 0.5 미만이고, 알루미늄-함유 금속 기판을 함유하는 알칼리화 수성 반응은 가열되며 알루미늄노실리케이트-제올라이트 형성 공정을 위해 알루미늄-함유 금속 기판으로부터 알루미늄이 제거되고, 알루미늄노실리케이트-제올라이트층이 알루미늄-함유 금속 기판상에 인시츄 결정화에 의해 형성되는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기와 같은 방식으로 수득된 기판의 흡착-기반 분야에 적용하는 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 상대적으로 좁은 광물학적 의미에서, 제올라이트는 규산염 광물이며, 특히 다공질 사면체 네트워크(T 네트워크)의 형성을 특징으로 하는 복잡한 화학 구조의 알루미늄노실리케이트이다. IZA(International Zeolites Association)의 더 일반적인 정의에 따라 제올라이트는 1000 \AA^3 당 <19T 원자의 네트워크 밀도를 갖는 T 네트워크를 갖는 물질로 이해된다. 내부 구멍을 가진 구조를 나타내며, 분자 크기일 수 있다. 이는 외부 원자 및 이물질을 다공성 구조 내로 흡수할 수 있는 제올라이트의 특성을 생성한다. 예를 들어, 제올라이트는 다량의 물을 저장할 수 있고 가열될 때 다시 방출할 수 있다. 제올라이트는 열교환기와 접촉시 열변형에 특히 적합하다. 상기 목적을 위해 종래 기술에 따라, 열교환기와 열접촉하는 개방형 기공 고체바디에 도입되는 형상화된 제올라이트 베드 또는 제올라이트가 사용된다. 이러한 기술은 예를 들어 DE 101 59 652 C2에 개시되어 있다.

[0003] 제올라이트는 화학산업의 다양한 응용 분야에 사용된다. 예를 들면, 이온교환방법이 있는데, 이에 의해 대부분 합성적으로 제조된 제올라이트가 수 마이크로미터의 결정 크기를 갖는 분말 형태로 사용된다. 또한, 제올라이트는 분자체로서 사용되며, 이로써 제올라이트는 결정 또는 성형 재료가 필터 시스템 내로 느슨하게 채워지는 형태로 도입될 수 있다.

[0004] 미국공개특허 제2003/0091872 A1호는 알루미늄, 니켈, 스틸 또는 티타늄과 같은 금속상에 제올라이트층을 제조하는 방법을 기재하고 있다. 전형적인 알루미늄노실리케이트층은 pH 값이 중성 내지 12인 수성 반응분산액 내에서 이로부터 형성된다. 반응분산액은 또한 알루미늄을 함유한다. 기판상에 제올라이트를 직접 성장시킴으로써(인시츄 결정화) 제올라이트층의 기판에 대한 접착력이 향상된다. 용액 중의 Si 및 Al 공급원은 기판상에 형성될 알루미늄노실리케이트-제올라이트의 구성성분을 공급한다. 알루미늄-함유 금속 기판의 경우에 기판으로부터의 약간의 알루미늄 원자가 또한 알루미늄노실리케이트-제올라이트 네트워크내로 혼입될 수 있다.

[0005] 알루미늄-함유 금속 기판상에 알루미늄노실리케이트-제올라이트층을 형성하는 매우 흥미로운 방법이 국제공개 W02006/08421 A2에 개시되어 있다. 이 기술 수준은 상기에 기재된 것을 능가하여 반응분산액에서 알루미늄이 현저하게 결핍된 경우에 작동한다. 또한, 알루미늄-함유 기판상에 제올라이트층을 형성할 때 알루미늄 함유 기판이 도입되는 수성 반응분산액에 인(phosphorous)이 네트워크 형성 원소로서 포함되는 것이 또한 요구된다. 이에 따라 유리한 적용에 공급될 수 있는 알루미늄포스페이트-제올라이트가 형성된다.

[0006] 국제공개공보 W02010/099919호로 다시 돌아가 상기 기재된 기술의 상태는 이미 만족스럽다. 공지된 공정 기술에 의해 수득된 알루미늄노실리케이트-제올라이트가 코팅된 금속 기판은 수많은 가능한 용도, 바람직하게는 흡착-기반 응용 분야에서 허용된다. 이 기술은 다수의 장점이 있으며, 다음과 같이 요약될 수 있는 있다: 1. 알루미늄-함유 금속 기판상의 얇고 친수성인 알루미늄노실리케이트-제올라이트층이 사용가능하며, 이에 의해 특히 Al이 풍부한 알루미늄노실리케이트가 존재한다. 이들은 높은 격자 전하를 가지며, 따라서 Al에서 낮은 제올라이트보다 상당히 더 친수성이다. 2. FAU와 같은 전형적인 흡착체는 금속 알루미늄에 단단하고 직접 결합된 밀집한 층의 형태로 처음으로 생산 가능하다(매우 우수한 열전도성). 3. 공지된 방법은 결합 매트릭스로서 외부 제올라이트층이 필요하지 않은 단일 단계의 합성이다. 4. 고려될 많은 알루미늄노실리케이트-제올라이트는 템플레이트 없이 이용 가능하여 소성 없이 가능하다. 5. 알루미늄이 풍부한 알루미늄노실리케이트-제올라이트층은 금속 Al 캐리어 상

에 매우 견고하게 형성된다.

