

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | | |
|--|---|--|---|
| (51) Int. Cl. ⁶ C01B 33/36 C01B 33/20 | | (45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 | 2000년03월02일 10-0245940 1999년12월02일 |
| (21) 출원번호 (22) 출원일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국 | 10-1994-0701331 1994년04월22일 PCT/EP 92/02330 1992년10월08일 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 미국 | (65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자 | 특 1994-0702823 1994년09월17일 WO 93/08124 1993년04월29일 |
| (30) 우선권 주장 | 9122498.0 1991년10월23일 영국(GB) | | |
| (73) 특허권자 | 엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 로버트 노르토버 | | |
| (72) 발명자 | 미국 뉴저지주 07932 플로렘 파크 파크 애비뉴 200 요하네스 페트루스 베르뒤즌 | | |
| (74) 대리인 | 네덜란드 스피케니세 엔엘-3202엑스엘 웨스터상겔 34 김창세, 장성구 | | |

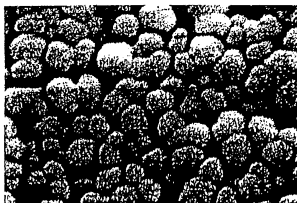
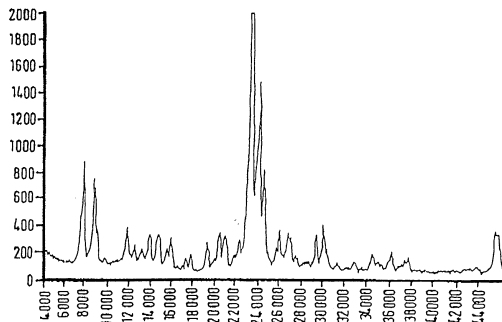
심사관 : 정훈

(54) 균일한 엠에프아이형 제올라이트 결정의 제조방법

요약

(1) 존재하는 실리카 입자들이 1 μ m이하의 평균직경을 갖는 미립자 실리카의 공급원 ; (2) 100nm 이하의 평균 직경을 갖는 콜로이드 현탁액 형태의 MFI 제올라이트의 시드(seed)(합성 혼합물의 0.05 내지 1700 중량 ppm의 양으로 존재) ; (3) 유기 구조 지향제(directing agent); 및 (4) 불소 또는 알칼리 금속 공급원을 혼합하여 OH^-/SiO_2 의 몰비로 표시한 알칼리도를 0.1미만으로 갖는 수성 합성 혼합물을 제조하고, 합성 혼합물을 결정화시켜 균일하고 제어가능한 크기의 MFI형 제올라이트 결정을 제조할 수 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

균일한 엠에프아이형 제올라이트 결정의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 결정 크기가 균일하고 조절되는 MFI형 제올라이트 결정의 제조 방법에 관한 것이며, 또한, 상기 방법에 의해 제조된 제올라이트를 포함하는 촉매, 촉매 운반체 및 흡착제에 관한 것이다.

전형적으로 알루미늄 실리케이트인 결정 구조를 갖는 분자체인 제올라이트는 촉매 또는 촉매 운반체 또는 흡착제로 많은 용도가 있다. 제올라이트의 적용에서 중요한 인자는 결정의 성질 및 크기이다. 일반적으로 제올라이트의 고유 특성은 결정이 크고 덜 균일할때보다 결정이 작고 균일할 때 더 우수하다. 작고, 균일한 결정들은 비교적 낮은 물질 이동 저항을 갖고 분자들이 제올라이트 구조를 들어가고 나오는 경로가 짧다.

많은 유형의 제올라이트중에서, MFI 제올라이트는 많은 상이한 결정 크기 및 형태로 제조할 수 있다. 실제로, 한 배치내의 결정에서 결정의 성질 및 크기가 상당히 다양할 수 있다. 그러므로, 결정의 크기 및 크기 분포를 확실히 제어할 수 있는 것이 바람직하다.

본 발명의 발명자들은 100nm미만의 평균 직경 크기를 갖는 시드(seed) 결정을 놀랍도록 소량 사용하여 균일한 크기의 MFI형 결정들을 정밀하고 재현가능하게 제조할 수 있음을 밝혀냈다.

제올라이트를 결정화시키는데 시드 결정의 사용은 잘 알려진 기법이나, 본 발명 이전의 공보들은 비교적 다량의 시드 결정의 사용을 권장했다. 예를 들면, EP-A-172068은 제올라이트의 '상보적 염' 또는 미분 결정들을 제올라이트 합성 혼합물에 첨가하는 방법을 개시한다.

실시예들은 합성 혼합물의 전체 중량을 기준으로 적어도 0.8중량%의 시드 결정 중량%를 제안한다. EP-A-170486은 ZSM-50 또는 제올라이트 b의 결정을 합성 혼합물에 시딩(seeding)하는 것을 제안한다. 실시예에서는 합성 혼합물의 전체 중량을 기준으로 적어도 0.66중량%의 시드를 사용한다. EP-A-110650은 또한 제올라이트 합성에서 시드 결정의 사용을 제안한다. 그러나, 실시예들은 모두 합성 혼합물의 전체 중량을 기준으로 적어도 0.6중량%의 시드량을 제안한다.

GB-1567948은 ZSM-5 제올라이트의 합성에서 시드의 사용을 제안한다. 시드 제올라이트의량은 SiO_2 100g당 0.01 내지 100g일 수 있다. 그러나, 합성 혼합물의 알칼리도는 OH^-/SiO_2 의 몰비로 표시할때 0.1 내지 0.4이고, 결정 크기 및 균일도에 대한 시드의 효과는 상기와 같이 높은 알칼리도를 갖는 합성 혼합물에서 불명료해진다.

