



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월16일

(11) 등록번호 10-1603514

(24) 등록일자 2016년03월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/48 (2006.01) C01B 39/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7014458
- (22) 출원일자(국제) 2009년11월19일
심사청구일자 2014년06월23일
- (85) 번역문제출일자 2011년06월23일
- (65) 공개번호 10-2011-0102360
- (43) 공개일자 2011년09월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2009/065068
- (87) 국제공개번호 WO 2010/065318
국제공개일자 2010년06월10일
- (30) 우선권주장
12/277,896 2008년11월25일 미국(US)
12/277,916 2008년11월25일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US04941963 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
세브린 유.에스.에이.인크.
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 불링거 캐년
로드 6001
- (72) 발명자
버튼 알렌 더블유. 주니어.
미국 캘리포니아주 94804 리치몬드 베이사이드 코
트 91
존스 스테이시 아이.
미국 캘리포니아주 94122 샌프란시스코 나인스 애
비뉴 1874
- (74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 4 항

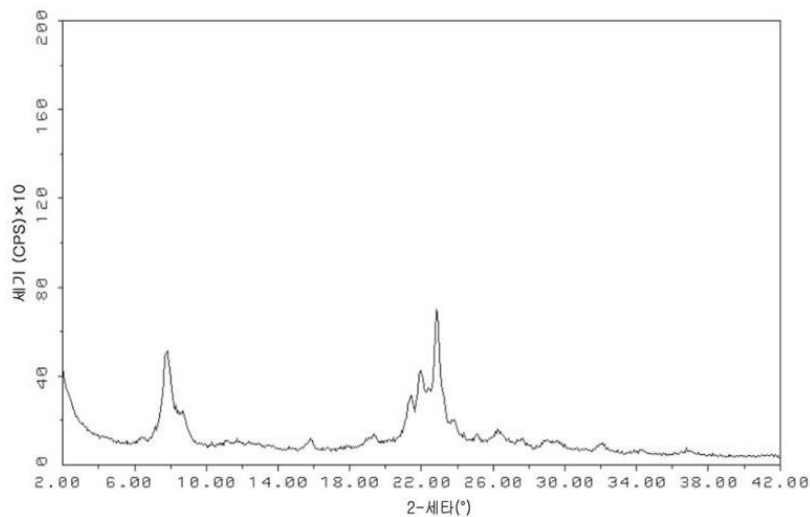
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 분자체 S S Z-83

(57) 요약

본 발명은 구조 지향제로서 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 다이카티온(dication) 또는 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 다이카티온을 사용하여 합성된 SSZ-83로 지칭되는 신규 결정성 분자체에 관한 것이다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

20 초과 (1) 규소 산화물 대 (2) 알루미늄 산화물, 갈륨 산화물, 철 산화물, 붕소 산화물, 티타늄 산화물, 인듐 산화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 산화물의 몰 비를 갖고, 하소 후에, 하기 표에 개시된 바와 같은 X-선 회절 패턴을 갖는 분자체:

<u>2 세타</u>	<u>d- 간격 (Å)</u>	<u>상대 절대 세기</u>
7.90 ± 0.2	11.18	VS
8.69 ± 0.2	10.17	M
15.74 ± 0.2	5.63	W
19.26 ± 0.2	4.61	W
21.46 ± 0.2	4.14	M
22.14 ± 0.2	4.01	M
22.89 ± 0.2	3.88	VS
26.34 ± 0.2	3.38	W
29.01 ± 0.2	3.08	W

[표 중, 상기 제공된 분말 XRD 패턴은 X선 패턴에서 가장 센 라인이 100의 값으로 지정된 상대 세기 스케일에 기초한다: W(약함)는 20 미만; M(중간)은 20 내지 40; S(강함)는 40 내지 60; VS(매우 강함)는 60 초과이다.]

청구항 2

삭제

청구항 3

합성된 상태 및 무수물 상태에서, 하기와 같은 몰 비의 조성을 갖는 분자체로서:

YO_2 / W_cO_d	20 - ∞
Q / YO_2	0.015 - 0.06

여기에서,

- (1) Y는 Si 이고;
- (2) W는 Ga, Al, Fe, B, Ti, In, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;
- (3) c는 1 또는 2이고, c가 1인 경우 d는 2이거나, c가 2인 경우 d는 3 또는 5이고;
- (4) Q는 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 디카티온 및 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 디카티온(dication)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 SDA 디카티온이고;

상기 분자체는 하기 표에 개시된 바와 같은 X-선 회절 패턴을 갖는 분자체:

2 세타	d-간격 (Å)	상대 세기
7.87 ± 0.2	11.22	VS
8.66 ± 0.2	10.20	M
19.41 ± 0.2	4.57	W
21.43 ± 0.2	4.14	M
21.99 ± 0.2	4.04	S
22.90 ± 0.2	3.88	VS
26.46 ± 0.2	3.37	W
28.86 ± 0.2	3.09	W
31.98 ± 0.2	2.80	W

[표 중, 상기 제공된 분말 XRD 패턴은 X선 패턴에서 가장 센 라인이 100의 값으로 배정된 상대 세기 스케일에 기초한다: W(약함)는 20 미만; M(중간)은 20 내지 40; S(강함)는 40 내지 60; VS(매우 강함)는 60 초과이다.]

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제3항에 있어서,

W는 Al, B, Fe, Ga, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 분자체.

청구항 8

제3항에 있어서,

Y는 Si이고, W는 Al인 것을 특징으로 하는 분자체.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 신규 분자체 SSZ-83, 구조 지향제 ("SDA")로서 1,4-비스(N-부틸피페리디늄) 부탄 디카티온 또는 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄) 부탄 디카티온을 사용하여 플루오라이드 매질 중에서 SSZ-83을 제조하는 방법, 및 SSZ-83의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

특유의 체 특징 및 촉매 특성으로 인해, 결정 분자체 및 제올라이트는 탄화수소 전환, 기체 건조 및 분리와 같은 분야에 특히 유용하다. 많은 상이한 결정 분자체가 공지되어 있지만, 기체 분리 및 건조, 탄화수소 및 화학 물질 전환 및 다른 분야에 대해 바람직한 특성을 갖는 새로운 분자체가 계속 요구되고 있다. 새로운 분자체는 새로운 내부 공극 구조를 함유하여, 이들 공정에서 향상된 선택도를 제공할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003]

본 발명은 "분자체 SSZ-83" 또는 간단히 "SSZ-83"으로서 언급되는 특유의 특성을 갖는 새로운 부류의 분자체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0004]

발명의 요약

[0005]

본 발명은 본원에서 "분자체 SSZ-83" 또는 간단히 "SSZ-83"으로서 언급되는 특유의 특성을 갖는 새로운 부류의 분자체에 관한 것이다.

[0006]

본 발명에 따라, 약 20을 초과하는 몰비의 (1) 제1 4가 원소의 산화물 대 (2) 임의로 3가 원소, 5가 원소, 제1 4가 원소와는 상이한 제2 4가 원소 또는 이들의 혼합물의 산화물을 갖고, 하소 후에, 표 6의 분말 X-선 회절 (XRD) 라인을 갖는 분자체가 제공된다. 구절 "약 20을 초과하는 몰비"는 산화물 (2)가 없는 경우, 즉 산화물 (1) 대 산화물 (2)의 몰비가 무한인 경우를 포함함이 유의되어야 한다. 이 경우에, 분자체는 본질적으로 모두 제1 4가 원소만으로 구성된다.

