



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0093025
(43) 공개일자 2018년08월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/02 (2006.01) C01B 39/04 (2006.01)
C01B 39/30 (2006.01) C01B 39/48 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 39/023 (2013.01)
C01B 39/026 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7019506
- (22) 출원일자(국제) 2016년10월13일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년07월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/056784
- (87) 국제공개번호 WO 2017/099883
국제공개일자 2017년06월15일
- (30) 우선권주장
14/963,384 2015년12월09일 미국(US)

- (71) 출원인
세브란 유.에스.에이.인크.
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
- (72) 발명자
씨에, 단
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
- (74) 대리인
특허법인충정

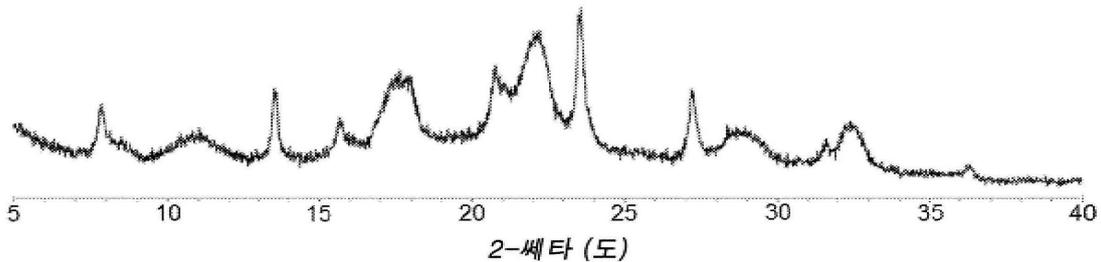
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 분자체 S S Z-105의 합성

(57) 요약

구조 유도제로 N-메틸 퀴누클리디늄 양이온 또는 N,N'-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 이양이온을 사용하여, SSZ-105로 명명된 분자체 물질을 합성하는 방법이 개시된다. SSZ-105는, ERI 프레임워크 유형의 분자체 및 LEV 프레임워크 유형의 분자체의 적어도 하나의 연정된 상을 포함하는 정렬되지 않은 알루미노실리케이트 분자체이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C01B 39/04 (2013.01)

C01B 39/305 (2013.01)

C01B 39/48 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

ERI 프레임워크 유형의 분자체 및 LEV 프레임워크 유형의 분자체를 포함하는 적어도 하나의 연정된 상 (intergrown phase)을 포함하는 알루미늄실리케이트 분자체 물질의 제조 방법으로서,

- (a) (1) 실리콘 옥사이드의 적어도 하나의 공급원;
- (2) 알루미늄 옥사이드의 적어도 하나의 공급원;
- (3) 1족 금속 (M)의 적어도 하나의 공급원으로서, 여기서 M이 칼륨, 및 나트륨과 칼륨의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 공급원;
- (4) 하이드록사이드 이온;
- (5) *N*-메틸 퀴누클리디늄 양이온, *N,N'*-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 이양이온, 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 구조 유도제(structure directing agent)(Q); 및
- (6) 물을 함유하는 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 반응 혼합물에, 분자체 물질의 결정을 형성시키기에 충분한 결정화 조건을 가하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 분자체 물질이, 물 비를 기준으로 하기를 포함하는 반응 혼합물로부터 제조되는, 제조 방법:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10 내지 100
M/SiO ₂	0.05 내지 1.00
Q/SiO ₂	0.05 내지 0.60
OH/SiO ₂	0.10 내지 1.00
H ₂ O/SiO ₂	10 내지 100

청구항 3

청구항 1에 있어서, 분자체 물질이, 물 비를 기준으로 하기를 포함하는 반응 혼합물로부터 제조되는, 제조 방법:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	15 내지 80
M/SiO ₂	0.15 내지 0.45
Q/SiO ₂	0.15 내지 0.40
OH/SiO ₂	0.40 내지 0.95
H ₂ O/SiO ₂	15 내지 40

청구항 4

청구항 1에 있어서, 결정화 조건이 125℃ 내지 200℃의 온도를 포함하는, 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, ERI 프레임워크 유형의 분자체가, 5% 내지 95%의, LEV 프레임워크 유형의 분자체에 대한 비

율로 적어도 하나의 연정된 상 중에 존재하는, 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 분자체 물질이, 합성 그대로의 그리고 무수 형태에서, 물 비를 기준으로 하기를 포함하는 조성을 갖는, 제조 방법:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5 내지 50
Q/SiO ₂	0.02 내지 0.20
M/SiO ₂	0.01 내지 0.20

청구항 7

청구항 1에 있어서, 분자체 물질이, 합성 그대로의 그리고 무수 형태에서, 물 비를 기준으로 하기를 포함하는 조성을 갖는, 제조 방법:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10 내지 25
Q/SiO ₂	0.05 내지 0.20
M/SiO ₂	0.02 내지 0.15

청구항 8

ERI 프레임워크 유형의 분자체 및 LEV 프레임워크 유형의 분자체를 포함하는 적어도 하나의 연정된 상을 포함하는 알루미늄실리케이트 분자체 물질로서,

상기 분자체 물질이, 합성 그대로의 그리고 무수 형태에서, 물 비를 기준으로 하기를 포함하는 조성을 가지며, 여기서 Q는 *N*-메틸 퀴누클리디늄 양이온, *N,N'*-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 이양이온, 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고; M은 칼륨, 및 나트륨과 칼륨의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1족 금속인, 알루미늄실리케이트 분자체 물질:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5 내지 50
Q/SiO ₂	0.02 내지 0.20
M/SiO ₂	0.01 내지 0.20

청구항 9

청구항 8에 있어서, 분자체 물질이, 합성 그대로의 그리고 무수 형태에서, 물 비를 기준으로 하기를 포함하는 조성을 갖는, 분자체 물질:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10 내지 25
Q/SiO ₂	0.05 내지 0.20
M/SiO ₂	0.02 내지 0.15