본 발명의 출원인들은 콜로이드 현탁액 형태의 합성 혼합물중에 가능하게 존재하는 시드 결정이 충분히 작다면, 또한, 합성 혼합물이 충분히 낮은 알칼리도를 갖는다면, 합성 혼합물의 중량을 기준으로, 1700ppm 이하(0.17 중량%이하)만큼 작은양의 시드결정을 사용할 수 있음을 밝혀냈다.

따라서, 본 발명은 하기 성분(1) 내지 (4)를 혼합하여 0.1 미만의 알칼리도 (OH^-/SiO_2 의 몰비로 표시)를 갖는 수성 합성 혼합물을 제조하고; 합성 혼합물을 결정화시킴을 포함하는 MFI형 제올라이트의 제조방법을 제공한다 : (1) 존재하는 실리카 입자들이 $1\mu\text{m}$ 이하의 평균 직경을 갖는 미립자 실리카의공급원; (2) 콜로이드 현탁액 형태의 100nm이하의 평균 직경을 갖는 MFI 제올라이트의 시드(합성 혼합물의 0.05 내지 1700 중량 ppm의 양으로 존재); (3) 유기 구조 지향제 (directing agent); 및 (4) 불소 또는 알칼리 금속 공급원.

MFI형의 제올라이트는 예를들면 ZSM-5 및 실리카라이트와 보로-, 페로-, 진코-, 발로-, 또는 비나도-MFI구조물을 포함한다. 예를 들면, ZSM-5는 또한 알루미늄 또는 구조내의 알루미늄의 대체물, 예를 들면 갈륨 또는 붕소의 산화물 또는 전이 금속, 예를 들면 철, 아연 또는 바나듐을 포함한다. 따라서, 합성 혼합물은 알루미늄 또는 알루미늄 대체물의 공급원을 함유할 수 있다.

ZSM-5 및 실리카라이트는 유기 구조 지향제의 존재하에 제조 해야한다. 구조 지향제는 이른바 '주형 효과'에 의해 일정한 분자체의 형성을 지향하는 분자이다. 분자체 합성에서 유기분자의 역할은 문헌에 공개된 논문들, 예를들면 [Lok et al, Zeolites 1983, Volume 3, pages 282 to 291] 및 [Moretti et al, Chim. Ind.(Milan) 67, No. 1-2, 21 to 34(1985)]에서 논의하고 있다. 유기 구조 지향제의 효과는 결정구조의 생성시에 유기화합물이 그 주위에서 결정 구조가 성장하는 주형과 같이 행동하거나 또는 결정화시켜 특정 결정 구조를 형성하도록 하는 것이다. 본 발명에 사용할 수 있는 구조 지향제는 예를들면 테트라에틸 암모늄(TEA), 테트라프로필 암모늄(TPA) 또는 테트라부틸 암모늄(TBA) 화합물을 포함한다. 합성 혼합물에 알루미늄의 양이 적으면 적을수록 구조 지향제의 선택이 더욱 중요해진다. TPA화합물들이 일반적으로 가장 적절한 것으로 밝혀졌다.

알칼리 금속 또는 불소의 공급원도 또한 합성 혼합물중에 존재해야 한다. 알칼리 금속은 예를 들면 나트륨, 칼륨 또는 세슘일 수 있다. 나트륨이 바람직하다. 합성 혼합물중에 존재하는 알칼리 금속의 양 및 유형 또는 불소의 양은 제조하려는 특정 제올라이트에 의해 결정될 것이다. 적합한 양은 당해 분야에 숙련된 자에게 공지되어 있으나, 단 OH^-/SiO_2 비가 0.1미만으로 유지되어야 한다. 알칼리 금속을 통상적으로 그의 수산화물 형태로 혼합물에 가한다면, 그후, 하기 기술한 바와같이 혼합물의 전체 OH^-/SiO_2 비에 이들이 미치는 영향을 고려해야 한다.

합성 혼합물중의 실리카 공급원은 실리카가 합성 혼합물 전체에 고르게 분포되어 결정화 과정에서 고르게 분포되도록 아주 작은 입자형태로 존재한다. 즉 $1\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 500nm미만, 더욱 바람직하게는 50nm미만의 평균 직경을 갖는다. 이것은 콜로이드성 실리카 공급원을 사용하여 이룩할 수 있다. 적합한 시판 콜로이드성 실리카는 예를들면 루독스(Ludox)를 포함한다. 적합한 고형 실리카 공급원은 예를 들면 에어로실(Degussa)(실리카 입자들이 전형적으로 7nm의 평균 직경을 가질 수 있다)을 포함한다. 실리카가 평균 직경이 $1\mu\text{m}$ 보다 훨씬 큰, 예를 들면 50 μm 인 고형 입자형태로 존재한다면, 결정화시에 합성 혼합물의 기부에 입자들이 가라앉고 생성된 결정들은 크기가 덜 균일하다. 실리카와(시드 함유) 합성 혼합물의 나머지의 계면에 형성된 결정은 비교적 작은 반면, 시드 결정과 '만나지'않은 실리카에 의해 형성된 결정들

은 훨씬 더 클것이다.

사용된 시드 결정들은 100nm이하의 평균 직경을 갖는 MF1-제올라이트의 시드이다. 이들은 예를들면, 입자 크기가 큰 결정들을 불밀에서 분쇄하여 작은 결정을 얻으므로써 수득할 수 있으며, 시드 결정으로 사용하기 위해 가장 유리하게는 균일한 크기 이어야 한다. 동일자로 출원된 본 출원인의 동시계류중의 출원에 개시된 방법을 사용하여 100nm이하의 평균 직경을 갖는 시드 결정을 합성할 수 있다.