[0007]

본 발명은 또한 결정화 조건 하에서, (1) 제1 4가 원소의 산화물의 하나 이상의 공급원; (2) 임의로 3가 원소, 5가 원소, 제1 4가 원소와는 상이한 제2 4가 원소 및 이들의 혼합물의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 산화물의 하나 이상의 공급원; (3) 플루오라이드 이온; 및 (4) 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 디카티온 및 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 디카티온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 SDA 디카티온을 접촉시킴으로써 분자체를 제조하는 방법을 포함한다.

[0008]

본 발명은 또한, (a) (1) 제1 4가 원소의 산화물의 하나 이상의 공급원; (2) 임의로 3가 원소, 5가 원소, 제1 4가 원소와는 상이한 제2 4가 원소 및 이들의 혼합물의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 산화물의 하나 이상의 공급원; (3) 플루오라이드 이온; (4) 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 디카티온 및 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 디카티온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 SDA 디카티온 및 물을 함유하는 반응 혼합물을 제조

하는 단계; 및 (b) 반응 혼합물을 분자체의 결정을 생성시키게 충분한 조건 하에서 유지시키는 단계에 의해, 하소 후에, 표 6의 분말 XRD 라인을 갖는 분자체를 제조하는 방법을 포함한다.

[0009] 생성되는 분자체가 중간생성물인 경우에, 본 발명의 방법은 목표 분자체를 달성하기 위해 (예를 들어, 합성후 헥테로원자 격자 치환 또는 산 침출에 의해), 추가의 합성후 공정을 포함한다.

[0010] 본 발명은 하기와 같이 몰비에 대해, 합성되는 대로의 그리고 무수물 상태의 조성을 갖는 SSZ-83을 제공한다:

	가장 넓은	바람직함
YO_2/W_cO_d	20 - ∞	30 - ∞
Q/YO_2	0.015 - 0.06	0.025 - 0.06

[0011]

여기에서,

[0012]

(1) Y는 주기율표의 4-14족의 4가 원소 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

[0013]

(2) W는 주기율표의 3-13족의 3가, 5가 및 4가 원소 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

[0014]

(3) 화학양론적 변수 c는 1 또는 2이며, d는 c가 1인 경우에는 2 (즉, W는 3가) 또는 d는 c가 2인 경우에는 3 또는 5 (즉, d는 W가 3가인 경우에는 3 또는 W가 5가인 경우에는 5)이고;

[0015]

(4) Q는 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 디카티온 및 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 디카티온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 SDA 디카티온이다.

[0016]

도면의 간단한 설명

[0017]

도 1은 실시예 2에서 제조한 합성된 상태의 그리고 하소된 분자체의 분말 XRD 분석의 결과를 나타낸다.

도 2는 실시예 2에서 제조한 분자체의 주사 전자 현미경 (SEM) 분석의 결과를 나타낸다.

도 3은 또한 실시예 2에서 제조한 분자체의 SEM 분석의 결과를 나타낸다.

도 4는 실시예 6에서 제조한 합성된 상태의 그리고 하소된 분자체의 분말 XRD 분석의 결과를 나타낸다.

도 5는 실시예 2 및 7에서 제조한 분자체의 분말 XRD 분석의 결과를 나타낸다.

도 6 실시예 7에서 제조한 분자체의 SEM 분석의 결과를 나타낸다.

도 7은 또한 실시예 7에서 제조한 분자체의 SEM 분석의 결과를 나타낸다.

도 8은 실시예 10 및 11에서 제조한 분자체의 분말 XRD 분석의 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018]

도입

[0019]

용어 "활성 공급원"은 반응할 수 있고 분자체 내로 혼입될 수 있는 원소를 공급할 수 있는 시약 또는 전구물질을 의미한다. 용어 "공급원" 및 "활성 공급원"은 본원에서 호환적으로 사용된다.

[0020]

용어 "주기율표"는 2007년 6월 22일자의 IUPAC 원소 주기율표의 버전이며, 주기율표 족에 대한 번호 체계는 문헌 [Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985)]에 기술되어 있는 바와 같다.

[0021]

용어 "분자체"는 (a) 중간생성물 및 (b) 최종 또는 목표 분자체 및 (1) 직접 합성 또는 (2) 결정화후 처리 (이차 합성)에 의해 생성되는 분자체를 포함한다. 이차 합성 기술은 헥테로원자 격자 치환 또는 다른 기술에 의해 중간생성물로부터의 목표 물질의 합성을 가능하게 한다. 예를 들어, 알루미늄실리케이트는 B에 대한 Al의 결정화후 헥테로원자 격자 치환에 의해 중간생성물 보로실리케이트로부터 합성될 수 있다. 이러한 기술은 예를 들어 2001년 9월 14일자로 등록된 C.Y. Chen and Stacey Zones 의 미국특허번호 6,790,433에 기술되어 있다.

[0022]

허용되는 경우, 본 출원에 인용된 모든 공보, 특허 및 특허 출원은 이러한 간행물이 본 발명과 불일치하지 않을 정도로 본원에 참고문헌으로 인용되어 있다.

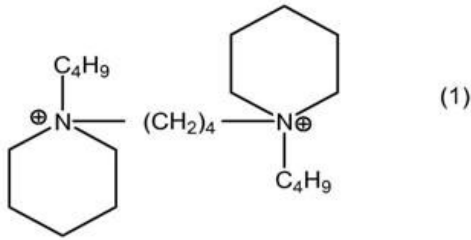
[0023]

다른 식으로 특정하지 않는 한, 개별 성분 또는 성분들의 혼합물을 선택할 수 있는 원소, 물질 또는 다른 성분

의 속의 열거는 기재된 성분들 및 이들의 혼합물의 모든 가능한 아속 조합물을 포함하도록 의도된다. 또한, "포함" 및 이의 변형된 표현은 리스트 중의 항목의 열거가 또한 물질, 조합물 및 본 발명의 방법에 유용할 수 있는 다른 종류의 항목의 배제가 아닐 정도로 비제한적인 것으로 의도된다.

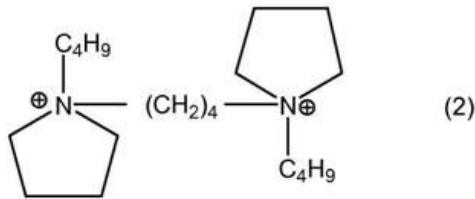
[0024] 본 발명은 본원에서 "분자체 SSZ-83" 또는 간단히 "SSZ-83"로서 표현되는 분자체에 관한 것이다.

[0025] SSZ-83을 제조하는 데에 있어서, 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 디카티온 또는 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 디카티온이 결정화 템플레이트로서 또한 공지된 구조 지향제 ("SDA")로서 사용된다. SSZ-83을 제조하기 위해 유용한 SDA는 하기 화학식 (1) 및 (2)에 의해 표현된다 :



[0026]

[0027] 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 디카티온



[0028]

[0029] 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 디카티온

[0030] **반응 혼합물**

[0031] 일반적으로, SSZ-83은 (a) (1) 제1 4가 원소의 산화물의 하나 이상의 공급원; (2) 임의로 3가 원소, 5가 원소, 제1 4가 원소와는 상이한 제2 4가 원소 및 이들의 혼합물의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 산화물의 하나 이상의 공급원; (3) 플루오라이드 이온; (4) 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 디카티온 및 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 디카티온으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 SDA 디카티온 및 물을 함유하는 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 반응 혼합물을 분자체의 결정화 생성시키게 충분한 조건 하에서 유지시키는 단계에 의해 제조된다.

[0032] 생성되는 분자체가 중간생성물인 경우, 본 발명의 방법은 헤테로원자 격자 치환 기술 및 산 침출과 같은 합성후 기술에 의해 목표 분자체를 합성시키는 추가의 단계를 포함한다.

