(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0017165
(43) 공개일자 2013년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/48 (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01) *C07C 5/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0079450
(22) 출원일자 2011년08월10일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
윤경병
서울특별시 종로구 평창3길 26-6 (평창동)
팜 카오 탄 퉁
서울특별시 마포구 백범로9길 3, 6층 (신수동, 서강빌딩)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

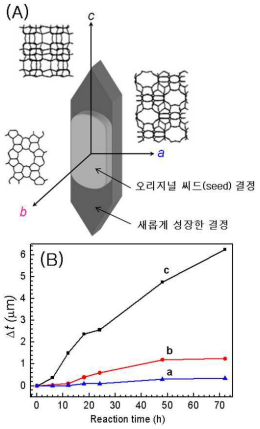
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체, 그의 제조 방법 및 그의 촉매적 용도**

(57) 요 약

본원은, 실리콘(silicon)-소스 화합물, 구조지향제와 불소 음이온-소스 화합물을 함유하는 젤 용액에 제올라이트 씨드 결정을 첨가한 후 결정화시킴으로써, 상기 제올라이트 씨드 결정과 결맞는(coherent) 결정구조를 가지는 실리카 제올라이트 쉘(shell)을 성장시키는 것을 포함하는, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법, 상기 방법에 의하여 제조되는 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체, 및 상기 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 용도에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2010-0028905
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응기술개발사업-기초원천기술개발사업
연구과제명	인공광합성 구현과 실용화를 위한 기초과학 확보 및 원천기술 개발
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2019.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010-0000011
부처명	교육과학기술부
연구사업명	도약연구지원사업
연구과제명	마이크로 결정의 조직화 및 응용
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2007.05.01 ~ 2012.02.29

특허청구의 범위

청구항 1

실리콘(silicon)-소스 화합물, 구조지향제와 불소 음이온-소스 화합물을 함유하는 젤 용액에 제올라이트 씨드 결정을 첨가한 후 결정화시킴으로써, 상기 제올라이트 씨드 결정과 결맞는(coherent) 결정구조를 가지는 실리카 제올라이트 쉘(shell)을 성장시키는 것을 포함하는,

제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 불소 음이온-화합물은 HF, NH_4F, $(NH_4)_2SiF_6$ 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인,

제올라이트 코어/실리카 제올라이트쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 젤 용액에 함유된 상기 실리콘(silicon)-소스 화합물 : 상기 구조지향제 : 상기 불소 음이온-소스 화합물 : 물의 몰비는 2 내지 5 : 1.5 내지 2.5 : 0.1 내지 1.5 : 50 내지 100인,

제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 실리카라이트 제올라이트 쉘의 결정 성장 속도는, 상기 구조지향제와 상기 불소 음이온-소스 화합물의 몰비에 의하여 조절되는 것인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 실리카 제올라이트 쉘의 결정 성장은 100℃ 내지 250℃의 온도에서 수행되는 것인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제올라이트 씨드 결정은 Al을 포함하는 제올라이트를 포함하는 것 인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제올라이트 씨드 결정은 ZSM-5, 베타-제올라이트, MFI, BEA, MOR, FER, FAU, LTL, MFS, MTW, OFF, GME, LTA, MAZ, MEI 및 MEL로 이루어진 군으로부터 선택되는 제올라이트의 결정을 포함하는 것인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 실리카 제올라이트 쉘은, 실리카라이트-1 쉘, 실리카 BEA 쉘, 실리카 BEA 쉘, 실리카 MOR 쉘, 실리카 FER 쉘, 실리카 FAU 쉘, 실리카 LTL 쉘, 실리카 MFS 쉘, 실리카 MTW 쉘, 실리카 OFF 쉘, 실리카 GME 쉘, 실리카 LTA 쉘, 실리카 MAZ 쉘, 실리카 MEI 쉘, 및 실리카 MEL 쉘로 이루어진 군으로부터 선택되는 실리카 제올라이트 쉘을 포함하는 것인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

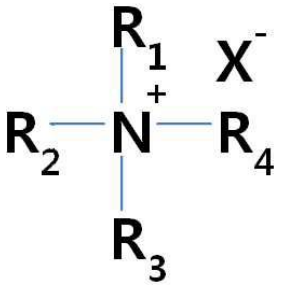
상기 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체는, ZSM-5/실리카라이트-1 쉘, 베타-제올라이트/실리카라이트-1 쉘, 알루미노실리케이트 BEA 코어/실리카 BEA 쉘, 알루미노실리케이트 MOR 코어/실리카 MOR 쉘, 알루미노실리케이트 FER 코어/실리카 FER 쉘, 알루미노실리케이트 FAU 코어/실리카 FAU 쉘, 알루미노실리케이트 LTL 코어/실리카 LTL 쉘, 알루미노실리케이트 MFS 코어/실리카 MFS 쉘, 알루미노실리케이트 MTW 코어/실리카 MTW 쉘, 알루미노실리케이트 OFF 코어/실리카 OFF 쉘, 알루미노실리케이트 GME 코어/실리카 GME 쉘, 알루미노실리케이트 LTA 코어/실리카 LTA 쉘, 알루미노실리케이트 MAZ 코어/실리카 MAZ 쉘, 알루미노실리케이트 MEI 코어/실리카 MEI 쉘, 및 알루미노실리케이트 MEL 코어/실리카 MEL 쉘로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 구조지향제는 알킬아민, 알칸올아민, 알콕시아민, 하기 화학식 1로 표시되는 암모늄염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4는 각각 서로 독립적으로 수소, 할로겐족 원소, C_1 내지 C_{22}의 알킬기 또는 C_1 내지 C_{22}의 알콕시기, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, R_1 내지 R_4는 하나 이상의 산소, 질소, 황 또는 금속원자를 포함할 수 있으며;

X^-는 짝음이온을 나타냄.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 알킬아민은 1차 알킬아민, 2차 알킬아민 또는 3차 알킬아민을 포함하며, 상기 알칸올아민은 1차 알칸올아민, 2차 알칸올아민 또는 3차 알칸올아민을 포함하며, 상기 알콕시아민은 1차 알콕시아민, 2차 알콕시아민 또는 3차 알콕시아민을 포함하며, 상기 알킬아민, 상기 알칸올아민 및 상기 알콕시아민 각각에 포함된 알킬 또는 알킬렌은 탄소수 1 내지 20을 가지는 선형 또는 분지형인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체로서,

상기 실리카 제올라이트 쉘의 결정 구조는 상기 제올라이트 코어의 결정 구조와 결맞게 형성된 것인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체.

