

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ C01B 39/38	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년05월17일 10-0489143 2005년05월03일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7005265	(65) 공개번호	10-2002-0048981
(22) 출원일자	2002년04월25일	(43) 공개일자	2002년06월24일
번역문 제출일자	2002년04월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/010012	(87) 국제공개번호	WO 2001/30697
국제출원일자	2000년10월11일	국제공개일자	2001년05월03일

(81) 지정국

국내특허 : 일본, 대한민국, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장 19951781.9 1999년10월27일 독일(DE)

(73) 특허권자 슈트-케미아크티엔게젤샤프트
독일연방공화국D-80333뮌헨렌바하플라 26

(72) 발명자 부르구펠스, 피츠
독일, 바트아이브링83043, 마리엔바더슈트라쎄13

 쾨리너, 요제프
독일, 오빙83119, 코흘슈타트6

 쉬미트, 프리드리히
독일, 로젠하임83024, 루에그인스란트52

(74) 대리인 강명구
 강석용

심사관 : 이종국

(54) MF I 구조를 가진 합성 제올라이트의 제조 과정

요약

본 발명은 8-45의 Si/Al 원자비율 및 매우 작은 일차 미소결정을 갖는 제올라이트 제조방법에 의해 달성되며, Al 원과 유기 템플레이트는 열수 조건 하에서 반응하여 Si/Al 원자비율이 9-50이 되고 일차 미소결정의 장축과 단축간의 비율은 1.0~1.5:1이고; 모액으로부터 분리하지 않고 최초 배치로부터 10-100, 특히 20-50nm의 평균 입자크기를 갖는 종자 결정의 존재 하에서 반응이 수행됨을 특징으로 하는 MF I 구조를 갖는 제올라이트 제조방법을 제공한다.

본 발명의 제올라이트는 다음을 특징으로 한다:

- (a) 8-45의 Si/Al 원자비
- (b) 0.01-0.05 μ m의 일차 미소결정의 크기
- (c) 1.0~1.5:1의 일차 미소결정의 장축과 단축간의 비율

(d)최고 세기의 X-선 회절라인 세기($D_{\max} = 3.865 \pm 0.015$)와 각각의 ZSM 11-제올라이트($D_{\max} = 11.15 \text{ \AA}$); 모오데나이트($D_{\max} = 9.06 \text{ \AA}$); α -크리스토팔라이트($D_{\max} = 3.345 \text{ \AA}$); 아날심($D_{\max} = 4.83 \text{ \AA}$)의 X-선 회절라인 세기 사이의 비율이 각각 >500:1.

본 발명의 방법은 반응생성물이 이온교환에 의해 H형태로 전환되며 바인더와 촉매 활성 베이스 금속이나 귀금속 성분의 첨가로 제조된 몰딩이 몰딩 전후에 첨가됨을 특징으로 한다.

본 발명의 제올라이트는 산 촉매 반응, 산화, 환원 및 흡착 반응에 사용될 수 있다

명세서

기술분야

본 발명은 MFI 구조를 가진 합성 제올라이트의 제조 과정에 관한 것이다.

배경기술

DE-A-019 608 660에 표면에 OH기가 대칭 배열된 MFI 촉매제를 이용해서 기체상의 시클로헥사는 옥심으로부터 ϵ -카프로락탐을 제조하는 과정이 기술되어 있다. MFI 촉매의 미소 결정 크기는 < 5, 특히 0.05 - 0.5 μm 이다. 촉매는 테트라프로필암모늄 브로마이드를 사용한 열수 합성을 통해 제조된다. 종자 결정의 이용에 관해서는 언급되지 않는다.

EP-B-0 569 566에 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비율이 80 이상인, 무-바인더 제올라이트를 제조하기 위한 과정이 기술되어 있다. 이때 상승된 온도에서 이산화규소에 결합된 제올라이트 응집체가 히드록실 이온을 함유한 이온 수용액에서 숙성(aging)된다. 직경 < 3 μm 의 구형 미소 결정을 얻을 수 있다. 종자 결정의 사용에 관해서는 언급되지 않는다.

EP-B-0 609 270에 결정의 크기가 균일한 MFI 유형의 제올라이트 제조 과정이 기술되어 있다. 여기서는 (i) 평균 직경이 1 μm 또는 그 이하인 입자 형태의 이산화규소원; (ii) 콜로이드 현탁액 형태로 평균 직경이 100 nm 또는 그 이하인 MFI 제올라이트 종자 결정; (iii) 구조를 제어하는 유기 작용제(주형(template)); (iv) 불소원 및 알칼리금속원이 반응되어 수성 혼합물을 형성한다. 이때 종자 결정의 양은 혼합물 중량의 0.05 - 1,700ppm이고, 혼합물의 염기도는 OH^-/SiO_2 의 몰 비(mol ratio)로 표현할 때 0.1 이하이며, 혼합물이 결정화 된다. 제조된 결정은 주로 평균 직경 또는 평균 길이가 0.3 - 30 μm 이다.

종자 결정을 얻는 방법으로는 일례로 크기가 비교적 큰 결정을 볼 밀에 넣어 작은 결정으로 분쇄시키는 방법이 있다. 제시된 예들에 따르면 규산, TPAOH, NaOH, 및 물로부터 종자 결정이 별도로 제조된다. 종자 결정으로 실리카라이트(silicalite)를 사용하기 때문에 종자 결정에는 산화알루미늄이 함유되지 않는다. 종자 결정을 모액으로부터 분리하고, 이렇게 분리한 상태에서 세척수의 pH 값이 10 이하가 될 때까지 세척하며, 즉시 사용 가능한 "콜로이드 종자 결정 현탁액"으로 사용한다.

EP-B-0 643 671에 주로 바늘 모양의 응집체로 이루어진, 결정질의 텍토실리케이트(tectosilicate)-ZSM-5-제올라이트에 관해 기술되어 있다. 이 응집체의 길이 대 직경의 평균비는 최소한 2.5이고, 이때 응집체의 평균 길이는 보통 0.02 - 10 μm 이고, 특히 0.4 - 5 μm 이다. 제올라이트는 (i) 이산화규소원; (ii) 알루미늄, 갈륨, 붕소, 철, 아연, 또는 구리원; (iii) 1가 양이온원; (iv) 유기적인 구조 제어 물질(주형)을 포함하는 혼합물을 결정화시켜 제조할 수 있다. 이 과정의 특징은 혼합물이 본래 평균적인 최대 크기가 100 nm를 넘지 않는 MFI 제올라이트의 종자 결정 0.05 - 2,000 ppm을 함유한다는 것이다.