[0007] 알고 보니 개별적인 경우에 최적화가 이루어질 수 있었다. 이러한 개별적인 경우에 확인하진 않은 다음과 같은 단점이 있다: 낮은 층수율, 바람직하지 않은 용해도가 낮은 산화알루미늄 하이드레이트(예: 깁사이트(gibbsite))가 때때로 Al 캐리어 상에 파괴성 증착물 형태로 모인다(네거티브 차폐 표면). 이따금 Al 캐리어의 바람직하지 않은 국부적인 용해가 일어나서 Al 캐리어를 보호하기 위한 합성장(synthesis field)의 제한 (예를 들어, 보다 더 낮은 농도)을 필요로 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 전술한 종래 기술에서 발생하는 단점을 방지하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적에 대한 해결방안은 본 발명의 하기 구성으로 나타난다. 본 발명은 금속 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 알루미늄-함유 금속 기관상에 알루미늄노실리케이트-제올라이트층을 형성하는 방법으로서, 네트워크-형성 원소로서 실리콘 및 선택적으로 알루미늄이 함유된 알칼리화 수성 반응분산액으로 유입되어 여기서, 알루미늄이 수성 반응분산액에 존재하는 지의 여부와 무관하게 수성 반응분산액에 함유된 네트워크-형성 원소의 총량에 대한 반응분산액 중의 알루미늄의 몰비, 결핍비(deficiency ratio)는 0.5 미만, 특히 0.4 미만이고, 여기서, 알루미늄이 반응 수용액에 존재하지 않을 때, 결핍 몰비(deficiency molar ratio)는 0이고, 알루미늄-함유 금속 기관을 함유하는 알칼리화 수성 반응분산액은 가열되며 알루미늄노실리케이트-제올라이트 형성 공정을 위해 알루미늄-함유 금속 기관으로부터 알루미늄이 제거되고, 알루미늄노실리케이트-제올라이트층이 알루미늄-함유 금속 기관상에 인시츄 결정화에 의해 형성되며, 특히 1 내지 10 미만의 Si/Al 비를 형성하기에 충분한 양의 Si 공급원, 0 초과 결핍 몰비로 수성 반응분산액에서 몰 결핍 요건을 만족시키는 추가의 Al 공급원 반응 분산액으로 알칼리화 수성 반응분산액 내로 도입된다. 이 방법은 0 앵커 원자(0 anchor atoms)를 갖는 알루미늄 착화제가 알칼리화 수성 반응분산액내로 혼입되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0010] 이들 알루미늄 착화제가 많은 아민 및 암모늄염과 같은 구조-제어 템플레이트 작용을 갖지 않는다면 유리하다. 바람직한 Al-함유 제올라이트를 위한 합성 윈도우(synthesis windows)가 빠져나가지 않도록 반응 조건을 선택하는 것이 편리하다. 이것은 특히 알칼리 이온의 함량과 설정될 염기성 pH 값에 적용된다. 제올라이트 결정핵(crystallization nuclei)의 추가 도입의 결과로서, 알루미늄-함유 금속 캐리어 상에 제올라이트층의 타겟화된 생성이 개선될 수 있다는 것에 주목한다. 이들 핵은 피복될 알루미늄-함유 금속 캐리어에 대한 층 형태의 다공성 코팅의 형태인 이 목적을 위해 간편하게 적용될 수 있으며, 또한, 보호층 타입의 기능을 수행한다.

도면의 간단한 설명

[0011] 하기 도면은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제공된 것이다.

도 1은 pH 12.5의 첨가제가 없는 NaOH 용액에서 알루미늄이 용해되어 불리한 깁사이트(gibbsite)가 형성되는 것을 보여준다.

도 2는 pH 12.5의 Na 타르타르산염(본 발명에 따른 착화제)을 사용한 NaOH 용액에서의 알루미늄의 용해를 나타낸다. 깁사이트는 형성되지 않는다.

도 3은 0.9 Na₂O: 140 H₂O: x 착화제(TEoThA = 트리에탄올 아민, 비스-트리스 = 비스-(2-하이드록시-에틸)-아미노-트리(하이드록시메틸)-메탄)에서 금속알루미늄의 반응으로 인한 침전물에 대한 XRD 측정(X선 분말회절분석). 착화제가 없거나 아민 착화제의 농도가 낮으면 원하지 않는 깁사이트가 생성된다는 것을 도 3을 통하여 명확하게 알 수 있다. 폴리산 복합체 또는 상당량의 트리에탄올아민으로 유사 보에마이트(pseudoboehmite)가 생성되고, 이는 제올라이트 합성에서 일반적인 Al 공급원이다.

도 4는 낮은 타르타르산염 농도의 알칼리 용액에서 금속 알루미늄의 용해 산물에 대한 XRD 측정에 관한 것이다. 유사 보에마이트만 형성된다. 상기 용액은 본 발명에 따른 제올라이트 합성용액에 상응하지만, 요구되는 Si 공

금원(0.9Na₂O: 0.5 디소듐 타트레이트: 140 H₂O)없이 사용된다.