시드결정은 합성 혼합물에 콜로이드 현탁액 형태로 존재한다. 다시한번 언급하면, 시드 결정은 균일한 결정을 형성하기 위해, 합성 혼합물중에 고르게 분포되어야 하며, 결정화 기간중에도 고르게 분포되어야 한다. 콜로이드 현탁액의 pH가 8미만인 경우 용액은 탈콜로이드화되는 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. 입자들은 응집물을 형성하기 쉽다.

시드 결정은 합성 혼합물의 0.05 내지 1700 중량ppm의 양으로 존재할 수 있다. 결정의 양이 많을수록, 생성된 결정은 더 작을 것이다.

그러나, 이러한 효과는 정확하게 상응하지 않는다. 즉, 1700ppm보다 훨씬 많은 양의 시드 결정을 사용하더라도 결정 크기가 이에 상응하게 크게 감소되지 않으며 합성 혼합물에 존재하는 시드의 양은 생산될 제올라이트의 전체 조성을 계산할 때 중요해지기 시작한다. 그러므로 1700ppm은 작고 균일한 제올라이트 결정을 생산하는데 실제 필요한 시드 결정의 최대 양으로 간주된다.

시드 결정의 양을 간단히 조절하므로써, 결정의 매우 높은 균일도를 유지시키면서 생산된 제올라이트의 결정 크기를 약 30 마이크로에서 0.3 마이크로로 재현 가능하게 변화시킬 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 결정은 일반적으로 크기가 균일하다. 구형 결정의 직경 변화 또는 장사방형 또는 이와 유사한 형태의 결정, 예를들면 관형(coffin-shaped) 결정의 길이 변화는 전형적으로 10%미만이며, 평균 직경 또는 길이의 8%미만일 수 있다.

시드 결정의 크기가 작을수록 합성에서 동일한 효과를 얻는데 필요한 시드의 중량%는 낮아진다. 그러므로, 합성된 제올라이트 결정의 크기는 또한 상기 시드 결정의 크기를 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 그러나, 일반적으로 상기 기법은 실제 사용이 대단히 민감한 것으로 밝혀졌기 때문에, 즉 사용되는 시드량을 조금만 변화시켜도 결정 크기가 현저하게 변화될 수 있으므로 존재하는 시드의 양을 변화시키는 것이 보다 편리하다.

본 발명의 잇점들중 하나는 중량 기준으로 합성 혼합물에 사용된 시드 결정의 양이 ppm 정도로 대단히 낮다는 것이다. 그러므로 시드 결정의 조성은 처음 합성 혼합물중의 성분들을 기준으로 제올라이트의 조성을 계산할 때 중요하지 않으며, 시드 결정은 목적하는 제올라이트 결정과 동일한 조성을 가질 필요는 없다.

상기 공정에서의 합성 혼합물은 OH^-/SiO_2 의 몰비로 표시한 알칼리도를 0.1미만으로 갖는다. 상기 비율의 계산시, 합성 혼합물 중에, 예를들어 알칼리 금속원의 일부로서 도입되는 OH^- 이온의 모든 공급원들을 고려해야 한다. OH^-/SiO_2 몰비를 계산하기 전에 임의의 산도(H^+ 이온)의 효과를 OH^- 의 총량에서 감해야 한다.

상기 H^+ 이온은 예를 들어 황산 알루미늄의 형태로 합성 혼합물에 도입될 수 있다.

알칼리도를 0.1 이상으로 증가시키면 일반적으로 합성 혼합물 중에 보다 많은 핵 형성이 일어난다. 이로 인해 보다 작은 결정들이 생성될 것으로 기대되지만, 상기 결정들의 크기는 균일하지 않다. 작고, 균일한 결정을 얻기 위해서는 알칼리도를 0.1 이하로 유지시키고 시드 결정을 사용해야 할 필요가 있다.

상기 공정의 수행에 있어서, 실리카 입자의 공급원, 시드의 콜로이드 현탁액, 주형원 및 알칼리 금속 또는 불소원, 및 존재한다면, 임의의 다른 성분들을 연속적으로나 또는 동시에 임의의 순서로 가할 수 있다. 바람직하게, 합성 혼합물을 성분들을 가하면서 교반하거나, 또는 성분들을 가한 후에 교반한다.

적합한 온도 및 시간은 통상의 숙련가에 의해서 쉽게 결정되지만, 상기 혼합물을 적합한 온도, 일반적으로 140 내지 200°C, 예를 들어 150 내지 185°C 및 적합한 시간, 일반적으로 65 내지 150시간, 예를 들어 73 내지 120시간동안 결정화시킬 수 있다. 결정화 도중 혼합물을 임의로 교반할 수도 있다.

결정화 후에, 결정들을 세척하고 건조시키고, 임의로, 소성시킬 수 있다.

하기의 실시예들은 본 발명을 예시한다 :

[실시예 : 콜로이드 시드 현탁액의 제조]

적절하게, 제조사/공급사의 이름 및 제품번호를 각 반응물의 명칭 다음의 괄호안에 나타내었다.

| 성분 | 원료 | 양(g) |
|----|--|--------|
| A | 규산 분말(베이커(Baker) 0324-5), 물 10%, 순도 99.9% | 113.73 |
| B | TPA OH(수중의 20%) (플루카(Fluka) 88110) | 521.07 |
| C | NaOH(98.4%) (베이커 0402) | 7.37 |

1ℓ 유리 비이커중에서 성분 C를 실온에서 교반하면서 B에 용해시켰다. 성분 A를 상기 비이커에서 계량하고, 비이커의 내용물 들을 격렬히 교반하면서 가열비등시켰다. 비등한지 수분 후에 등명한 용액이 수득되었다. 비등에 의한 중량 손실을 탈이온수로 보정 하였다. 합성 혼합물의 물 조성은 다음과 같았다 :

0.53 Na₂O/1.51 (TPA)₂O/10 SiO₂/142 H₂O

상기 용액 639.40g을 1ℓ 폴리프로필렌 플라스크에 붓고, 상기 플라스크를 88℃ 오일욕에 넣고 환류 냉각기에서 연결하였다. 가열한지 약 16시간 후에 초기의 등명한 용액은 약간 불투명해졌으며, 이는 대단히 작은 결정이 형성되었음을 가리킨다. 가열한지 3일 후에 합성 연고를 실온으로 냉각시켰다. 3750rpm에서 수시간동안 원심분리시켜 결정들을 모액으로부터 분리시켰다. 상기 결정들을 물에 재분산시키고 상기 슬러리를 등명해질 때까지 원심분리시킴으로써 상기 결정들을 탈이온수로 수회 세척하였다.

