

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년03월31일
<i>C01B 37/02</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0567106
<i>B01J 20/02</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년03월27일

(21) 출원번호	10-1999-0013524	(65) 공개번호	10-2000-0066438
(22) 출원일자	1999년04월16일	(43) 공개일자	2000년11월15일

(73) 특허권자            에스케이 주식회사  
                              서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자                유훁  
                              대전광역시유성구신성동 한울아파트103동1304호

                              김지만  
                              대전광역시유성구궁동과학기술원아파트101동305호

                              전신애  
                              서울특별시강남구일원동개포한신아파트101동501호

(74) 대리인                청운특허법인

심사관 : 이종국

(54) 입방형 메조포러스 분자체의 제조방법

요약

본 발명은 기공의 배열이 Ia3d 구조를 갖는 메조포러스 분자체 (mesoporous molecular sieve) 물질의 새로운 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에서는 구조 유도체 (structure-directing agent)로 양이온 계열의 계면활성제와 중성 계열의 계면활성제를 혼합하여 사용하였고, 실리카 원 (silica source)은 콜로이드 실리카인 Ludox HS40 (DuPont 사의 상품명)와 수산화나트륨을 이용하여 제조한 규산염나트륨 수용액을 사용하였으며, 수열반응중에 반응물의 pH를 조절하여 반응물의 평형을 조절하는 새로운 제조 방법을 개발함으로써 기존의 방법에 비해 쉽고 재현성이 있을 뿐만 아니라 메조포러스 분자체 물질의 수율도 현격히 증진시킬 수 있었다. 또한, 본 발명의 방법은 메조포러스 분자체 물질의 골격 내에 실리콘 이외의 알루미늄이나 티타늄과 같은 다른 금속 원소를 치환시킨 분자체 물질도 제조가 가능하고, 제조과정중에 다양한 염효과를 이용하여 분자체 물질의 열안정성 및 수열 안정성을 현격하게 증진시킬 수 있다.

대표도

도 1

색인어

메조포러스 분자체, 양이온 계면활성제, 중성 계면활성제, 콜로이드 실리카, 수열반응

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 MCM-48 물질 즉,  $5 \text{ SiO}_2 : 0.82 \text{ HTMABr} : 0.18 \text{ C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{H} : 1.25 \text{ Na}_2\text{O} : 400 \text{ H}_2\text{O}$ 의 몰 조성을 갖는 반응 혼합물을 이용하여  $100^\circ\text{C}$ 에서 상기 (A) - (G) 단계를 통하여 MCM-48 물질의 특징적인 X-선 회절 그래프이다.

도 2는 도 1의 MCM-48 물질에 대하여 액체 질소 온도에서 구한 질소의 흡착-탈착 등온선이다.

도 3은 도 2에서 보여준 질소의 흡착-탈착 등온선으로부터 BJH ((Barrett-Joyner-Halenda) 방법으로 구한 기공 크기 분포 곡선 (pore size distribution curve)이다.

도 4는 본 발명의 제조방법 중에서 (E) 단계, 즉 일차적으로 수열반응시킨 반응혼합물을 상온으로 냉각시킨 후 산을 사용하여 혼합물의 pH를 맞추어 다시 수열반응시키는 단계를 생략하고  $100^\circ\text{C}$ 에서 수열반응을 통하여 제조한 물질들의 X-선 회절 그래프이다. (a)는  $x = 0.05$ 이고, (b)는 0.11, (c)는 0.18, (d)는 0.25이다.

도 5는  $5 \text{ SiO}_2 : 0.82 \text{ HTMABr} : 0.18 \text{ C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{H} : 1.25 \text{ Na}_2\text{O} : 400 \text{ H}_2\text{O}$ 의 몰 조성을 갖는 반응 혼합물을  $100^\circ\text{C}$ 에서 수열 반응시키면서 단계별로 얻은 X-선 회절 그래프이다. (a)는  $100^\circ\text{C}$ 에서 2 일동안 수열반응한 것이고, (b)는 (a)를 상온으로 냉각시키고 아세트산으로 pH를 10으로 맞춘 직후의 것, (c)는 (b)를 다시  $100^\circ\text{C}$ 에서 2일동안 반응시킨 후의 것, (d)는 (b)를  $100^\circ\text{C}$ 에서 30일동안 수열반응 시킨 것이고, (e)는 (c)를 다시 상온으로 냉각시킨 후 pH를 10으로 맞추어 주고 다시 2일동안  $100^\circ\text{C}$ 에서 수열반응시킨 것이다.

도 6은 MCM-48 물질을 합성할 때 NaCl을 첨가하여 제조한 시료들의 X-선 회절 그래프이다. (a)는 소성처리한 것이고, (b)는 각각을 증류수에 넣고 환류조건 하에서 12시간 동안 처리한 후의 것이다.

도 7은 도 5의 (c)까지 MCM-48 물질을 제조한 후에 알루미늄을 반응 혼합물에 첨가시킨 후 다시 수열 반응을 시켜 제조한 알루미늄 함량이 각각 다른 시료로부터 얻은 X-선 회절 그래프와 알루미늄-27 고체상 NMR 스펙트럼이다. (a)는  $\text{Si}/\text{Al} = 40$ 이고, (b)는 20, (c)는 10, (d)는 5이다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 입방형 메조포러스 분자체의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 기존의 방법에 비해 쉽고 재현성이 있을 뿐만 아니라 메조포러스 분자체 물질의 수율도 현격히 증진시킬 수 있고, 또한 메조포러스 분자체 물질의 골격 내에 실리콘 이외의 알루미늄이나 티타늄과 같은 다른 금속 원소를 치환시킨 분자체 물질을 제조할 수 있으며, 제조과정 중에 다양한 염효과를 이용하여 분자체 물질의 열안정성 및 수열 안정성을 현격하게 증진시킬 수 있는 입방형 메조포러스 분자체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