EP-A-0 753 483에 MFI 제올라이트의 제조 과정이 기술되어 있다. 이 경우 물 조성이 제조할 제올라이트의 물 조성 과 일치하고, 함유된 제올라이트 종자 결정의 최대 크기가 100 nm 이하인, 유기 주형이 없는 혼합물이 제조된다. 종자 결정을 함유한 혼합물은 열수 처리를 거친다. 여기서 제올라이트 혼합물에 콜로이드 종자 결정이 있으면 유기 주형이 불필요하다는 사실이 확인되었다. 제시된 예들에 따르면 MFI 제올라이트의 결정 크기는 1.2 - 2.8 μm 이다. 미소 결정은 널 모양을 하고 있다.

WO 97/25272에는 비구형(非球形)의 결정 형태를 가진 MFI 제올라이트의 제조 과정이 기술되어 있다. 여기서는 (a) 규산원과 유기 주형을 가진 수성-알칼리성 혼합물이 (b) (i) 규산 원과 유기 주형을 가진 숙성된 수성-알칼리성 혼합물이거나 (ii) 활성 모액으로서 최소한 하나의 결정화에 이용되었던 수성 혼합물로부터 유도되고, 여기서 형성된 결정을 제거한 활성 혼합물이 반응되고, (a)와 (b)의 혼합물을 열수 처리하여 결정화시킨다.

EP-A-0 753 485로부터 최대 입자 크기가 100 nm인 제올라이트 종자 결정의 사용해서 제올라이트 혼합물을 열처리하는 동안 제올라이트 결정화를 가속화시키는 것이 소개되었다. 열처리하는 24 시간을 넘지 않는다. 이 혼합물은 최대 0.1 중량%의 종자 결정을 함유한다. 여기서 ZSM 유형의 제올라이트가 생성된다. 여기서 사용하는 종자 결정은 별도로 제조된다. 즉, 선행된 합성 과정으로부터 나온 모액에는 함유되어 있지 않은 종자 결정을 사용한다. 종자 결정이 결정화 모액과 분리되기 때문에 반응도가 비교적 낮다.

EP-A-0 021 675로부터 "제한 지표(constraint index)"가 1 - 11이고, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비율이 12 이상인 결정 제올라이트를 제조하는 연속 과정이 소개되었다. 여기서는 알칼리 금속 산화물(R_2O), 산화알루미늄, 이산화규소, 물의 혼합물이 조절된 양의 반응물을 사용하여 반응된다. 생성물로 생기는 제올라이트에서 나온 종자 결정을 사용해서 반응이 진행된다.

US-A-5 174 977과 5 174 978, 5 174 981, 5 209 918로부터 ZSM-5 유형의 제올라이트와 이를 제조하는 과정이 소개되었다. 종자 결정으로는 선행된 합성 과정의 모액에서 생성되지 않은, 별도로 제조된 종자 결정이 사용된다.

발명의 상세한 설명

종래의 배경 기술에 비해 본 발명의 과제는 구형 나노 결정질의 미소 결정과 MFI 구조를 갖는 알루미늄이 다량 함유되고 상이 순수한 제올라이트를 제조하는 것이다.

이 목적은 MFI구조, 8-45의 Si/Al 원자비율 및 매우 작은 일차 미소결정을 갖는 제올라이트 제조방법에 의해 달성되며, Al 원과 유기 템플레이트는 열수 조건 하에서 반응하여 Si/Al 원자비율이 9-50이 되고 일차 미소결정의 장축과 단축간의 비율은 1.0~1.5:1이고; 모액으로부터 분리하지 않고 최초 배치로부터 10-100, 특히 20-50nm의 평균 입자크기를 갖는 종자 결정의 존재 하에서 반응이 수행됨을 특징으로 한다.

본 발명의 방법은 공지 방법에 비해서 사용된 종자 결정이 추가 처리를 받을 필요가 없다는 것이다. 즉 공정의 어느 단계에서도 종자 결정은 >11의 pH에서 벗어나지 않는다. 이 방법으로 종자 결정의 높은 활성도가 보장된다.

종자 결정의 입자 크기를 측정하기 위해서 모액으로부터 원심분리에 의해 종자 결정이 분리되고 아세톤으로 반복 세척된다. 결과의 생성물이 건조되고 주사 전자현미경으로 검사된다. 입자크기는 20-50nm이며 입자는 사실상 구형이었다.

Si 원으로서 침전된 규산, Al 원으로서 나트륨 알루미늄에이트, 유기 템플레이트로서 테트라프로필 암모늄 브로마이드가 사용되었다.

100-180°C의 온도, 11-13의 pH, 2.95-26.5의 Si/Al 중량비에서 열수 전환반응이 수행된다.

추가 처리 단계에서 반응생성물이 건조되고 소결된다.

본 발명은 또한 위의 공정으로 획득되며 다음을 특징으로 하는 MFI구조를 갖는 제올라이트에 관계한다:

(a) 8-45의 Si/Al 원자비

(b) 0.01-0.05µm의 일차 미소결정의 크기

(c) 1.0~1.5:1의 일차 미소결정의 장축과 단축간의 비율

(d) 최고 세기의 X-선 회절라인 세기($D_{max} = 3.865 \pm 0.015$)와 각각의 ZSM 11-제올라이트($D_{max} = 11.15 \text{Å}$); 모오테나이트($D_{max} = 9.06 \text{Å}$); α-크리스토파라이트($D_{max} = 3.345 \text{Å}$); 아날심($D_{max} = 4.83 \text{Å}$)의 X-선 회절라인 세기 사이의 비율이 각각 >500:1.

본 발명은 반응생성물이 이온교환에 의해 H형태로 전환되며 바인더 첨가로 몰딩이 제조되거나 촉매 활성 베이스 금속이나 귀금속 성분이 몰딩 제조 전/후에 첨가됨을 특징으로 한다.