결정을 pH 10.3까지 세척하였다. 결정을 최종 세척수에 재분산시켰다. 상기 콜로이드 현탁액을 시드 슬러리로 사용하였다.

상기 콜로이드 시드 현탁액의 10.00g 샘플을 105℃ 에서 6시간동안 도자기 접시에서 증발 건조시킨 다음, 175℃에서 2시간동안 증발 건조시켰다. 상기 현탁액의 고형물 함량은 12.50중량%였다. 상기 건조된 분말에 대한 주사 전자 현미경사진(SEM)및 X-선 회절(XRD)측정치는 상기 생성물이 직경 약 0.1μ의 실리칼라이트 결정으로 이루어졌음을 보였다. 104,000 SEM 현미경사진 및 X-선 회절그림을 제1도에 나타냈다.

[비교 실시예]

시드 결정을 사용하지 않고 MFI 결정을 제조하였다. 이 실시예는 시드 결정의 사용 효과를 나타내기 위해 참고로 나타낸다.

합성 혼합물의 제조

| 성 분 | 원 료 | 양(g) |
|----------------|---|-------|
| A (알루미늄네이트) | NaOH (98.4%) (베이커 0402) | 1.353 |
| | Al(OH) ₃ (99.3%) (베이커 0005) | 0.205 |
| | H ₂ O | 10.03 |
| | 세척용 H ₂ O | 10.08 |
| B (실리케이트) | 루독스 HS-40 | 66.73 |
| C (TPA*) | TPABr (플루카 88105) | 10.68 |
| | H ₂ O | 40.11 |
| | 세척용 H ₂ O | 16.18 |

용액 A를 형성하는 원료를 50ml 유리 비이커에서 계량하였다. 상기 원료를 등명해질 때까지 비등시킴으로써 물 중에서 용해시켰다.

용액을 실온으로 냉각시키고 비등에 의한 중량손실을 물로 보정하였다.

용액 C를 형성하는 원료를 100ml 유리 비이커에서 계량하였다. 용액 B를 가정용 믹서기에 속해 있는 유리 혼합 비이커에서 계량하였다.

용액 C를 상기 혼합 비이커의 내용물에 첨가하였다. 세척수는 용액 C를 정량적으로 옮기는데 사용하였다. 용액 B와 C를 2분 동안 함께 혼합하였다. 최종적으로, 용액 A를 세척수와 함께 첨가하였다. 전체를 5분동안 혼합하였다. 아주 유동적이고 부드러운 합성 혼합물을 수득 하였다. 합성 혼합물의 물 조성은 다음과 같다 :

0.375 NaO/0.90 TPABr/0.0294 Al₂O₃/10 SiO₂/146 H₂O

합성 혼합물의 알칼리도는, OH⁻/SiO₂ 몰비로 표현되며, 그 값은 0.075였다.

결정화 : 합성 혼합물 103.43g을 150ml 스테인레스 강 오토클레브로 옮겼다. 오토클레브를 실온의 오븐에서 교반하지 않고 방치하였다. 상기 오븐을 2시간내에 150℃까지 선형으로 가열하고 97시간 동안 상기 온도를 유지시켰다.

생성물의 세척 및 회수 : 오토클레브를 실온으로 냉각시키고 그 내용물을 1 리터 폴리프로필렌 원심분리기 비이커에 모았다. 생성물을 원심분리에 의해 모액으로부터 분리시켰다. 수중에 생성물을 재슬러리하고 이어서 원심분리하여 분리함으로써 생성물을 물로 몇번 세척했다. 최종 세척수의 pH는 9.2였다. 생성물을 98℃에서 하룻밤 공기-건조시켰다. 회수된 생성물의 중량은 20.0g이었다.

특징 : XRD 및 SEM은 생성물이 약 14마이크론 크기의 타원형 미소 결정으로 구성되는 탁월한 결정인 ZSM-5임을 나타냈다.

다음 실시예는 합성 혼합물이 매우 적은 양의 시드결정으로 시딩할 때의 미소 결정 크기에 대한 효과를 예시한다.

[실시예 1]

합성 혼합물을 시드 결정 약 3중량 ppm으로 시딩하였다.

시드 현탁액 12.50중량%를 0.127 중량%가 될 때까지 물로 희석시켰다.

합성 혼합물의 제조

| 성 분 | 원 료 | 양(g) |
|----------------|---|--------|
| A (알루미늄네이트) | NaOH (98.4%) (베이커 0402) | 1.355 |
| | Al(OH) ₃ (99.3%) (베이커 0005) | 0.20 |
| | H ₂ O | 10.16 |
| | 세척용 H ₂ O | 15.35 |
| B (실리케이트) | 루독스 HS-40 | 66.73 |
| C (TPA*) | TPABr (폴루카 88105) | 10.67 |
| | H ₂ O | 35.00 |
| | 세척용 H ₂ O | 15.05 |
| D (시드 슬러리) | 시드 슬러리 물 중의 0.127 중량% 고형물 | 0.3313 |