청구항 13

제 12 항에 따른 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체를 포함하는, 촉매.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

촉매활성 금속을 추가 포함하는, 촉매.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

탄화수소 전환 반응용으로 사용되는 것인, 촉매.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 탄화수소 전환 반응은, 탄화수소 분해반응, 알킬 방향족 화합물의 이성질화 반응, 톨루엔의 불균등화 반응, 방향족 화합물의 알킬교환반응, 방향족 화합물의 알킬화 반응, 나프타로부터의 방향족 화합물로의 개질, 파라핀 및/또는 올레핀의 방향족 화합물로의 전환, 나프타의 저급 올레핀으로의 분해반응, 및 탄화수소의 탈왁스화로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 촉매.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체, 그의 제조 방법 및 그의 촉매적 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 천연 또는 합성 결정질 미세다공성 분자체는 다양한 형태의 탄화수소 전환 공정에 대해 촉매 특성을 갖는 것으로 입증되어 왔다. 또한, 결정질 미세다공성 분자체는 다양한 형태의 탄화수소 전환 공정 및 기타 용도를 위한

흡착제 및 촉매 담체로서 사용되어 왔다. 이들 분자체는 x-선 회절에 의해 측정할 때 한정된 결정질 구조를 갖는 규칙적인 다공성 결정질 물질로, 그 안에 다수의 작은 공동이 존재하고 이들 공동은 더욱 더 작은 채널 또는 공극에 의해 서로 연결될 수 있다. 이들 채널 또는 공극의 크기는 크기가 큰 분자는 거부하면서 특정한 크기를 갖는 분자의 흡착은 허용하는 정도이다. 결정질 망상구조에 의해 형성되는 격자간 공간 또는 채널은 결정질 실리케이트, 알루미노실리케이트, 결정질 실리코알루미노 포스페이트 및 결정질 알루미노포스페이트와 같은 분자체를, 분리 공정에서는 분자체로서 사용하고 아주 다양한 탄화수소 전환 공정에서 촉매 및 촉매 지지체로서 사용할 수 있게 한다.

[0003] 결정질 분자체의 공극내에서, 파라핀의 이성질화 반응, 올레핀 골격 또는 이중결합의 이성질화 반응, 불균등화 반응, 알킬화 반응 및 방향족 화합물의 알킬교환반응과 같은 탄화수소 전환 반응은 분자체의 채널 크기에 의해 부여되는 구속력에 의해 지배된다. 공극으로 유입되어 반응하지 못할 정도로 공급원료의 분획이 너무 큰 경우에는 반응물 선택성 문제가 발생하는 한편, 생성물의 일부가 채널을 떠날 수 없거나 또는 후속적으로 반응하지 않는 경우에는 생성물 선택성 문제가 발생한다. 생성물 분포는 또한 전이상태 선택성에 의해 변경될 수도 있는데, 이는 반응 전이상태가 너무 커서 공극 내에 형성될 수 없기 때문에 특정한 반응이 일어날 수 없기 때문이다. 또한 분자의 크기가 공극 시스템의 크기에 근접하는 경우에는 선택성 문제가 확산에 대한 구조적 구속으로부터도 초래될 수 있다. 분자체 표면에서의 비선택적 반응, 예를 들어 분자체의 표면 산성 부위에서의 이러한 반응은, 일반적으로 바람직하지 않은데, 그 이유는 이러한 반응이 분자체의 채널 내에서 일어나는 반응에 부여된 형상 선택적 구속에 적용되지 않기 때문이다.

[0004] 제올라이트는 교환가능 양이온(예: 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온)과 결합된 격자 실리카 및/또는 임의적으로 알루미나로 구성된 결정질 미세다공성 분자체이다. "제올라이트" 라는 용어는 실리카 및 임의로 알루미나를 함유하는 물질을 포함하지만, 실리카 및 알루미나의 일부분은 상이한 산화물로 전부 또는 일부가 치환될 수도 있는 것으로 인정된다. 예를 들어, 산화게르마늄, 산화티타늄, 산화주석, 산화인 및 이들의 혼합물이 실리카의 일부분을 대체할 수 있다. 산화붕소, 산화철, 산화갈륨, 산화인듐 및 이들의 혼합물은 알루미나 일부분을 대체할 수 있다. 따라서, 본원에서 사용되는 "제올라이트", " 제올라이트들" 및 " 제올라이트 물질" 이라는 용어는 그의 결정 격자 구조내에 규소 원자 및 임의로 알루미늄 원자를 함유하는 물질 뿐만 아니라, 이러한 규소 및 알루미늄에 대한 적합한 치환 원소를 함유하는 물질, 예를 들어, 갈로실리케이트, 보로실리케이트, 실리코알루미노포스페이트 (SAPO) 및 알루미노포스페이트(ALPO)도 또한 의미한다. 본원에서 사용되는 " 알루미노실리케이트 제올라이트" 라는 용어는 그의 결정 격자 구조 내에 규소 원자 및 알루미늄 원자를 필수적으로 포함하는 제올라이트 물질을 의미한다.

[0005] 일정한 탄화수소 전환 공정에서는 이 공정에 사용되는 촉매를 특정한 탄화수소 전환 공정에서 그의 성능이 최대화되도록 개조하는 것이 때때로 바람직하다 [대한민국 특허공개번호 제 10-2002-0010143호 등].

