



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월17일
(11) 등록번호 10-1114761
(24) 등록일자 2012년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
COIB 37/06 (2006.01) COIB 37/08 (2006.01)
B01J 29/83 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7024632
(22) 출원일자(국제) 2004년06월22일
심사청구일자 2009년06월22일

(85) 번역문제출일자 2005년12월22일
(65) 공개번호 10-2006-0017886

(43) 공개일자 2006년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/020090

(87) 국제공개번호 WO 2005/003031
국제공개일자 2005년01월13일

(30) 우선권주장
10/863,125 2004년06월08일 미국(US)
60/480,973 2003년06월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
US5096684 A

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이진홍

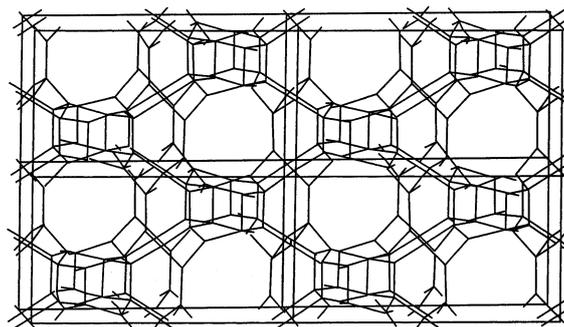
(54) 발명의 명칭 **신규한 결정성 미세다공성 물질인 EMM-3**

(57) 요약

본 발명은 4면체 원자를 가교할 수 있는 원자에 의해 연결되는 4면체 원자의 골격을 갖는 신규한 결정성 미세다공성 물질인 EMM-3(엑손모빌 물질 번호 3)에 관한 것이고, 이때 4면체 원자 골격은 그의 구조내의 4면체 배위 원자 간의 상호연결로 형성된다. EMM-3은 헥사메토늄 주형을 갖는 알루미늄오포스페이트(AIPO) 및 메탈로알루미늄오포스페이트(MeAPO) 조성으로 제조될 수 있다. 이는 신규한 물질로 간주되는 독특한 X-선 회절 패턴을 가진다. EMM-3은 공기중의 하소에 안정하고, 탄화수소를 흡수하며, 탄화수소 전환에 촉매 활성이다.

대표도 - 도1

오직 4면체 원자를 나타내는 EMM-3의 골격 구조(가장자리가 회색 박스에 의해 정의된 4개의 단위세포가 있다)



(72) 발명자

해리슨 윌리엄 알

미국 뉴저지주 08817 에디슨 우드헤븐 드라이브
911

바튜리 제임스 씨

미국 펜실베이니아주 19473 스펜크스빌 바틀렛 드라
이브 89

특허청구의 범위

청구항 1

가교 원자에 의해 연결된 4면체 원자(T)의 골격을 가지며, 이때 상기 4면체 원자 골격이 하기 표 1에 제시된 방식으로 가장 근접한 4면체 원자(T)들을 연결함으로써 형성되는, 합성 결정성 물질:

[표 1]

EMM-3 4면체 원자 상호연결

T 원자	연결 대상:
T1	T2, T23, T34, T38
T2	T1, T4, T7, T24
T3	T5, T8, T18, T20
T4	T2, T17, T35, T45
T5	T3, T17, T30, T35
T6	T7, T24, T29, T42
T7	T2, T6, T9, T23
T8	T3, T10, T14, T22
T9	T7, T13, T39, T43
T10	T8, T13, T25, T39
T11	T12, T19, T28, T29
T12	T11, T14, T16, T21
T13	T9, T10, T17, T22
T14	T8, T12, T25, T48
T15	T16, T21, T33, T34
T16	T12, T15, T18, T19
T17	T4, T5, T13, T20
T18	T3, T16, T30, T47
T19	T11, T16, T33, T46
T20	T3, T17, T45, T47
T21	T12, T15, T28, T44
T22	T8, T13, T43, T48
T23	T1, T7, T42, T44
T24	T2, T6, T38, T46
T25	T10, T14, T26, T47
T26	T25, T28, T31, T48
T27	T29, T32, T42, T44
T28	T11, T21, T26, T41
T29	T6, T11, T27, T41
T30	T5, T18, T31, T48
T31	T26, T30, T33, T47
T32	T27, T34, T38, T46
T33	T15, T19, T31, T37
T34	T1, T15, T32, T37
T35	T4, T5, T36, T43
T36	T35, T38, T40, T45
T37	T33, T34, T41, T46
T38	T1, T24, T32, T36
T39	T9, T10, T40, T45
T40	T36, T39, T42, T43
T41	T28, T29, T37, T44
T42	T6, T23, T27, T40
T43	T9, T22, T35, T40
T44	T21, T23, T27, T41
T45	T4, T20, T36, T39
T46	T19, T24, T32, T37
T47	T18, T20, T25, T31
T48	T14, T22, T26, T30