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이 개시물은, 구조 유도제(structure directing agent)로 *N*-메틸 퀴누클리디늄 양이온 또는 *N,N'*-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 이양이온을 사용하여 분자체 SSZ-105를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 천연 및 합성 둘 모두의 분자체 물질은 과거에는 흡착제로 유용한 것으로, 그리고 다양한 유형의 유기 전환 반응에 대하여 촉매 특성을 갖는 것으로 실증되었다. 특정 분자체, 예컨대 제올라이트, 알루미늄포스페이트, 및 메조다공성(mesoporous) 물질은 정렬되고, 다공성 결정성 물질은 X선 회절에 의해 측정된 명확한 결정성 구조를 갖는다. 결정성 분자체 물질 내부에는, 다수의 채널 또는 다공(pore)에 의해 서로연결될 수 있는 다수의 공동이 존재한다. 이러한 공동 및 다공은 특정 분자체 물질 내부에서는 크기가 균일하다. 이러한 다공의 치수는, 예컨대 더 큰 치수의 흡착 분자는 거부하는 한편 특정 치수의 흡착 분자는 수용하기 때문에, 이러한 물질은 "분자체"로 알려지게 되었으며 다수의 산업 공정에서 사용된다.
- [0003] 많은 다양한 결정성 분자체가 발견되었지만, 기체 분리 및 건조, 유기 전환 반응, 및 다른 응용예에 대한 바람직한 특성을 갖는 새로운 분자체가 계속적으로 필요하다. 새로운 분자체는, 이러한 공정들에 향상된 선택성을 제공하는 새로운 내부 다공 아키텍처(architecture)를 함유할 수 있다.
- [0004] 분자체는, 제올라이트 명명법에 대한 IUPAC 위원회의 규칙에 따라서 국제 제올라이트 협회의 구조 위원회에 의해 분류된다. 이 분류에 따르면, 구조가 확립된 프레임워크 유형의 제올라이트 및 다른 결정성 마이크로다공성 분자체에는 3개 문자 코드가 배정되며, 이는 문헌["Atlas of Zeolite Framework Types," Sixth Revised Edition, Elsevier, 2007]에 기재되어 있다.
- [0005] 분자체는 정렬되거나 정렬되지 않을 수 있다. 정렬된 분자체는 주기 빌딩 단위체(Period Building Unit)(PerBU)로 불리는 구조적으로 불변의 빌딩 단위체로부터 형성되며, 3차원으로 주기적으로 정렬된다. 주기적 정렬이 모두 3차원으로 수행되는 경우에, PerBU로부터 형성된 결정 구조는 내성분(end member) 구조로 불린다. 한편, 정렬되지 않은 구조는 3차원보다 작은 차원의 주기적 정렬을 보인다. 그러한 하나의 정렬되지 않은 구조는, 하나 초과된 프레임워크 유형으로부터의 빌딩 단위체가 존재하는 정렬되지 않은 평면 연정(intergrowth)이다. 그와 같은 연정은 빈번하게, 이들의 내성분과 현격히 상이한 촉매 특성을 갖는다. 예를 들면, 제올라이트 ZSM-34는, ERI 및 OFF 프레임워크 유형의 잘 알려진 연정이며 이것의 개별 성분 물질의 메탄올 대(to) 올레핀 성능보다 우수한 성능을 나타낸다.
- [0006] 미국 특허 출원 14/884,845 및 14/884,859 (2015년 10월 16일 출원)에는 SSZ-105로 명명된 ERI/LEV 연정 분자체, 및 구조 유도제로 *N,N'*-디메틸피페리디늄 양이온을 사용한 이것의 합성이 개시되어 있다.

발명의 내용

- [0007] *N*-메틸 퀴누클리디늄 양이온 및 *N,N'*-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 이양이온이 SSZ-105의 합성에서 구조 유도제로 효과적임이 지금 발견되었다.
- [0008] 본원은, 본원에서 "분자체 SSZ-105" 또는 간단히 "SSZ-105"로 지칭된, 독특한 특성을 갖는 새로운 부류의 결정성 분자체의 제조 방법에 관한 것이다. 분자체 SSZ-105는 ERI 프레임워크 유형의 분자체 및 LEV 프레임워크 유형의 분자체의 적어도 하나의 연정된 상(phase)을 포함한다.
- [0009] 한 측면에서, ERI 프레임워크 유형의 분자체 및 LEV 프레임워크 유형의 분자체를 포함하는 적어도 하나의 연정된 상을 포함하는 알루미늄실리케이트 분자체 물질의 제조 방법으로서, (a) (1) 실리콘 옥사이드의 적어도 하나의 공급원; (2) 알루미늄 옥사이드의 적어도 하나의 공급원; (3) 1족 금속 (M)의 적어도 하나의 공급원으로서, 여기서 M이 칼륨, 및 나트륨과 칼륨의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 공급원; (4) 하이드록사이드 이온; (5) *N*-메틸 퀴누클리디늄 양이온, *N,N'*-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 이양이온, 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 구조 유도제; 및 (6) 물을 함유하는 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 반응 혼합물에, 분자체 물질의 결정을 형성시키기에 충분한 결정화 조건을 가하는 단계를 포함하는, 제조 방법이 제공된다.
- [0010] 또 하나의 측면에서, ERI 프레임워크 유형의 분자체 및 LEV 프레임워크 유형의 분자체를 포함하는 적어도 하나의 연정된 상을 포함하는 알루미늄실리케이트 분자체 물질로서, 상기 분자체 물질이 합성된 그대로의(as-synthesized) 형태 및 무수 형태에서 물 비를 기준으로 하기를 포함하는 조성을 가지며:

	광범위	예시적인
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5 내지 50	10 내지 25
Q/SiO ₂	0.02 내지 0.20	0.05 내지 0.20
M/SiO ₂	0.01 내지 0.20	0.02 내지 0.15

[0011]

[0012]

여기서 Q는 *N*-메틸 퀴누클리디늄 양이온, *N,N'*-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 이양이온, 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고; M은 칼륨, 및 나트륨과 칼륨의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1족 금속인, 알루미늄노실리케이트 분자체 물질이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1은, 실시예 1에서 제조된, 합성된 그대로의 분자체의 분말 X선 회절 (XRD) 패턴이다.

도 2는, 실시예 1에서 제조된, 합성된 그대로의 분자체의 주사 전자 현미경사진 (SEM) 이미지이다.

도 3은, 실시예 1에서 제조된, 하소된 형태의 분자체의 몇 개의 DIFFaX-생성된 모의실험된 XRD 패턴 및 분말 XRD 패턴의 플롯이다.

도 4는, 실시예 2에서 제조된, 하소된 형태의 분자체의 몇 개의 DIFFaX-생성된 모의실험된 XRD 패턴 및 분말 XRD 패턴의 플롯이다.

도 5는, 실시예 3에서 제조된, 하소된 형태의 분자체의 몇 개의 DIFFaX-생성된 모의실험된 XRD 패턴 및 분말 XRD 패턴의 플롯이다.

도 6은, 실시예 4에서 제조된, 하소된 형태의 분자체의 몇 개의 DIFFaX-생성된 모의실험된 XRD 패턴 및 분말 XRD 패턴의 플롯이다.

도 7은, 실시예 5에서 제조된, 하소된 형태의 분자체의 몇 개의 DIFFaX-생성된 모의실험된 XRD 패턴 및 분말 XRD 패턴의 플롯이다.

도 8은, 실시예 6에서 제조된, 하소된 형태의 분자체의 몇 개의 DIFFaX-생성된 모의실험된 XRD 패턴 및 분말 XRD 패턴의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

서문

[0015]

하기 용어들이 명세서 전체를 통하여 사용될 것이며, 달리 명시되지 않는 한 하기 의미를 가질 것이다.