도 5는 폴리산 a) 말레산, b) 말산 및 c) 구연산의 Al 착물의 Al NMR 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 발명의 핵심에 관하여, 본 발명은 알루미늄 착화합물(킬레이트 형성제)의 사용에 관한 것이다. 착물 중 앵커 원자로서 0를 갖는 유기 폴리산 및 그의 염 및 유사한 킬레이트 형성제가 특히 적합하다. 배위수 2 내지 8(팔화 안 수치)의 다른 킬레이트 형성제를 이하에 기재한다: 옥살레이트(2), 디메르캅토숙신산(2), 아세틸아세톤(2), 타르타르산염(2) 및 시트르산염(3).
- [0013] 본 발명에 따라 0 앵커 원자를 갖는 상기 언급된 알루미늄 착화제는 유기 폴리산 또는 이의 염, 특히 소듐 및/또는 칼륨염의 형태인 것이 바람직하다.
- [0014] 바람직한 리간드는 유기 이산(diacids) 및 삼산(triacids), 특히 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 말레산, 타르타르산, 말산, 글루탐산 및/또는 시트르산이고, 특히 소듐 및/또는 포타슘염의 형태이다. 아세틸아세톤은 또한 예로서 여기에 언급될 수 있다.
- [0015] 수성 반응분산액에서 본 발명에 따라 사용된 착화제의 농도는 8.5 초과인 것이 바람직하다. 특히 유기산에 의해 중화되지 않는 과량의 알칼리성 수산화물이 있어야 한다. Na₂O에 대한 착화제염의 최소량은 디아니온(dianion)에 대해 0.15몰 및 트리아니온(trianion)에 대해 0.1몰로 나타낼 수 있다. 이것은 본 발명에 관한 추가 문제를 고려하면서 본 발명에 따른 방법을 성공적으로 수행하기 위한 적절한 가이드라인이다.
- [0016] 상기에 기재한 타입의 알루미늄 착화제의 사용과 관련된 많은 이점이 있다. 이들은 코팅될 알루미늄 표면적의 비율 및 사용된 용액의 부피 및 더 넓은 합성장 (예를 들면, 더 높은 유출물 농도)에 대하여 더 높은 가변성을 가능하게 한다. 낮은 투여량에서도 낮은 용해도의 바람직하지 않은 산화알루미늄 하이드레이트(예를 들면, 겔 사이트)의 형성을 방지하여 금속 알루미늄의 용해를 보다 잘 제어하여 캐리어의 안정성을 증가시킨다. 용액에서 제어 가능한 Al³⁺ 함량은 더 많은 수의 제올라이트의 타겟화된 생산을 가능하게 한다. 유기 착화제는 세척에 의해 생성물로부터 제거되거나 저온에서 아민으로 분해될 수 있으며, 아민을 소성할 때 아민, 아크릴 화합물, (이소)시아나이드 또는 (이소)시아네이트 및 질소 산화물이 생성되지 않는다.
- [0017] 본 발명의 구현에 있어서 발생하는 반응은 실시예로서 아래에서 개략적으로 설명될 것이다. 알칼리성 조건하에서 착화되지 않고 발생하는 침전성 Al 산화물/수산화물 종의 형성은 후속하는 제올라이트 형성이 붕괴되지 않고 착물화됨으로써 방지될 수 있다. 평형변위(equilibrium displacement)에 의한 금속 Al 캐리어의 용해를 감소시키는, 더 높은 Al³⁺ 농도는 제올라이트 형성(Al³⁺ 과포화)에 적합한 조건을 개발하고 생성한다. 알루미늄 착화제를 사용하거나 사용하지 않은 예시적인 반응 순서를 하기에 나타낸다:
- [0018] 착화 없이 수용액에서의 알루미늄 용해:
- [0019]
$$\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3/2 \text{H}_2$$
- [0020] 착화 방법:
- [0021]
$$\text{Al}^{3+} + 3 \text{Oxalate}^{2-} \rightarrow [\text{Al}(\text{Oxalate})_3]^{3-}$$
- [0022] 알칼리성 수용액에서의 제올라이트의 형성
- [0023]
$$[\text{Al}(\text{Oxalate})_3]^{3-}_n + m \text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow 3n \text{Oxalate}^{2-} + [(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_m]^{n-}$$
- [0024]
$$[\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_m]^{n-} = \text{Zeolite}$$
- [0025] 본 발명과 관련하여, 알루미늄이 풍부한 알루미늄실리케이트-제올라이트의 층이 알루미늄-함유 금속 기판상에 형성되면, 이것은 가능한 한 넓은 범위로 이해되어야 한다. 비록 바람직하나 실시예일지라도, 하기의 알루미늄이 풍부한 알루미늄실리케이트-제올라이트가 생산될 것이다: FAU (Faujasite, 제올라이트 X 및 Y), LTA (Linde Type A), CHA (Chabazite), MOR (Mordenite) 및 GIS (Gismondine). 이들 바람직한 알루미늄이 풍부한 알루미늄실리케이트-제올라이트는 Si/Al 비가 1 내지 10, 특히 6 미만인 본 발명에 따른 추가의 바람직한 요건을 충족

시킨다. 이 비가 4보다 작고, 특히 3.5보다 작은 것이 바람직하다. Si/Al 비율은 1 이하의 값을 가질 수 있지만 기본적으로 이 값보다 낮을 수는 없다. 이들 제올라이트는 순수 제올라이트 질량에 대해 25℃에서 12% 이상의 수분 수착 용량(water sorption capacity) 및 수증기에 대한 IU-PAC I형 평형등온선에 대한 특징을 가지며 (Sing et al, Pure Appl. Chem 27 (1985) p. 603), Rodriquez-Reinoso 등 (Rodriquez-Reinoso et al., Surface Sciences and Catalysis 62 (1991) p.685-692)에 따라 친수성 "그룹 1(Group 1) 흡착제"에 배정될 것이다. 높은 알루미늄 함량은 알루미늄-함유 기관에 대해 일반적으로 형성된 제올라이트층의 강한 접착을 유도한다.

[0026] 또한, 본 발명의 목적은 알루미늄-함유 금속 기관상에 나타난 사양으로 알루미늄이 풍부한 알루미늄노실리케이트-제올라이트층을 형성하는 것이다. 또한, 여기서 관련된 제한이 없다. 그것은 원칙적으로 금속 알루미늄 기관일 수 있다. 합금을 형성하기 위해 다른 원소가 혼입될 수 있다. 일반적인 알루미늄 합금은 예를 들어 AlFe 1.5 Mn 0.5 또는 AlMg3이다. 원칙적으로 실리콘과 같은, 과제의 응용에 유리한 효과를 고려하여 특수 합금 구성성분을 이용할 수 있다.