1991년도에 모빌사의 연구진에 의하여 M41S 군 (M41S family)이라고 명명된 새로운 형태의 메조포러스 분자체 (mesoporous molecular sieve) 물질들이 제조되어 미합중국 특허 제 5,057,296호 및 제 5,102,643호 등에 발표된 이래로 이러한 메조포러스 분자체 물질에 대한 연구가 현재 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

메조포러스 분자체 물질은 기존의 제올라이트나 AIPO 계열의 물질과 같이 기공의 크기가 1.5nm 이하인 미세기공성 분자체 (microporous molecular sieve) 물질과는 달리 그 기공의 크기를 메조포어 (mesopore)의 범위 (2~30nm)로 확장시킴으로써 그 동안 분자체 물질의 응용에 있어서 제한이 되어왔던, 예를 들면 미세기공성 분자체 물질의 기공 크기보다 큰 크기를 갖는 분자들의 흡착 및 분리, 촉매전환 반응 등에 대한 분자체 물질의 응용이 가능하게 되었다.

모빌사에서 발표한 M41S 군에는 일차원의 메조포러스 기공이 벌집과 같은 육방 배열(hexagonal array)을 이루고 있는 MCM-41 물질과 메조포러스 기공이 Ia3d의 입방구조(cubic structure)의 배열로 연결되어 있는 MCM-48 물질이 있다. M41S 군의 메조포러스 분자체 물질 중에서 그 응용 가능성이 크리라 예상되는 물질은 기공이 삼차원의 입방 구조(cubic Ia3d)로 배열로 연결되어 있는 MCM-48 물질로 삼차원 기공 연결 구조 때문에 분자의 확산이 용이하고 코크(cokes)의 형성이나 담지 금속의 소결(sintering) 등으로 인한 기공 막힘(pore blockage) 현상에 의한 비활성화(deactivation)도 적으리라 기대된다. 그러나, 최근까지의 연구 내용들을 보면 M41S 군 중에서 일직선의 기공 구조를 갖는 MCM-41 물질에 대한 연구가 주류를 이루고 있고, 이보다 특성이 뛰어나리라 예상되는 MCM-48 물질에 대한 연구는 그다지 많지 않은 실정이다.

이렇게 MCM-48 물질에 대한 연구가 활발하지 못한 이유는 기존의 모빌사에서 발표한 제법이 일반적이지 못하고 재현성이 미흡하기 때문으로 생각된다. 현재까지 많은 연구자들이 이에 공감하면서 합성이 용이하고 재현성 있는 제조방법을 개발하고자 연구를 수행하고 있다. 예를 들면, 1996년에 Huo 등이 Chemistry of Materials지, volume 8, page 1147에 여러 가지 실리카 원과 제미니(gemini) 계면활성제를 사용하여 MCM-48 물질을 제조하였다고 발표하였고, 또 Kim 등은 1998년도에 Chemical Communication지, page 259-260에 발표한 콜로이드 실리카인 Ludox HS40 (DuPont 사의 상품명)을 실리카 원으로 사용하고 에탄올을 반응 혼합물에 첨가하여 수열반응시킴으로서 MCM-48 물질을 용이하게 제조할 수 있고, 특히 얻어진 MCM-48 물질의 입자가 결정이라고 보고하였다. 그러나 현재까지의 결과에 의하면 MCM-48의 합성법이 재현성이 부족한 이유는 MCM-48이 열역학적으로 안정한 상이 아니고 합성 용액내에서 반응 초기에 육방 구조물이나 불규칙성 메조포러스 분자체 물질이 형성되었다가 시간이 지나면서 MCM-48 물질이 형성되고 다시 시간이 지나면서 열역학적으로 안정한 층상 구조물(lamellar structured material)로 상전이가 일어나기 때문이다. 즉, 재현성의 미흡은 기존의 MCM-48에 대한 제조방법들이 동역학적으로 조절되는 방법이기 때문이다. 이러한 관점에서 MCM-48의 제조를 열역학적으로 조절할 수 있는 방법을 개발한다면 그 합성법이 용이할 뿐만 아니라 재현성이 뛰어나리라 예상되고 제조과정 중에 MCM-48 물질의 물성 개선을 위한 처리 즉, 촉매 활성점의 부가나 수열안정성의 증진 등을 도모할 수 있으리라 기대된다.

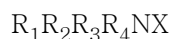
**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

따라서, 본 발명의 목적은 메조포러스 분자체 MCM-48 물질에 있어서 기존의 제조방법의 단점을 개선하여 제조방법을 일반화시키고, 또한 수율을 증진시킴으로써 전체적인 제조 단가를 절감할 수 있는 기공의 배열이 삼차원 Ia3d 입방 배열을 하는 메조포러스 분자체 물질(mesoporous molecular sieve material)인 MCM-48 물질의 제조방법을 제공하는데 있다.

아울러, 본 발명의 다른 목적은 제조조건의 조절을 통하여 분자체 기공 크기를 조절하고 또한 분자체 물질의 골격내에 여러가지 금속 원소를 치환시킨 물질의 제조방법 및 분자체 물질의 수열안정성을 증진시킬 수 있는 입방형 메조포러스 분자체의 제조방법을 제공하는데 있다.

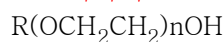
상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제조 방법은 (A) 계면활성제로서 하기 화학식 1로 표시되는 할로겐화알킬트리메틸암모늄과 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 중성계면활성제를 혼합하여 수용액을 제조하는 단계; (B) 규산염 나트륨 수용액(sodium silicate solution)을 제조하는 단계; (C) 상기 (A) 단계의 혼합 용액에 상기 (B) 단계의 규산염 나트륨 수용액을 혼합하는 단계; (D) 상기 (C) 단계의 반응 혼합물을 1차 수열반응시키는 단계; (E) 상기 (D) 단계의 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키고, 산을 이용하여 pH를 조절한 후 최종 목적하는 분자체 물질의 침전물을 형성할 수 있도록 2차 수열반응시키는 단계; (F) 상기 (E) 단계에서 형성된 분자체 물질의 침전물을 여과 및 세척, 건조시키는 단계; 및 (G) 상기 (F) 단계에서 여과 및 세척, 건조된 침전물을 소성(calcination)시키는 단계로 이루어진다.