[0006] 예를 들어, 탄화수소 전환 공정에 사용되는 촉매는 다작용성 촉매, 예를 들어 3작용성 촉매 또는 2작용성 촉매인 것이 때때로 바람직하다. 2작용성 촉매는 2종의 개별적인 촉매, 예를 들어 개별적인 반응을 유도하는 상이한 조성 또는 구조형을 갖는 2종의 제올라이트를 포함한다. 반응 생성물이 별개의 것일 수 있거나 또는 한 촉매의 반응 생성물이 제 2 촉매의 촉매 부위로 운반되어 그 위에서 반응하도록 2종 촉매가 함께 사용될 수 있다. 또한, 제올라이트 촉매를 사용하는 이점 중 하나는 상기 촉매가 형상 선택적이라는 것이고, 제올라이트 표면에서의 비선택적 반응은 일반적으로 바람직하지 않으므로, 탄화수소 전환 공정에 사용되는 촉매는, 공급 스트림에 존재하는 부적당한 분자가 제올라이트 촉매 상내로 들어가서 촉매와 반응하는 것을 방지하도록 그 크기 또는 형상에 기초하여 공급 스트림내의 분자를 선택적으로 선별함으로써, 제올라이트 촉매의 표면에서 일어날 수 있는 부적당한 반응을 방지하거나 적어도 감소시키는 능력을 갖는 것이 때때로 바람직하다. 또한, 제올라이트 촉매의 성능은, 분자가 촉매의 촉매상 밖으로 나가는 것을 방지하도록 촉매가 그의 크기 또는 형상에 기초하여 목적하는 분자를 선택적으로 선택하는 경우에 때때로 최대화될 수 있다.

[0007] 그러나, 종래 Al-함유 제올라이트를 탄화수소 전환용 반응의 촉매로서 사용하는 경우, 반응 과정에서 Al이 상기 제올라이트로부터 용출되어 탄화수소 반응을 저하시키는 문제가 있어, 이러한 문제를 해결할 수 있는 제올라이트 구조체의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에, 본원은, 구조지향제, 실리콘-소스 화합물 및 불소 음이온-소스 화합물을 함유하는 젤 용액과 제올라이트

씨드 결정을 이용하여 상기 제올라이트 씨드 결정과 결맞는(coherent) 결정구조를 가지는 실리카 제올라이트 쉘(shell)을 성장시키는 것을 포함하는, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 상기 본원에 따른 방법에 의하여 제조되는 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체 및 그의 촉매적 용도를 제공하고자 한다.

[0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본원의 일 측면은, 구조지향제, 실리콘-소스 화합물 및 불소 음이온-소스 화합물을 함유하는 젤 용액에 제올라이트 씨드 결정을 첨가한 후 결정화시킴으로써, 상기 제올라이트 씨드 결정과 결맞는(coherent) 결정구조를 가지는 실리카 제올라이트 쉘(shell)을 성장시키는 것을 포함하는, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0012] 본원의 다른 측면은, 상기 본원에 따른 제조 방법에 의하여 제조되는 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 복합체로서, 상기 실리카 제올라이트 쉘의 결정 구조는 상기 제올라이트 코어의 결정 구조와 결맞게 형성된 것인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체를 제공한다.

[0013] 본원의 또 다른 측면은, 상기 본원에 따른 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체를 포함하는 촉매를 제공하고자 한다.

발명의 효과

[0014] 본원은, 실리콘(silicon)-소스 화합물, 구조지향제와 불소 음이온-소스 화합물을 함유하는 젤 용액과 제올라이트 씨드 결정을 이용하여 상기 제올라이트 씨드 결정과 결맞는(coherent) 결정구조를 가지는 실리카 제올라이트 쉘(shell)을 성장시키는 것을 포함하는, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법에 의하여 제조되는 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체를 촉매로서 이용하는 경우, 종래 Al-함유 제올라이트를 탄화수소 전환용 반응의 촉매로서 사용하는 경우, 반응 과정에서 Al이 상기 제올라이틀부터 용출되어 탄화수소 반응을 저하시키는 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본원의 일 실시예에 있어서 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔에서 2차 성장 후에 결정 형태 변화를 나타내는 도면(A) 및 본원의 일 실시예에 있어서 3개 주축 a, b, 및 c 를 따라 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔에서 2차 성장 동안 SL 결정의 쉘 두께 대 반응 시간의 플롯을 나타내는 그래프(B)이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 있어서 상이한 반응 시간에 따른 165℃에서 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔에서 2차 성장 후에 SL 결정의 SEM 사진이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서 상이한 씨드 농도를 가진 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔을 이용하여 165℃에서 2차 성장 후에 SL 결정의 SEM 사진이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서 $(NH_4)_2SiF_6$ 의 상이한 양을 가진 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔의 2차 성장에 의해 제조된 실리카라이트-1 분말을 나타내는 SEM 사진이다(온도 = 150℃, 7 일 동안 반응).

도 5는 본원의 일 실시예에 있어서 $(NH_4)_2SiF_6$ 의 상이한 양을 가진 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔의 2차 성장에 의해 제조된 실리카라이트-1 분말의 SEM 사진이다(온도 = 165℃, 7 일 동안 반응).

도 6은 본원의 일 실시예에 있어서 실리카 소스로서 퓸 실리카를 이용하여 150℃에서 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔에서 2차 성장 후에 SL 결정의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도

록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0017] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0020] 본원 명세서 전체에 있어서, 용어 "알킬"은 달리 정의되지 않는다면 단독으로 또는 "알콕시", "아릴알킬", "알칸올아민" 및 "알콕시아민"과 같은 다른 용어와 함께 사용되는 경우, 약 1 내지 약 22 개의 탄소 원자, 또는, 약 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 약 1 내지 약 12 개의 탄소 원자 또는, 약 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 약 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 이소헥실, 헵틸, 4,4-디메틸펜틸, 옥틸, 2,2,4-트리메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실 및 이들의 이성질체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본원 명세서 전체에 있어서, 단독으로 또는 또 다른 기의 일부분으로서 용어 "아르알킬(aralkyl)"은 상기 기재된 바와 같은 알킬을 통해 결합된 방향족 고리, 즉, 아릴-치환된 알킬기를 포함한다. 비제한적 예로서, 아르알킬은 아릴기가 약 1 내지 약 22 개의 탄소 원자, 또는 약 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는 약 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 약 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기에 부착된 아릴알킬기이다. 이러한 아르알킬의 예로는 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸, 페닐헥실, 비페닐메틸, 비페닐에틸, 비페닐프로필, 비페닐부틸, 비페닐펜틸, 비페닐헥실, 나프틸 등이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원 명세서 전체에 있어서, 단독으로 또는 또 다른 기의 일부분으로서 용어 "아릴"은 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 고리, 예를 들어 페닐, 치환된 페닐뿐만 아니라, 접합된 기, 예를 들어 나프틸, 페난트레닐, 인데닐, 테트라히드로나프틸 및 인다닐 등을 포함한다. 따라서, 아릴기는 6개 이상의 원자를 갖는 1개 이상의 고리를 함유하며, 22개 이하의 원자를 함유하는 5개 이하의 고리가 존재할 수 있고, 인접 탄소 원자 또는 적합한 헤테로원자 사이에 이중 결합이 교대로 (공명) 존재할 수 있다. 아릴기는 임의로 할로겐, 예컨대 F, Br, Cl 또는 I, 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 알콕시, 예컨대 메톡시 또는 에톡시, 히드록시, 카르복시, 카르바모일, 알킬옥시카르보닐, 니트로, 알케닐옥시, 트리플루오로메틸, 아미노, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시아노, 알킬 S(O)m (m=0, 1, 2) 또는 티올을 비롯한, 그러나 이에 한정되지 않는 1개 이상의 기로 치환될 수 있다.