[0027] 알루미늄이 수성 반응분산액에 존재하지 않아 결핍 몰비가 0이거나, 또는 상응하는 값이 적어도 0.5 미만, 특히 0.4 미만인 양으로 존재하는 것이 특히 중요하다. 결핍은 생성된 제올라이트에 존재하는 Si/Al 비와 관련이 있고 이 비율은 특히 알루미늄이 풍부한 알루미늄노실리케이트-제올라이트의 경우 1에서 10까지 변할 수 있기 때문에 결핍지수(deficiency quotient) $Al/(Al+Si)$ 의 계단식 표시가 합리적이다. 후술하는 표 1에 나타낼 대응정보는 반응분산액 중의 알루미늄 결핍($Al/(Al+Si)$)과 제올라이트 조성(어립수) 사이의 관계에서 명백하다. 6 미만, 특히 4 미만의 Si/Al 비가 특히 바람직하다.

[0028] 논의된 몰비가 0.05 미만, 특히 0.02 미만인 것이 유리하다는 것이 증명되었다. 수성 반응분산액이 Al 공급원을 직접 함유하지 않는다면 결핍 몰비가 0인 것이 특히 바람직할 수 있다. 이 결핍 필요조건은 기술적으로 다음과 같이 설명될 수 있다. 상기 층의 in situ 결정화(in situ crystallization) 알루미늄-함유 금속 기관상에서 발생한다. 결정화는 상기 방법의 생성물이 바람직한 특성, 특히 형성된 제올라이트층의 알루미늄-함유 금속 기관 표면에 대한 우수한 접착성을 나타내는 중요한 이유이다. 이 결핍이 예를 들어 0인 경우, 이는 결정화된 제올라이트층을 형성하기 위한 네트워크-형성 알루미늄이 알루미늄-함유 금속 기관으로부터 제거된 것이라는 것을 의미한다. 따라서, 알루미늄 원소는 Al^{3+} 로 산화되고, 등가의 수소가 수성 반응 매질에서 형성된다. Al^{3+} 는 주로 $(OH)^-$ 와 함께 존재하거나 본 발명에 따라 기관 표면 근처에서 카운터이온의 형태로 착화되고 거기에서 추가로 반응할 수 있다. 이는 알루미늄-함유 기관의 표면과 형성된 알루미늄노실리케이트-제올라이트 사이의 특히 우수한 정착(anchoring)을 초래한다. 국제공개 WO 2006/084211 A는 언급한 결핍 몰비를 상세하게 기재하였는데, 이는 이미 논의되었고 참고되었다. 이러한 요건은 0 앵커 원자를 갖는 알루미늄 착화제가 기술된 알칼리화 수성 반응 분산액으로 혼입되는 본 발명에 따른 핵심 개념의 구현에 의해 놀랄 만큼 유리한 정도로 수행된다. 이것은 또한 본 발명의 유리한 실시예로서, 이하에 설명되는 양태에 적용된다.

[0029] 본 발명을 성공적으로 달성하기 위해 과열용해(disruptive dissolution)되지 않는 알루미늄-함유 기관에 특별한 주의를 기울이기 위해 필요한 또는 바람직한 조건의 선택에 있어서 본 발명에 따른 방법의 교시를 실시하는 것이 특별히 중요하다. 상기 방법의 종료 후에 상기 기관은 이후의 용도에 의해 부과되는 요건을 여전히 충족시키는 것이 특히 중요하다. 따라서 성형에 필요한 기계적 안정성 또는 바람직한 일체성을 여전히 나타내야 한다.

[0030] 나타낸 바와 같이, 사용된 수성 반응분산액은 Si 공급원을 포함한다. 이와 관련하여 제한사항이 없다. 이는 바람직하게는 실리카, 실리케이트 및/또는 규산 에스테르(silicic acid ester)이다. 본 발명에 따른 방법의 실제적인 수행을 위해 Al 공급원이 기술된 요건을 고려하여 수성 분산액 중에 존재하는 경우, 산화알루미늄 하이드레이트, 특히 유사 보에마이트 및/또는 알루미늄 알루미늄네이트인 경우가 유리하다.

[0031] 본 발명에 따른 방법을 수행할 때, 기존의 수성 반응분산액은 알루미늄이 풍부한 금속 알루미늄노실리케이트-제올라이트층이 생성되지 않기 때문에 알칼리화된다. 그것은 수성 반응분산액의 pH 값을 알칼리성으로 설정하는 방법에 대해서는 당업자에게 실질적으로 공개되어 있다. 특히, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 아민, 염기성 Na염 및/또는 소듐알루미늄네이트를 사용할 수 있다. 수성 반응분산액의 pH 값은 특히 Al 함량이 90% 이상의 Al 합금인 경우에 9 초과 및/또는 13.8 미만으로 설정하는 것이 바람직하다.

[0032] 실리콘 및/또는 알루미늄의 콜로이드성 공급원이 사용된다면 개별적인 경우에 유리하다. 이와 관련하여 플루오라이드염 또는 플루오르화 수소산(hydrofluoric acid)을 첨가하여 이들을 무기화하는 것이 간편할 수 있으며, 이에 따라 수성 반응분산액은 7 초과와 pH 값을 가져야 한다고 고려되어야 한다.

[0033] 수성 반응분산액이 유기 템플레이트 또는 유기 구조조절제를 함유하고 특히 아민 또는 암모늄염 또는 크라운에

테르(crown ethers)일 수 있다면 더욱 유리할 수 있다. 이러한 물질의 기능은 알려졌다. 이들은 또한 "패턴 분자(Pattern molecule)" 및 "템플레이트 분자(Template molecule)"([Stephen G. Wilson, "Templating in Molecular Sieve Synthesis" (from Elsevier Science P.V.))와 같은 문헌에서도 언급되어있다.