용액 C를 용액 B에 첨가하고, 두 용액을 2분동안 혼합하고 시드 슬러리 D를 폴리프로필렌 피펫을 통해 첨가하였다. 혼합물 B/C/D를 5분동안 혼합하였다. 최종적으로, 용액 A를 첨가하고 전체를 5분동안 다시 혼합하였다. 합성 혼합물의 물 조성은 다음과 같다 :

0.376 Na₂O/0.90 TPABr/0.0294 Al₂O₃/10 SiO₂/145 H₂O

합성 혼합물중의 시드 결정의 농도(mg/kg)

$$0.3313 \times 0.127 \times 10 \times \frac{10^3}{154.85} = 2.7$$

결정화 : 합성 혼합물 102.97g을 150ml 스테인레스 강 오토클레브로 옮겼다. 오토클레브를 실온의 오븐에 방치시켰다. 상기 오븐을 2시간동안 150℃까지 선형으로 가열시켜 97시간동안 상기 온도를 유지시켰다. 결정화 동안에 합성 혼합물을 교반하지 않았다.

생성물을, 시드를 함유하지 않은 비교실시예에 기재한 바와 동일한 방법으로 세척하고 회수하였다. 회수된 생성물의 중량은 19.7g이었다. XRD 및 SEM은 생성물이 4.2 마이크로 크기의 타원 미소 결정으로 구성된 탁월한 결정인 ZSM-5임을 나타냈다. 미소 결정은 형태와 크기에 있어서 대단히 균일하다.

[실시예 2 내지 9]

일련의 합성 혼합물 8개를 각각 10, 20, 30, 60, 200, 400, 800 및 1600 중량 ppm의 시드 결정으로 시딩하여 제조하였다. 이들 합성 혼합물의 물 조성은 실시예 1에서와 동일하다: 즉,

0.375 Na₂O/0.90 TPABr/0.0294 Al₂O₃/10 SiO₂/145 H₂O

바람직하지 않은 시드 효과를 피하기 위해, 상기 합성 혼합물 8개를 결정화시키는데 사용된 오토클레브를 주의해서 세척하였다. 상기 세척은 150℃에서 16시간동안 5M KOH 용액으로 오토클레브를 처리함으로써 수행되었다. 상기 처리가 오토클레브의 벽에 부착될 수 있는 이전의 합성물로부터 나온 제올라이트 결정을 파괴시킬 것이라고 생각된다. 합성 혼합물을 150℃에서 97시간동안 정적 조건하에서, 즉 교반하지 않고, 결정화시켰다. 생성물을 물로 세척하여 pH 약 9.2로 만들고 98℃에서 16시간동안 건조시켰다.

XRD는 모든 생성물이 탁월한 결정인 ZSM-5임을 나타냈다. SEM 측정은 배치당 미소 결정이 크기 및 형태면에서 대단히 균일하다고 나타냈다. 예를들면, 한 배치내에서 미소 결정의 크기 분포가 사실상 없다. SEM은 또한 합성 혼합물에서 시드 결정의 양을 변화시키므로써 미소 결정 크기를 아주 조심스럽게 조절할 수 있다고 나타냈다. 미소 결정의 직경에 대한 시드 결정 양의 효과를 제2도에 나타냈다.

제3도에서 SEM현미경 사진은 시드를 사용하지 않고 합성한 ZSM-5 결정 및 각각 2.7ppm 및 1600ppm의 시드를 사용하여 합성한 ZSM-5 결정을 나타낸다.

[실시예 10 내지 16]

관형 실리칼라이트의 미소 결정 크기에 대한 시드의 효과

결정화되는 경우 관형의 형태를 갖는 일련의 합성 혼합물을 제조하였다. 이들 합성 혼합물을 다양한 양의

시드 결정으로 시딩하였다. 시드 결정의 공급원은 앞에서 설명한 콜로이드 시드 현탁액이었다.

합성 혼합물의 물조성은 다음과 같다 :

19.31 NH₄OH/1.40 TPABr/10 SiO₂/185 H₂O

각 실시예에서 시드 결정의 양(합성 혼합물의 중량기준)은 하기 표 1에 나타낸다 :

[표 1]

| 실시예 | 시드 결정의 양 (ppm) |
|-----|-------------------|
| 10 | 0 |
| 11 | 2.8 |
| 12 | 8.5 |
| 13 | 16.5 |
| 14 | 30 |
| 15 | 120 |
| 16 | 1200 |

합성 혼합물을 정적 조건하에서 175℃에서 120시간동안 300ml 스테인레스 강 오토클레브에서 결정화시켰다. 생성물을 실시예 1 내지 9에 기재한 바와 같이 회수하였다. 결정의 형태 및 크기를 SEM으로 측정하였다. 모든 생성물은 전형적인 관형의 형태를 가졌고 결정의 형태 및 크기에서 대단히 균일하다. 시드의 양에 따라서, 미소 결정의 길이가 30 마이크로(시드를 사용하지 않을 때)에서 0.5 마이크로(1200 중량 ppm의 시드 사용)까지 변화하였다. 제4도는 시드의 양(ppm 값)의 로그값과 생성된 결정의 평균 길이의 로그값 사이의 관계를 나타낸다. 시드(ppm)의 로그값이 무한인 실시예 10에 대한 기재는 생략한다.

제5도에서 SEM 현미경 사진은 시드를 사용하지 않고 합성한 관형 결정 및 각각 8.5ppm 및 1200ppm의 시드를 사용하여 합성한 관형 결정을 나타낸다.

[실시예 17]

본 실시예는 평균 직경이 1μm를 크게 초과하는 실리카 입자원료를 사용하는 것보다 콜로이드성 실리카를 사용하는 것의 잇점을 보여주는 것이다.