**화학식 1**



상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 서로 같거나 다르게 CH<sub>3</sub> 또는 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이고, R<sub>4</sub>는 12~22의 탄소수를 갖는 알킬기이고, X는 Cl 또는 Br이다.

**화학식 2**



상기 식에서 R은 8~22의 탄소수를 갖는 알킬기이고, n은 3~20의 정수이다.

화학식 3  
RNH<sub>2</sub>

상기 식에서 R은 8~22의 탄소수를 갖는 알킬기이다.

발명의 구성 및 작용

이하 본 발명을 하기 실시예와 첨부된 도면을 참조하여 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

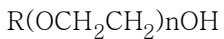
전술한 바와 같이, 메조포러스 분자체인 MCM-48 물질은 기공의 배열이 삼차원으로 Ia3d 입방구조를 갖는 물질로 일차원의 기공 연결 구조를 갖는 MCM-41 물질에 비하여 응용성이 뛰어나리라 기대되는 물질이다. 메조포러스 분자체 물질은 일반적으로 계면활성제를 구조 유도체 (structure-directing agent)로 사용하는 액정 주형 경로를 통하여 제조되는데, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 양이온계열의 계면활성제와 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 중성계열의 계면활성제를 사용하였다.

화학식 1



상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 서로 같거나 다르게 CH<sub>3</sub> 또는 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이고, R<sub>4</sub>는 12~22의 탄소수를 갖는 알킬기이고, X는 Cl 또는 Br이다.

화학식 2



상기 식에서 R은 8~22의 탄소수를 갖는 알킬기이고, n은 3~20의 정수이다.

화학식 3



상기 식에서 R은 8~22의 탄소수를 갖는 알킬기이다.

상기 양이온 계열의 계면활성제의 예로는 브롬화도데실트리메틸암모늄 (dedecyltrimethylammonium bromide), 브롬화 테트라데실트리메틸암모늄 (tetradecyltrimethylammonium bromide), 염화헥사데실트리메틸암모늄 (hexadecyltrimethyl ammonium chloride), 브롬화헥사데실트리메틸암모늄 (HTMABr, hexadecyltrimethylammonium bromide), 브롬화옥타데실트리메틸암모늄 (octadecyltrimethylammonium bromide), 브롬화도코실트리메틸암모늄 (docosyltrimethylammonium bromide), 염화아이코실트리메틸암모늄 (eicosyltrimethylammonium chloride), 또는 브롬화헥사데실트리에틸암모늄 (HTEABr, hexadecyltrimethylammonium bromide) 등이 있고, 중성계열의 계면활성제로는 도데실폴리에틸렌에테르 (dodecyl polyethylene ether, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H, n = 3~10), 헥사데실폴리에틸렌에테르 (hexadecyl polyethylene ether, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H, n = 3~20), Tritox X-100 (CH<sub>3</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>10</sub>H), 도데실아민 (docylamine), 또는 헥사데실아민 (hexadecylamine) 등이 있다.

상기 (A)에서 (G) 단계들은 본 발명의 내용에서 사용된 순수 실리카 골격으로 이루어진 MCM-48 물질의 제조 방법이다.

상기 (A) 단계에서 화학식 1로 표시되는 할로젠화알킬트리메틸암모늄 1몰을 기준으로 하여 상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 중성계열의 계면활성제의 양은 0.03 내지 0.95몰을 사용하는 것이 바람직하고, 사용되는 물의 양은 상기 화학식 1로 표시되는 할로젠화알킬트리메틸암모늄 1몰을 기준으로 하여 100 내지 1000 몰이 바람직하다.

상기 (B) 단계에서 기술된 규산염 나트륨 수용액의 제조방법은 본 출원인이 1996년 11월 8일과 1997년 2월 26일에 각각 대한민국에 특허 출원되어 현재 계류 중인 대한민국 특허 출원 제 96-52841호 및 제 97-6051호의 내용이 참조된 것으로 콜로이드 실리카 (colloidal silica)인 Ludox HS40 (40 wt% SiO<sub>2</sub>, DuPont) 또는 발연 실리카 (fumed silica)를 수산화 나트륨 수용액과 혼합하여 제조하는 것으로 수산화 나트륨과 실리카의 몰비는 0.5~0.6이 바람직하며, 최종 제조된 규산염 나트륨 수용액 내에서 실리카 (SiO<sub>2</sub>)의 함량이 10 내지 20중량% 정도가 바람직하다.

상기 (C) 단계에서는 (A) 단계의 계면활성제 용액을 자력교반장치를 이용하여 상온에서 격렬히 교반시키면서 (B) 단계에서 제조된 규산염 나트륨 수용액을 천천히 첨가한다. 이때 첨가되는 규산염 나트륨 수용액의 양은 상기 화학식 1로 표시되는 할로젠화알킬트리메틸암모늄 1몰을 기준으로 하여 실리카가 3~6몰이 되게 하는 것이 바람직하고, 규산염 나트륨 수용액을 첨가한 후에 반응 혼합물을 상온에서 1 내지 2시간 동안 교반시키는 것이 좋다.

상기 (D) 단계에서 1차 수열반응 온도는 50~120℃가 바람직하며, 반응 시간은 1~6 일이 적당하다.

상기 (E) 단계에서 사용하는 산은 아세트산, 염산 또는 황산 등이 적당하고 농도는 1~3 M 용액이 바람직하다. 또한 이 단계에서 반응 혼합물의 pH를 10~11로 맞추는 것이 적당하고, 2차 수열반응 온도는 상기 (D) 단계와 동일하며 수열반응 시간은 1~10 일이 적당하다. 상기 (E) 단계는 필요에 따라서 생략 또는 두차례 이상 실시할 수 있다. 상기 (F) 단계에서 제조된 침전물을 여과 장치를 통하여 여과한 후 증류수를 사용하여 2 내지 3 차례 세척하고, 약 100℃에서 5 내지 20 시간동안 건조시키는 것이 좋다.