[0034] 알루미늄이 풍부한 알루미늄노실리케이트-제올라이트층이 형성되는 동안 결정 형성을 촉진시키기 위해 본 발명에 따른 방법을 수행할 때 개별적인 경우에 바람직 할 수 있다. 이는 사용되는 반응분산액이 알루미늄-함유 기관에 대해 매우 공격적이면 특히 바람직하다. 이 경우에 폐쇄된 제올라이트층을 보다 신속하게 제조하기 위해 결정 핵 또는 숙성 겔을 첨가하는 것이 편리하다. 노화된 겔은 분말 형태의 층의 각각의 타겟 제올라이트를 형성할 수 있는 반응 분산(반응 분산액임)이며, 실온에서 수 시간이 경과한 후에는 제올라이트 성장 단계에 도달하지 않고 이미 제올라이트 개발의 핵형성 단계에 있다. 겔의 점도가 높으면 결정 핵이 알루미늄-함유 금속 기관에 직접 적용될 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 증가된 온도에서 수행된다. 수성 반응분산액 및 이에 함유된 알루미늄-함유 금속 기관이 50 내지 200℃, 특히 70 내지 130℃의 온도로 가열되는 것이 편리하다. 100℃의 온도를 초과하는 경우, 오토클레이브에서 닫힌 시스템에서 반응을 수행할 필요가 있다.

[0036] 본 발명자들은 본 발명에 따른 방법의 유리한 효과가 수성 반응분산액의 부피에 대한 알루미늄-함유 기관의 표면적비(cm^2/cm^3 로 표시)로 나타나는 것을 확인하였다. 이 비율을 0.03 내지 20, 특히 0.1 내지 15, 특히 바람직하게는 1 내지 8로 설정하는 것이 바람직한 것으로 확인되었다. 0.1보다 작으면, 특히 0.03보다 작으면 너무 많은 수성 반응분산액이 이용가능하고, 알루미늄-함유 금속 기관에 파괴적인 영향을 미칠 수 있다. 또한, 알루미늄-함유 기관 위에 너무 큰 부피가 있으면 반응분산액에서 바람직하지 않은 결정 성장을 위해 층성장이 감소하는 것으로 보인다. 15, 특히 20을 초과하면, 알루미늄노실리케이트-제올라이트 결정으로 알루미늄-함유 기관의 충분한 커버리지를 위해 반응용액에서 충분하게 이용 가능한 반응 파트너가 없다.

[0037] 알루미늄-함유 금속 기관상에 본 발명에 따라 형성된 제올라이트층이 얼마나 강한지에 대한 문제가 제기될 수 있다. 수득한 제품의 이후의 사용은 이를 위해 결정적이다. 본 발명은 이와 관련하여 큰 유연성을 갖는다. 이를 수행할 때, 층 두께는 원하는 대로 설정될 수 있고, 바람직하게는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$, 특히 $5\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 일 수 있다. 특히 두꺼운 코팅물을 형성하기 위해, 새로운 수성 반응분산액으로 층성장을 계속하는 것이 편리하다.

[0038] 알루미늄-함유 알루미늄노실리케이트-제올라이트가 알루미늄-함유 기관상에 결정화된 후에, 잔여 반응분산액으로부터 코팅된 기관을 제거하는 것이 필요할 뿐이다. 잔여 반응분산액을 세척에 의해 코팅된 기관으로부터 간편하게 제거된다. 본 발명에 따른 방법이 유기 구조조절제 또는 유기 템플레이트를 사용하는 경우, 임의로 세척 후에 소성에 의해 상기 조절제 또는 템플레이트를 추가로 제거할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따라 수득된 알루미늄노실리케이트-제올라이트로 코팅된 알루미늄-함유 금속기관은 다양한 용도, 바람직하게는 흡착-기반 응용 분야, 특히 불균일 촉매를 위한 분리 및 세정 공정, 수작 열펌프, 고정화 촉매 및 미세 반응 기술과 함께 사용될 수 있다. 상기 목록에는 제한이 없다.

[0040] 실제적인 구현에 있어서, 본 발명은 다양한 장점을 나타낼 수 있다. 바람직하지 않은 외부상(foreign phases)은 형성되지 않으며, 알루미늄 용해의 부분 반응은 강하게 감소되고 쉽게 조절할 수 있다. 유리한 제올라이트가 금속 캐리어 상에 층으로서 형성된다. 특별한 장점은 거의 모든 기술적으로 관련된 제올라이트가 접근 가능하다는 사실로 보인다. 앞서 언급된 웹사이트는 강력하게 억제되었다. 전반적으로, 국제공개 WO 2010/099919 A2의 교시의 최적화와 관련하여 상기 기술된 모든 최적화 목적이 달성된다.

[0041] 본 발명은 0 앵커 원자를 갖는 특정 알루미늄 착화제가 사용되는 경우, 다음과 같이 N 앵커 원자를 갖는 착화제와 비교하여 특히 유리한 것으로 증명되었다: 알루미늄 이온은 앵커 원자(아민, 암모늄염)로서 N을 갖는 리간드와 착물을 형성하지만, 이들은 후속 반응에서 추가로 반응하여 불활성 산화알루미늄 하이드레이트(겟사이트)를 형성한다. 이것은 즉시 침전되어 원하는 제올라이트 형성을 위한 알루미늄 공급원으로 이용 가능하지 않다. 한편, 앵커 원자로서 0를 갖는 착화제(특히 유기 폴리산 및 그 염)는 착물을 형성하고, 그러고 나서 추가로 반응하여 반응성 Al 산화물 수화물(유사 보에마이트)을 형성하는데, 이는 고전적인 제올라이트 합성에서 일반적인 알루미늄 공급원이며, 본 발명의 중요한 장점이다. 이 경우에, 적합한 알루미늄종은 제올라이트 형성을 위해 비교적 오랜 시간 동안 존재한다. 본 발명에 따른 적합한 알루미늄 착물화는 알루미늄-함유 금속 기관상의 결정화에 긍정적인 효과를 추가로 갖는다. 따라서 반응성 금속은 덜 강하게 용해되며 그렇지 않은 경우에는 높은 pH 값에서 항상 결정적이다. 그 이유는 아마도 용액에서 알루미늄 이온(착물로서)이 증가하여 존재할 것이고, 그로 인해 용해 평형은 금속 알루미늄의 측면 상에 비교적 강하게 변위된다.