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

4면체 원자가 Li, Be, Li, Al, P, Si, Ga, Ge, Zn, Cr, Mg, Fe, Co, Ni, Be, Mn, As, In, Sn, Sb, Ti 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 원소 하나 이상을 포함하는, 합성 결정성 물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

가교 원자가 O, N, F, S, Se 및 C로 이루어진 군에서 선택된 원소 하나 이상을 포함하는, 합성 결정성 물질.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

제 1 항의 합성 다공성 결정성 물질의 형태를 사용하여 탄화수소 함유 스트림으로부터 탄화수소를 분리하는 방법.

청구항 29

유기 화합물을 포함하는 공급원료를 제 1 항의 합성 다공성 결정성 물질의 활성 형태를 포함하는 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 공급원료를 전환 생성물로 전환시키는 방법.

명세서

배경 기술

제올라이트 및 실리코알루미노포스페이트를 포함하는 다공성 물질은 흡수제, 촉매 및 촉매 지지체로서 석유 산업에 널리 사용된다. 이의 결정성 구조는 균일한 공극 틈, 채널 및 대부분의 탄화수소와 유사한 차원의 내부 케이지(cage)(20Å 미만)를 함유하는 3차원 골격으로 구성되어 있다. 골격의 조성은 음이온성일 수 있으며, 이는 음의 전하를 상쇄시키는 비-골격성 양이온의 존재를 필요로 한다. 이들 비-골격성 양이온은 교환 가능하고, 양성자 형태로 전환되는 경우, 상기 물질에 촉매 활성을 갖는 브론스데드 산 부위를 부여한다. 산성도 및 제한된 공극 틈의 조합은 이들 물질에, 많은 반응에서 생성물, 반응물 및/또는 전이 상태의 몇몇을 배제하거나 제한하는 이들의 능력 때문에, 다른 물질에 의해서는 가능하지 않은 촉매 특성을 부여한다. 비-반응성 물질, 예컨대 순수한 실리카 및 알루미노포스페이트 골격이 또한 유용하고, 이는 액체, 기체 및 반응성 분자, 예컨대 알켄의 흡수 및 분리에 사용될 수 있다.

[0001]

[0002] 제올라이트의 이온-교환성 및/또는 흡착 특징을 나타내는, 분자체로서 공지된 결정성 미세다공성 조성 군은 알루미늄노포스페이트(두문자어 AIPO로 여겨짐), 및 미국 특허 제 4,310,440 호 및 제 4,440,871 호에 개시되어 있는 치환된 알루미늄노포스페이트가 있다. 미국 특허 제 4,440,871 호는 그의 X-선 회절 패턴으로 확인된 다른 구조를 갖는, 두문자어 SAPO로 여겨지는 실리카 알루미늄노포스페이트의 부류를 개시하고 있다. 구조는 AIPO, SAPO, MeAPO(Me는 금속) 등 다음 숫자로 확인되고(문헌[Flanigen et al., Proc. 7th Int. Zeolite Conf., p.103 (1986)]), B, Si, Be, Mg, Ge, Zn, Fe, Co 및 Ni에 의한 Al 및 P 치환을 포함할 수도 있다. 본 발명은 독특한 골격을 갖는 신규한 분자체에 관한 것이다.

[0003] 엑손모빌(ExxonMobil) 등은 다양한 미세다공성 물질, 예컨대 파우자사이트, 모데나이트 및 ZSM-5를 많은 상업적 용도로 사용한다. 그러한 적용으로는 개질, 분해, 수소화 분해, 알킬화, 올리고머화, 탈랍 및 이성질체화가 포함된다. 임의의 신규한 물질은 현재 사용되는 이들 촉매 상의 촉매 성능을 개선시킬 잠재력을 가지고 있다.

[0004] 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association)에 의해 표로 작성된 바와 같이 135개 이상의 공지된 미세다공성 골격이 있다. 많은 탄화수소 공정의 성능을 개선시키기 위한, 이들 공지된 물질보다 다른 특성을 갖는 신규한 구조가 요구된다. 각각의 구조는 특정 공극, 채널 및 케이지 차원을 가지며, 이는 상기 기술된 바와 같은 특정 특성을 제공한다. EMM-3은 신규한 골격 물질이다.