[0023] 본원 명세서 전체에 있어서, 용어 "할로겐" 또는 "할로"는 염소, 브롬, 불소 또는 요오드를 의미한다.

[0024] 본원의 일 측면은, 실리콘(silicon)-소스 화합물, 구조지향제와 불소 음이온-소스 화합물을 함유하는 젤 용액에 제올라이트 씨드 결정을 첨가한 후 결정화시킴으로써, 상기 제올라이트 씨드 결정과 결맞는(coherent) 결정구조를 가지는 실리카 제올라이트 쉘(shell)을 성장시키는 것을 포함하는, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0025] 일 구현예에 있어서, 상기 불소 음이온-소스 화합물은 HF, NH_4F, $(NH_4)_2SiF_6$ 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-소스 화합물은 TEOS, 발연 실리카 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 일 구현예에 있어서, 상기 젤 용액에 함유된 상기 실리콘(silicon)-소스 화합물 : 상기 구조지향제 : 상기 불소 음이온-소스 화합물 : 물의 몰비는 약 2 내지 약 5 : 약 1.5 내지 약 2.5 : 약 0.1 내지 약 1.5 : 약 50 내지 약 100일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 제올라이트 쉘의 결정은, 상기 제올라이트 씨드 결정의 c-축 방향을 따른 성장 속도가 상기 제올라이트 씨드 결정의 a-축 방향 및 b-축 방향을 따른 성장 속도에 비하여 더 빠르게 성장하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 제올라이트 쉘의 결정 성장 속도는, 상기 구조지향제와 상기 불소 음이온-소스 화합물의 몰비에 의하여 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 제올라이트 쉘의 결정 성장은 약 100℃ 내지 약 250℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 실리카 제올라이트 쉘의 결정 성장은 약 100℃ 내지 약 250℃, 또는 약 120℃ 내지 약 250℃, 또는 약 140℃ 내지 약 250℃, 또는 약 100℃ 내지 약 2300℃, 또는 약 100℃ 내지 약 200℃, 또는 약 100℃ 내지 약 180℃, 또는 약 120℃ 내지 약 180℃, 또는 약 140℃ 내지 약 180℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 일 구현예에 있어서, 상기 반응 시간은 약 6 시간 내지 약 5일 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 일 구현예에 있어서, 상기 씨드(seed)는 상기 겔 중 실리콘 소스의 몰비에 기초하여 약 0.1% 내지 약 10% 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

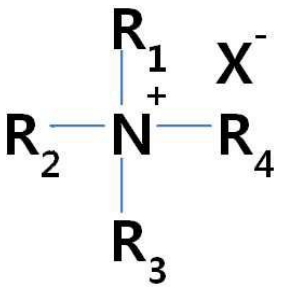
[0033] 일 구현예에 있어서, 상기 제올라이트 씨드 결정은 Al을 포함하는 제올라이트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제올라이트 씨드 결정은 ZSM-5, 베타-제올라이트, MFI, BEA, MOR, FER, FAU, LTL, MFS, MTW, OFF, GME, LTA, MAZ, MEI 및 MEL로 이루어진 군으로부터 선택되는 실리카 제올라이트 쉘을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 제올라이트 쉘은, 실리카라이트-1 쉘, 실리카 BEA 쉘, 실리카 BEA 쉘, 실리카 MOR 쉘, 실리카 FER 쉘, 실리카 FAU 쉘, 실리카 LTL 쉘, 실리카 MFS 쉘, 실리카 MTW 쉘, 실리카 OFF 쉘, 실리카 GME 쉘, 실리카 LTA 쉘, 실리카 MAZ 쉘, 실리카 MEI 쉘 및 실리카 MEL 쉘로 이루어진 군으로부터 선택되는 제올라이트의 결정을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 일 구현예에 있어서, 상기 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체는, ZSM-5/실리카라이트-1 쉘, 베타-제올라이트/실리카라이트-1 쉘, 알루미노실리케이트 BEA 코어/실리카 BEA 쉘, 알루미노실리케이트 MOR 코어/실리카 MOR 쉘, 알루미노실리케이트 FER 코어/실리카 FER 쉘, 알루미노실리케이트 FAU 코어/실리카 FAU 쉘, 알루미노실리케이트 LTL 코어/실리카 LTL 쉘, 알루미노실리케이트 MFS 코어/실리카 MFS 쉘, 알루미노실리케이트 MTW 코어/실리카 MTW 쉘, 알루미노실리케이트 OFF 코어/실리카 OFF 쉘, 알루미노실리케이트 GME 코어/실리카 GME 쉘, 알루미노실리케이트 LTA 코어/실리카 LTA 쉘, 알루미노실리케이트 MAZ 코어/실리카 MAZ 쉘, 알루미노실리케이트 MEI 코어/실리카 MEI 쉘, 및 알루미노실리케이트 MEL 코어/실리카 MEL 쉘로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 일 구현예에 있어서, 상기 구조지향제는 당업계에서 통상 사용되는 것으로서 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 구조지향제는 유기 구조지향제를 사용할 수 있으며, 일반적으로 질소 함유 유기 양이온을 포함하는 화합물을 사용할 수 있다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 구조지향제는 알킬아민, 알칸올아민, 알콕시아민, 하기 화학식 1로 표시되는 암모늄염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

화학식 1

[0037] 

[0038] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4는 서로 독립적으로 각각 수소, 할로겐족 원소, C_1 내지 C_{22}의 알킬기 또는 C_1 내

지 C_{22}의 알콕시기, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, R_1 내지 R_4는 하나 이상의 산소, 질소, 황 또는 금속원자를 포함할 수 있으며;

[0039] X^-는 짝음이온을 나타냄.