[0016]

용어 "프레임워크 유형"은 문헌["*Atlas of Zeolite Framework Types*," Sixth Revised Edition, Elsevier, 2007]에 기재된 의미로 사용된다.

[0017]

본원에 사용된 주기율표 족에 대한 번호매김 계획(numbering scheme)은 문헌 [*Chem. Eng. News*, 63(5), 26-27 (1985)]에 개시되어 있다.

[0018]

연정된 분자체 상은, 분자체 프레임워크의 정렬되지 않은 평면 연정이다. 문헌 ["*Catalog of Disordered Zeolite Structures*," 2000 Edition, published by the Structure Commission of the International Zeolite Association] 및 ["*Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*," Fifth Revised Edition, Elsevier, 2007, published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association for a detailed explanation on intergrown molecular sieve phases]을 참고한다.

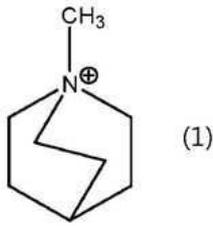
[0019]

본원에 기재된 분자체는, 내성분 구조 ERI 및 LEV의 정렬되지 않은 평면 연정이다. 이러한 두 개의 프레임워크 유형 모두는 2차 빌딩 단위체로 이중의 6개-고리 (*d6r*)를 갖는 군에 속한다. 연정된 ERI/LEV 분자체는 ERI 프레임워크 유형 순서 및 LEV 프레임워크 유형 순서의 영역을 포함한다. ERI 프레임워크 유형 순서에서부터 LEV 프레임워크 유형 순서까지의 각각의 변화는 적층 결함을 초래한다.

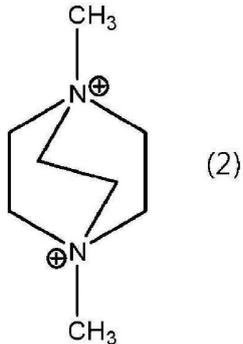
[0020]

분자체 SSZ-105를 제조함에 있어서, *N*-메틸 퀴누클리디늄 양이온 또는 *N,N'*-디메틸-1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2]옥탄 이양이온이, 결정화 템플릿(template)으로 또한 알려진 구조 유도제로 사용된다. SSZ-105를 제조하

는데 유용한 구조 유도제는 하기 구조 (1) 및 (2)로 표시된다:



N-메틸 퀴누클리디늄 양이온



N,N'-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 이양이온

양이온성 구조 유도제는, SSZ-105의 형성에 유해하지 않은 임의 음이온일 수 있는 음이온과 회합된다. 대표적인 음이온에는 주기율표의 17족 원소 (예를 들면, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드), 하이드록사이드, 설페이트, 테트라플루오로보레이트, 아세테이트, 카복실레이트 등이 포함된다.

반응 혼합물

일반적으로, 분자체 SSZ-105는 (a) (1) 실리콘 옥사이드의 적어도 하나의 공급원; (2) 알루미늄 옥사이드의 적어도 하나의 공급원; (3) 1족 금속 (M)의 적어도 하나의 공급원으로서, 여기서 M이 칼륨, 및 나트륨과 칼륨의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 공급원; (4) 하이드록사이드 이온; (5) *N*-메틸 퀴누클리디늄 양이온, *N,N'*-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 이양이온, 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 구조 유도제; 및 (6) 물을 함유하는 반응 혼합물을 제조하고; (b) 상기 반응 혼합물에, 분자체의 결정을 형성시키기에 충분한 결정화 조건을 가함에 의해서 제조된다.

몰 비를 기준으로 한, 상기 분자체가 형성되는 반응 혼합물의 조성은 하기 표 1에서 확인되며, 여기서 조성 변수 M 및 Q는 본원에서 상술된 바와 같다:

표 1

성분	공범위	예시적인
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10 내지 100	15 내지 80
M/SiO ₂	0.05 내지 1.00	0.15 내지 0.45
Q/SiO ₂	0.05 내지 0.60	0.15 내지 0.40
OH/SiO ₂	0.10 내지 1.00	0.40 내지 0.95
H ₂ O/SiO ₂	10 내지 100	15 내지 40

본원에서 유용한, 실리콘 옥사이드에 대한 공급원에는 건식 실리카, 침강 실리케이트, 실리카 하이드로겔, 규산, 콜로이드성 실리카, 테트라-알킬 오르쏘실리케이트 (예를 들면, 테트라에틸 오르쏘실리케이트), 및 실리카 하이드록사이드가 포함된다.