마지막으로, 상기 (G) 단계는 제조된 MCM-48 내부에 존재하는 계면활성제를 제거하는 단계로서 질소 및 산소 또는 공기 분위기를 하에서 500 내지 900℃ 사이의 온도 조건으로 하여 1 내지 10 시간 정도 소성 처리하는 것이 바람직하다.

도 1은 하기 실시예 1에서 제조된 MCM-48 물질 즉, 5 SiO<sub>2</sub> : 0.82 HTMABr : 0.18 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>4</sub>H : 1.25 Na<sub>2</sub>O : 400 H<sub>2</sub>O의 몰 조성을 갖는 반응 혼합물을 이용하여 100℃에서 상기 (A) - (G) 단계를 통하여 MCM-48 물질의 특징적인 X-선 회절 그래프이다. 도 1의 (a)는 소성 처리전이고, (b)는 소성 처리후의 경우이다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 소성 처리 전후에 따라 약 5% 정도의 구조의 수축만이 있을 뿐 X-선 회절 그래프는 Ia3d의 입방 구조로 표시될 수 있는 (211) 및 (220), (321), (400), (420), (322), (422), (431), (521), (440), (611), (541), (631), (543) 등의 피크를 낮은 각도 영역에서 보여준다. 이와 같이 본 발명의 제조 방법으로 제조한 MCM-48 물질의 경우 매우 뛰어난 구조적 균일성을 갖음을 도 1의 X-선 회절 그래프에서 볼 수 있다.

도 2는 도 1의 MCM-48 물질에 대하여 액체 질소 온도에서 구한 질소의 흡착-탈착 등온선인데 P/P<sub>0</sub>가 0.3 근처에서 질소의 흡착량의 갑작스러운 전이를 보여준다. 도 2와 같은 질소의 흡착-탈착 등온선은 IUPAC 정의에 의하면 형태 IV의 등온선으로써 메조포러스 분자체 물질의 특징적인 것이다. 본 발명에서 제조된 MCM-48 물질들에 대하여 이와 같은 질소 흡착 결과로부터 구한 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 표면적 (surface area)은 제조 방법에 따라 약간씩의 차이는 있지만 1000±100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>의 값을 갖는다.

도 3은 도 2에서 보여준 질소의 흡착-탈착 등온선으로부터 BJH ((Barrett-Joyner-Halenda) 방법으로 구한 기공 크기 분포 곡선 (pore size distribution curve)이다. 도 3에 의하면 본 발명의 실시예 1에서 제조한 MCM-48 물질의 기공 크기는 2.4 nm이고, 대단히 좁은 기공 크기 분포 곡선 (중간 높이에서 선평이 1 nm 이하)을 보여주는 것으로 보아 메조포러스 분자체 물질의 기공 구조가 매우 균일하다는 것을 알 수 있다.

도 4는 하기 실시예 2에서 볼 수 있듯이 본 발명의 제조방법 중에서 (E) 단계, 즉 1차 수열반응시킨 반응혼합물을 상온으로 냉각시킨 후 산을 사용하여 혼합물의 pH를 맞추어 다시 수열반응시키는 단계를 생략하고 약 100℃에서 수열반응을 통하여 제조한 물질들의 X-선 회절 그래프들이다. 반응 혼합물은 5 SiO<sub>2</sub> : (1-x) HTMABr : x C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>4</sub>H : 1.25 Na<sub>2</sub>O : 400 H<sub>2</sub>O (x는 0~0.25)의 초기 몰조성을 갖게 제조하였고, 도 4에 표시된 바와 같이 수열 반응 시간에 따라 생성된 침전물의 X-선 회절 그래프를 얻었다. 도 4에서 보면 반응 초기, 즉 100℃에서 4 일 경과할 때까지는 중성 계면활성제인 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>4</sub>H의 양이 증진할수록 얻어진 메조포러스 물질의 구조는 육방배열을 갖는 MCM-41에서 본 발명에 따른 입방 구조를 갖는 MCM-48로, x = 0.25 에서는 층상구조를 갖는 라멜라 물질로 그 구조들이 얻어짐을 알 수 있다. 이러한 이유는, 전술한 바와 같이, 메조포러스 분자체 물질이 계면활성제가 이루는 액정 구조에 의해 그 구조가 변하게 되는 데, 이때 실리케이트 음이온과 계면활성제의 머리 부분의 상호작용 정도가 대단히 중요한 역할을 차지한다. 양이온 계열만

의 계면활성제를 사용할 때에 비하여 중성 계열의 계면활성제가 첨가되게 되면 실리케이트 음이온과 전체 계면활성제의 머리 부분의 상호작용 정도가 약해지게 되고 이에 의하여 도 4에서 볼 수 있는 구조의 전이가 일어나게 되는 것이다. 그러나, 도 4에서 알 수 있듯이 중성 계면활성제의 양을 조절하여 본 발명에 따른 MCM-48 물질이 얻어지는 조건에서도 수열 반응 시간이 경과함에 따라 다시 층상 구조로의 전이가 일어난다. 이러한 현상은 기존의 MCM-48의 제조방법에서도 일반적으로 일어나는 것으로 이로 인하여 보통 MCM-48을 제조할 때는 이러한 반응 중간에 정확히 반응을 멈추어야하고, 따라서 MCM-48의 제조가 용이하지 못하게 된 것이다. 이러한 구조의 전이 현상은 수열반응이 진행하면서 부산물로 생성된 수산화나트륨으로 인하여 반응 혼합물의 pH가 증진되면서 일어나는 것이다. 따라서 본 발명에서는 이러한 단점을 극복하고자 상기 제조 방법의 (E) 단계와 같이 반응 중간에 반응 혼합물의 pH를 산을 사용하여 낮추어 줌으로써 층상구조로의 전이를 막고자 하였다.