본 발명의 합성 제올라이트는 촉매로 사용되며, 특히 H형 제올라이트(베이스 금속이나 귀금속이 코팅되거나 코팅되지 않은)가 산-촉매 반응, 산화, 환원 및 흡착에서 촉매로 사용된다.

이러한 반응은 촉매 크래킹(FCC 첨가제)과 하이드로크래킹(주의 깊은 하이드로크래킹에 의한 왁스 제거);

올레핀, 알코올 또는 할로젠 함유 파라핀으로 방향족의 알킬화 반응;

방향족의 알킬화 반응;

올레핀으로 이소파라핀의 알킬화 반응;

방향족의 트랜스알킬화 반응;

불균등화반응(예, 톨루엔의);

이성질화반응 및 하이드로이성질화반응(예, 파라핀, 올레핀, 방향족, 크실렌-이성질화반응, 왁스제거반응);

이합체화 및 올리고머화 반응;

중합;

에테르화 및 에스테르화반응;

수화 및 탈수반응;

축합;

흡착;

산화;

아세탈화반응;

알킬제거반응 및 고리화 반응;

알킬화 및 하이드로알킬화 반응(에틸벤젠의 벤젠으로);

배기가스 세정반응을 포함한다.

DE-A-4 405 876에 산-촉매 반응이 예시되는데, 입자성 산-활성화된 필로실리케이트에 기초한 촉매가 사용되는데, 입자는 바인더에 의해 서로 결합된다.

촉매로 사용하는 경우에 본 발명의 제품은 압출물, 펠렛, 볼, 벌집 및 기타 성형품 형태로 사용된다.

특정 강도를 획득하기 위해서 무기, 유기금속이나 유기 바인더가 몰딩물질에 첨가된다. 특히 규산이나 수산화알루미늄 졸이 무기 바인더로 사용된다. 게다가 알루미늄네이트, 티타네이트, 또는 포스페이트가 적합하다. 산과 반응하여 난용성 염을 형성하는 알칼리토금속 화합물이 특히 적합하며, 스트론튬 및 바륨 화합물은 대응하는 칼슘 화합물에 비해서 더 양호한 바인더를 생성한다.

적합한 무기 바인더는 IIIA족 금속의 화합물(예, Y_2O_3), IIIB족 금속의 화합물(예, Y_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 , $Al(H_2PO_4)_3$), IVA족 화합물(예, TiO_2 , ZrO_2), IVB족 화합물(실리콘의 산화물, 탄화물, 질화물이나 LaO_2 또는 CeO_2 와 같은 란탄족 산화물과 ThO_2 와 같은 악티노이드)이다.

무기 바인더는 수경 바인더, 특히 시멘트나 석고, 또는 물라이트나 탈크와 같은 천연 실리케이트 바인더일 수 있다.

유기금속 바인더는 화학식 $Me(OR)_n$ 또는 화학식 $Me(O-CO-R)_n$ 의 화합물로서, Me는 원자가 n의 금속이고 R은 알킬, 아릴, 아르알킬, 알킬아릴 또는 헤테로 고리이다.

유기 바인더는 가공 또는 적용 조건 하에서 결합 성질을 잃지 않는 천연, 합성 또는 반합성 폴리머나 이의 선구물질이다. 예는 알켄 중합(공중합)체, 폴리 축합물, 부가중합 폴리머, 실리콘 고무, 실리콘 수지, 고무, 뼈 아교, 카세인, 알기네이트, 전분, 셀룰로오스, 구아르검, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴(메타크릴) 폴리머, 부가 또는 축합 수지를 포함한다. 특히 푸란수지나 페놀수지가 사용된다.

바인더의 예는 DE-A-4 405 876에 제시된다.

무기, 유기금속 또는 유기 바인더는 적합한 방식으로 조합될 수 있다. 콜로이드나 가용성 형태로 바인더를 사용하는 것이 유리하다. 일부 바인더는 자체가 촉매 활성이 있다.

MFI구조를 갖는 제올라이트와 바인더 간의 중량비는 20-80중량%이다. MFI구조를 갖는 제올라이트는 50중량% 이상, 특히 60중량% 이상의 양으로 존재한다.

실시예

실시예1: Na형 제올라이트 제조

1.662g의 탈이온수, 5.24g의 수산화나트륨, 및 709.5g의 나트륨 알루미늄네이트가 투명한 용액이 수득될 때까지 격렬한 교반 하에서 80°C로 가열되고 이후에 60°C 미만으로 냉각된다.

3.43중량% SiO_2 , 2.16중량% Na_2O , 및 5.5중량% 테트라프로필 암모늄 브로마이드(TPABr)을 함유한 초기 배치의 모액 20리터가 별도의 용기에 도입된다. 모액은 추가로 평균 입자크기가 20-50nm인 종자 결정물 0.1중량% 함유한다. 종자 결정물은 다음 조성을 갖는다: SiO_2 :91.77중량%, Al_2O_3 :3.49중량%, Si/Al 원자비=26.4).

모액은 6리터의 탈이온수로 희석되고 여기에 1980g의 TPABr과 6260g의 침전된 규산(실리카 VN3LCC-Degussa)이 첨가된다. 30-60분간 혼합물이 교반되고 2380g의 제1 용액이 첨가된다.

30-60분간 혼합물이 균질화 되며 겔의 pH는 12.7이다.

교반장치가 설비된 40리터의 오토클레이브에 합성 혼합물이 도입되고 73rpm의 속도로 교반하면서 약 130℃까지 점차 가열된다. TPABr의 분해로 인하여 반응동안에 압력은 2.5바아에서 3.5바아로 점차 상승한다.

20시간 이후에 pH가 11.13인 백색, 중간-점도 현탁액 형태로 127g의 제1 샘플이 제거된다. 흡입 필터상의 여과지를 통해서 샘플이 여과되고 5x200ml의 탈이온수로 세척된다. 120℃에서 1시간 동안 필터 케이크가 건조된다. 3.8720Å의 층격자 거리(D)에서 X-선에 의해서 넓은 피크가 탐지된다. 즉 생성물은 아직 비정질이다.