- [0031] 본원에서 유용한, 알루미늄 옥사이드에 대한 공급원에는 알루미늄네이트, 알루미늄, 및 알루미늄 화합물 (예를 들면, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 하이드록사이드, 및 알루미늄 설페이트), 카올린 점토, 및 기타 제올라이트 (예를 들면, 제올라이트 Y)가 포함된다.
- [0032] 본 발명의 합성 방법에서, 1족 금속 (M)은 칼륨, 및 나트륨과 칼륨의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 나트륨 공급원은 수산화나트륨일 수 있다. 칼륨 공급원은 수산화칼륨일 수 있다. 1족 금속 (M)이 나트륨과 칼륨의 혼합물인 구현예에서, 반응 혼합물 내 칼륨의 몰 비 (m_b)로 나눈 나트륨의 몰 비 (m_n)는 2.0 이하; 또는 1.0 이하; 바람직하게는, 0.1 내지 2.0의 범위 내; 및 편리하게는, 0.1 내지 0.5의 범위 내이다.
- [0033] 임의로, 상기 반응 혼합물은 또한 이전 합성으로부터의 분자체 물질의 씨드, 예컨대 SSZ-105 결정을, 반응 혼합물의 0.1 내지 10 중량% 또는 0.5 내지 5 중량%의 양으로 포함할 수 있다.
- [0034] 본원에 기재된 각각의 구현예에 대하여, 분자체 반응 혼합물은 하나 초과와 공급원에 의해 공급될 수 있다. 또한, 둘 이상의 반응 성분이 하나의 공급원에 의해 제공될 수 있다.
- [0035] 반응 혼합물은 회분식 또는 연속식으로 제조될 수 있다. 본원에 기재된 분자체의 결정 크기, 형태 및 결정화 시간은 반응 혼합물의 특성 및 결정화 조건에 따라서 가변될 수 있다.
- [0036] 결정화 및 합성 후 처리
- [0037] 본원에 개시된 분자체의 결정화는, 125°C 내지 200°C (예를 들면, 130°C 내지 160°C)의 온도에서, 사용된 그 온도에서 결정화가 일어나기에 충분한 시간, 예를 들면, 1일 내지 28일 동안 적합한 반응기 용기, 예컨대 예를 들면 폴리프로필렌 병(jar) 또는 테플론 라이닝되거나 스테인레스 오토클레이브에서 정적, 텀블링되거나 교반된 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [0038] 일단 분자체 결정이 형성되면, 고체 생성물은 표준의 기계적 분리 기술, 예컨대 원심분리 또는 여과에 의해 반응 혼합물로부터 분리된다. 상기 결정을 물 세척한 다음, 건조시켜서 합성된 그대로의 분자체 결정을 얻는다. 건조 단계는 전형적으로 200°C 미만의 온도에서 수행된다.
- [0039] 결정화 과정의 결과로, 회수된 결정성 분자체 생성물은 그 다공 구조 내에 합성에 사용된 구조 유도제의 적어도 일부를 함유한다.
- [0040] 구조 유도제는 전형적으로, 사용 전 하소에 의해 분자체로부터 적어도 부분적으로 제거된다. 하소는 산소 함유 기체의 존재 하에서, 임의로 스팀의 존재 하에서 200°C 내지 800°C의 온도에서 구조 유도제를 포함하는 분자체를 가열시키는 것으로 필수적으로 이루어진다. 구조 유도제는 또한 미국 특허 6,960,327에 기재된 광분해 기술에 의해서 제거될 수 있다.
- [0041] 원하는 정도로 그리고 분자체의 조성에 따라, 합성된 그대로의 또는 하소된 분자체 내의 임의 양이온은, 다른 양이온과의 이온 교환에 의해 당해 분야에 잘 알려진 기술에 따라서 대체될 수 있다. 대체되는 바람직한 양이온에는 금속 이온, 수소 이온, 수소 전구체, 예를 들면, 암모늄 이온, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 특히 바람직한 양이온은, 촉매 활성을 특정 유기 전환 반응에 대하여 조정하는 것들이다. 이것들에는 수소, 희토류 금속, 및 원소 주기율표의 2 내지 15족 금속이 포함된다. 본원에 사용된 용어 "합성된 그대로의"는, 결정화 후, SDA 양이온을 제거하기 전 형태의 분자체를 지칭한다.
- [0042] 본원에 개시된 분자체는 다른 물질, 예컨대 결합제 및/또는 매트릭스 물질과의 조합에 의해 촉매 조성물 내로 제형화될 수 있는데, 이에 의해 완성된 촉매에 부가적인 경도 또는 촉매 활성이 제공된다. 그러한 성분과 블렌딩시킨 경우에, SSZ-105 분자체 및 매트릭스의 상대적 비율은 전체 촉매의 1 내지 99 중량% (예를 들면, 10 내지 90 중량% 또는 20 내지 80 중량%)의 범위 내 SSZ-105 함량에 따라서 광범위하게 가변될 수 있다.
- [0043] 분자체의 특성규명
- [0044] 분자체 SSZ-105는 ERI와 LEV 결정 구조의 연정이다. 2개의 순수한 물질의 샘플을 혼합시켜서 제조된 두 개 상 ERI 및 LEV의 물리적 혼합물은 분자체 SSZ-105로 정의되지 않는다.
- [0045] 합성된 그대로의 그리고 무수 형태에서, 분자체 SSZ-105는 하기 표 2에 기재된, 몰 비를 기준으로 한 화학 조성을 가지며, 여기서 조성 변수 Q 및 M은 본원에서 상술된 바와 같다:

표 2

	광범위	예시적인
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5 내지 50	10 내지 25
Q/SiO ₂	0.02 내지 0.20	0.05 내지 0.20
M/SiO ₂	0.01 내지 0.20	0.02 내지 0.15

[0046]

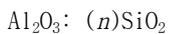
[0047]

본원에 개시된 합성된 그대로의 형태의 분자체는, 이 합성된 그대로의 형태를 제조하는데 사용된 반응 혼합물의 반응물의 몰 비와 상이한 몰 비를 가질 수 있음이 주목되어야 한다. 이 결과는 (반응 혼합물로부터) 형성된 결정 내로 반응혼합물의 반응물의 100% 불완전한 혼입 때문에 일어날 수 있다.

[0048]

하소된 형태에서, 분자체 SSZ-105는 하기 몰 관계식을 포함하는 화학 조성을 갖는다:

[0049]



[0050]

여기서, n은 5 내지 50 (예를 들면, 5 내지 25 또는 10 내지 25)의 값을 갖는다.

[0051]

한 구현예에서, 본원에 개시된 연정된 결정성 분자체는 1% 내지 99% (예를 들면, 5% 내지 95%, 10% 내지 90%, 20% 내지 80%, 30% 내지 70%, 40% 내지 60%)의 ERI 결정 구조를 가질 수 있다. 유사하게, 본원에 개시된 연정된 분자체는 1% 내지 99% (예를 들면, 5% 내지 95%, 10% 내지 90%, 20% 내지 80%, 30% 내지 70%, 40% 내지 60%)의 LEV 결정 구조를 가질 수 있다. 각각의 상의 상대적 비율은 X선 회절에 의해서, 그리고 구체적으로 관찰된 패턴을, 적층 장애의 효과를 모의실험하기 위해 알고리즘을 사용하여 생성된 계산된 패턴과 비교함에 의해서 분석될 수 있다. DIFFaX는, 결합으로부터의 강도를 계산하기 위한 수학적 모델을 기반으로 한 컴퓨터 프로그램이다 (문헌 [M.M.J. Treacy *et al.*, *Proc. R. Soc. Lond. A* 1991, 433, 499-520] 참고). DIFFaX는, 무작위로 연정된 상에 대한 분말 XRD 패턴을 모의실험하기 위해 국제 제올라이트 협회에 의해 선택되고 이로부터 입수가능한 모의 실험 프로그램이다 (문헌 ["*Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*," Fifth Revised Edition, Elsevier, 2007] 참고).

[0052]

본원에 제시된 분말 X선 회절 패턴은 표준 기술에 의해 수집하였다. 방사선은 CuK α 방사선이었다. 2 θ (여기서, θ 는 브래그 각이다)의 함수인 피크 높이 및 위치는 (바탕에 대하여 조정되는) 피크의 상대적 강도로부터 관측되었고, 기록된 선에 상응하는 평면간 간격, d 가 계산될 수 있다.

[0053]

회절 패턴에서의 약간의 변화는, 격자 상수에서의 변화로 인한 특수한 샘플의 프레임워크 종의 몰 비에서의 변화로부터 비롯될 수 있다. 또한, 충분히 작은 결정이 피크의 형태 및 강도에 영향을 미칠 것이며, 이는 현격한 피크 확장을 초래한다. 회절 패턴에서의 약간의 변화는 또한 제조에 사용된 유기 화합물의 변화로부터 비롯될 수 있다. 하소가 또한 XRD 패턴에서의 약간의 이동을 초래할 수 있다. 이러한 약간의 혼란에도 불구하고, 기본적인 결정 격자 구조는 변치 않고 남아있다.