합성 혼합물을 하기의 성분을 포함하는 조성물로부터 제조하였다(반응물의 중량의 단위는 g이다):

콜로이드성 실리카 혼합물

| 성분 | 원료 | 양(g) |
|----|-----------------------|--------|
| A | NaOH(98.4%)(베이커 0402) | 3.053 |
| | H ₂ O | 22.56 |
| | 세척 H ₂ O | 34.19 |
| B | 투독스 HS-40 | 150.28 |
| C | TPABr(플루카 88105) | 24.05 |
| | H ₂ O | 80.06 |
| | 세척용 H ₂ O | 33.98 |
| D | 시드 슬러리(3.12 wt% 고형물) | 0.2743 |

고체 실리카 혼합물

| 성분 | 원료 | 양(g) |
|----|------------------------|--------|
| A | NaOH(98.4%) | 3.055 |
| | H ₂ O | 22.56 |
| | 세척 H ₂ O | 34.03 |
| B | SiO ₂ (베이커) | 66.78 |
| C | TPABr(플루카) | 24.05 |
| | H ₂ O | 81.89 |
| | 세척용 H ₂ O | 34.22 |
| D | H ₂ O | 81.42 |
| E | 시드 슬러리(3.12 wt% 고형물) | 0.5594 |

콜로이드성 실리카를 사용하여 합성 혼합물을 제조하기 위해, 가정용 믹서기중에서 상기 용액 B, C 및 D를 5분간 혼합하였다. 상기 용액 A를 가하고 전체 용액을 다시 5분간 더 혼합하였다.

고체 실리카를 사용하여 혼합물을 제조하기 위하여 가정용 믹서기중에서 B를 C, D 및 E와 5분간 혼합하였

다. A를 가하고 전체를 다시 5분간 더 혼합시켰다.

합성 혼합물의 조성(물 비율)은 하기와 같다 :

콜로이드성 실리카 : $0.376 \text{ Na}_2\text{O}/0.90 \text{ TPA}/10 \text{ SiO}_2/145 \text{ H}_2\text{O}$ + 합성 혼합물의 전체 중량을 기준으로 25 중량ppm의 시드.

고체 실리카 : $0.376 \text{ Na}_2\text{O}/0.90 \text{ TPA}/10 \text{ SiO}_2/145 \text{ H}_2\text{O}$ + 합성 혼합물의 전체 중량을 기준으로 50 중량 ppm의 시드.

310.25g의 콜로이드성 실리카 합성 혼합물을 300ml 용량의 스테인레스 강 오토클레브에 옮겨 넣었다. 338.35g의 고체 실리카 합성 혼합물을 다른 300ml용량의 스테인레스 강 오토클레브에 옮겨 넣었다. 상기 오토클레브들을 실온의 오븐에 넣고 정적인 조건에서 2시간동안 150℃까지 가열시켰다. 이 온도를 96시간 동안 유지 시켰다.

생성물을 하기와 같이 세척하고 회수하였다.

콜로이드성 합성 혼합물 : 약 600ml의 물로 4회 세척하였고, 최종 세척수의 pH는 8.6이었다.

고체 실리카 혼합물 : 600ml의 물로 5회 세척하였고, 최종 세척수의 pH는 8.8이었다.

상기 생성물을 120℃에서 밤새 건조시켰다. 콜로이드성 실리카 합성 혼합물로부터 60.5g의 생성물을 수득하였다. 고체 실리카 합성 혼합물로부터 59.7g의 생성물을 수득하였다. 제6도는 생성된 결정의 SEM 현미경 사진이다. 상측 현미경 사진은 합성 혼합물중의 콜로이드성 실리카를 사용하여 제조된 결정을 보여준다(좌측은 2500^{*} 확대, 우측은 10000^{*} 확대). 하측 현미경 사진은 고체 실리카를 사용하여 제조된 결정을 보여준다(좌측은 1250^{*} 확대, 우측은 5000^{*} 확대).

고체 실리카를 사용한 경우 여러 가지 크기의 결정이 혼합되어 있음을 알 수 있다. 합성 혼합물중에서 실리카가 시드를 만난 경우 작은 결정이 생성되었다. 시드 효과가 일어나지 않은 경우 큰 결정이 생성되었다. 합성 혼합물을 통해 실리카의 분포가 고른, 콜로이드성 실리카를 사용하는 경우 매우 균일한 결정이 생성된다.

[실시에 18]

약알칼리에서 불소화 실리칼라이트가 생성되었다. 이것은 미합중국 특허 제4073865호의 실시에 4를 기본으로 한 것으로 시드 기술이 본 방법에 적용될 수 있음을 보여준다.

시딩한 합성 혼합물과 시딩하지 않은 합성 혼합물로부터 생성된 결정을 비교하였다. 하기의 원료로부터 합성 혼합물을 제조하였다(반응물의 중량 단위는 g이다):

시딩하지 않은 혼합물

| 성 분 | 원 료 | 양(g) |
|-----|-------------------------|----------------|
| A | TPAB (플루카) | 7.17 |
| B | NH ₄ F (벤트론) | 4.98 |
| C | H ₂ O 세척수 | 75.05 13.27 |
| D | 루독스 AS-40 | 80.02 |

시딩한 혼합물

| 성 분 | 원 료 | 양(g) |
|-----|------------------------------|----------------|
| A | TPAB (플루카) | 7.17 |
| B | NH ₄ F (벤트론) | 4.99 |
| C | H ₂ O 세척수 | 75.03 11.40 |
| D | 루독스 AS-40 | 80.01 |
| E | 콜로이드 시드 혼합물 (12.5wt% 고형물) | 2.39 |

콜로이드 시드 혼합물을 이전에 기술된 방법에 따라 제조하였다.

시드를 사용하지 않은 혼합물을 제조하는 경우, A 및 B를 C에 가하고 투명한 용액이 얻어질 때까지 혼합하였다. D를 고전단 혼합기에 부어 넣고 A/B/C의 용액을 가하고 A/B/C를 담은 비이커를 세척하는데 사용하였던 세척수를 함께 가하였다. 전체 혼합물을 5분동안 혼합하였다.