[0042] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 보다 상세히 설명될 것이다.

[0043] 본 발명에 따른 방법의 상기 설명에 기초하여 특히 특정 실시예 및 하기의 실시예의 설명을 고려하면, 당업자는 본 발명을 성공적으로 수행하는 데 어려움이 없으며, 하기 표 1은 중요할 수 있다.

표 1

[0044] 제올라이트 조성에 대한 반응분산액 중의 알루미늄 결핍의 의존성 Al/(Al+Si)에 대한 실시예 (데이터는 반올림 됨)

제올라이트 내의 Si/Al의 비	결핍 없음	결핍		
	100%의 이론적 Al 함 량	80%의 이론적 Al 함 량	10%의 이론적 Al 함 량	0%의 이론적 Al 함량
	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)
1.00	0.50	0.40	0.05	0
2.00	0.33	0.27	0.03	0
3.00	0.25	0.20	0.03	0
4.00	0.20	0.16	0.02	0
5.00	0.17	0.13	0.02	0

[0045] 실시예 1

[0046] 실리콘 공급원으로서 소듐 메타실리케이트(sodium metasilicate)와 함께 1.65 Na₂O : 1.0 SiO₂ : 0.5 트리소듐 시트로네이트(trisodium citronate): 140 조 조성의 반응 혼합물을 생성하였다. 성분용액 1의 경우, 필요한 구연산 및 물의 절반을 함유한 25% NaOH 용액을 600rpm에서 1시간 동안 교반하였다. 성분용액 2의 경우 실리콘 공급원(98%)을 나머지 물과 함께 600rpm에서 1시간 동안 교반한다. 이어서 성분용액 2를 성분용액 1에 첨가하고 혼합물을 800rpm에서 2시간 동안 교반하였다.

[0047] 120ml PTFE 용기를 합성에 사용하였다. 알루미늄 시편(핵생성 결정 포함)을 용기에 넣고 반응용액으로 덮었다. 그 다음에 용기를 닫고 95℃에서 36시간 동안 예열된 오븐에 넣었다.

[0048] 합성 후, 용기를 물로 냉각시켰다(5-10분). 코팅된 알루미늄 시편을 제거하고 물로 완전하게 세척하였다. 그 후 시편을 75℃에서 건조시켰다.

[0049] 분석: 알루미늄 시편 상에 형성된 층 내의 제올라이트 X

[0050] 실시예 2

[0051] 실시예 1에 상응하는 방식으로 실리콘 공급원으로서 소듐 메타실리케이트를 사용하여 0.9 Na₂O: 1.0 SiO₂: 0.5 디소듐타트레이트(disodium tartrates): 140 H₂O의 반응 혼합물을 제조하였다.

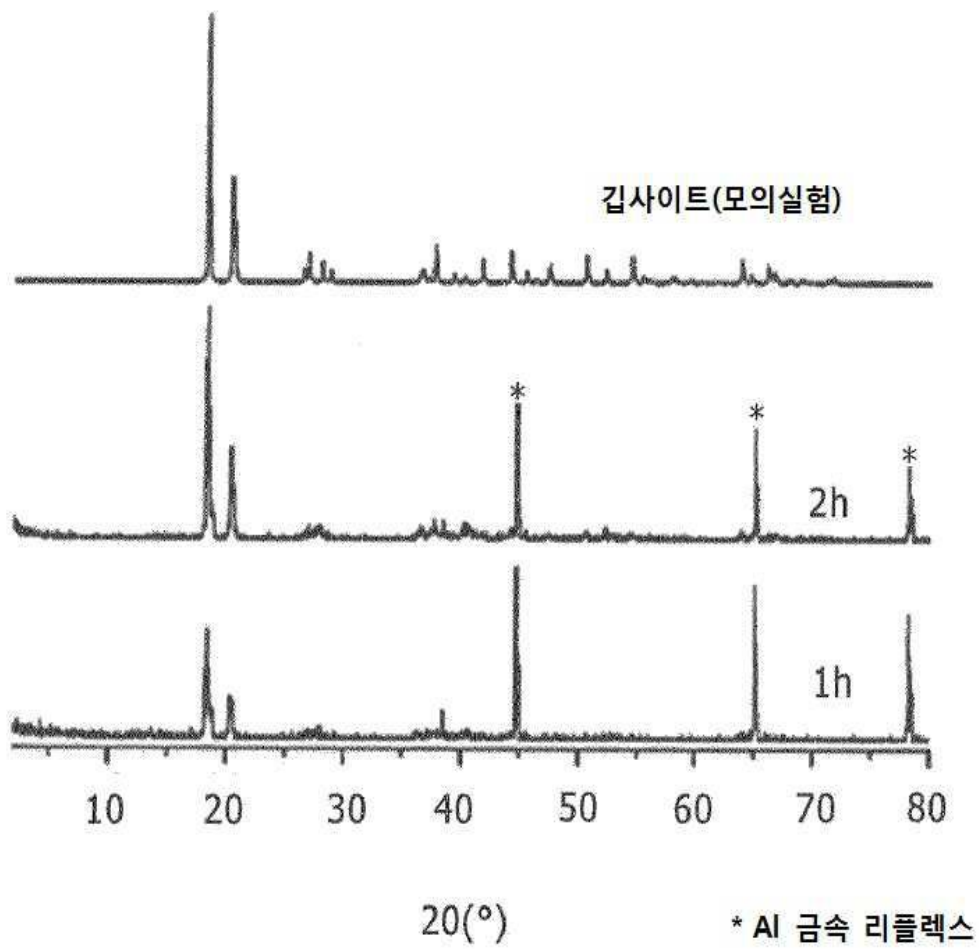
[0052] 120ml PTFE 용기를 합성에 사용하였다. 알루미늄 시편(핵생성 결정 포함)을 용기에 넣고 반응용액으로 덮었다. 그 다음에 용기를 닫고 70℃에서 70시간 동안 예열된 오븐에 넣었다.