[0054]

실시예

[0055]

하기 예시적인 실시예는 비제한적인 것으로 의도된다.

[0056]

실시예 1

[0057]

0.70 g의 45% KOH 용액, 1.21 g의 탈이온수, 1.00 g의 CBV760 Y-제올라이트 분말 (Zeolyst International, SiO₂/Al₂O₃ 몰 비 = 60), 및 4.48 g의 19% N,N'-디메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 디하이드록사이드 용액을 테플론 라이너 중에서 함께 혼합시켰다. 수득한 겔을 이것이 균일해질 때까지 교반시켰다. 그 후, 상기 라이너를 마개 막고, Parr 강철 오토클레이브 반응기 내에 위치시켰다. 그 후, 상기 오토클레이브를 오븐 중에 위치시키고 3일 동안 135°C에서 가열시켰다. 고체 생성물을 원심분리에 의해 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95°C에서 건조시켰다.

[0058]

수득한 생성물은 ICP 원소 분석에 의해 측정하여 19.8의 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비를 지녔다.

[0059]

수득한 생성물을 분말 XRD 및 SEM에 의해 분석하였다. 분말 XRD 패턴이 도 1에 도시되어 있으며, 이는 생성물이

순수한 SSZ-105 분자체임을 나타낸다. SEM 이미지가 도 2에 도시되어 있으며, 이는 결정의 균일한 장(field)을 나타낸다.

[0060] 하소시킨 생성물로부터 수집된 실험용 분말 XRD 패턴과, 다양한 ERI/LEV 연정 비를 갖는 DIFFaX 모의실험된 분말 패턴 사이의 비교가 도 3에 도시되어 있다. DIFFaX 계산은, 대략 40-50%의 ERI 적층 순서 및 60-50%의 LEV 적층 순서를 갖는 연정 물질임을 보여준다.

[0061] 실시예 2

[0062] 0.60 g의 45% KOH 용액, 0.13 g의 50% NaOH 용액, 1.81 g의 탈이온수, 1.00 g의 CBV760 Y-제올라이트 분말 (Zeolyst International, SiO₂/Al₂O₃ 몰 비 = 60), 및 3.73 g의 19% N,N'-디메틸-1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2]옥탄 디하이드록사이드 용액을 테플론 라이너 중에서 함께 혼합시켰다. 수득한 겔을 이것이 균일해질 때까지 교반시켰다. 그 후, 상기 라이너를 마개 막고, Parr 강철 오토클레이브 반응기 내에 위치시켰다. 그 후, 상기 오토클레이브를 오븐 중에 위치시키고 3일 동안 135°C에서 가열시켰다. 고체 생성물을 원심분리에 의해 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95°C에서 건조시켰다.

[0063] 수득한 생성물은 ICP 원소 분석에 의해 측정하여 13.6의 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비를 지녔다.

[0064] 수득한 생성물은 분말 XRD에 의해 순수한 SSZ-105 분자체로 확인되었다.

[0065] 하소시킨 생성물로부터 수집된 실험용 분말 XRD 패턴과, 다양한 ERI/LEV 연정 비를 갖는 DIFFaX 모의실험된 분말 XRD 패턴 사이의 비교가 도 4에 도시되어 있다. DIFFaX 계산은, 생성물이 대략 80-90%의 ERI 적층 순서 및 20-10%의 LEV 적층 순서를 갖는 연정 물질임을 보여준다.

[0066] 실시예 3

[0067] 0.70 g의 45% KOH 용액, 2.32 g의 탈이온수, 1.00 g의 CBV760 Y-제올라이트 분말 (Zeolyst International, SiO₂/Al₂O₃ 몰 비 = 60), 및 2.92 g의 23.71% N-메틸 퀴누클리디늄 하이드록사이드 용액을 테플론 라이너 중에서 함께 혼합시켰다. 수득한 겔을 이것이 균일해질 때까지 교반시켰다. 그 후, 상기 라이너를 마개 막고, Parr 강철 오토클레이브 반응기 내에 위치시켰다. 그 후, 상기 오토클레이브를 오븐 중에 위치시키고 4일 동안 135°C에서 가열시켰다. 고체 생성물을 원심분리에 의해 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95°C에서 건조시켰다.

[0068] 수득한 생성물은 ICP 원소 분석에 의해 측정하여 14.9의 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비를 지녔다.

[0069] 수득한 생성물은 분말 XRD에 의해 순수한 SSZ-105 분자체로 확인되었다.

[0070] 하소시킨 생성물로부터 수집된 실험용 분말 XRD 패턴과, 다양한 ERI/LEV 연정 비를 갖는 DIFFaX 모의실험된 분말 XRD 패턴 사이의 비교가 도 5에 도시되어 있다. DIFFaX 계산은, 생성물이 대략 70-80%의 ERI 적층 순서 및 30-20%의 LEV 적층 순서를 갖는 연정 물질임을 보여준다.

[0071] 실시예 4

[0072] 0.70 g의 45% KOH 용액, 6.09 g의 탈이온수, 1.00 g의 CBV760 Y-제올라이트 분말 (Zeolyst International, SiO₂/Al₂O₃ 몰 비 = 60), 및 2.92 g의 23.71% N-메틸 퀴누클리디늄 하이드록사이드 용액을 테플론 라이너 중에서 함께 혼합시켰다. 수득한 겔을 이것이 균일해질 때까지 교반시켰다. 그 후, 상기 라이너를 마개 막고, Parr 강철 오토클레이브 반응기 내에 위치시켰다. 그 후, 상기 오토클레이브를 오븐 중에 위치시키고 4일 동안 150°C에서 가열시켰다. 고체 생성물을 원심분리에 의해 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95°C에서 건조시켰다.

[0073] 수득한 생성물은 ICP 원소 분석에 의해 측정하여 17.2의 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비를 지녔다.

[0074] 수득한 생성물을 분말 XRD에 의해 분석하고, 이것은 순수한 SSZ-105 분자체로 확인되었다.

[0075] 하소시킨 생성물로부터 수집된 실험용 분말 XRD 패턴과, 다양한 ERI/LEV 연정 비를 갖는 DIFFaX 모의실험된 분말 XRD 패턴 사이의 비교가 도 6에 도시되어 있다. DIFFaX 계산은, 생성물이 대략 50-60%의 ERI 적층 순서 및 50-40%의 LEV 적층 순서를 갖는 연정 물질임을 보여준다.