[0033] 물비에 대해, 분자체를 생성시키는 반응 혼합물의 조성은 하기의 표 1에서 확인된다.

[0034] <표 1>

반응물	넓음	바람직함
YO ₂ / W ₆ O ₆ 몰비	20 - ∞	30 - ∞
Q / YO ₂ 몰비	0.1 - 1.0	0.15 - 0.30
F / YO ₂ 몰비	0.2 - 1.5	0.3 - 0.6
H ₂ O / YO ₂ 몰비	1 - 7	2 - 4

[0035]

[0036] 여기에서,

[0037] (a) 조성 변수 Y, W 및 Q는 상기 기술된 바와 같고;

[0038] (b) a는 1 또는 2이며, b는, a가 1인 경우에는 2 (즉, W는 3가) 또는 b는, a가 2인 경우에는 3 또는 5 (즉, b는 W가 3가인 경우에는 3 또는 W가 5가인 경우에는 5)이다.

[0039] 하위 구현에서, 몰비에 대해, SSZ-83을 생성시키는 반응 혼합물의 조성은 하기의 표 2에서 확인되며, 여기에서, 조성 변수 Q는 상기 기술된 바와 같다.

[0040] <표 2>

반응물	넓음	바람직함
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ 몰비	20 - ∞	30 - ∞
Q / SiO ₂ 몰비	0.1 - 1.0	0.15 - 0.30
F / SiO ₂ 몰비	0.2 - 1.5	0.3 - 0.6
H ₂ O / SiO ₂ 몰비	1 - 7	2 - 4

[0041]

[0042] 상기 기재된 바와 같이, 본원에 기술된 각각의 구현에 대해, Y는 주기율표의 4 - 14 족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 하나의 구현에서, Y는 게르마늄 (Ge), 규소 (Si) 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 또 다른 하위 구현에서, Y는 Si이다. 또 다른 하위 구현, Y는 Si이다. 조성 변수 Y에 대해 선택되는 원소 및 제2 4가 원소 (조성 변수 W에 의해 표현됨)의 공급원은 Y 및 W에 대해 선택되는 원소(들)의 산화물, 수산화물, 아세트산염, 옥살산염, 암모늄염 및 황산염을 포함한다. 하나의 하위 구현에서, 조성 변수 Y 및 W에 대해 선택되는 원소(들)의 각각의 활성 공급원(들)은 산화물이다. Y가 Si인 경우, Si에 대해 유용한 공급원은 발연 실리카, 침전 규산염, 실리카 하이드로겔, 규산, 콜로이드성 실리카, 4차-알킬 오르토규산염 (예를 들어 테트라에틸 오르로규산염) 및 실리카 수산화물을 포함한다.

[0043] 본원에 기술된 각각의 구현에 대해, W는 주기율표의 3 - 13 족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 하나의 하위 구현에서, W는 게르마늄 (Ge), 갈륨 (Ga), 알루미늄 (Al), 철 (Fe), 붕소 (B), 티탄 (Ti), 인듐 (In) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 또 다른 하위 구현에서, W는 Ga, Al, Fe, B, Ti 및 In 중 하나와 조합되어 있는 Al이다. 또 다른 하위 구현에서, W는 Ge, Al, B, Fe, Ga 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 또 다른 하위 구현에서, W는 Al이다. 임의적 조성 변수 W에 대해 선택되는 원소의 공급원은 W에 대해 선택되는 원소(들)의 산화물, 수산화물, 아세트산염, 옥살산염, 암모늄염 및 황산염을 포함한다. Ge에 대해 유용한 공급원은 게르마늄 산화물 및 게르마늄 에톡시드를 포함한다. 알루미늄 산화물의 대표적 공급원은 알루미늄에이트, 알루미늄, 및 AlCl₃, Al₂(SO₄)₃, 알루미늄 수산화물 (Al(OH)₃), 카올린 클레이 및 다른 제올라이트와 같은 알루미늄 화합물을 포함한다. 알루미늄 산화물의 일례는 LZ-210 제올라이트 (일종의 Y 제올라이트)이다. 게르마늄, 붕소, 갈륨, 티탄 및 철은 이들의 알루미늄 및 규소 카운터파트에 상응하는 형태로 첨가될 수 있다.

[0044] 본원에 기술된 각각의 구현에 대해, 분자체 반응 혼합물은 하나를 초과하는 공급원에 의해 공급될 수 있다. 또한, 2가지 이상의 반응 성분이 하나의 공급원에 의해 제공될 수 있다.

[0045] 반응 혼합물은 회분식으로 또는 연속적으로 제조될 수 있다. 본원에 기술된 분자체의 결정 크기, 형태 및 결정화는 반응 혼합물의 성질 및 합성 조건에 따라 변할 수 있다.

[0046] **결정화 및 합성후 처리**

[0047] 실시상, 분자체는 (a) 상기 기술된 바와 같은 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 반응 혼합물을 분자체를 생성시키기에 충분한 결정화 조건 하에 유지시키는 단계에 의해 제조된다.

[0048] 반응 혼합물은 분자체가 생성될 때 까지 상승된 온도에서 유지된다. 열수 결정화가 일반적으로 가압하에, 일반적으로 반응 혼합물이 125℃ 내지 200℃의 온도에서 자생 압력을 받게 되도록 고압술에서 수행된다.

[0049] 반응 혼합물은 결정화 단계 동안 안전하게 섞여지거나 교반될 수 있다. 본원에 기술된 분자체가 비정질 물질, 분자체와 일치하지 않는 골격 형태를 갖는 단위 셀 및/또는 다른 불순물 (예를 들어, 유기 탄화수소)와 같은 불순물을 함유할 수 있다.

[0050] 열수 결정화 단계 동안, 분자체 결정은 반응 혼합물로부터 자발적으로 핵형성을 가능하게 할 수 있다. 시드 물질로서 분자체의 결정의 사용은 완전한 결정화를 일으키기에 필요한 시간을 감소시키는 데에 유용할 수 있다. 그 외에, 시딩은 임의의 바람직하지 않은 단계에 걸쳐 분자체의 핵형성 및/또는 생성을 촉진시킴으로써 얻어지는 생성물의 증가된 순도를 유도할 수 있다. 시드로서 사용되는 경우, 시드 결정은 반응 혼합물에 사용되는 조성 변수 Y에 대한 공급원의 중량의 1% 및 10%의 양으로 첨가된다.

[0051] 분자체가 생성되면, 고체 생성물은 여과와 같은 표준 기계적 분리 기술에 의해 반응 혼합물로부터 분리된다. 결정은 수세되고 건조되어 합성된 상태의 분자체 결정이 얻어진다. 건조 단계는 대기압에서 또는 진공 하에 수행될 수 있다.

[0052] 분자체는 합성된 상태에서 사용될 수 있지만, 대표적으로 열적으로 처리 (하소)될 수 있다. 용어 "합성된 상태"는 SDA 양이온의 제거 전에 결정화 후의 형태로 존재하는 분자체를 언급하는 것이다. SDA는 분자체로부터 SDA를 제거하기에 충분한 당업자에 의해 쉽게 결정할 수 있는 온도에서 바람직하게는 산화성 분위기 (예를 들어, 공기, 0 kPa를 초과하는 산소 분압을 갖는 기체) 중에서의 열처리 (예를 들어 하소)에 의해 제거될 수 있다. SDA는 또한 2005년 11월 1일자로 등록된 Navrotsky and Parikh의 미국특허번호 6,960,327에 기술된 바와 같이, 열분해 기술에 의해 (예를 들어, 분자체로부터 유기 화합물을 선택적으로 제거하기에 충분한 조건 하에서 가시광보다 더 짧은 파장을 갖는 광 또는 전자기 방사선에 SDA-함유 분자체 생성물을 노출시킴으로써) 제거될 수 있다.