61시간 이후에 pH가 12.01인 백색, 중간-점도 현탁액 형태로 149g의 제2 샘플이 제거된다. 제1 샘플처럼 제2 샘플이 처리되면 3.8720Å에서 매우 두드러진 피크를 갖는 X-선 회절 스펙트럼을 보인다. 결정도(피크 면적/배경 면적)는 96.8%이다.

68시간 이후에 합성이 종료되고 제1 및 2 샘플과 동일한 방식으로 처리된 제3 샘플은 97.9%의 결정도를 보인다.

배치의 나머지가 더 큰 흡입 필터상에서 여과되어 23.0kg의 필터 케이크와 12,47kg의 모액이 수득된다. 모액은 다음 조성을 갖는다: Si=0.82중량%, Al=5ppm, Na=1.22중량%, OH=1.16중량%, Br=3.71중량%, TPABr=8.2중량%. 모액은 평균 입자크기가 30-40nm인 종자 결정을 0.1중량% 함유하고 pH는 12.25이다. 이 모액이 다음 배치에 사용된다.

120리터 탈이온수에서 약 30분간 격렬한 교반에 의해서 필터 케이크가 균질화 되고 침전시킨 이후 상청액이 제거된다. pH 7.3-7.4가 될 때까지 한 번에 100리터의 물로 8회 잔류물이 세척되고 마지막 세척수는 130μS의 전기 전도도를 갖는다. 전체 세척 공정은 약 5시간 지속되고 20.7kg 필터 케이크가 수득된다.

120℃에서 48시간 동안 필터 케이크가 건조되고 스크린 조립기(Alexander werk)상에서 <2mm의 입자 크기로 과립화된다. 6.3kg의 건조 과립이 수득된다.

540℃에서 10mm의 층 두께로 과립이 소결된다.

5.75kg의 소결된 생성물이 수득된다.

분석:

LO1 1000℃=6.5%; Si=43.6%; Al=3.31%; Na=1.71%; C=182ppm; Fe=208ppm; Ca=257ppm.

Si/Al 비율은 12.65이고 BET표면(DIN/66132에 따른)은 352m²/g이고 결정도는 96.96%이다.

전통적인 제올라이트 합성에서 발생하는 이물질 상의 비율이 최고 세기의 X-선 회절라인 세기와 모오데나이트(D_{max} = 9.06Å); α-크리스토팔라이트(D_{max} = 3.345Å); 아날심(D_{max} = 4.83Å)의 X-선 회절라인 세기를 비교함으로써 결정되었다. 최고 세기의 X-선 회절라인 세기(D_{max} = 3.8720Å)와 3개의 비교 피크의 세기 사이의 비율이 >500:1이다. 그러므로 본 발명의 생성물은 상이 순수하다.

수득된 생성물로부터 주사 전자현미경(SEM)사진이 찍히고 평균 입자 크기가 약 30nm인 미소결정이 발견된다.

미소 결정은 구형이고 장축과 단축간의 비율은 1.0~1.5:1이다.

비교실시예1

0.1-1μm의 입자 크기를 갖는 시드 결정을 3.3중량% 함유한 모액이 사용되는 것을 제외하고는 실시예1의 방법이 반복된다. 시드 결정의 수는 실시예1의 모액에서의 수에 대응한다.

오토클레이브로부터 제거된 생성물은 결정성을 보이지 않으므로 100시간 후에 테스트가 중단되었다(실시예1의 20시간 후 제거된 샘플과 유사한).

실시예2: H형 제올라이트 제조

H형 제올라이트 제조를 위해서 실시예1의 소결된 생성물 3300g이 14.88리터의 탈이온수와 교반장치가 있는 20리터 용기에서 혼합된다. 현탁액을 80℃로 가열하고 1624g의 37% 염화수소산이 첨가된다. 1시간 동안 80℃에서 교반을 계속하고 30분 이내에 고체가 침전되게 한다. 상청액은 제거하고 14.88리터의 탈이온수와 1624g의 37% 염화수소산이 첨가된다. 현탁액을 80℃로 가열하고 1시간 동안 80℃에서 교반을 계속하고 2분 이내에 고체가 침전되게 한다. 상청액은 제거하고 세척수가 100μS 미만의 전기 전도도를 가질 때까지 잔류물이 탈이온수로 반복 세척된다. 잔류물을 흡입 필터 상에서 여과한다.

세척된 필터케이크는 120℃에서 16시간 건조되고 2.92kg의 건조 생성물이 수득된다. 건조 생성물은 10시간 동안 540℃에서 소결된다. H형 소결 생성물이 2.85kg 수득된다.

생성물은 다음 성질을 갖는다:

연소 손실:6.7중량%; Si= 45.44중량%; Al=2.71중량%; Na=48ppm; Fe=80ppm; C=160ppm.

실시예1의 12.65에 비해서 Si/Alq1율은 16.1이다. 차이는 산 처리 동안에 일부 알루미늄이 용해되기 때문이다.

결정도는 95.2%이다. 주 피크의 위치($D_{max} = 3.856\text{\AA}$)는 전혀 변하지 않았다. 미소 결정 크기 분포와 축 비율은 실시예1과 동일하다.

실시예3: 실시예2의 H형 제올라이트로부터 바인더 함유 과립 제조

플라스틱 물질이 획득될 때까지 실시예2의 분말 2200g이 25%규산 졸3500g과 함께 약 25분간 60rpm으로 교반된다. 유변성 조절을 위해서 44g의 히드록시메틸-히드록시프로필셀룰로오스(Na 염)이 첨가되고 10분간 60rpm에서 다시 반죽된다. 1.5mm 노즐 직경을 갖는 압출기(Haendle PZVM8b)로 압출하고 3mm 길이로 절단한다.

압출물이 질산암모늄과 이온교환 되어서 나트륨이 제거되고(셀룰로오스 유도체로부터)2.44kg의 압출물이 4.89리터의 탈이온수 및 0.37kg의 질산암모늄과 함께 1.5시간에 걸쳐서 20°C에서 교반된다.

압출물 침전후 상청액을 버린다. 압출물을 여러 번 씻는다. 8번째 세척후 세척수의 전기 전도도가 70 μ S 미만이 된다. 120°C에서 16시간 압출물이 건조되고 수율은 2.40kg이다.

건조된 생성물은 600°C에서 소결된다. 소결된 생성물은 2.35kg이다.