시드를 사용하는 혼합물은 시드를 사용하지 않는 혼합물에서 사용한 방법과 동일한 방법으로 제조하였으나, 시드 용액 E를 루독스(D)에 가하고 다른 원료를 가하기 전에 몇 초동안 혼합시켰다.

각 합성 혼합물의 pH는 7.8이었다.

합성 혼합물의 조성(물로 표시)은 하기와 같다 :

시드를 사용하지 않은 혼합물 : 0.51 TPABr/2.53 NH_4F /10 SiO_2 /142 H_2O

시드를 사용한 혼합물 : 0.51 TPABr/2.53 NH_4F /10 SiO_2 /142 H_2O + 겔의 중량을 기준으로 1650 중량 ppm의 시드.

OH^-/SiO_2 로 표현되는 각 합성 혼합물의 알칼리도는 매우 낮았으며 그 비율은 0.01 미만이었다.

시드를 첨가하지 않은 혼합물 154.05g을 스테일레스 강 오토클레브에 넣었다. 시드 혼합물 154.23g을 두 번째 스테일레스 강 오토클레브에 넣었다. 상기 오토클레브들을 실온의 오븐에 넣고 185℃로 30분간 가열시켰다. 이 온도를 73시간동안 유지시켰다. 상기 반응 혼합물을 교반시키지 않았다.

[생성물의 회수]

상기 시드를 사용하지 않은 혼합물은 pH 8.5의 모액을 갖는다. 약 600ml의 물을 5회로 나누어 이 생성물을 세척하였다. 최종 세척수의 pH는 7.2이었다.

상기 시드를 사용한 혼합물은 pH 8.6의 모액을 갖는다. 약 700ml의 물을 4회로 나누어 이 생성물을 세척하였다. 최종 세척수의 pH는 7.3이었다.

이 생성물을 95℃에서 밤새 건조시켰다. 시드를 사용하지 않은 혼합물로부터 28.4g의 생성물을 수득하였다(수율 18.4 중량%). 시드를 사용한 혼합물로부터 32.0g의 생성물을 수득하였다(수율 20.8중량%).

시드를 사용한 혼합물로부터 얻은 생성물을 공기중에서 소성시켜 유기 첨가물을 제거하였다. 이 물질을 1분당 2℃의 속도로 실온에서 500℃로 가열시키고, 12시간동안 500℃로 유지시켰다. 소성으로 인한 중량 손실은 12.5중량%로, 소성후 수율은 18.2%이었다. 보다 높은 수율은 이러한 유형의 합성이 매우 효과적임을 의미하고, 모액은 완전히 실리카가 없어야 한다. 시딩한 겔중에서 SiO_2 의 중량은 27.3g이다. 겔중의 시드 결정의 중량은 0.255g이다. 시드 결정이 약 12.5 중량%의 유기 첨가물을 포함한다고 가정하면, 소성된 시드의 중량은 $0.255 - (0.125 \times 0.255) = 0.233\text{g}$ 이다.

그러므로 합성 혼합물로부터 수득할 수 있는 고체의 이론적 중량은 $27.3 + 0.2 = 27.5\text{g}$ 이다. 실제로, 소성된 생성물은 28.0g 수득되었다. 이러한 사실은 시딩 방법의 효율성을 입증한다.

제7도는 본 실시예의 방법으로 제조한 제올라이트 결정의 SEM 현미경 사진이다. 상좌측의 현미경 사진은 시딩하지 않은 합성 혼합물로부터 제조된 결정을 보여준다 (1250 \times 확대). 상우측 현미경 사진은 시딩한 혼합물을 사용하여, 동일한 확대 비율에서, 훨씬 작은 결정이 생성된 것을 보여준다. 시딩하지 않은 혼합물 중에 남아있는 무정형의 작은 부분은 현미경 사진상에서 관형의 결정상의 또는 이 결정에 결합된 얼룩 또는 반점으로 나타날 수 있다.

하측의 현미경 사진은 시딩한 혼합물로부터 생성된 결정을 보여주는데, 이것은 높은 확대 비율에서 얻은 것이다(좌측은 10,000배; 우측은 40,000배). 이것으로부터 시드 혼합물이 잘 형성되고 균일한 결정을 제조함을 알 수 있다.

시딩하지 않은 혼합물로부터 생성된 평균 미소 결정 길이는 약 60 내지 70마이크론이다. 시딩한 혼합물에서, 생성된 결정은 약 1 마이크론의 길이를 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(1) 존재하는 실리카 입자들이 1 μm 이하의 평균 직경을 갖는 미립자 실리카의 공급원; (2) 100nm 이하의 평균 직경을 갖는 콜로이드 현탁액 형태의 MFI 제올라이트의 시드(seed)(합성 혼합물의 0.05 내지 1700 중량 ppm의 양으로 존재); (3) 유기 구조 지향제(directing agent); 및 (4) 불소 또는 알칼리 금속 공급원을 혼합하여 OH^-/SiO_2 의 몰비로 표시한 알칼리도를 0.1미만으로 갖는 수성 합성 혼합물을 제조하고, 합성 혼합물을 결정화시킴을 포함하는 MFI형 제올라이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 시드 현탁액이 8 이상의 pH를 갖는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 합성 혼합물을 140 내지 200℃에서 결정화시키는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 결정화 시간이 65 내지 150시간인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 생성된 0.3 내지 30 μm 의 평균 직경 또는 길이를 갖는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 합성 혼합물이 알루미늄, 갈륨, 붕소, 철, 아연 또는 바나듐의 공급원을 또한 포함하는

방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 유기 구조 지향제가 테트라에틸 암모늄, 테트라프로필 암모늄 또는 테트라부틸 암모늄 화합물인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 유기 구조 지향제가 테트라프로필 암모늄 화합물인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 제조된 제올라이트가 소성된 방법.