도 5는 이러한 결과를 보여주는 것으로 5 SiO<sub>2</sub> : 0.82 HTMABr : 0.18 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>4</sub>H : 1.25 Na<sub>2</sub>O : 400 H<sub>2</sub>O의 물 조성을 갖는 반응 혼합물을 100℃에서 수열 반응시키면서 단계별로 그 X-선 회절 그래프를 얻은 것이다. (a)는 100℃에서 2일 동안 반응시킨 것이고, (b)는 이를 상온으로 냉각시켜 pH를 10으로 조절한 직후, (c)는 다시 100℃에서 2일 동안 더 반응시킨 후, (d)는 100℃에서 30일 동안 반응시킨 후이고, (e)는 (c)에서 상기 제조방법 중 (E) 단계를 한번 더 반복한 경우이다. 도 5에서 보면 초기에 형성된 MCM-48 구조에 비하여 pH를 맞추게 되면 주 피크의 세기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 pH가 낮아짐으로 인하여 반응 용액에 있던 실리케이트 음이온들이 무정형 실리카로 침전하기 때문이다. 이를 다시 100℃에서 수열 반응시키면 초기의 X-선 회절 그래프에 비하여 피크의 분해능과 세기가 월등히 증진되었음을 알 수 있고, 이는 pH가 낮아짐에 따라 형성되었던 무정형 실리카들이 다시 MCM-48 구조로 생성되었음을 의미한다. 따라서 pH를 조절하는 것은 단순히 반응을 멈추게 하여 구조의 전이를 막는 것이 아니라, MCM-48 구조가 형성될 수 있는 최적 조건을 만들어 줌으로써 반응의 평형을 조절한다는 것을 의미한다. (d)의 X-선 회절 그래프에서 보면 한달동안 100℃에서 반응시켜도 구조가 안정하다는 것을 보여준다. 또한 pH를 조절하고 수열반응시키는 과정을 한번 더 반복하여도 (e)와 같이 구조적 균일성이 뛰어난 MCM-48 물질을 제조할 수 있었다. 여기에서 또 중요한 사실은 pH를 조절함으로써 생성물의 수율을 증진시킬 수 있다는 점이다. 초기에 얻어진 MCM-48 물질의 수율은 사용한 실리카 양을 기준으로 49%에 불과하였는데 비하여 pH 조절과 재반응을 거치면 78%로 이를 한번 더 반복하면 83%로 그 수율이 증진되었다. 기존의 방법이 계면활성제 1몰을 기준으로 대략 0.8 몰의 실리카가 MCM-48 물질로 만들어지는데 비하여, 본 발명에서는 4 몰 이상의 실리카를 MCM-48 물질로 전환시킬 수 있어서 제조 단가를 훨씬 절감시킬 수 있고 또한 반응 평형을 열역학적으로 조절할 수 있게 되어 MCM-48 물질의 제조를 기존의 방법에 비하여 용이하게 할 수 있었다. 본 발명에서는 이러한 원리를 이용하여 다양한 종류의 양이온 계열의 계면활성제와 중성계열의 계면활성제를 그 양과 종류를 조합시킴으로써 상술한 바와 같이 유사한 결과를 얻을 수 있었고 하기 표 1에 이러한 결과들을 요약하여 기술하였다.

**[표 1]**

**양이온계 계면활성제와 중성계 계면활성제의 종류 및 혼합비율에 따라 형성된 메조포러스 물질**

중성 계면활성제	x	구조	중성 계면활성제	x	구조
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> H	0.05	육방	(CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>10</sub> H	0.05	육방
	0.11	입방		0.11	입방
	0.18	입방		0.20	입방
	0.25	층상		0.25	층상
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>10</sub> H	0.11	육방	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>2</sub>	0.11	육방
	0.20	입방		0.20	입방
	0.25	층상		0.25	층상
5 SiO <sub>2</sub> : (1-x) HTMABr : x C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>4</sub> H : 1.25 Na <sub>2</sub> O : 400 H <sub>2</sub> O의 물조성으로 부터 100℃에서 2일 동안 반응시켜 제조					

또한, 하기 표 2는 양이온계 계면활성제의 탄소 사슬의 길이를 변화시키면서 합성한 결과를 요약한 것으로 사슬의 길이가 증진되면서 형성된 MCM-48 물질의 격자 상수, 즉 기공의 크기가 증진된다는 것을 알 수 있었다.

**[표 2]**

격자상수가 다른 MCM-48 제조 조건

양이온계 계면활성제	중성 계면활성제	x	격자상수 (nm)
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_3H$	0.25	9.28
$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	0.20	9.77
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	0.18	10.24
$C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Br$	$(CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	0.08	10.66
$C_{22}H_{45}N(CH_2CH_3)_3Br$	$(CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	0.08	11.31
MCM-48 물질은 5 SiO <sub>2</sub> : (1-x) HTMABr : x C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>4</sub> H : 1.25 Na <sub>2</sub> O : 400 H <sub>2</sub> O의 몰조성으로부터 100℃에서 2일 동안 반응시켜 제조하였다.			

도 6은 실시예 3과 같이 MCM-48 물질의 수열 안정성에 미치는 염의 효과를 보여준다. 이러한 과정은 본 출원인의 출원한 특허출원 제 97-6051호에 기재된 방법과 유사하게 MCM-48 물질의 수열 안정성을 증진시키기 위하여 염효과를 사용한 것이다. 염을 첨가하지 않고 제조한 MCM-48 물질의 경우, 도 6에서 알 수 있듯이 100℃의 끓는 물 속에서 12시간 처리하면 골격 내의 실리케이트가 물에 의해 가수분해되어 그 구조가 완전히 붕괴된다. 염이 수열 반응 혼합물에 첨가되게 되면 끓는 물 속에서 12시간 동안 처리하여도 그 구조가 많이 변하지 않는 것으로 보아 염의 첨가에 의해 MCM-48 물질의 수열 안정성이 매우 증가함을 알 수 있다. 이 때 첨가되는 염의 양은 계면활성제 1몰당 2~3몰이 적당하였다.