[0040] 상기 X^- 짝음이온의 비제한적 예로서, 할라이드 음이온, 수산화 음이온, 설페이트 음이온, 아세테이트 음이온, 또는 카르복실레이트 음이온을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 일 구현예에 있어서, 상기 알킬아민은 1차 알킬아민, 2차 알킬아민 또는 3차 알킬아민을 포함할 수 있으며, 상기 알킬아민에 포함된 알킬기는 탄소수 약 1 내지 약 20 또는 약 1 내지 약 12를 가지는 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 알칸올아민은 1차 알칸올아민, 2차 알칸올아민 또는 3차 알칸올아민을 포함하며, 상기 알콕시아민은 1차 알콕시아민, 2차 알콕시아민 또는 3차 알콕시아민을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 상기 알칸올아민 및 상기 알콕시아민에 포함된 알킬기 또는 알킬렌기는 탄소수 약 1 내지 약 20 또는 약 1 내지 약 12를 가지는 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알킬렌기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기 구조지향제의 비제한적 예로서, 8개 이하의 탄소 원자를 포함하는 지방족 또는 시클로지방족 아민을 들 수 있으며, 구체적으로, 프로필아민, 이소프로필아민, 이소부틸아민, n-부틸아민, 피페리딘, 4-메틸피페리딘, 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민, 1,1,3,3-테트라메틸-부틸아민, 시클로펜틸아민이 있다. 예를 들어, 디이소부틸아민, 트리메틸아민, 디이소프로필아민, sec-부틸아민, 2,5-디메틸피롤리딘, 2,6-디메틸피페리딘이 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 일 구현예에 있어서, 상기 구조지향제는 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAOH), 테트라에틸암모늄하이드록사이드 (TEAOH), 테트라프로틸암모늄하이드록사이드 (TPAOH), 테트라부틸암모늄하이드록사이드 (TBAOH) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 다른 측면은, 상기 본원에 따른 제조 방법에 의하여 제조되는 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체로서, 상기 실리카 제올라이트 쉘의 결정 구조는 상기 제올라이트 코어의 결정 구조와 결맞게 형성된 것인, 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체를 제공한다.

[0045] 일 구현예에 있어서, 상기 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체는, 알루미노실리케이트 BEA 코어/실리카 BEA 쉘, 알루미노실리케이트 MOR코어/실리카 MOR 쉘, 알루미노실리케이트 FER 코어/실리카 FER 쉘, 알루미노실리케이트 FAU 코어/실리카 FAU 쉘, 알루미노실리케이트 LTL 코어/실리카 LTL 쉘, 알루미노실리케이트 MFS 코어/실리카 MFS 쉘, 알루미노실리케이트 MTW 코어/실리카 MTW 쉘, 알루미노실리케이트 OFF 코어/실리카 OFF 쉘, 알루미노실리케이트 GME 코어/실리카 GME 쉘, 알루미노실리케이트 LTA 코어/실리카 LTA 쉘, 알루미노실리케이트 MAZ 코어/실리카 MAZ 쉘, 알루미노실리케이트 MEI 코어/실리카 MEI 쉘, 및 알루미노실리케이트 MEL 코어/실리카 MEL 쉘로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본원의 또 다른 측면은, 상기 본원에 따른 제올라이트 코어/실리카 제올라이트 쉘 복합체를 포함하는 촉매를 제공하고자 한다.

[0047] 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 촉매활성 금속을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 탄화수소 전환 반응용으로 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 일 구현예에 있어서, 상기 탄화수소 전환 반응은, 탄화수소 분해반응, 알킬 방향족 화합물의 이성질화 반응, 톨루엔의 불균등화 반응, 방향족 화합물의 알킬교환반응, 방향족 화합물의 알킬화 반응, 나프타로부터의 방향족 화합물로의 개질, 파라핀 및/또는 올레핀의 방향족 화합물로의 전환, 나프타의 저급 올레핀으로의 분해반응, 및 탄화수소의 탈왁스화로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 이하, 실시예를 이용하여 본원에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] **[실시예]**

[0052] TEOS, TEAOH, $(NH_4)_2SiF_6$, 및 DDW을 포함하는 겔이 준비되었으며, 여기서 상기 겔에 있어서, TEOS:TEAOH:$(NH_4)_2SiF_6$:H_2O 몰비는 4.00: 1.92:0.36:78.40 이었다. 상기 겔은 다음과 같이 준비되었다.

[0053] **(I) TEOS/TEAOH 용액(용액 I)의 준비:**

[0054] TEAOH (35 % - Alfa aesar, 20.2 g) 및 DDW (22.2 g)는 TEOS (98 % - Acros, 31.8 g)를 포함하는 플라스틱 비이커에 순차적으로 첨가되었다. 상기 용액을 포함하는 비이커는 플라스틱 랩을 이용하여 밀착하여 덮어져, 상기 용액이 투명해질 때까지 약 30 분 동안 자기적으로 교반되었다.

[0055] **(II) TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 용액(용액 II)의 준비:**

[0056] TEAOH (35 % - Alfa aesar, 10.1 g), $(NH_4)_2SiF_6$ (98 % - Aldrich, 2.45 g), 및 DDW (11.1 g)가 플라스틱 비이커에 주입되었고, 모든 $(NH_4)_2SiF_6$ 가 용해될 때까지 교반되었다. 상기 용액 II는, 격렬한 교반 하에 상기 용액 I 에 빠르게 부어졌다. 상기 혼합물은 즉시 고체화되었다. 상기 고체화된 혼합물은 플라스틱 막대를 이용하여 추가적 2분 동안 교반되었고, 6 시간 동안 정적 분위기 하에서 숙성(aging) 되었다. 상기 숙성 후에, MFI 분말의 0.36 g 이 첨가되었다. 상기 MFI 씨드를 가지는 반고체 겔은 푸드 혼합기를 이용하여 분쇄되었고, 테프론-연결된 오토클레이브(autoclave)에 전이되었다. 상기 밀봉된 오토클레이브를 원하는 온도로 예열된 오븐 내에 위치시켰다. 원하는 시간이 지난 후에, 상기 오토클레이브를 오븐으로부터 제거하였고, 그들 위에 수돗물을 흐르게 함으로써 상온으로 빠르게 냉각시켰다. 상기 고체 생성물을 오토클레이브로부터 제거하고, 중성(neutral)이 될 때까지 원심분리에 의해 DDW로 세척하였다. 상기 세척된 고체 분말은 120℃에서 12 시간 동안 통상적 오븐에서 건조되었다. 상기 생성물은 주형을 제거하기 위해 550℃에서 20 시간 동안 공기 중에서 하소되었다.