[0053] 분자체는 후속적으로 1 내지 48 시간 또는 그 이상 동안 약 200°C 내지 약 800°C의 온도에서 스팀, 공기 또는 비활성 기체 중에서 하소될 수 있다. 일반적으로, 골격의 양이온 (예를 들어, H⁺)을 이온교환 또는 다른 공지된 방법에 의해 제거하고, 이를 수소, 암모늄 또는 임의의 다른 금속 이온으로 치환시키는 것이 바람직하다.

[0054] 생성되는 분자체가 중간생성물인 경우, 목표 분자체는 헤테로원자 격자 치환 기술과 같은 합성후 기술을 사용하여 달성될 수 있다. 목표 분자체는 또한 산 침출과 같은 공지된 기술에 의해 격자로부터 헤테로원자를 제거함으로써 달성될 수 있다.

[0055] 본 발명의 방법으로부터 제조되는 분자체는 매우 다양한 물리적 형태로 생성될 수 있다. 일반적으로 말하면, 분자체는 분말, 과립, 또는 2-메쉬 (Tyler) 스크린을 통해 통과하기에 충분한 입자 크기를 갖는 압출물과 같은 성형된 생성물의 형태를 가질 수 있으며, 400-메쉬 (Tyler) 스크린 상에 보유될 수 있다. 촉매가 유기 결합제를 사용한 압출에 의해서와 같이 성형되는 경우에, 분자체는 건조 전에 압출되거나, 건조되거나 부분적으로 건조된 후에 압출될 수 있다.

[0056] 분자체는 유기 전환 공정에 사용되는 온도 및 다른 조건에 대해 저항성인 다른 물질과 복합될 수 있다. 이러한 매트릭스 물질은 활성 및 비활성 물질 및 합성 또는 천연 분자체, 및 클레이, 실리카 및 금속 산화물과 같은 무기 물질을 포함한다. 이러한 물질 및 이들이 사용될 수 있는 방식의 예는 1990년 5월 20일자로 등록된 Zones 등의 미국특허번호 4,910,006, 및 1994년 5월 31일자로 등록된 Nakagawa의 미국특허번호 5,316,753에 기술되어 있다.

[0057] SSZ-83은 방향족 화합물의 수소화 분해, 탈랍, 올레핀 이성질화 등과 같은 다양한 탄화수소 전환을 위한 촉매에 유용하다. SSZ-83은 또한 분리용 흡착제로서 유용하다.

[0058] **분자체의 특징화**

[0059] 본 발명의 방법에 의해 제조된 분자체는 표 3 (물비에 대해)에 기재된 바와 같이 합성된 상태 및 무수물 상태로 조성물을 가지며, 여기에서 조성 변수 Y, W 및 Q 및 화학양론적 변수 c 및 d는 상기 기술된 바와 같다.

[0060] <표 3>

	가장 넓은	바람직함
YO ₂ /W _c O _d	20 - ∞	30 - ∞
Q/YO ₂	0.015 - 0.06	0.025 - 0.06

[0061]

[0062] 하나의 하위 구현에서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 분자체는 표 4 (물비에 대해)에 기재된 바와 같이 합성된 상태 및 무수물 상태로 조성물을 가지며, 여기에서 Q는 상기 기술된 바와 같다.

[0063] <표 4>

	가장 넓은	바람직함
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 - ∞	30 - ∞
Q/SiO ₂	0.015 - 0.06	0.025 - 0.06

[0064]

[0065]

본 발명의 방법에 의해 합성된 분자체는 이들의 XRD 패턴을 특징으로 한다. 표 5의 분말 XRD 패턴 라인은 본 발명에 따라 제조된 합성된 상태의 SSZ-83 중 대표적인 것이다. 회절 패턴의 작은 변동은 격자 상수의 변화로 인한 특정 샘플의 골격 중의 물비의 변동으로부터 결과할 수 있다. 그 외에, 충분히 작은 결정이 피크의 형태 및 세기에 영향을 미쳐서 현저한 피크 확장을 유도할 것이다. 회절 패턴의 작은 변동은 또한 제조에 사용되는 유기 화합물의 변동 및 샘플 대 샘플의 Y/W 물비의 변동으로부터 결과할 수 있다. 하소는 또한 XRD 패턴에서의 작은 이동을 유발할 수 있다. 이들 작은 변화에도 불구하고, 기본 결정 격자 구조는 불변으로 유지된다.

[0066] <표 5>

합성된 상태의 SSZ-83 에 대한 특징적 피크

2세타 ^(a)	d- 간격 (Å)	상대 세기 (%) ^(b)
7.87	11.22	VS
8.66	10.20	M
19.41	4.57	W
21.43	4.14	M
21.99	4.04	S
22.90	3.88	VS
26.46	3.37	W
28.86	3.09	W
31.98	2.80	W

^(a) ±0.20

^(b) 제공되는 분말 XRD 패턴은 상대 세기 스케일에 근거한 것이며, 여기에서 X-선 패턴에서의 가장 강한 라인은 100 의 값으로 분할되며; W (약함)은 20 미만이고; M (중간)은 20 내지 40 이고; S (강함)은 40 내지 60 이며; VS (매우 강함)은 60 초과이다.

[0067]

[0068]

표 6의 X-선 회절 패턴 라인은 본 발명에 따라 제조된 하소된 SSZ-83 중 대표적인 것이다.

[0069] <표 6>

활성된 상태의 SSZ-83 에 대한 특징적 피크

2 세타 ^(a)	d- 간격 (Å)	상대 세기 (%) ^(b)
7.87	11.22	VS
8.66	10.20	M
19.41	4.57	W
21.43	4.14	M
21.99	4.04	S
22.90	3.88	VS
26.46	3.37	W
28.86	3.09	W
31.98	2.80	W

^(a) ±0.20

^(b) 제공되는 분말 XRD 패턴은 상대 세기 스케일에 근거한 것이며, 여기에서 X-선 패턴에서의 가장 강한 라인은 100 의 값으로 분할되며; W (약함)은 20 미만이고; M (중간)은 20 내지 40 이고; S (강함)은 40 내지 60 이며; VS (매우 강함)은 60 초과이다.

[0070]

[0071] 본원에 제공되는 분말 X-선 회절 패턴은 표준 기술에 의해 얻어진다. 방사선은 CuK-α 방사선이다. 2θ (θ는 브래그 각임)의 함수로서의 피크 높이 및 위치는 피크의 상대 세기 (백그라운드에 대해 조절)로부터 관측되며, 기록된 라인에 상응하는 판간 간격 d (Å)은 계산될 수 있다.

[0072] **실시예**

[0073] 하기 실시예는 본 발명을 설명하지만 한정하는 것은 아니다.

[0074] **실시예 1**

[0075] 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 다이카티온(dication)의 합성

[0076] A) N-부틸피페리딘의 합성.

[0077] 45.0 g의 피페리딘 (0.53 mol)을 150 g의 에틸 에테르에 첨가했다. 그 다음, 48.6 g의 아이오도부탄 (0.26 mol)을 적가했다. 3일 후, 수득한 피페리딘 히드라이오다이드 염을 여과로 제거하고, N-부틸피페리딘을 에테르 용액으로부터 회수했다.

[0078] B) 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 다이카티온의 합성.