도 7은 실시예 4와 같이 도 5의 (c)까지 MCM-48 물질을 제조한 후에 알루미늄을 반응 혼합물에 첨가시킨 후 다시 수열반응시켜 제조한 알루미늄 함량이 각각 다른 시료로부터 얻은 X-선 회절 그래프와 알루미늄-27 고체상 NMR 스펙트럼이다. 알루미늄원은 소듐 알루미늄에이트 (sodium aluminate) 또는 염화알루미늄 (AlCl<sub>3</sub>) 등이 적당하였다. 도 7에서 알 수 있듯이 골격 구조내에 금속이 치환되어도 MCM-48 물질의 구조는 그대로 유지되었다. 치환된 알루미늄의 양은 Si/Al 비율이 5까지로 기존의 방법이 15인 것이 비하여 알루미늄 함량을 증진시킬 수 있었고, 알루미늄-27 고체상 NMR 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 사면체 배위를 갖는, 즉 대부분의 알루미늄이 골격 내에 첨가되었음을 알 수 있었다. 유사한 방법으로 티타늄의 경우 Si/Ti 비율이 최대 15, 주석의 경우 Si/Sn 비율이 최대 20, 구리의 경우 Si/Cu 비율이 최대 20까지 구조의 균일성이 뛰어난 금속치환된 MCM-48 물질을 제조할 수 있었다.

이하 실시예를 통하여 본 발명의 제조방법을 좀 더 구체적으로 설명하지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

용액 A는 3.5g의 브롬화헥사데실트리메틸암모늄과 0.84g의 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>H를 40.4g의 증류수에 용해시켜 제조하였다. 용액 B는 9.4g의 Ludox HS40 (콜로이드 실리카, DuPont사의 상품명)에 31g의 1.0 M 수산화나트륨 수용액을 혼합한 후, 80℃에서 2시간 동안 가열하여 제조하였다. 용액 A를 폴리프로필렌 병에 넣고 자력 교반장치를 이용하여 강력하게 교반시키면서 용액 B를 한방울씩 떨어뜨리면서 두 용액을 상온에서 1시간 동안 혼합하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 2일 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각하였다. 30wt%의 초산 수용액을 사용하여 반응 혼합물의 pH가 10이 되게 중화시킨 후 다시 100℃에서 2일 동안 반응시켰다. 이 냉각-중화-수열 반응 과정을 한차례 더 실시하였다. 이렇게 얻은 물질은 X-선 회절 그래프는 도 1과 같고 각 단계별로 얻은 X-선 회절 그래프는 도 5와 같다. 얻어진 MCM-48 물질의 수율은 사용한 실리카 양을 기준으로 83%이었으며, 소성처리 후에 얻는 BET 표면적은 989m<sup>2</sup>/g이었다.

실시예 2

상기 실시예 1에서 (E) 단계, 즉 1차 수열반응시킨 반응혼합물을 상온으로 냉각시킨 후 산을 사용하여 혼합물의 pH를 맞추어 다시 수열반응시키는 단계를 생략하고 100℃에서 수열반응을 실시하면서 시간에 따라 제조된 물질들의 X-선 회절 값을 측정하였다. 반응 혼합물은 5 SiO<sub>2</sub> : (1-x) HTMABr : x C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>4</sub>H : 1.25 Na<sub>2</sub>O : 400 H<sub>2</sub>O (x는 0~0.25)의 초기 몰조성을 갖게 제조하였고, 반응물들의 양은 하기 표 3과 같다. 이렇게 얻은 시료들의 X-선 회절 그래프를 도 4에 도시하였다.

**[표 3]**  
실시에 2에서 사용한 반응물들의 양

x	규산염나트륨 용액(g) (Na/Si = 0.5, 9% SiO <sub>2</sub> )	HTMABr (g)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>4</sub> H (g)	H <sub>2</sub> O (g)
0	7.12	0.78	0	9.04
0.05	7.12	0.74	0.04	9.04
0.11	7.12	0.69	0.08	9.04
0.18	7.12	0.62	0.16	9.04
0.25	7.12	0.58	0.20	9.04

실시에 3

본 발명의 제조과정중 (A)-(E) 단계는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 즉, 용액 A를 폴리프로필렌 병에 넣고 자력 교반장치를 이용하여 강력하게 교반시키면서 용액 B를 한방울씩 떨어뜨리면서 두 용액을 상온에서 1 시간 동안 혼합하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 2 일동안 반응시킨 후 상온으로 냉각하였다. 30wt%의 초산 수용액을 사용하여 반응 혼합물의 pH가 10이 되게 중화시킨 후 다시 100℃에서 2일 동안 반응시켰다. 반응물을 냉각시킨 후에 NaCl을 전체 계면활성제 1 몰당 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 및 7.0 몰로 각각 첨가한 후, 100℃에서 10일동안 수열반응시켰다. 나머지 제조 방법은 실시예 1과 동일하다. 이렇게 얻은 물질들에 대하여 소성 처리한 후 환류 조건 하의 끓는 물 속에서 12 시간 동안 처리하여 수열안정성을 측정하였다. 그 결과는 도 6에 나타내었다.