[0076] 실시예 5

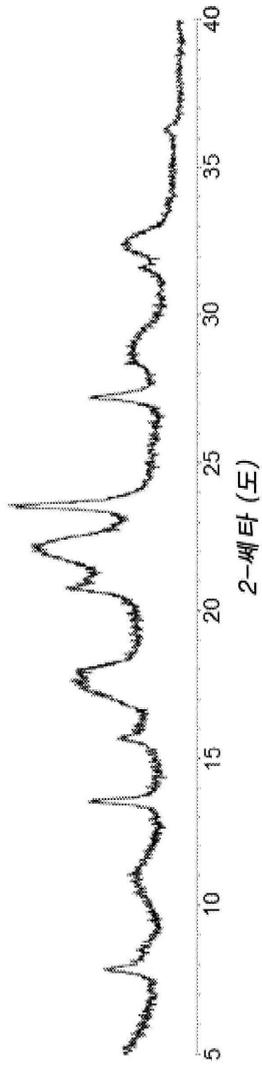
[0077] 0.50 g의 45% KOH 용액, 2.64 g의 탈이온수, 1.00 g의 CBV760 Y-제올라이트 분말 (Zeolyst International,

SiO₂/Al₂O₃ 몰 비 = 60), 및 3.41 g의 23.71% *N*-메틸 퀴누클리디늄 하이드록사이드 용액을 테플론 라이너 중에서 함께 혼합시켰다. 수득한 겔을 이것이 균일해질 때까지 교반시켰다. 그 후, 상기 라이너를 마개 막고, Parr 강철 오토클레이브 반응기 내에 위치시켰다. 그 후, 상기 오토클레이브를 오븐 중에 위치시키고 4일 동안 135°C에서 가열시켰다. 고체 생성물을 원심분리에 의해 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95°C에서 건조시켰다.

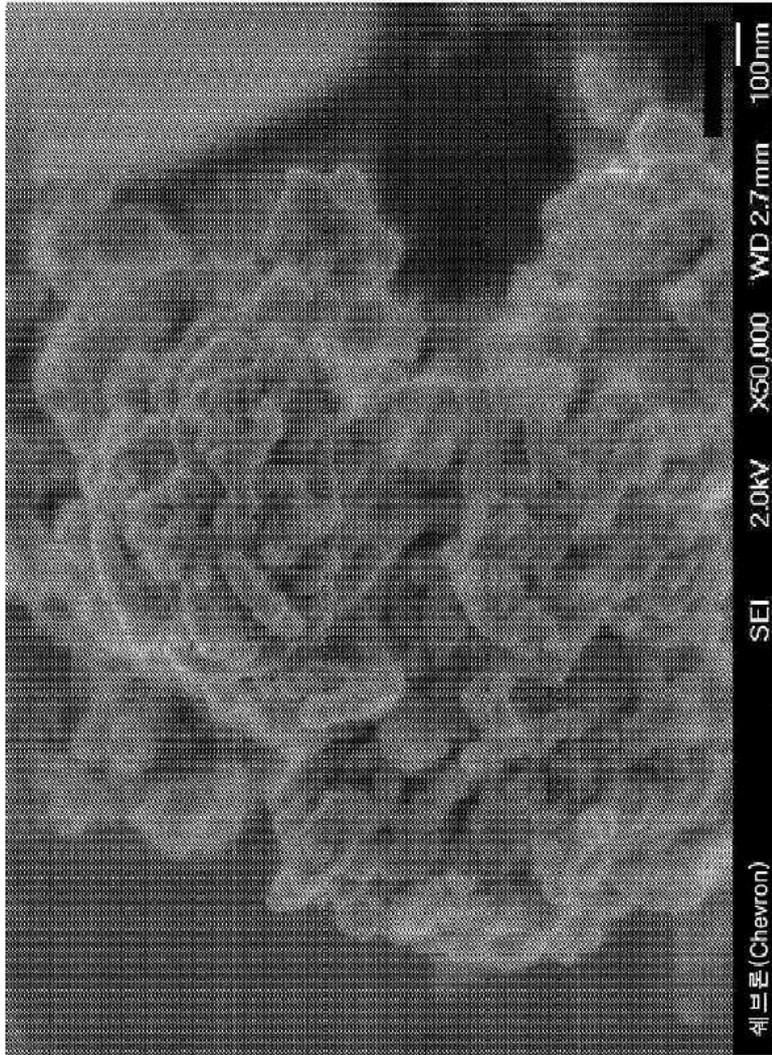
- [0078] 수득한 생성물은 ICP 원소 분석에 의해 측정하여 20.1의 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비를 지녔다.
- [0079] 수득한 생성물을 분말 XRD에 의해 분석하여, 상기 생성물이 순수한 SSZ-105 분자채임이 나타났다.
- [0080] 하소시킨 생성물로부터 수집된 실험용 분말 XRD 패턴과, 다양한 ERI/LEV 연정 비를 갖는 DIFFaX 모의실험된 분말 XRD 패턴 사이의 비교가 도 7에 도시되어 있다. DIFFaX 계산은, 생성물이 대략 40-50%의 ERI 적층 순서 및 60-50%의 LEV 적층 순서를 갖는 연정 물질임을 보여준다.
- [0081] 실시예 6
- [0082] 0.50 g의 45% KOH 용액, 5.83 g의 탈이온수, 1.00 g의 CBV760 Y-제올라이트 분말 (Zeolyst International, SiO₂/Al₂O₃ 몰 비 = 60), 및 3.41 g의 23.71% *N*-메틸 퀴누클리디늄 하이드록사이드 용액을 테플론 라이너 중에서 함께 혼합시켰다. 수득한 겔을 이것이 균일해질 때까지 교반시켰다. 그 후, 상기 라이너를 마개 막고, Parr 강철 오토클레이브 반응기 내에 위치시켰다. 그 후, 상기 오토클레이브를 오븐 중에 위치시키고 4일 동안 150°C에서 가열시켰다. 고체 생성물을 원심분리에 의해 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95°C에서 건조시켰다.
- [0083] 수득한 생성물은 ICP 원소 분석에 의해 측정하여 21.4의 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비를 지녔다.
- [0084] 수득한 생성물을 분말 XRD에 의해 분석하여, 상기 생성물이 순수한 SSZ-105 분자채임이 나타났다.
- [0085] 하소시킨 생성물로부터 수집된 실험용 분말 XRD 패턴과, 다양한 ERI/LEV 연정 비를 갖는 DIFFaX 모의실험된 분말 XRD 패턴 사이의 비교가 도 8에 도시되어 있다. DIFFaX 계산은, 생성물이 대략 20-30%의 ERI 적층 순서 및 80-70%의 LEV 적층 순서를 갖는 연정 물질임을 보여준다.
- [0086] 실시예 7
- [0087] SSZ-105의 하소
- [0088] 합성된 그대로의 분자체 생성물을, 1°C/분의 속도에서 540°C로 가열시킨 기류 하에서 머플 노(muffle furnace) 내부에서 하소시키고, 5시간 동안 540°C에서 유지하고, 냉각시킨 다음, 분말 XRD에 의해서 분석하였다.
- [0089] 도 3, 도 4, 도 5, 도 6, 도 7, 및 도 8은 각각 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5 및 실시예 6에서 제조된 하소시킨 SSZ-105 분자체 생성물의 분말 XRD 패턴을 도시하며, 이들은 상기 물질이 유기 구조 유도제를 제거하기 위해 하소시킨 후에 안정하게 남아있음을 보여준다.
- [0090] 실시예 8
- [0091] 마이크로다공 용적 분석
- [0092] 실시예 1로부터의 하소시킨 물질을 2시간 동안 90°C에서 (분자체 g 당) 10 mL의 1N 암모늄 니트레이트 용액으로 처리하였다. 상기 용액을 냉각시키고, 경사분리시키고, 동일한 과정을 반복하였다.
- [0093] 암모늄-교환된 분자체 생성물 (NH₄-SSZ-105)에, 흡착질(adsorbate)로 N₂를 사용하고 그리고 BET 방법을 통하여 마이크로다공 용적 분석을 수행하였다. 상기 분자체는 0.20 cm³/g의 마이크로다공 용적을 나타냈으며, 이는 SSZ-105가 마이크로다공 특성을 가짐을 보여준다.
- [0094] 본원에 사용된 용어 "포함하는"은, 이 용어 다음에서 확인되는 요소 또는 단계를 포함함을 의미하지만, 임의의 그러한 요소 또는 단계는 포괄적이지 않으며, 구현예가 다른 요소 또는 단계를 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0095] 달리 특정되지 않는 한, 개별 성분 또는 성분의 혼합물이 선택될 수 있는 요소, 물질 또는 다른 성분의 유개념(genus)의 언급은 나열된 성분 및 이들의 혼합물의 모든 가능한 하위개념의 조합을 포함하도록 의도된다.
- [0096] 본원에 인용된 모든 문서는, 그와 같은 개시가 본 명세서와 불일치하지 않게 하는 정도로 전체가 본원에 참고로 편입된다.