[0057] 상기 수득된 생성물의 특성을 분석하여 도 1 내지 도 6에 나타내었다.

[0058] 도 1은 본 실시예에 있어서 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔에서 2차 성장 후에 결정 형태 변화를 나타내는 도면(A) 및 본원의 일 실시예에 있어서 3개 주축 a, b, 및 c 을 따라 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔에서 2차 성장 동안 SL 결정의 쉘 두께 대 반응 시간의 플롯을 나타내는 그래프(B)이다.

[0059] 도 2는 본 실시예에 있어서 상이한 반응 시간에 따른 165℃에서 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔에서 2차 성장 후에 SL 결정의 SEM 사진이다.

[0060] 도 3은 본 실시예에 있어서 상이한 씨드 농도를 가진 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔을 이용하여 165℃에서 2차 성장 후에 SL 결정의 SEM 사진이다.

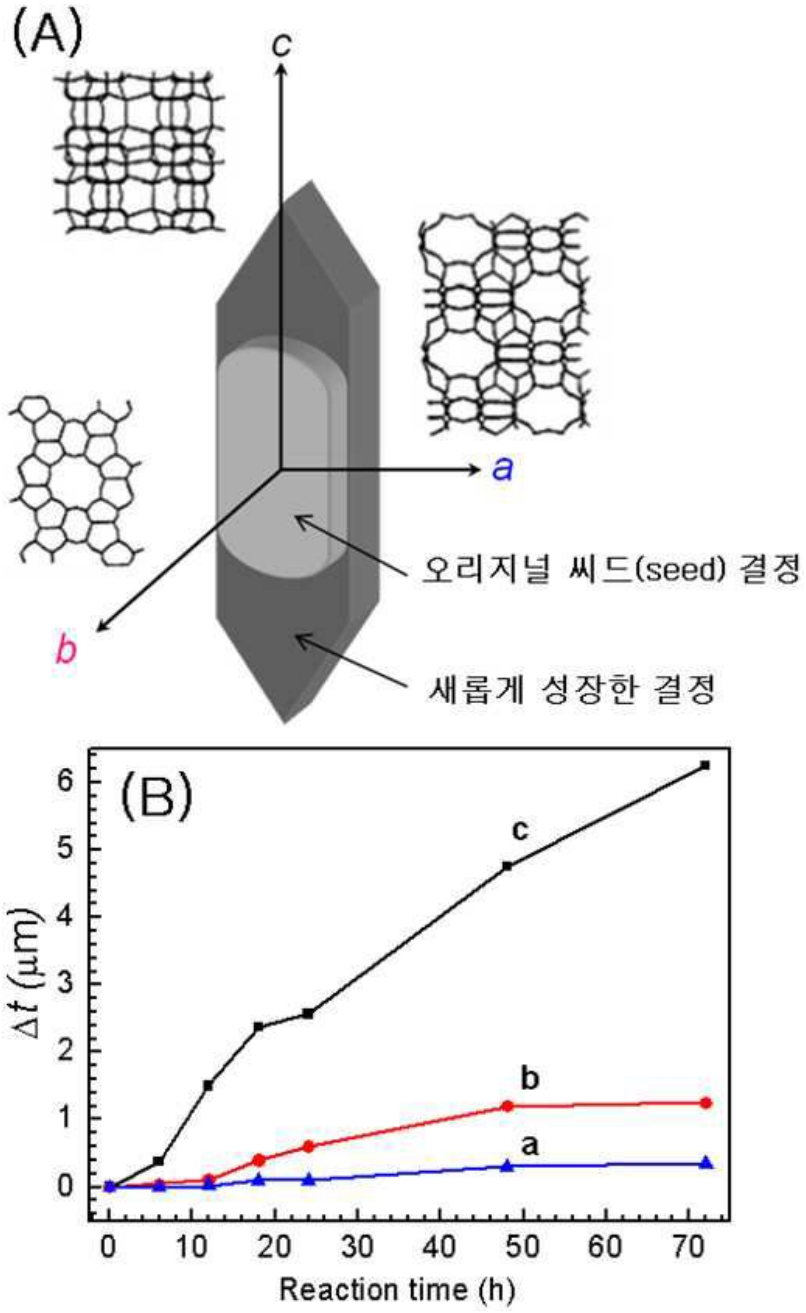
[0061] 도 4는 본 실시예에 있어서 $(NH_4)_2SiF_6$ 의 상이한 양을 가진 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔의 2차 성장에 의해 제조된 실리카라이트 -1 분말을 나타내는 SEM 사진이다(온도 = 150℃, 7 일 동안 반응).

[0062] 도 5는 본 실시예에 있어서 $(NH_4)_2SiF_6$ 의 상이한 양을 가진 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔의 2차 성장에 의해 제조된 실리카라이트-1 분말의 SEM 사진이다(온도 = 165℃, 7 일 동안 반응).