소결된 생성물은 다음 성질을 갖는다:

바인더 함량 30중량%SiO₂, Na 함량:50ppm; 실시예2에 따른 나머지 조성:

결정도:86.4%

측부 압축 강도: 1.8kp/3mm, Schleuniger 모델 6D로 측정된

벌크 중량:550g/l

기공 부피(기공계4000으로 Hg 침투방법으로 측정)=0.36cm³/g

기공 크기 분포:>1750nm=1.3%, 1750-80nm=17.4%, 80-17nm=45.6%, 14-7.5nm=26.7%

평균 기공 반경:4nm

비표면적(BET):328m²/g

실시예4: 실시예3의 과립을 백금으로 코팅

35ml 증류수에서 0.287g의 헥사클로로백금산(H₂PtCl₆=10중량%)이 교반하면서 용해된다. 실시예3 과립100g이 이 용액과 함께 시험관에 도입되고 모든 과립이 습윤되도록 격렬하게 흔든다.

함침된 과립을 120°C에서 16시간 건조하고 450°C까지 공기에서 1°C/분의 속도로 가열하고 이 온도를 5시간 유지한다.

비교실시예2

S.Ernst 및 J.Weitkamp에 의해 발표된 방법(Chem.Ing.-Tech;63;748;1991)에 따르면 템플레이트(TPABr)없이 제올라이트 합성이 수행된다. 합성 혼합물에서 Si/Al 원자 비율은 35:1이다. 원료는 콜로이드성 실리카졸(Synton X30; Monsanto); 증류수; 공업용 가성소다 Prills(Hoechst); 나트륨 알루미늄에이트(Riedel de Haen)이다.

160°C에서 112시간 반응후 ZSM-11($D_{max} = 3.81\text{\AA}$) 및 α -크리스토타라이트($D_{max} = 4.041\text{\AA}$)으로 오염된 MFI제올라이트가 수득된다(피크 세기의 비율100:59.76과 100:32.52). 본 발명에서 이물질 상 비율은 100:0.2의 탐지 한계 이하이다.

주사 전자 현미경으로 조사하면 일차 미소결정의 크기는 0.5-2 μ m이다. 일차 미소결정은 2.5 대 1의 평균 축 비율을 갖는다.

실시예5: Na형 제올라이트 제조

1664g의 탈이온수, 226.8g의 수산화나트륨, 및 365g의 나트륨 알루미늄네이트가 투명한 용액이 수득될 때까지 격렬한 교반 하에서 80℃로 가열되고 이후에 60℃미만으로 냉각된다.

3.43중량% SiO₂, 2.16중량% Na₂O, 및 5.5중량%테트라프로필 암모늄 브로마이드(TPABr)을 함유한 초기 배치의 모액 22kg이 별도의 용기에 도입된다. 모액은 추가로 평균 입자크기가 20-50nm인 종자 결정을 0.1중량% 함유한다. 종자 결정은 다음 조성을 갖는다: SiO₂:91.77중량%, Al₂O₃:3.49중량%, Si/Al 원자비=26.4).

모액은 4280g의 탈이온수로 희석되고 여기에 1881g의 TPABr과 6209g의 침전된 규산(실리카 FK320-Degussa)이 첨가된다. 30-60분간 혼합물이 교반되고 2247g의 제1 용액이 첨가된다.

30-60분간 혼합물이 균질화 되며 겔의 pH는 12.7이다.

교반장치가 설비된 40리터의 오토클레이브에 합성 혼합물이 도입되고 73rpm의 속도로 교반하면서 약 130℃까지 점차 가열된다. TPABr의 분해로 인하여 반응동안에 압력은 2.6바아에서 3.1바아로 점차 상승한다.

63시간 이후에 pH가 12.05인 백색, 중간-점도 현탁액 형태로 143g의 제1 샘플이 제거된다. 흡입 필터상의 여과지를 통해서 샘플이 여과되고 5x200ml의 탈이온수로 세척된다. 120℃에서 1시간 동안 필터 케이크가 건조된다. X-선 검사는 3.87Å에서 두드러진 피크를 보인다. 결정도(피크 면적/아래에 있는 면적)는 97.9%이다.

80시간 이후에 합성이 종료되고 제1 샘플과 동일한 방식으로 처리된 제2 샘플은 97.9%의 결정도를 보인다.

배치의 나머지가 더 큰 흡입 필터상에서 여과되어 16.7kg의 필터 케이크와 19.5kg의 모액이 수득된다. 모액은 상세히 검사되지 않았다.

120리터 탈이온수에서 약 30분간 격렬한 교반에 의해서 필터 케이크가 균질화 되고 침전시킨 이후 상청액이 제거된다. pH7.7-7.8이 될 때까지 한 번에 100리터의 물로 7회 잔류물이 세척되고 마지막 세척수는 170μS의 전기 전도도를 갖는다. 전체 세척 공정은 약 6시간 지속되고 16.35kg의 필터 케이크가 수득된다.

120℃에서 48시간 동안 필터 케이크가 건조되고 스크린 조립기(Alexander werk)상에서 <2.0mm의 입자 크기로 과립화된다. 6.1kg의 건조 과립이 수득된다.

540℃에서 10mm의 층 두께로 과립이 소결된다.

5.75kg의 소결된 생성물이 수득된다.

분석:

GV 1000℃=5.9%; Si=44.8%; Al=1.86%; Na=0.56%; C=201ppm

Si/Al 비율은 23.1이고 BET표면(DIN/66132에 따른)은 379m²/g이고 결정도는 97.8%이다.

X-선 검사는 모오테나이트 α-크리스탈라이트 아날심과 같은 이물질 상을 보이지 않았다.

수득된 생성물로부터 주사 전자현미경(SEM)사진이 찍히고 평균 입자 크기가 약 30nm인 미소결정이 발견된다.

미소 결정은 구형이고 장축과 단축간의 비율은 1.0-1.5:1이다.