도면

도면1

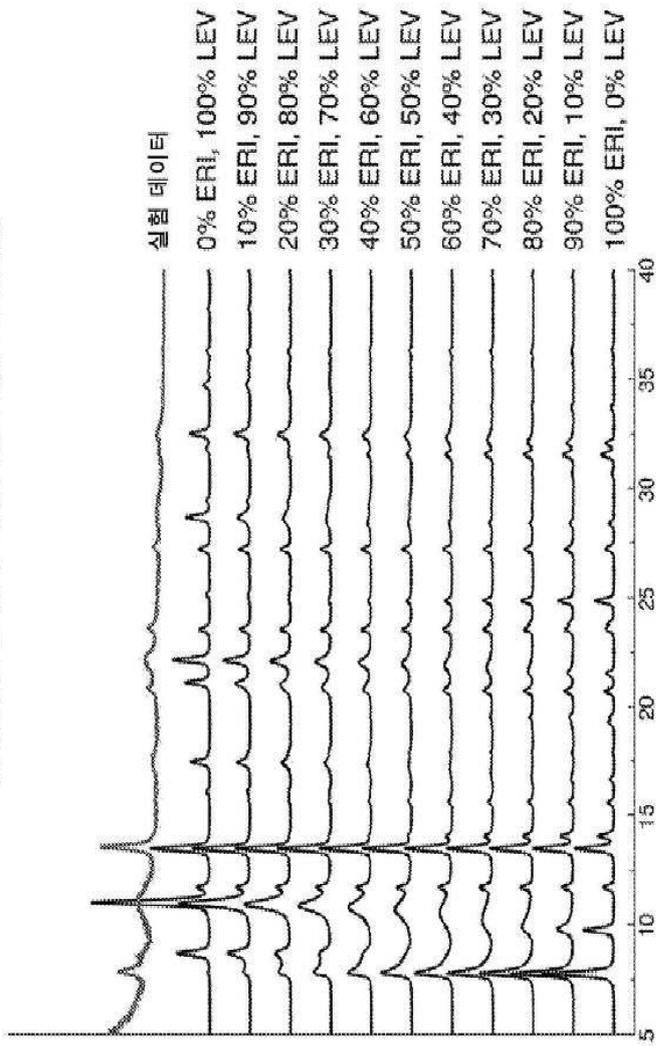


도면2



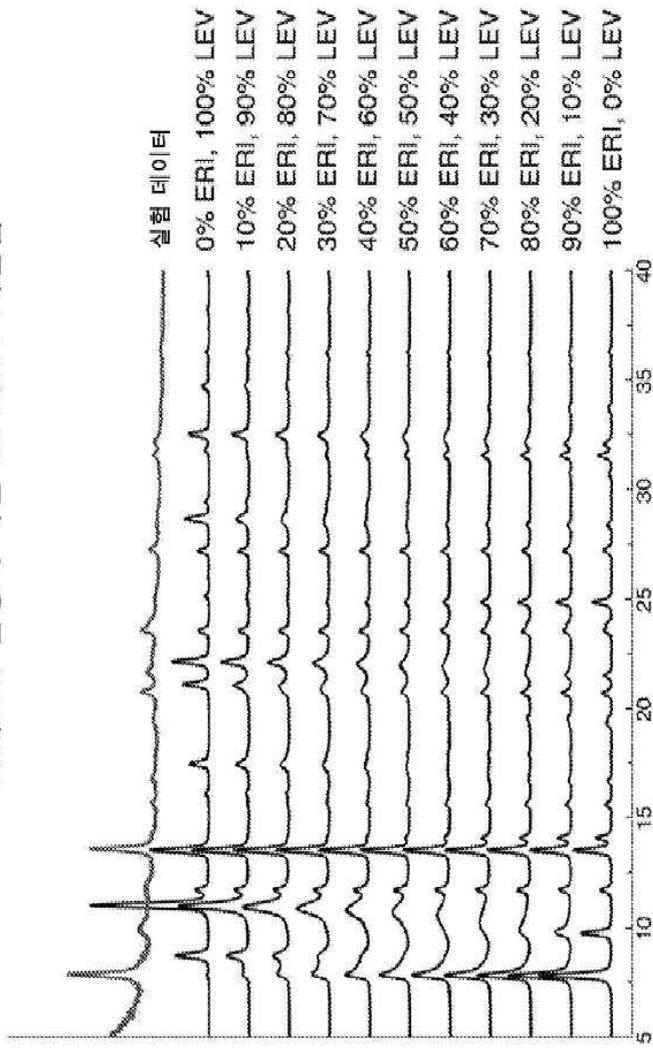
도면3

ERI/LEV 연정에 대한 DIFFaX 모의실험



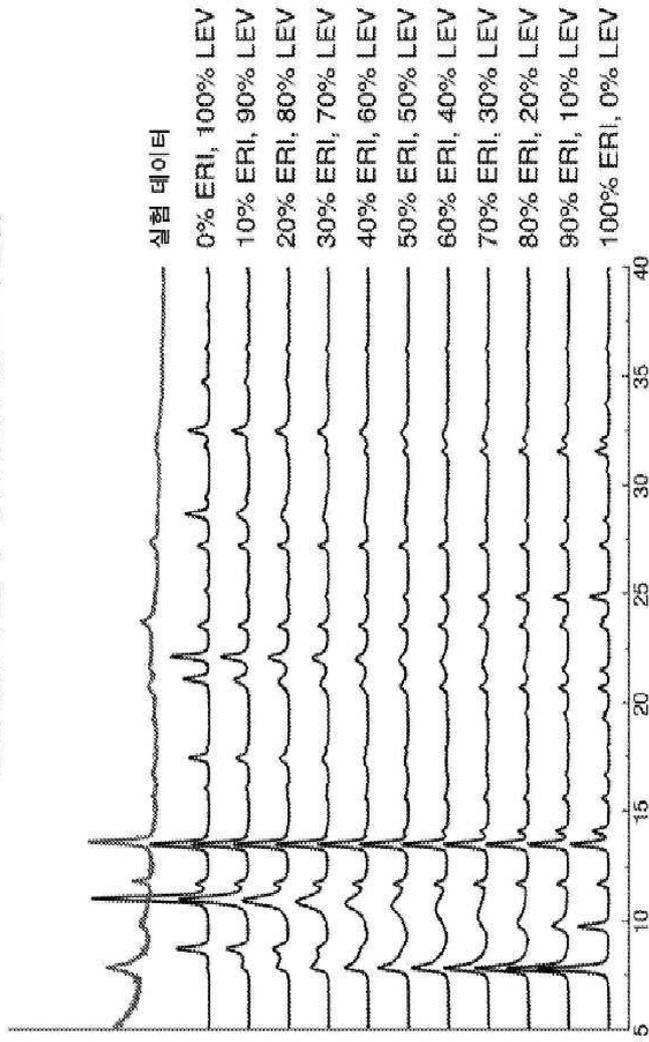
도면4

ERI/LEV 연정에 대한 DIFFaX 모의실험