[0079] 15.0 g의 1,4-디브로모부탄 및 29.4 g의 N-부틸피페리딘을 50 mL 에탄올에 첨가했다. 그 다음, 반응 혼합물을 테플론 컵에 넣고, 뚜껑으로 덮고, 125 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 밀폐시켰다. 그 다음, 오토클레이브를 90°C에서 2일 동안 가열했다. 그 다음, 오토클레이브를 제거하고, 실온으로 냉각되도록 했다. 그 다음, 에탄올을 로토증발(rotovaporation)로 제거하고, 그 다음, 잔류물을 뜨거운 이소프로판올로부터 최소의 메탄올로 재결정화했다. 그 다음, 결정화된 생성물을 진공 여과로 회수했다. 그 다음, 21.7 g의 디브로마이드 생성물을, 물에 용해시켜서 히드록시드 교환하고, 2-배 과량의 AG-1-X8 히드록시드 음이온 교환 수지 (Bio-Rad Laboratories, Inc.)에 첨가하고, 이온교환이 밤새 일어나도록 했다. 그 다음, 용액을 회수하고, 0.1 N HCl로 적정하여 히드록시드 농도를 측정했다.

[0080] 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄 다이카티온을 사용하는 SSZ-83의 합성

[0081] **실시예 2**

[0082] 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄의 6.27 g의 히드록시드 용액 ($[OH^-] = 0.52 \text{ mmol/g}$)을 1.35 g의 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS)에 테어드(tared) 테플론 용기에서 첨가했다. 그 다음, 개방 테플론 용기를 환기된 후드 내에 넣어 TEOS가 가수분해되도록 하고, 물 및 수득한 에탄올이 증발되도록 했다.

[0083] 5 내지 7일 후, 겔의 H_2O/SiO_2 비를 필요량의 물의 첨가로 3.5로 조정하고, 그 다음, 0.13 g의 50% HF을 겔에 혼합했다. 그 다음, 테플론 라이너에 뚜껑을 덮고, 23 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 밀폐시켰다. 오토클레이브를 대류식 오븐 내의 스피트(spit) 상에 150°C 에서 놓았다. 오토클레이브를 32일간에 걸쳐 가열된 오븐에서 43 rpm으로 회전시켰다. 그 다음, 오토클레이브를 제거하고, 실온으로 냉각되도록 했다. 그 다음, 고형물을 여과로 제거하고, 탈이온수 ($> 250 \text{ mL}$)로 철저히 세정했다. 고형물을 밤새 실온에서 건조되도록 했다.

[0084] 수득한 생성물을 분말 XRD 및 SEM로 분석했다. 도 1은 본 실시예의 생성물의 분말 XRD 패턴을 보여준다. 도 2 및 3은 생성물의 SEM 이미지를 보여준다.

[0085] **실시예 3**

[0086] 실시예 2를 반복하지만, 그 실시예로부터의 0.02 g의 씨드(seed)를 합성에 첨가하고, 합성을 170°C 에서 8일 동안 가열했다. 수득한 생성물을 분말 XRD로 분석했고, 이는 생성물이 SSZ-83이라는 것을 보여주었다.

[0087] **실시예 4**

[0088] 실시예 2를 반복하지만, 그 실시예로부터의 0.02 g의 씨드를 합성에 첨가하고, 최종 H_2O/SiO_2 을 3.5 대신에 1.75로 조정했다. 반응이 11일 동안 150°C 에서 진행되도록 했다. 수득한 생성물을 분말 XRD로 분석했다. 분말 XRD 패턴은 실시예 2의 생성물 분자체의 XRD 분석에서 얻은 패턴과 유사했지만, except 대부분의 피크는 실시예 2에서 얻은 피크보다 더 넓었다.

[0089] **실시예 5**

[0090] 실시예 2를 반복하지만, 최종 F/SiO_2 을, 암모늄 플루오라이드를 겔에 첨가하여 1.0으로 증가시켰다. 반응이 6일 동안 진행되도록 했다. 수득한 생성물을 분말 XRD로 분석했고, 이는 생성물이 SSZ-83이라는 것을 보여주었다.

[0091] **실시예 6**

[0092] 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄의 6.27 g의 히드록시드 용액 ($[OH^-] = 0.52 \text{ mmol/g}$)을 1.35 g의 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS)에 테어드(tared) 테플론 용기에서 첨가했다. 그 다음, 테플론 용기를 뚜껑으로 덮고, 밀폐하고, 23 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 두었다. 오토클레이브를 실온에서 밤새 두었고, 이 동안에 TEOS가 가수분해 되도록 했다. 그 다음, 테플론 컵을 오토클레이브로부터 제거하고, 0.13g 50% HF을 첨가하고, 첨가하여 백색의 점성 겔을 만들었다. 그 다음, 개방 테플론 용기를 환기된 후드 내에 넣어 에탄올 및 물이 증발되도록 했다.

[0093] 3일 후, 겔의 H_2O/SiO_2 비를 필요량의 물의 첨가로 3.5로 조정했다. 그 다음, 실시예 2로부터의 0.01 g의 SSZ-83 씨드를 겔에 첨가했다. 그 다음, 테플론 라이너에 뚜껑을 덮고, 25 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 밀폐시켰다. 오토클레이브를 대류식 오븐 내의 스피트(spit) 상에 150°C 에서 놓았다. 오토클레이브를 7일간에 걸쳐 가열된 오븐에서 43 rpm으로 회전시켰다. 그 다음, 오토클레이브를 제거하고, 실온으로 냉각되도록 했다. 그 다음, 고형물을 여과로 제거하고, 탈이온수 ($> 250 \text{ mL}$)로 철저히 세정했다. 고형물을 밤새 실온에서 건조되도록 했다. 수득한 생성물을 분말 XRD로 분석했다. 수득한 XRD 패턴은 도 4에 나타나 있다 (하부 패턴). 하기의 표 7은 수득한 생성물에 대한 분말 X-선 회절 선을 보여준다.

[0094]

<표 7>

2 세타 ^(a)	d-간격 (Å)	상대 절대 세기 (%)
6.53	13.53	3
7.87	11.22	71
8.66	10.20	23
11.34	7.80	2
15.88	5.58	7
19.41	4.57	9
21.43	4.14	28
21.99	4.04	53
22.90	3.88	100
23.58	3.77	2
26.12	3.41	14
26.46	3.37	14
27.52	3.24	11
28.86	3.09	12
29.56	3.02	12
30.94	2.89	7
31.98	2.80	9
34.00	2.63	5
36.90	2.43	7

^(a) ± 0.20

[0095]

[0096]

합성 생성물은 1°C/분의 속도로 595°C까지 가열되고 595°C에서 5시간 동안 유지된 2% 산소/98% 질소의 흐름 하에 플로내측에서 하소되고, 냉각된 후, 분말 XRD에 의해 분석된다. 생성된 XRD 패턴은 도 4에 도시되어 있다 (상부 패턴). 하기의 표 8은 하소된 분자체 생성물에 대한 분말 XRD 라인을 나타낸다.

[0097] <표 8>

2 세타 ^(a)	d- 간격 (Å)	상대 절대 세기 (%)
6.51	13.57	4
7.90	11.18	100
8.69	10.17	36
11.14	7.93	2
13.40	6.60	2
14.78	5.99	4
15.74	5.63	10
19.26	4.61	6
21.46	4.14	21
22.14	4.01	39
22.89	3.88	78
23.53	3.78	5
25.15	3.54	2
26.34	3.38	5
27.61	3.23	3
29.01	3.08	5
29.64	3.01	2
32.07	2.79	4
34.29	2.61	1
36.39	2.47	1
37.05	2.42	2

(^a) ± 0.20

[0098]

[0099] XRD 패턴은 유기 SDA를 제거하기 위한 하소 후에 물질이 안정하게 유지됨을 나타낸다. 하소된 생성물의 물리 흡착의 t-플롯 분석은 0.20 cc/g의 미세 공극 부피 및 245 m²/g의 외부 BET 표면적을 나타내었다.