[0053] 합성 후, 용기를 물로 냉각시켰다(5-10분). 코팅된 알루미늄 시편을 제거하고 물로 완전하게 세척하였다. 그 후 시편을 75℃에서 건조시켰다.

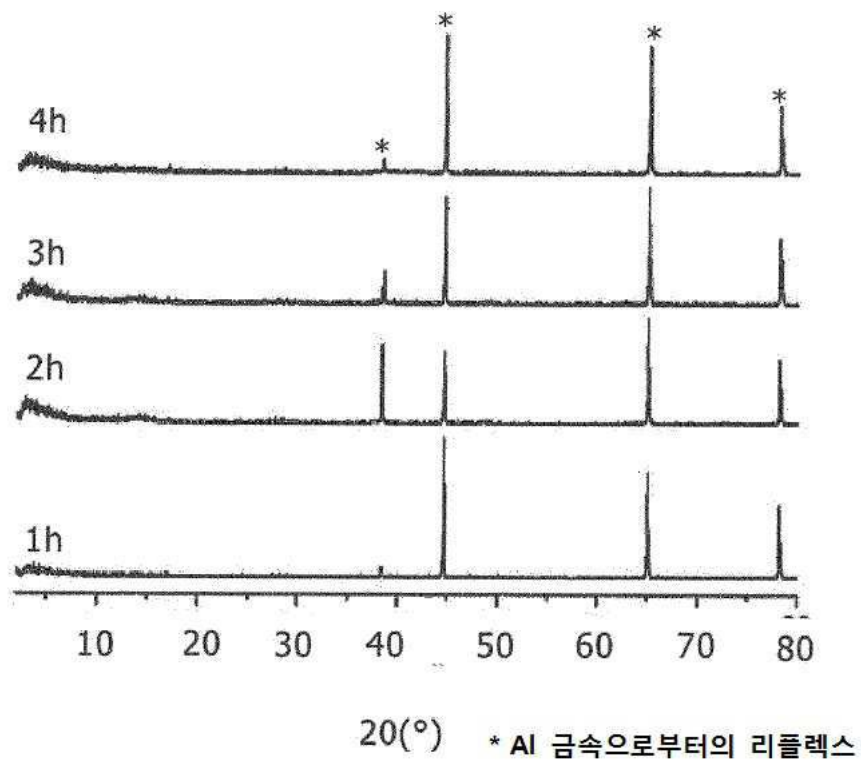
[0054] 분석: 알루미늄 시편 상에 형성된 층 내의 제올라이트 Y

도면

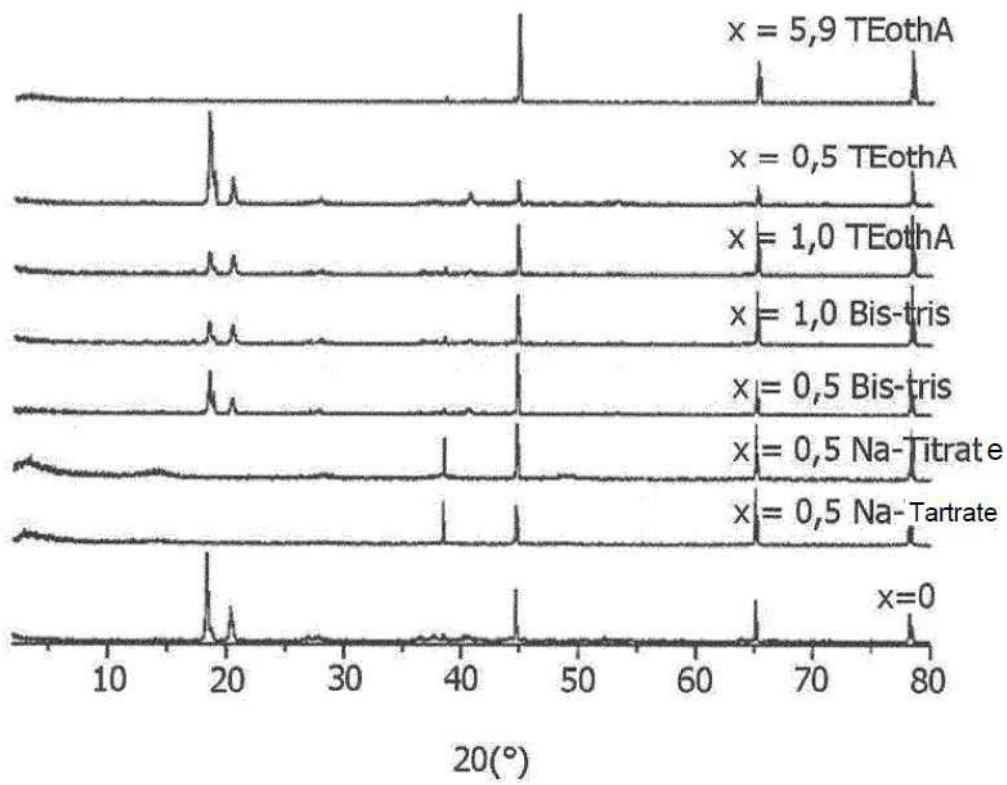
도면1



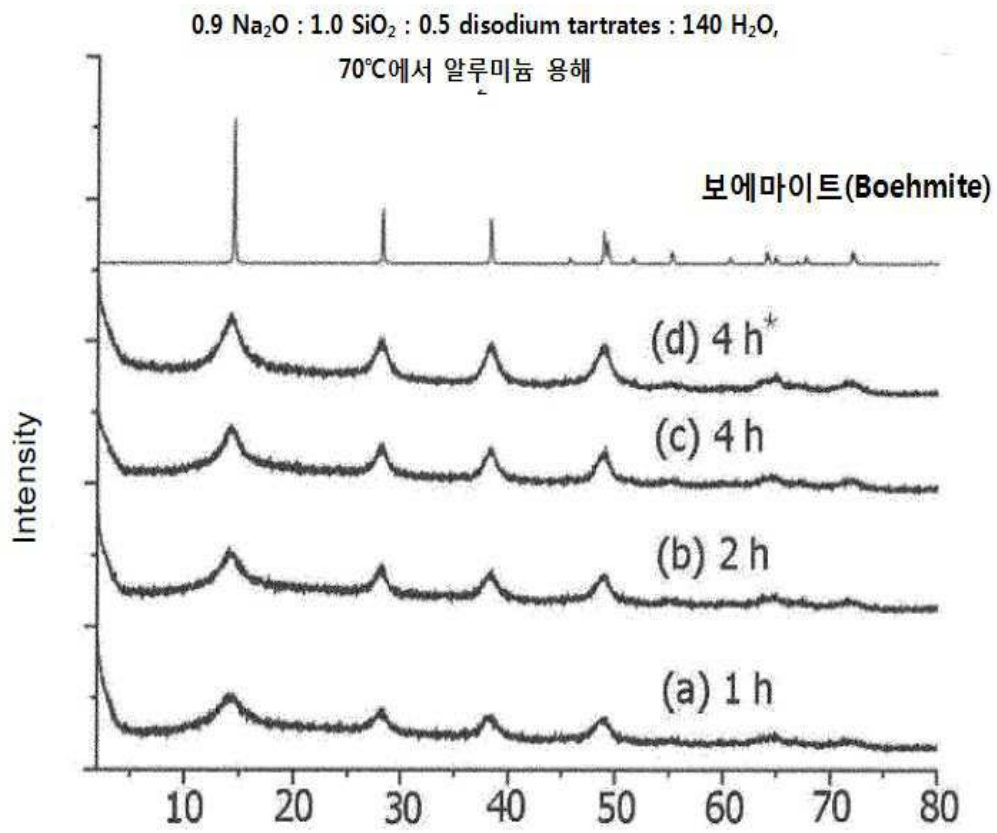
도면2