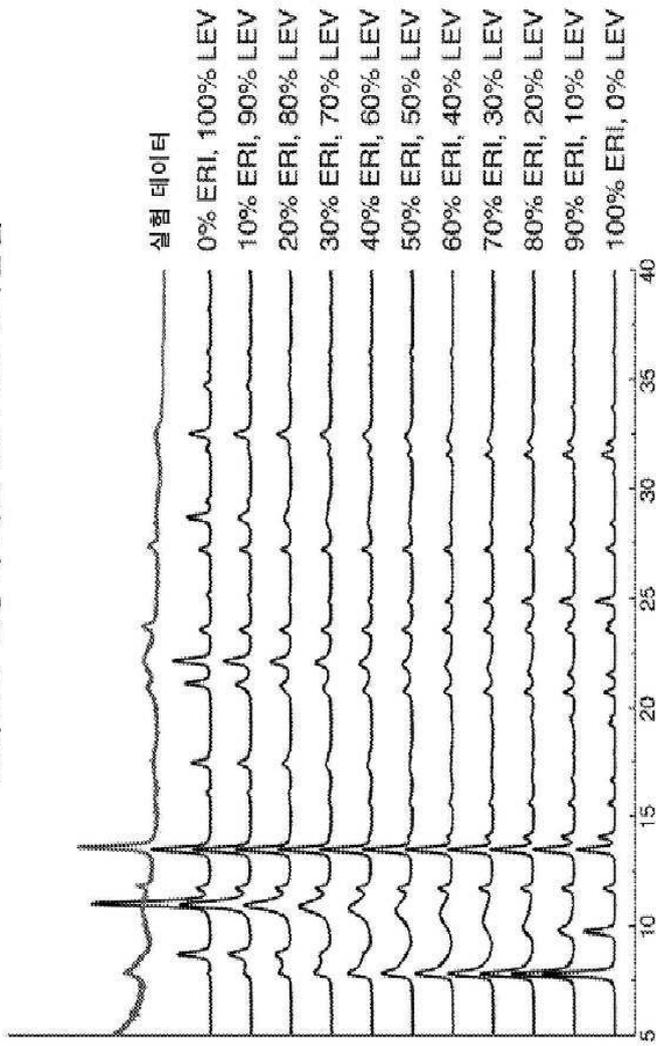
도면5

ERI/LEV 연정에 대한 DIFFaX 모의실험



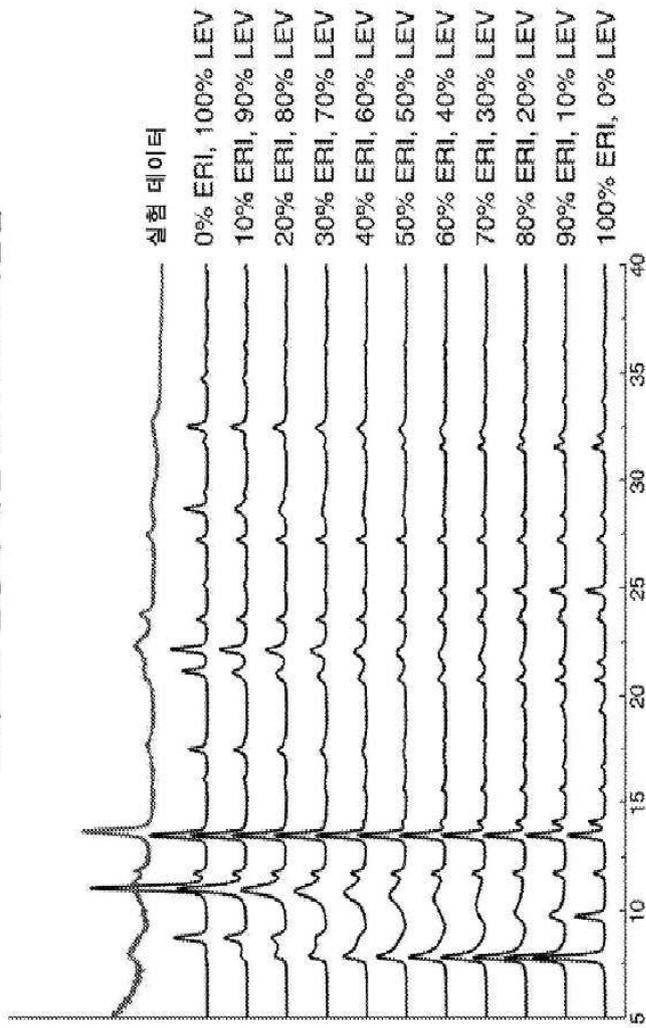
도면6

ERI/LEV 연정에 대한 DIFFaX 모의실험



도면7

ERI/LEV 연정에 대한 DIFFaX 모의실험



도면8

ERI/LEV 연정에 대한 DIFFaX 모의실험