[0100] **실시예 7**

[0101] 실시예 6으로부터의 절차를 반복하지만, 0.033 g의 알루미늄 이소프로폭시드를 TEOS와 함께 첨가했다. 수득한 생성물을 분말 XRD 및 SEM로 분석했다. 도 5는 실시예 2로부터의 SSZ-83 생성물의 패턴 실시예 2 (상부 패턴)과 비교된 본 실시예의 생성물의 분말 XRD 패턴 (하부 패턴)을 보여준다. 도 6 및 7은 생성물의 SEM 이미지를 보여준다.

[0102] **실시예 8**

[0103] 실시예 7을 반복하지만, 0.05 g의 알루미늄 이소프로폭시드 (0.033 g의 대신)을 겔 준비에 사용했고, 0.06 g의 암모늄 플루오라이드를 겔에 첨가한 후, 가열했다. 반응을 7일 동안 150°C에서 수행했다. 수득한 생성물을 분말 XRD로 분석했고, 이는 생성물이 SSZ-83이라는 것으로 보여주었고, 이는 실시예 7의 생성물과 유사했다. ICP-MS에 의한 원소 분석은, 생성물이 15:1의 Si/Al 비를 갖는다는 것을 나타내었다. CHN 연소 분석은, 동일하게 만들어진 생성물이 12.9% C, 2.9% H, 및 1.3% N을 함유한다는 것을 나타내었다.

[0104] **실시예 9**

[0105] 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 다이카티온의 합성

[0106] 9.14 g의 1,4-디브로모부탄 및 12.16 g의 N-부틸피롤리딘 (98%, Aldrich)을 150 mL 아세톤과 함께 유리 자르

(jar)에서 혼합했다. 그 다음, 자르를 뚜껑을 덮고, 밀폐하고, 반응이 3주 동안 실온에서 진행되도록 했다. 그 다음, 침전된 고형물을 여과로 제거하고, 아세톤, 그 다음 에틸 에테르로 헹구었다. 그 다음, 고형물을 공기 중에서 건조시켰다. 생성물이 13C 및 1H 액체 NMR의 검출가능 한계 내에서 순수하다는 것을 보여주었다. 그 다음, 생성물을, 실시예 1에서 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄에 대해 기재된 유사한 절차에 따라 히드록시드 형태로 교체했다.

[0107] 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 다이카티온을 사용하는 SSZ-83의 합성

[0108] 실시예 10

[0109] 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄의 5.74 g의 히드록시드 용액 ($[OH^-] = 0.57 \text{ mmol/g}$)을 1.35 g의 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS)에 테어드(tared) 테플론 용기에서 첨가했다. 그 다음, 테플론 용기를 뚜껑으로 덮고, 밀폐하고, 23 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 두었다. 오토클레이브를 실온에서 밤새 두었고, 이 동안에 TEOS가 가수분해 되도록 했다. 그 다음, 테플론 컵을 오토클레이브로부터 제거하고, 0.13 g의 50% HF를 첨가하고, 첨가하여 백색의 점성 겔을 만들었다. 그 다음, 개방 테플론 용기를 환기된 후드 내에 넣어 에탄올 및 물이 증발되도록 했다.

[0110] 4일 후, 겔의 H_2O/SiO_2 비를 필요량의 물의 첨가로 3.5로 조정했다. 그 다음, 테플론 라이너에 뚜껑을 덮고, 23 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 밀폐시켰다. 오토클레이브를 대류식 오븐 내의 스피트(spit) 상에 150°C에서 놓았다. 오토클레이브를 8일간에 걸쳐 가열된 오븐에서 43 rpm로 회전시켰다. 그 다음, 오토클레이브를 제거하고, 실온으로 냉각되도록 했다. 그 다음, 고형물을 여과로 제거하고, 탈이온수 (> 250 mL)로 철저히 세정했다. 고형물을 밤새 실온에서 건조되도록 했다.

[0111] 수득한 생성물을 분말 XRD로 분석했다. 수득한 XRD 패턴은 도 8 (상부 패턴)에서 보여지고, 이는 생성물이 SSZ-83이라는 것을 보여주었다.

[0112] 실시예 11

[0113] 실시예 10으로부터의 과정을 따르지만, 최종 H_2O/SiO_2 비를 3.5보다 2.2으로 조정하고, 반응물을 8일 동안보다는 7일 동안 가열했다. 수득한 XRD 패턴은 도 8 (하부 패턴)에 나타나 있고, 이는 실시예 10의 패턴과 유사하지만, 몇 개의 피크는 실시예 10으로부터의 패턴에서의 피크보다 더 넓었다.

[0114] 실시예 12

[0115] 0.02 g의 F-2000 알루미늄 히드록시드 (Reheis, Inc.)을 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄의 11.48 g의 히드록시드 용액 ($[OH^-] = 0.57 \text{ mmol/g}$)에서 테어드(tared) 테플론 용기에서 용해시켰다. 그 다음, 2.70 g의 TEOS를 용액에 첨가했다. 그 다음, 테플론 용기를 뚜껑으로 덮고, 밀폐하고, 23 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 두었다. 오토클레이브를 실온에서 밤새 두었고, 이 동안에 TEOS가 가수분해 되도록 했다. 그 다음, 테플론 컵을 오토클레이브로부터 제거하고, 0.26 g의 50% HF를 첨가하고, 첨가하여 백색의 점성 겔을 만들었다. 그 다음, 개방 테플론 용기를 환기된 후드 내에 넣어 에탄올 및 물이 증발되도록 했다. 1주 후, 겔의 H_2O/SiO_2 비를 필요량의 물의 첨가로 3.5로 조정했다. 그 다음, 테플론 라이너에 뚜껑을 덮고, 23 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 밀폐시켰다. 오토클레이브를 대류식 오븐 내의 스피트(spit) 상에 150°C에서 놓았다. 오토클레이브를 7일간에 걸쳐 가열된 오븐에서 43 rpm으로 회전시켰다. 그 다음, 오토클레이브를 제거하고, 실온으로 냉각되도록 했다. 그 다음, 고형물을 여과로 제거하고, 탈이온수 (> 250 mL)로 철저히 세정했다. 수득한 생성물을 분말 XRD로 분석했고, 이는 생성물이 SSZ-83이라는 것을 보여주었다.