실시예6: H형 제올라이트의 제조

H형 제올라이트 제조를 위해서 실시예5의 생성물 2750g이 12.4kg의 탈이온수와 교반장치가 있는 20리터 용기에서 혼합된다. 현탁액을 80℃로 가열하고 1356g의 37% 질산(62%)이 첨가된다. 1시간 동안 80℃에서 교반을 계속하고 30분 이내에 고체가 침전되게 한다. 상청액은 제거하고 세척수가 100μS 미만의 전기 전도도를 가질 때까지 잔류물이 탈이온수로 반복 세척된다. 잔류물을 흡입 필터 상에서 여과한다.

세척된 필터케이크는 120℃에서 16시간 건조되고 2.625kg의 건조 생성물이 수득된다. 건조 생성물은 10시간 동안 540℃에서 소결된다. H형 소결 생성물이 2.580kg 수득된다.

생성물은 다음 성질을 갖는다:

연소 손실:3.9중량%; Si= 44.18중량%; Al=1.62중량%; Na=94ppm

Si/Al 비율은 26.2이다.

결정도는 98.6%이다. 주 피크의 위치($D_{\max} = 3.856\text{\AA}$)는 전혀 변하지 않았다. 미소 결정 크기 분포와 축 비율은 실시예1과 동일하다.

실시예7: 실시예6의 H형 제올라이트로부터 바인더 함유 과립 제조

실시예6의 분말 2500g이 734g의 산화알루미늄 분말과 혼합된다. 203g의 농축 아세트산과 2400g의 탈이온수가 혼합물에 첨가된다. 추가 혼합후 플라스틱 물질이 형성된다. 이 물질을 추가 30분간 혼합한 이후에 1.5mm 노즐 직경을 갖는 압출기(Haendle PZVM8b)로 압출하고 3mm 길이로 절단한다.

120°C에서 16시간 압출물이 건조되고 600°C에서 5시간 소결된다.

소결된 생성물은 다음 성질을 갖는다:

바인더 함량 20중량% Al_2O_3 ; 실시예6에 따른 나머지 조성:

결정도:95.0%

측부 분쇄 강도: 5.4kp/3mm, Schleuniger 모델 6D로 측정된

벌크 중량:591g/l

기공 부피(기공계4000으로 Hg 침투방법으로 측정)=0.36 cm^3/g

기공 크기 분포:>1750nm=0.3%, 1750-80nm=1.4%, 80-17nm=14.8%, 14-7.5nm=83.3%

평균 기공 반경:6nm

비표면적(BET):330 m^2/g

적용 실시예1: 실시예3의 무-백금 촉매를 m-크실렌의 이성질화 반응과 에틸벤젠(EB)의 벤젠으로의 하이드로디알킬화 반응에 사용

전기 재킷 히터가 있으며 내경이 19mm인 610mm길이의 스테인레스강 반응기에 실시예3의 촉매15ml(15ml 불활성 유리 비이드로 희석된)가 도입된다.

순수한 수소(>99.95%) 하에서 12시간 300°C에서 활성화가 행해진다.

아래의 조성을 갖는 탄화수소 혼합물이 공정 조건 하에서(테스트 조건) 촉매 베드에 도입되고 동시에 순수 수소(>99.95%)가 주입된다. 가스 크로마토그래피에 의해서 생성물의 조성이 결정된다. 열역학적 평형값(p-크실렌의 평형에 접근, PXATE)에 비교되는 p-크실렌의 농도, 에틸벤젠의 전환 및 크실렌 손실이 계산된다.

탄화수소 혼합물(HC)의 조성:

에틸벤젠: 15중량%

m-크실렌: 85중량%

테스트 조건:

온도 : 400°C

압력 : 28바아

공간속도LHSV : 5.01/l/h

H_2/HC : 2,0몰/몰

실시 시간 : 11시간

촉매 성능:

EB전환 : 85.0중량%

크실렌 손실 : 28.1중량%

PXATE : 97.7중량%

계산:

EB전환율%=(도입된 EB-방출된 EB)x100/도입된 EB

크실렌 손실%=(도입된 크실렌-방출된 크실렌)x100/도입된 E크실렌

PXATE=(평균화된 생성물에서 p-크실렌 이성질체x100/p-크실렌 이성질체평균)

적용 실시예2: 실시예4의 백금 함유 촉매를 m-크실렌의 크실렌-이성질화 반응과 에틸벤젠(EB)의 벤젠으로의 하이드로디알킬화 반응에 사용

전기 재킷 히터가 있으며 내경이 19mm인 610mm길이의 스테인레스강 반응기에 실시예4의 촉매15ml(15ml 불활성 유리 비이드로 회석된)가 도입된다.

순수한 수소(>99.95%) 하에서 12시간 300℃에서 활성화가 행해진다.

아래의 조성을 갖는 탄화수소 혼합물이 공정 조건 하에서(테스트 조건) 촉매 베드에 도입되고 동시에 순수 수소(>99.95%)가 주입된다. 가스 크로마토그래피에 의해서 생성물의 조성이 결정된다. 열역학적 평형값(p-크실렌의 평형에 접근, PXATE)에 비교되는 p-크실렌의 농도, 에틸벤젠의 전환 및 크실렌 손실이 계산된다.

탄화수소 혼합물(HC)의 조성:

에틸벤젠: 15중량%

m-크실렌: 85중량%

테스트 조건:

온도 : 400℃

압력 : 28바아

공간속도LHSV : 5.01/l/h

H₂/HC : 2,0몰/몰

실시 시간 : 15시간

촉매 성능:

EB전환 : 96.0중량%

크실렌 손실 : 14.5중량%

PXATE : 89.1중량%

적용 실시예3: 실시예4의 백금 함유 촉매를 m-크실렌의 이성질화 반응과 에틸벤젠(EB)의 벤젠으로의 하이드로디알킬화 반응에 사용

전기 재킷 히터가 있으며 내경이 19mm인 610mm길이의 스테인레스강 반응기에 실시예4의 촉매15ml(15ml 불활성 유리 비이드로 회석된)가 도입된다.

순수한 수소(>99.95%) 하에서 12시간 300℃에서 활성화가 행해진다.

아래의 조성을 갖는 탄화수소 혼합물이 공정 조건 하에서(테스트 조건) 촉매 베드에 도입되고 동시에 순수 수소 (>99.95%)가 주입된다. 가스 크로마토그래피에 의해서 생성물의 조성이 결정된다. 열역학적 평형값(p-크실렌의 평형에 접근, PXATE)에 비교되는 p-크실렌의 농도, 에틸벤젠의 전환 및 크실렌 손실이 계산된다.