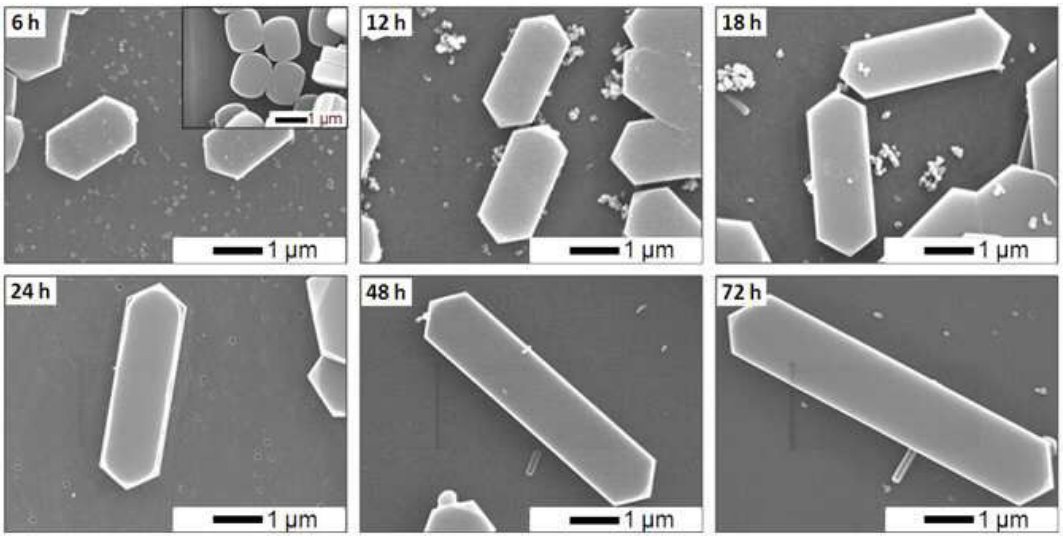
[0063] 도 6은 본 실시예에 있어서 실리카 소스로서 퓸 실리카를 이용하여 150℃에서 TEAOH/$(NH_4)_2SiF_6$ 겔에서 2차 성장 후에 SL 결정의 SEM 사진이다.

도면

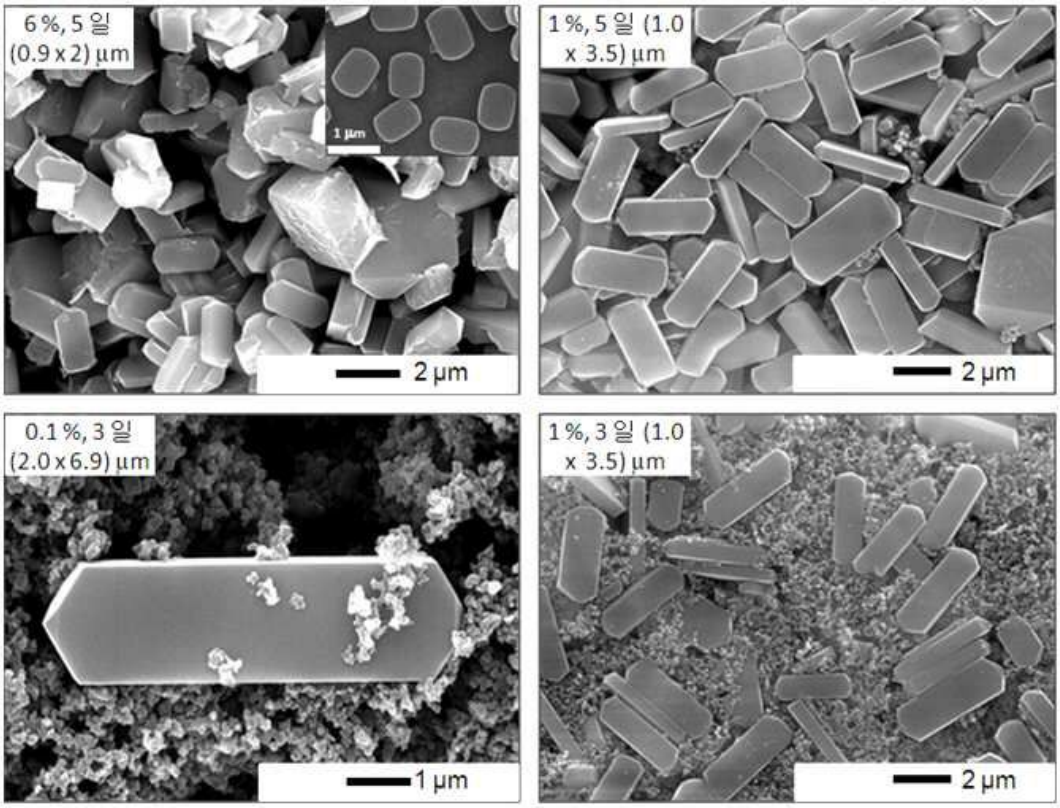
도면1


(A)
c
a
b
오리지널 씨드(seed) 결정
새롭게 성장한 결정
(B)
c
b
a
Δt (μm)
Reaction time (h)
0
1
2
3
4
5
6
0
10
20
30
40
50
60
70