[0116] 1,4-비스(N-부틸피롤리디늄)부탄 다이카티온을 사용하는 B-SSZ-83의 합성

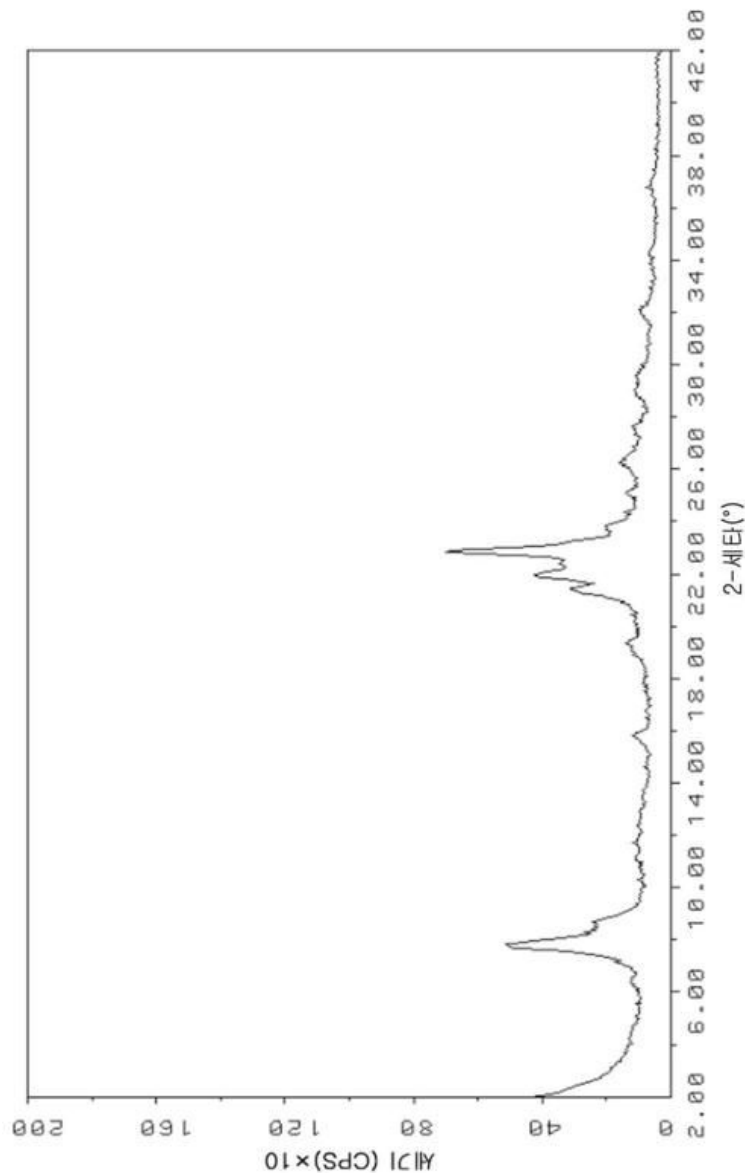
[0117] 실시예 13

[0118]

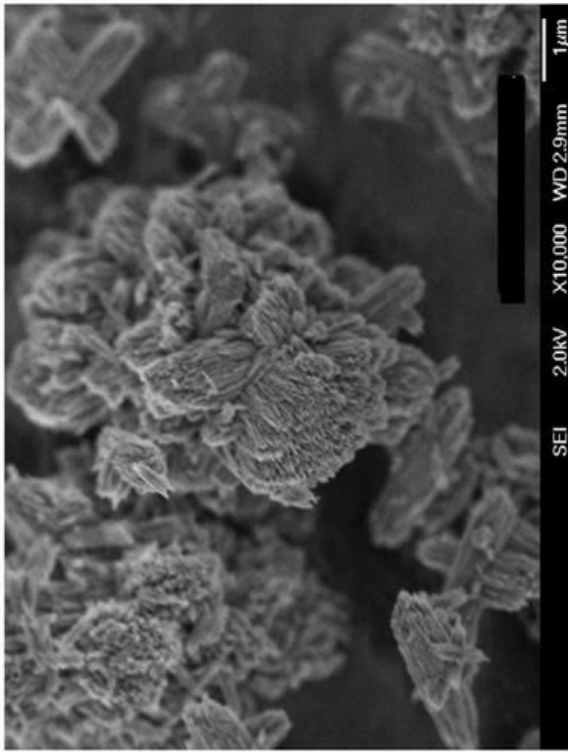
0.013 g의 붕산을 1,4-비스(N-부틸피페리디늄)부탄의 4.53 g의 히드록시드 용액 ($[\text{OH}^-] = 0.72 \text{ mmol/g}$)에서 테어드(tared) 테플론 용기에서 첨가했다. 그 다음, 1.35 g의 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS)을 용액에 첨가했다. 그 다음, 테플론 용기를 뚜껑으로 덮고, 밀폐하고, 23 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 두었다. 오토클레이브를 실온에서 밤새 두었고, 이 동안에 TEOS가 가수분해 되도록 했다. 그 다음, 테플론 컵을 오토클레이브로부터 제거하고, 0.13 g의 50% HF를 첨가하고, 첨가하여 백색의 점성 겔을 만들었다. 그 다음, 개방 테플론 용기를 환기된 후드 내에 넣어 에탄올 및 물이 증발되도록 했다. 4일 후, 겔의 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 비를 필요량의 물의 첨가로 3.5로 조정하고, 0.02 g의 SSZ-83 씨드를 첨가했다. 그 다음, 테플론 라이너에 뚜껑을 덮고, 23 mL 스틸 파르(Parr) 오토클레이브 내에 밀폐시켰다. 오토클레이브를 대류식 오븐 내의 스피트(spit) 상에 150°C 에서 놓았다. 오토클레이브를 43 rpm에서 8일간에 걸쳐 가열된 오븐에서 회전시켰다. 그 다음, 오토클레이브를 제거하고, 실온으로 냉각되도록 했다. 그 다음, 고형물을 여과로 제거하고, 탈이온수 ($> 250 \text{ mL}$)로 철저히 세정했다. 고형물을 밤새 실온에서 건조되도록 했다. 분말 XRD은, 생성물이 넓은 분말 XRD 패턴을 갖는 SSZ-83이라는 것을 보여주었다.