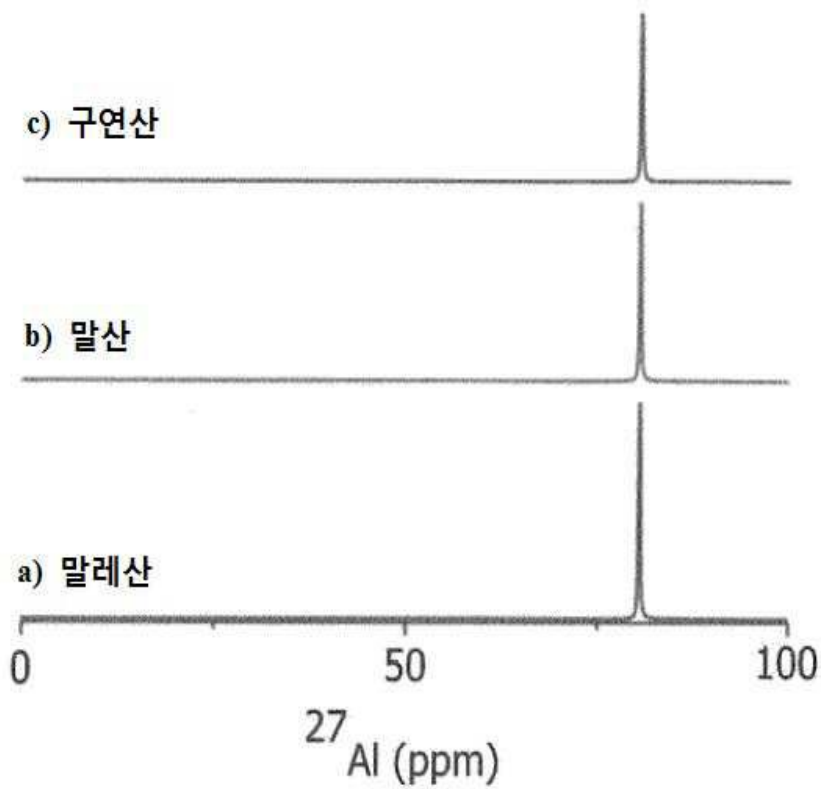
도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

제1항 또는 제3항에 있어서, 수성 반응분산액의 부피비에 대한 알루미늄-함유 기관의 표면적의 비율(cm^2/cm^3)이 1 내지 8로 설정된 것을 특징으로 하는 방법.

【변경후】

제1항 또는 제3항에 있어서, 수성 반응분산액의 부피에 대한 알루미늄-함유 기관의 표면적의 비율(cm^2/cm^3)이 1 내지 8로 설정된 것을 특징으로 하는 방법.