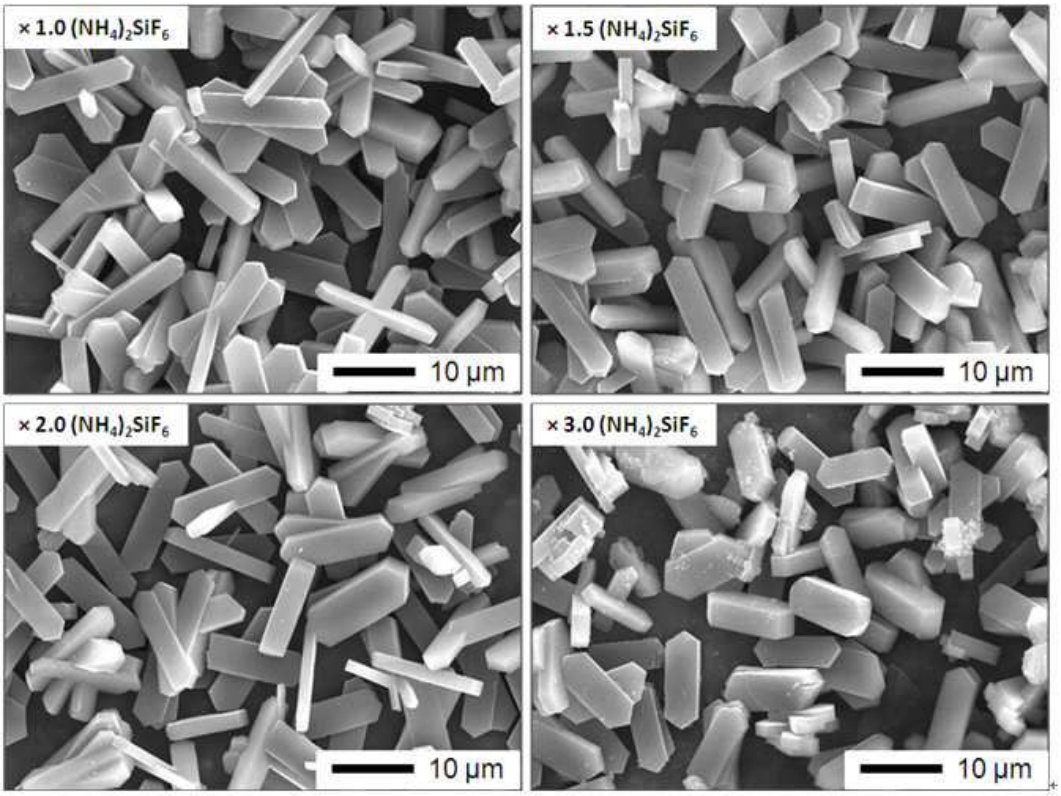
도면2


6 h
1 μm
1 μm
12 h
1 μm
18 h
1 μm
24 h
1 μm
48 h
1 μm
72 h
1 μm

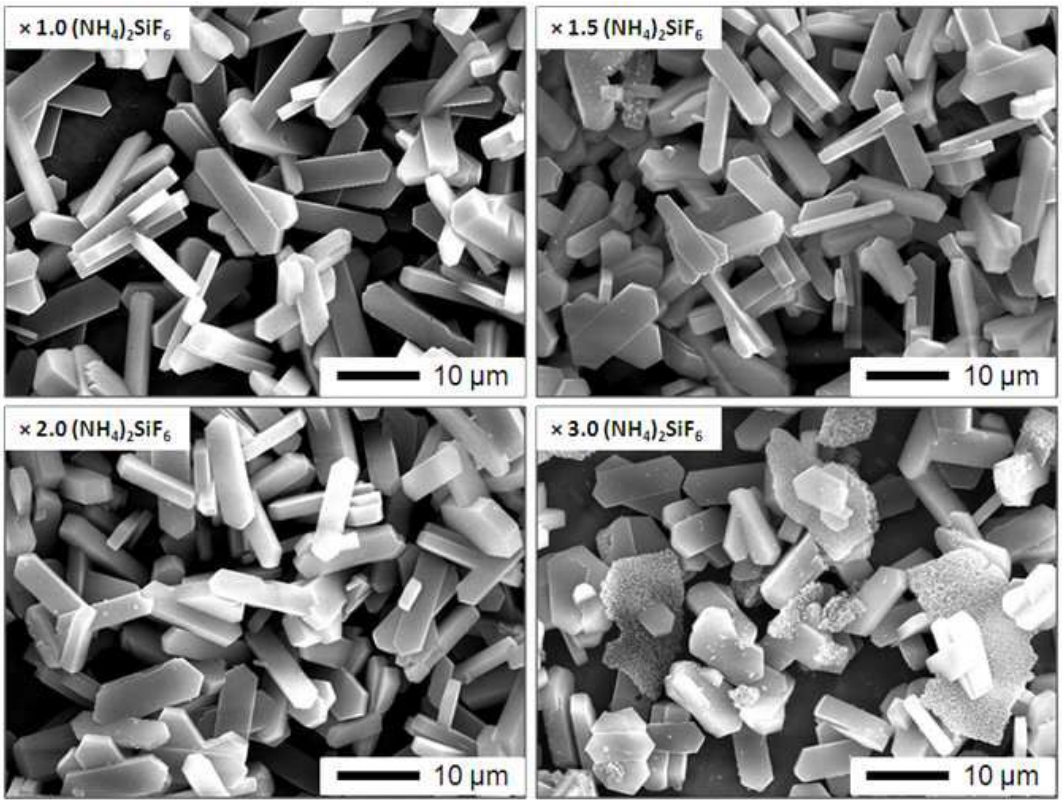
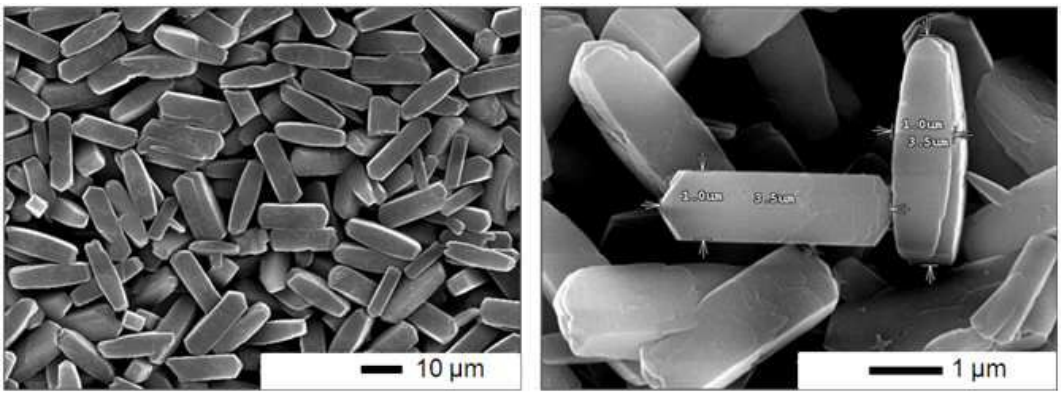
도면3


6 %, 5 일
(0.9 x 2) μm
1 μm
2 μm
1 %, 5 일 (1.0
x 3.5) μm
2 μm
0.1 %, 3 일
(2.0 x 6.9) μm
1 μm
1 %, 3 일 (1.0
x 3.5) μm
2 μm

도면4


× 1.0 $(NH_4)_2SiF_6$
10 μm
× 1.5 $(NH_4)_2SiF_6$
10 μm
× 2.0 $(NH_4)_2SiF_6$
10 μm
× 3.0 $(NH_4)_2SiF_6$
10 μm

도면5


× 1.0 $(NH_4)_2SiF_6$
10 μm
× 1.5 $(NH_4)_2SiF_6$
10 μm
× 2.0 $(NH_4)_2SiF_6$
10 μm
× 3.0 $(NH_4)_2SiF_6$
10 μm

도면6