탄화수소 혼합물(HC)의 조성:

에틸벤젠: 20중량%

m-크실렌: 80중량%

테스트조건 및 촉매성능이 표1에 제시된다

표 1.

온도(℃)	압력(바아)	공간속도 LHSV(l/l/h)	H ₂ /HC(몰/몰)
360	8.0	3.0	3.0
390	8.0	5.0	3.0
360	8.0	10.0	3.0
380	8.0	10.0	3.0

실시시간(시)	EB전환(중량%)	크실렌손실(중량%)	PXATE(%)
360	86.1	9.0	101.6
49	95.3	8.8	101.6
293	57.9	4.4	101.8
188	74.5	6.4	101.8

적용 실시예4: 실시예3의 무-백금 촉매를 크실렌의 이성질화 반응에 사용

전기 재킷 히터가 있으며 내경이 37mm인 290mm길이의 스테인레스강 반응기에 실시예3의 촉매250ml가 도입된다.

아래의 조성을 갖는 탄화수소 혼합물이 공정 조건 하에서(테스트 조건) 촉매 베드에 도입된다. 가스 크로마토그래피에 의해서 생성물의 조성이 결정된다.

테스트 조건:

온도 : 260℃, 280℃, 300℃

압력 : 35바아

공간속도LHSV : 101/l/h

충진된 탄화수소 혼합물(HC)의 조성과 생성물 분포가 표2에 제시된다.

표 2.

HC 명칭	HC 충전(중량%)	생성물 분포(중량%)		
		260℃	280℃	300℃
비-방향족	0.3	0.3	0.3	0.4
벤젠	0.1	0.1	0.1	0.1
톨루엔	0.4	0.6	1.1	1.6
EB	0.3	0.3	0.3	0.3
p-크실렌	11.4	21.5	22.7	22.6
m-크실렌	54.3	50.5	50.7	50.2
o-크실렌	31.3	24.6	22.4	21.8

C ₉ ⁺ 방향족	1.9	2.1	2.4	3.0
---------------------------------	-----	-----	-----	-----

적용 실시예5: 실시예7의 촉매를 톨루엔 불균등반응에 사용

전기 재킷 히터가 있으며 내경이 19mm인 610mm길이의 스테인레스강 반응기에 실시예7의 촉매15ml(15ml 불활성 유리 비이드로 희석된)가 도입된다.

아래의 조성을 갖는 탄화수소 혼합물이 공정 조건 하에서(테스트 조건) 촉매 베드에 도입되고 동시에 순수 수소 (>99.95%)가 주입된다. 가스 크로마토그래피에 의해서 생성물의 조성이 결정된다.

테스트 조건:

온도 : 400℃, 440℃, 480℃

압력 : 15바아

공간속도LHSV : 0.51/l/h

H₂/HC : 3.0몰/몰

충진된 탄화수소 혼합물(HC)의 조성 and 생성물 분포가 표3에 제시된다.

표 3.

HC 명칭	HC 총진(중량%)	생성물 분포(중량%)		
		400℃	440℃	480℃
비-방향족	0.0	0.1	0.1	0.0
벤젠	0.0	8.2	15.5	31.8
톨루엔	99.5	80.1	60.3	41.2
EB	0.1	0.1	0.5	0.0
p-크실렌	0.1	2.6	5.0	5.4
m-크실렌	0.2	5.6	11.0	12.0
o-크실렌	0.1	2.4	5.0	5.3
ΣC ₈	0.5	10.7	21.5	22.7
C ₉ 방향족	0.0	0.9	2.5	3.9
C ₁₀ ⁺ 방향족	0.0	0.0	0.1	0.4

적용 실시예6: 실시예7의 촉매를 치환된 방향족의 트랜스알킬화 반응에 사용

전기 재킷 히터가 있으며 내경이 19mm인 610mm길이의 스테인레스강 반응기에 실시예7의 촉매15ml(15ml 불활성 유리 비이드로 희석된)가 도입된다.

아래의 조성을 갖는 탄화수소 혼합물이 공정 조건 하에서(테스트 조건) 촉매 베드에 도입되고 동시에 순수 수소 (>99.95%)가 주입된다. 가스 크로마토그래피에 의해서 생성물의 조성이 결정된다.

테스트 조건:

온도 : 440℃, 480℃

압력 : 15바아

공간속도LHSV : 0.51/l/h

H₂/HC : 3.0몰/몰

충진된 탄화수소 혼합물(HC)의 조성 and 생성물 분포가 표4에 제시된다.

표 4.

HC 명칭	HC 총진 (중량%)	생성물 분포 (중량%)	
		440℃	480℃
비-방향족	0.3	0.8	0.1
벤젠	0.0	14.2	15.9
톨루엔	0.0	38.3	41.2
EB	0.0	1.5	1.5
p-크실렌	0.0	6.6	6.6
m-크실렌	0.1	14.5	14.6
o-크실렌	0.4	6.5	6.7
Σ C ₈	0.5	29.1	29.4
C ₉ 방향족	93.8	15.2	11.2
C ₁₀ ⁺ 방향족	5.4	2.4	2.2

적용 실시예7: 실시예7의 촉매를 메탄올의 고급 탄화수소로의 전환반응에 사용

디메틸에테르(DME)예비 반응기(R1) 및 DME전환 반응기(R2)로 구성된 2-반응기 시스템에서 메탄올과 물의 혼합물이 올레핀, 파라핀 및 방향족으로 구성된 혼합물로 전환된다. 메탄올의 물과 DME로의 전환은 γ-Al₂O₃와 같은 산 촉매를 수단으로 DME예비 반응기(R1)에서 이루어진다. DME의 고급 탄화수소로의 전환은 DME전환 반응기(R2)에서 실시예7의 촉매 하에서 수행된다.

전기 재킷 히터가 있으며 내경이 33.5mm인 627mm길이의 특수강 반응기(R1)에 공업용 γ-Al₂O₃(Sud-Chemie, 4.5x4.5mm)100ml가 도입된다. 전기 재킷 히터가 있으며 내경이 33.5mm인 618mm길이의 스테인레스강 반응기(R2)에 실시예7의 촉매50ml가 도입된다.