도면

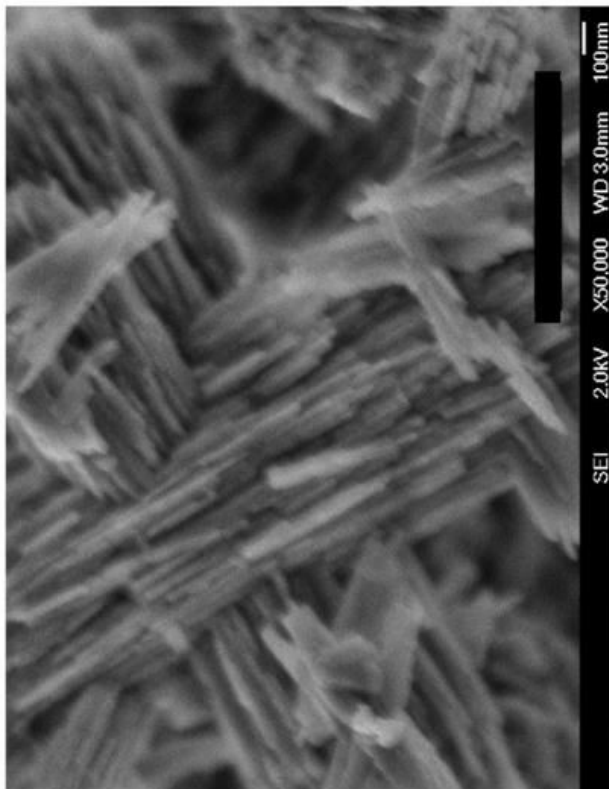
도면1



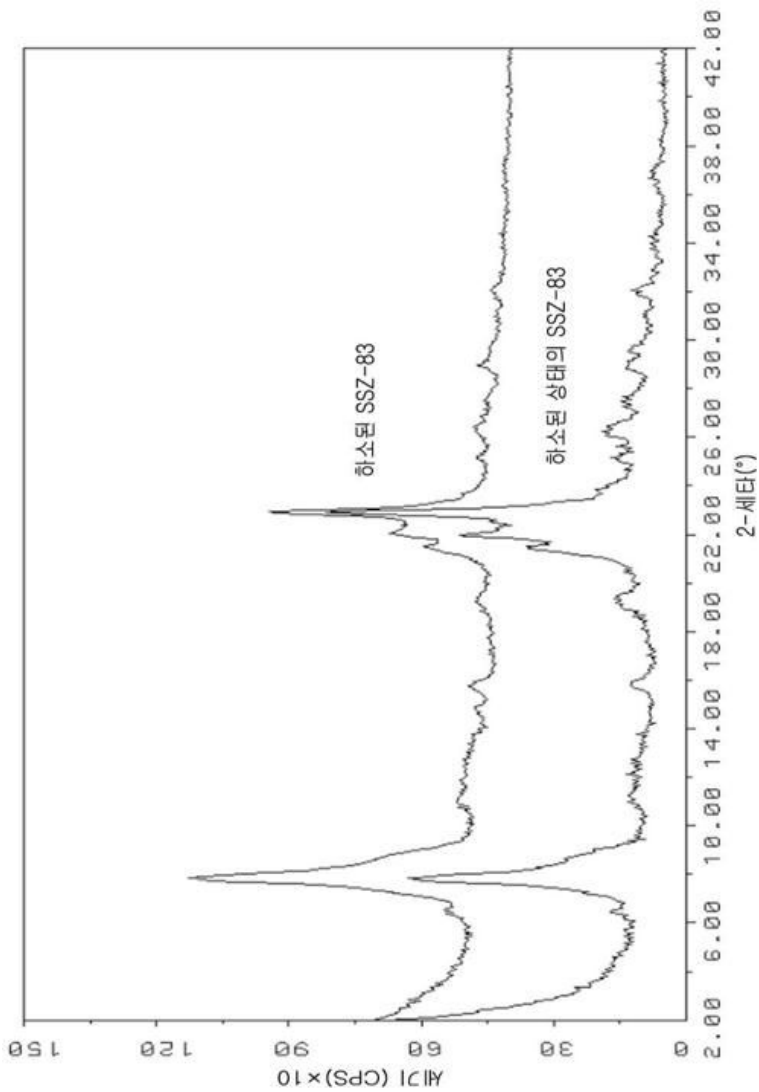
도면2



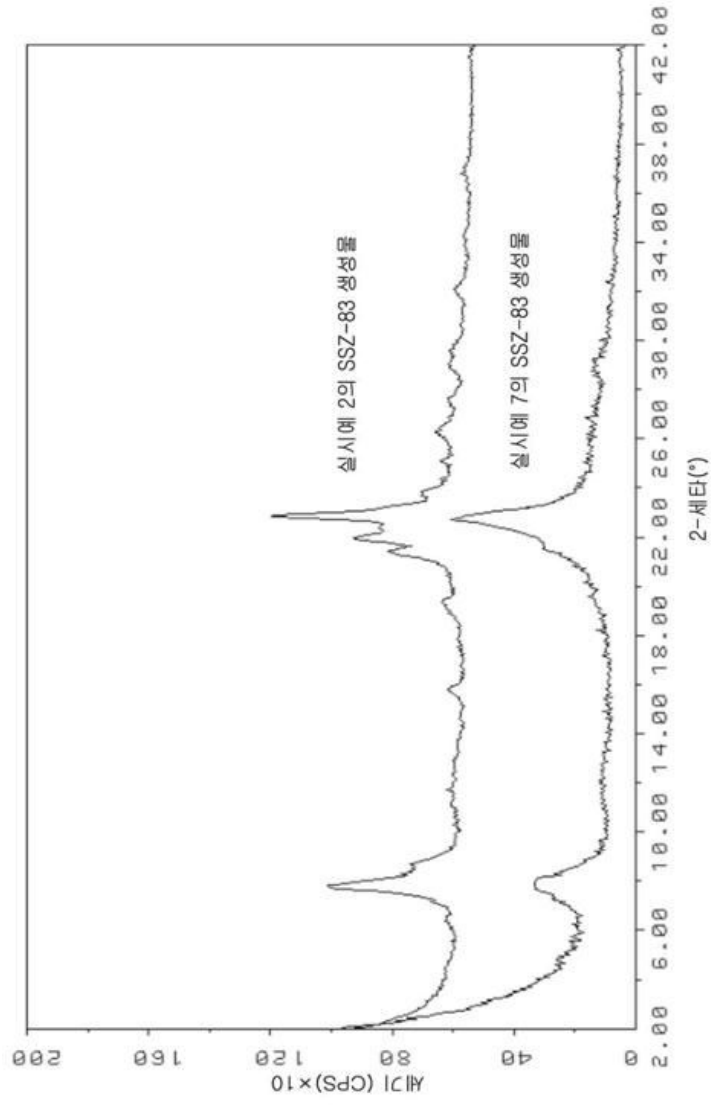
도면3



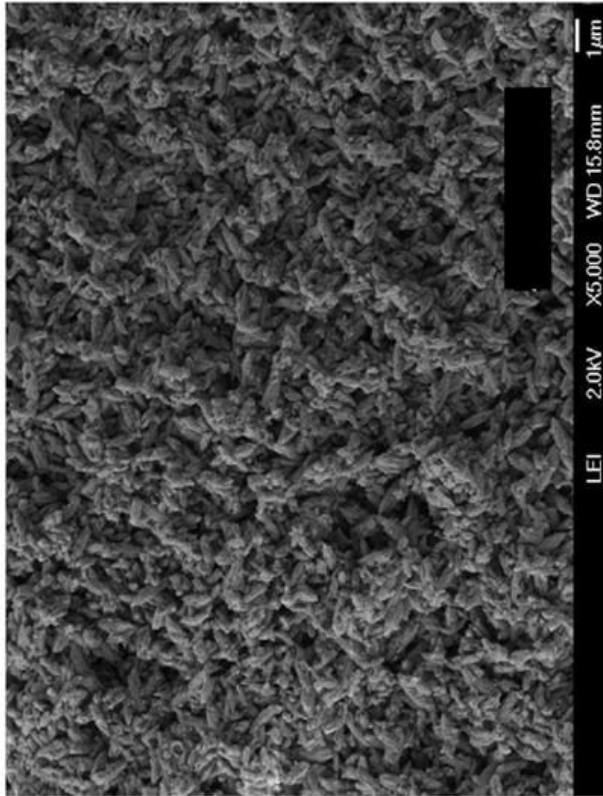
도면4



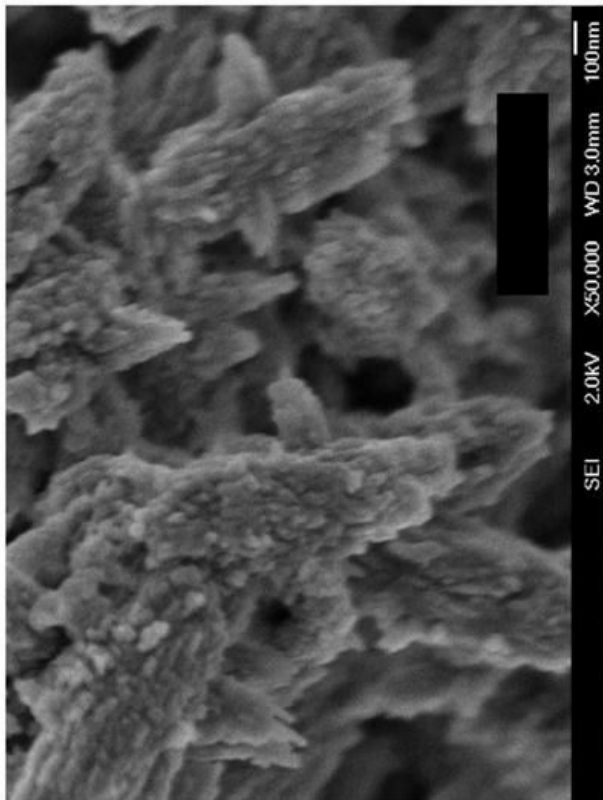
도면5



도면6



도면7



도면8