실시에 4

상기 제조과정 (A)-(E) 단계는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 즉, 용액 A를 폴리프로필렌 병에 넣고 자력 교반장치를 이용하여 강력하게 교반시키면서 용액 B를 한방울씩 떨어뜨리면서 두 용액을 상온에서 1 시간 동안 혼합하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 2일동안 반응시킨 후 상온으로 냉각시켰다. 30wt%의 초산 수용액을 사용하여 반응 혼합물의 pH가 10이 되게 중화시킨 후, 다시 100℃에서 2일 동안 반응시켰다. 반응물을 냉각시킨 후에 10wt% 소듐 알루미늄에이트 수용액을 이용하여 전체 실리카 1몰당 알루미늄이 0.025, 0.05, 0.1 및 0.2몰이 되도록 각각 첨가한후 100℃에서 7일동안 수열반응시켰다. 나머지 제조 방법은 실시예 1과 동일하다. 이렇게 제조한 알루미늄이 골격 내에 치환된 MCM-48 물질에 대한 소성 처리 후의 X-선 회절 그래프와 알루미늄-27 고체상 NMR 스펙트럼은 도 7과 같다.

**발명의 효과**

전술한 바와 같이, 본 발명은 열역학적 평형 상태에서 MCM-48의 제조방법을 개발함으로써 기존의 방법으로는 용이하지 않았던 MCM-48의 제조를 일반화시켰으며 계면활성제 1몰당 수율을 기존에 비하여 현저히 증진시킴으로써 그 제조단가도 크게 절감할 수 있었다. 또한, 본 발명의 방법은 평형상태에 있기 때문에 수열 반응 중에 염효과 부가와 금속의 첨가가 용이한 새로운 합성법이다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

입방형 메조포러스 분자체의 제조방법에 있어서,

- (A) 하기 화학식 1로 표시되는 할로젠화알킬트리메틸암모늄과 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 중성계면활성제를 혼합하여 수용액을 제조하는 단계;
- (B) 규산염 나트륨 수용액을 제조하는 단계;
- (C) 상기 (A) 단계의 혼합 용액에 상기 (B) 단계의 규산염 나트륨 수용액을 혼합하는 단계;



(D) 상기 (C) 단계의 반응 혼합물을 1차 수열반응시키는 단계;

(E) 상기 (D) 단계의 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키고, 증상 구조의 전이를 막고 반응평형을 조절할 수 있는 범위로 반응 용액의 pH를 산을 이용하여 낮춘 후 최종 목적하는 분자체 물질의 침전물을 형성할 수 있도록 2차 수열반응시키는 단계;

(F) 상기 (E) 단계에서 형성된 분자체 물질의 침전물을 여과 및 세척, 건조시키는 단계; 및

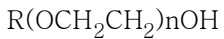
(G) 상기 (F) 단계에서 여과 및 세척, 건조된 침전물을 소성시키는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 입방형 메조포러스 분자체의 제조방법.

화학식 1



상기 식에서  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 서로 같거나 다르게  $CH_3$  또는  $CH_2CH_3$ 이고,  $R_4$ 는 12~22의 탄소수를 갖는 알킬기이고, X는 Cl 또는 Br이다.

화학식 2



상기 식에서 R은 8~22의 탄소수를 갖는 알킬기이고, n은 3~20의 정수이다.

화학식 3



상기 식에서 R은 8~22의 탄소수를 갖는 알킬기이다.

## 청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 할로젠화알킬트리메틸암모늄이 브롬화도데실트리메틸암모늄, 브롬화테트라데실트리메틸암모늄, 염화헥사데실트리메틸암모늄, 브롬화헥사데실트리메틸암모늄, 브롬화옥타데실트리메틸암모늄, 브롬화도코실트리메틸암모늄, 염화아이코실트리메틸암모늄, 또는 브롬화헥사데실트리에틸암모늄임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 중성계면활성제는 도데실폴리에틸렌에테르, 헥사데실폴리에틸렌에테르, Tritox X-100, 도데실아민, 또는 헥사데실아민임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 중성계면활성제의 양은 상기 화학식 1로 표시되는 할로젠화알킬트리메틸암모늄 1몰을 기준으로 0.03 내지 0.95몰임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 (A)단계의 수용액 제조시 물의 양은 상기 화학식 1로 표시되는 할로겐화알킬트리메틸암모늄 1몰을 기준으로 100 내지 1000몰임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 규산염 나트륨 수용액 내에서 실리카의 함량이 10 내지 20중량%임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 (C) 단계에서 첨가되는 규산염 나트륨 수용액의 양은 상기 화학식 1로 표시되는 할로겐화알킬트리메틸암모늄 1몰을 기준으로 하여 실리카가 3~6몰임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 (D) 단계에서 1차 수열반응 온도는 50~120℃이고, 반응 시간은 1~6일임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 (E) 단계에서 사용하는 산은 1~3 M의 아세트산, 염산 또는 황산임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10.

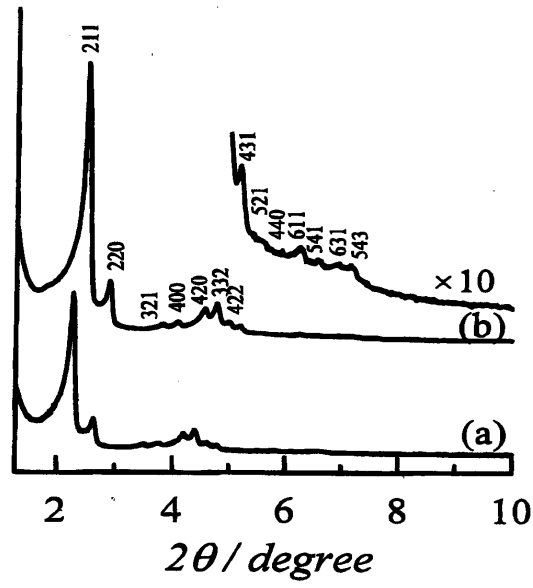
제 1항에 있어서, 상기 (E) 단계에서 반응 혼합물의 pH는 10~11이고, 2차 수열반응 온도는 50~120℃이며, 수열반응 시간은 1~10일임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11.