아래의 조성을 갖는 탄화수소 혼합물이 공정 조건 하에서(테스트 조건) 촉매 베드에 도입되고 동시에 순수 수소 (>99.996%)가 주입된다. 가스 크로마토그래피에 의해서 생성물의 조성이 결정된다. 생성물 분포는 표5에 제시된다.

탄화수소와 물 혼합물의 조성:

메탄올:80중량%

물:20중량%

테스트 조건:

R1온도 : 320℃

R2온도 : 300℃, 360℃

압력 : 20바아

공간속도LHSV : 2.0g/g/h

H₂/HC : 9.0몰/몰

메탄올 전환 : >98%

표 5.

HC 명칭	생성물 분포 (중량%)	
	300℃	36℃
C ₁ -C ₄	36	50
C ₅ -C ₈ (PON)	33	22

방향족 및 C ₉ ⁺	31	28
C ₅ ⁺	64	50

PON: 파라핀, 올레핀, 나프텐

적용 실시예8: 실시예7의 촉매를 올레핀의 올리고머화 반응에 사용

전기 재킷 히터가 있으며 내경이 23mm인 500mm길이의 스테인레스강 반응기에 실시예7의 촉매19ml(19ml 불활성 유리 비이드로 희석된)가 도입된다.

아래의 조성을 갖는 탄화수소 혼합물이 공정 조건 하에서(테스트 조건) 촉매 베드에 도입되고 동시에 순수 수소 (>99.95%)가 주입된다. 가스 크로마토그래피에 의해서 생성물의 조성이 결정된다.

테스트 조건:

온도 : 230℃

압력 : 75바아

공간속도LHSV : 1.0g/g/h

실시시간 : 71시간 및 168시간

전환_{부텐} : >99몰%

충진된 탄화수소 혼합물(HC)의 조성 및 생성물 분포가 표6에 제시된다.

표 6.

HC 명칭	HC 총진(중량%)	생성물 분포(중량%)		
			71hrs	168hrs
C ₁ -C ₃	0.4	<C ₈	6	6
i-부탄	32.0	C ₈	12	23
n-부탄	9.0	>C ₈ -C ₁₂	37	40
l-부텐	14.0	>C ₁₂ -C ₁₆	26	22
시스/트랜스-부텐	29.0	>C ₁₆ -C ₂₀	12	7
i-부텐	15.0	>C ₂₀	7	2
기타	0.6			

(57) 청구의 범위

청구항 1.

8~45의 Si/Al 원자비율 및 매우 작은 일차 미소결정을 갖는 제올라이트 제조방법에 의해 달성되며, Al 원과 유기 템플레이트는 열수 조건 하에서 반응하여 Si/Al 원자비율이 9~50이 되고 일차 미소결정의 장축과 단축간의 비율은 1.0~1.5:1이 고; 모액으로부터 분리하지 않고 최초 배치로부터 10~100nm의 평균 입자크기를 갖는 종자 결정의 존재 하에서 반응이 수행됨을 특징으로 하는 MFI구조를 갖는 제올라이트 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 침전된 규산이 Si 원, 나트륨 알루미늄네이트가 Al 원, 테트라프로필 암모늄 브로마이드가 유기 템플레이트로서 사용됨을 특징으로 하는 MFI구조를 갖는 제올라이트 제조방법.

청구항 3.

제1항 또는 2항에 있어서, 100~180°C의 온도, 11~13의 pH, 2.95~26.5의 Si/Al 중량비에서 열수 전환반응이 수행됨을 특징으로 하는 MFI구조를 갖는 제올라이트 제조방법.

청구항 4.

제1항 또는 2항에 있어서, 반응 배치에서 시드 결정의 농도가 0.1~0.2중량%임을 특징으로 하는 MFI구조를 갖는 제올라이트 제조방법.

청구항 5.

제1항 또는 2항에 있어서, 반응 생성물이 건조 및 소결됨을 특징으로 하는 MFI구조를 갖는 제올라이트 제조방법.

청구항 6.

(a) 8~45의 Si/Al 원자비

(b) 0.01~0.05 μ m의 일차 미소결정의 크기

(c) 1.0~1.5:1의 일차 미소결정의 장축과 단축간의 비율

(d) 최고 세기의 X-선 회절라인 세기($D_{max} = 3.865 \pm 0.015$)와, 각각의 ZSM 11-제올라이트($D_{max} = 11.15 \text{ \AA}$); 모오데나이트($D_{max} = 9.06 \text{ \AA}$); α -크리스토발라이트($D_{max} = 3.345 \text{ \AA}$); 아날심($D_{max} = 4.83 \text{ \AA}$)의 X-선 회절라인 세기 사이의 비율이 각각 > 500:1임을 특징으로 하는 제1항 또는 2항 중 어느 한 항에 따른 공정으로 수득되는 MFI구조를 갖는 제올라이트.

청구항 7.

제1항 또는 2항 중 어느 한 항에 있어서, 반응생성물이 이온교환에 의해 H형태로 전환되며 바인더 첨가로 몰딩이 제조되거나 촉매 활성 베이스 금속이나 귀금속 성분이 몰딩제조 전/후에 첨가됨을 특징으로 하는 MFI구조를 갖는 제올라이트 제조방법.

청구항 8.

촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 제 6항에 따른 MFI구조를 갖는 제올라이트.

청구항 9.

산 촉매 반응, 산화, 환원 및 흡착 반응에서 사용됨을 특징으로 하는 제 8항에 따른 MFI구조를 갖는 제올라이트.

청구항 10.

크실렌 이성질화 반응에서 촉매로서 사용됨을 특징으로 하는 제 8항에 따른 MFI구조를 갖는 제올라이트.

청구항 11.

제1항 또는 2항에 있어서, 모액으로부터 분리하지 않고 최초 배치로부터 20~50nm의 평균 입자크기를 갖는 종자 결정의 존재 하에서 반응이 수행됨을 특징으로 하는 MFI구조를 갖는 제올라이트 제조방법.

청구항 12.

축매로 사용되는 것을 특징으로 하는 제1항 또는 2항 중 어느 한 항에 따른 공정으로 수득되는 MFI구조를 갖는 제올라이트.