청구항 10

구형 결정의 직경 또는 장사방형 또는 이와 유사한 형태의 결정의 길이 변화가 제1항의 방법에 따라 제조한 평균 직경 또는 길이의 10%미만인, $30\mu\text{m}$ 내지 $0.3\mu\text{m}$ 크기의 제올라이트를 포함하는 촉매 또는 촉매 운반체.

청구항 11

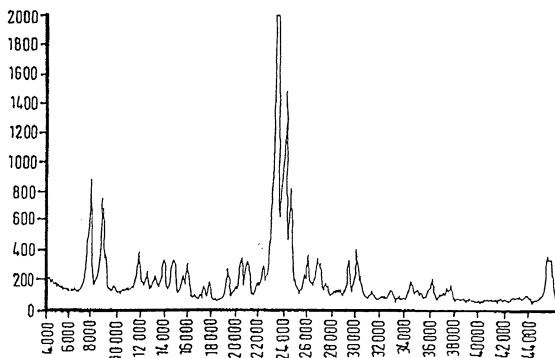
구형 결정의 직경 또는 장사방형 또는 이와 유사한 형태의 결정의 길이 변화가 제1항의 방법에 따라 제조한 평균 직경 또는 길이의 10%미만인, $30\mu\text{m}$ 내지 $0.3\mu\text{m}$ 크기의 제올라이트를 포함하는 흡착제.

청구항 12

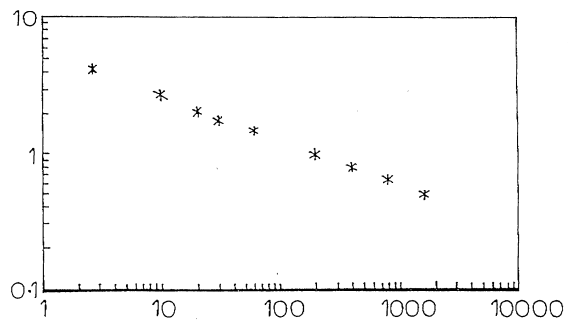
실리카 입자들이 $1\mu\text{m}$ 이하의 평균 직경을 갖는 미립자 실리카의 공급원을 함유하고, OH^-/SiO_2 의 몰비로 표시한 알칼리도를 0.1미만으로 갖는 합성 혼합물로부터 제조된 MFI형 제올라이트 결정의 크기를 제어하기 위한, 합성 혼합물의 중량을 기준으로 0.05 내지 1700ppm의 양으로 사용하고 콜로이드 현탁액 형태의 100nm 이하의 평균 직경을 갖는 상기 MFI형 제올라이트의 시드의 용도.

도면

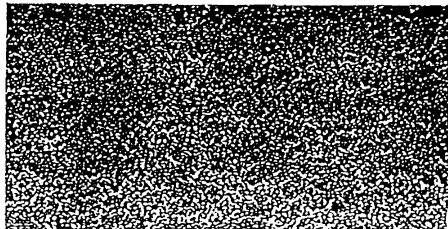
도면1



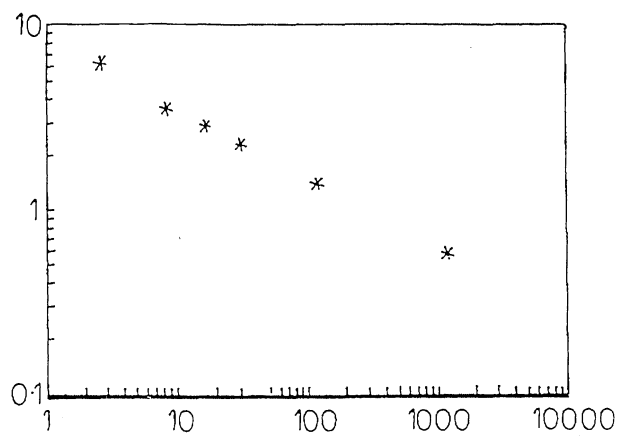
도면2



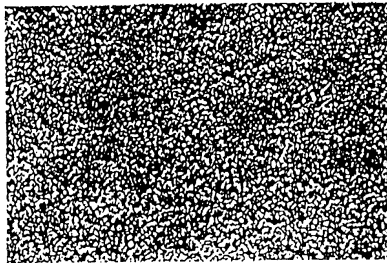
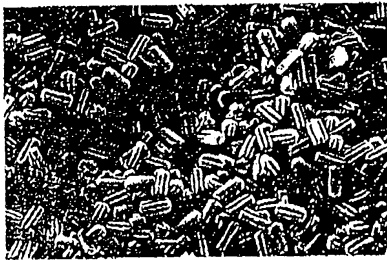
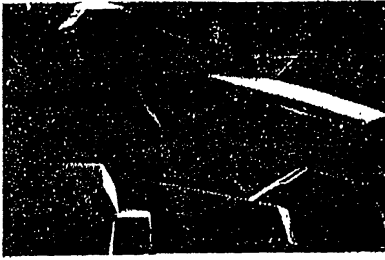
도면3



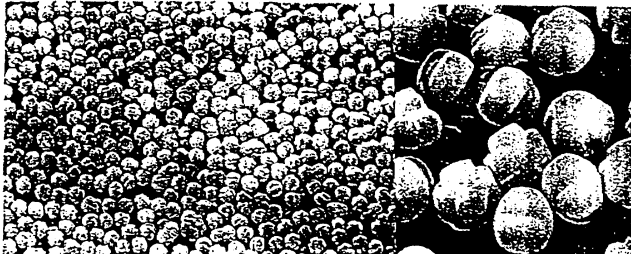
도면4



도면5



도면6



도면7