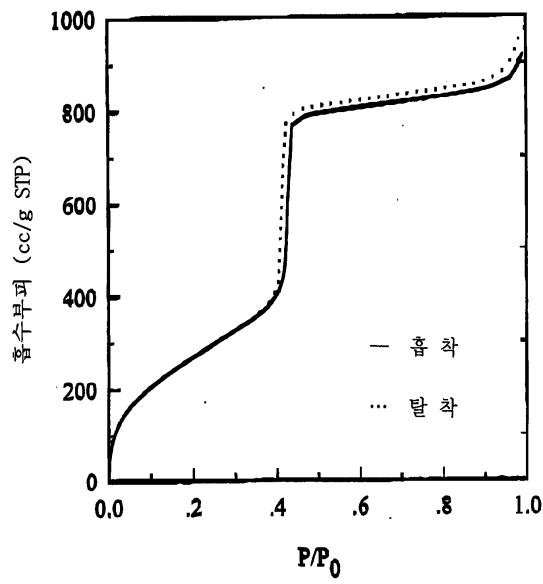
제 1항에 있어서, 상기 (G) 단계의 소성조건은 질소 및 산소, 또는 공기 분위기 하에서 500 내지 900℃ 사이의 온도범위에서 1 내지 10 시간 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

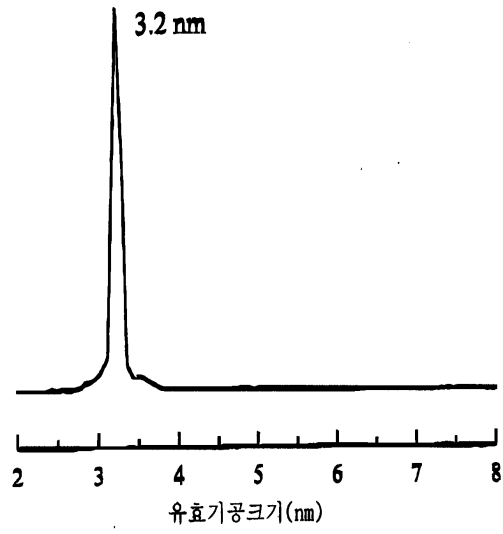
도면1



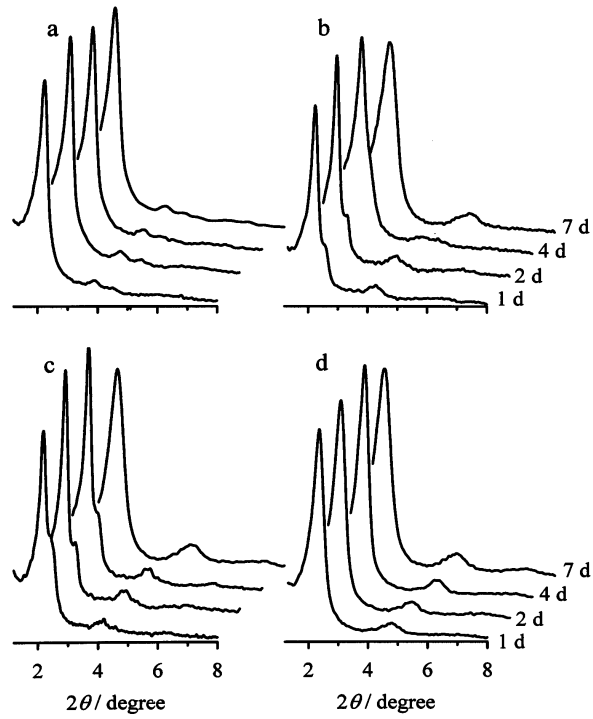
도면2



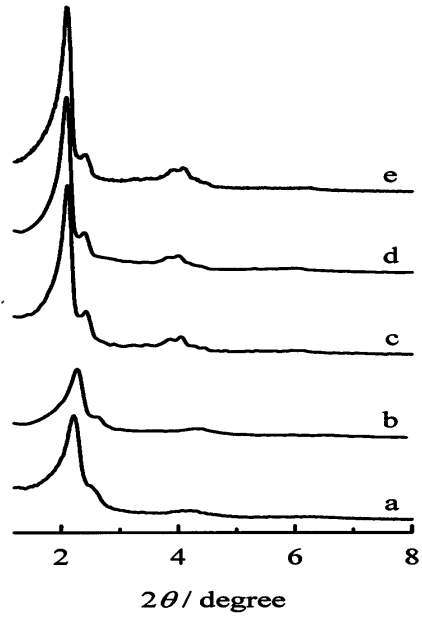
도면3



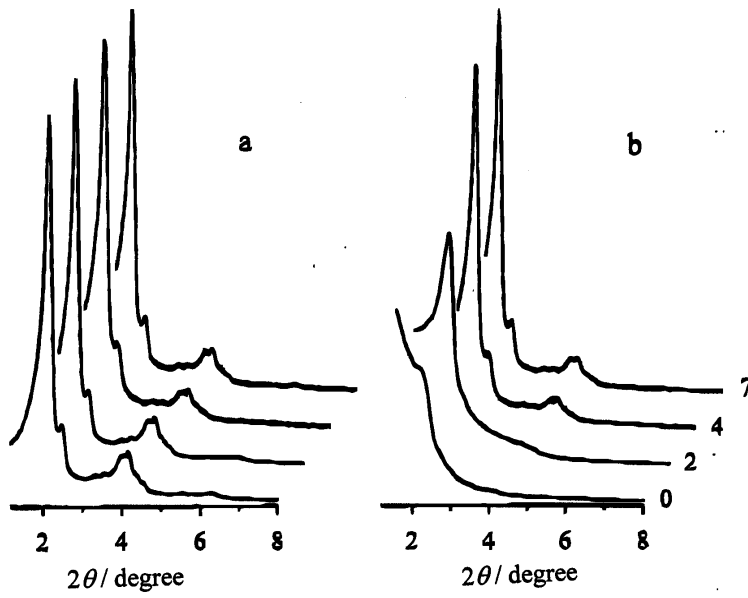
도면4



도면5



도면6



도면7