[0005] 발명의 요약

[0006] EMM-3(엑손모빌 물질 번호 3)은 가교 원자로 연결된 4면체 원자 구조를 갖는 신규한 결정성 미세다공성 물질이고, 이때 4면체 원자 골격은 그의 구조에서 4면체 배위 원자 간의 상호연결로 형성된다. EMM-3은 공기중에서 하소되기에 안정하고, 탄화수소를 흡수하고, 탄화수소 전환에 촉매 활성화된다.

[0007] 바람직한 양태에서, 신규한 결정성 물질은 표 2(x=0인 경우) 및 표 3(x>0인 경우)에 주어진 바와 같은 독특한 회절 패턴을 갖는, 하기 화학식 2의 조성의 메탈로알루미늄노포스페이트 화합물이다:

화학식 2



[0009] 상기 식에서,

[0010] R은 유기 화합물이고;

[0011] Me는 B, Ga, Si, Ge, Zn, Mg, Fe, Co, Ni, Be, Mn, Ti 및 Zr중 하나 이상이고;

[0012] m은 0.01 내지 1이고;

[0013] x는 0.00 내지 0.2이고;

[0014] y는 0.6 내지 1.2이고;

[0015] z는 0.6 내지 1.2이고;

[0016] n은 0.5 내지 10이다.

[0017] 보다 바람직한 양태에서, 하소된 결정성 메탈로알루미늄노포스페이트 화합물은 표 4(n>0.2인 경우) 및 표 5(n<0.2인 경우)에 주어진 바와 같은 독특한 회절 패턴을 갖는 하기 화학식 3의 조성을 갖는다:

화학식 3



[0019] 상기 식에서,

[0020] Me는 B, Ga, Si, Ge, Zn, Mg, Fe, Co, Ni, Be, Mn, Ti 및 Zr중 하나 이상이고;

[0021] x는 0.00 내지 0.2이고;

[0022] y는 0.6 내지 1.2이고;

- [0023] z는 0.6 내지 1.2이고;
- [0024] n은 0 내지 10이다.
- [0025] 본 발명은 신규한 구조적 부단위체(subunit) 또는 4면체 및 가교 원자들의 컬럼을 포함한다.
- [0026] 본 발명은 알루미늄, 인, 물, 유기 지향제 및 선택적으로 금속의 공급원을 함께 혼합하고, 알루미늄노포스페이트 또는 메탈로알루미늄노포스페이트를 결정화하기에 충분한 온도 및 시간으로 가열함으로써, 표 2 또는 표 3과 유사한 회절 패턴을 갖는 결정성 알루미늄노포스페이트 또는 메탈로알루미늄노포스페이트 화합물을 합성하는 방법을 포함한다.
- [0027] 본 발명은 탄화수소 함유 스트림으로부터 탄화수소를 분리하기 위한 EMM-3의 용도를 포함한다.
- [0028] 또한, 본 발명은 유기 공급원료를 전환 생성물로 전환시키기 위한 탄화수소 전환 촉매로서 EMM-3의 용도를 포함한다.

발명의 상세한 설명

- [0036] 본 발명은 임의의 다공성 결정성 물질을 갖는 신규한 구조 As이고, EMM-3의 구조는 그의 구조 내에 4면체로 배워진 원자 간의 상호연결에 의해 형성될 수 있다. 특히, EMM-3은 가교 원자에 의해 연결되는 4면체(T) 원자의 골격을 갖고, 이때 4면체 원자 골격은 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 방식으로 가장 근접한 4면체(T) 원자를 연결하는 것에 의해 정의된다:

표 1

EMM-3 4면체 원자 상호연결

T 원자	연결 대상:
T1	T2, T23, T34, T38
T2	T1, T4, T7, T24
T3	T5, T8, T18, T20
T4	T2, T17, T35, T45
T5	T3, T17, T30, T35
T6	T7, T24, T29, T42
T7	T2, T6, T9, T23
T8	T3, T10, T14, T22
T9	T7, T13, T39, T43
T10	T8, T13, T25, T39
T11	T12, T19, T28, T29
T12	T11, T14, T16, T21
T13	T9, T10, T17, T22
T14	T8, T12, T25, T48
T15	T16, T21, T33, T34
T16	T12, T15, T18, T19
T17	T4, T5, T13, T20
T18	T3, T16, T30, T47
T19	T11, T16, T33, T46
T20	T3, T17, T45, T47
T21	T12, T15, T28, T44
T22	T8, T13, T43, T48
T23	T1, T7, T42, T44
T24	T2, T6, T38, T46
T25	T10, T14, T26, T47
T26	T25, T28, T31, T48
T27	T29, T32, T42, T44
T28	T11, T21, T26, T41
T29	T6, T11, T27, T41
T30	T5, T18, T31, T48
T31	T26, T30, T33, T47
T32	T27, T34, T38, T46
T33	T15, T19, T31, T37
T34	T1, T15, T32, T37
T35	T4, T5, T36, T43
T36	T35, T38, T40, T45
T37	T33, T34, T41, T46
T38	T1, T24, T32, T36
T39	T9, T10, T40, T45
T40	T36, T39, T42, T43
T41	T28, T29, T37, T44
T42	T6, T23, T27, T40
T43	T9, T22, T35, T40
T44	T21, T23, T27, T41
T45	T4, T20, T36, T39
T46	T19, T24, T32, T37
T47	T18, T20, T25, T31
T48	T14, T22, T26, T30

[0037]

[0038] 이 신규한 결정성 메탈로알루미늄노포스페이트 화합물은 하기 화학식 2의 조성을 갖는다:

[0039] 화학식 2

[0040] $R_mMe_xAl_yP_zO_4 \cdot nH_2O$

[0041] 상기 식에서,

[0042] R은 유기 화합물이고;

[0043] Me는 B, Ga, Si, Ge, Zn, Mg, Fe, Co, Ni, Be, Mn, Ti 및 Zr 중 하나 이상이고;

[0044] m은 0.01 내지 1이고;

[0045] x는 0.00 내지 0.2이고;

- [0046] y는 0.6 내지 1.2이고;
- [0047] z는 0.6 내지 1.2이고;
- [0048] n은 0.5 내지 10이다.
- [0049] 독특한 회절 패턴이 x가 0일 때(AIPO EMM-3) 표 2에 주어지고, x가 0 초과일 때(SAPO, MeAPO EMM-3) 표 3에 주어진다.
- [0050] 신규한 구조의 다른 양태는 하기 화학식 3의 조성의 하소된 화합물을 포함한다:
- [0051] 화학식 3
- [0052] $Me_xAl_yP_zO_4 \cdot nH_2O$
- [0053] 상기 식에서,
- [0054] Me는 B, Ga, Si, Ge, Zn, Mg, Fe, Co, Ni, Be, Mn, Ti 및 Zr중 하나 이상이고;
- [0055] m은 0.00 내지 0.1이고;
- [0056] x는 0.00 내지 0.2이고;
- [0057] y는 0.6 내지 1.2이고;
- [0058] z는 0.6 내지 1.2이고;
- [0059] n은 0 내지 10이다.
- [0060] 이 화합물은 n이 0.2 초과일 때 표 4에 나타나고 n이 0.2 미만일 때 표 5에 나타난 독특한 회절 패턴을 갖는다.
- [0061] 이들 신규한 화합물은 알루미늄, 인, 유기 지향제, 물 및 선택적인 금속의 공급원을 함께 혼합하고, 메탈로알루미늄노포스페이트를 결정화하기에 충분한 온도 및 시간에서 가열하는 방법에 의해 제조된다. 이 방법은 하기에 기술되어 있다.
- [0062] 본 발명의 합성 다공성 결정성 물질인 EMM-3은, 각각이 4면체 배위 원자의 8원 고리에 의해 정의되는 곧은 고도 타원형 채널과, 이와 교차하는, 각각이 4면체 배위 원자의 12원 고리로 정의되는 사인 모양의 타원형 채널을 포함하는 독특한 2차원 채널 시스템을 갖는 결정 상이다. 12원 고리 채널은 약 6.5Å 내지 약 6.1Å의 가로 산소 원자 사이의 단면 치수를 갖고, 8원 고리 채널은 약 1.2Å 내지 약 5.0Å의 단면 치수를 갖는다.
- [0063] X-선 회절 패턴의 변화는 EMM-3의 상이한 화학 조성 사이에서 일어날 수 있다. 예를 들어, EMM-3의 합성된 AIPO 형태에 따른 X-선 회절 패턴은 합성된 SAPO 형태의 X-선 회절 패턴과는 현저하게 상이하다. 정확한 EMM-3 구조는 하소 및 재수화 여부에 관계없이 그의 특정 조성 때문에 변할 수 있다. 합성되고 하소된/수화된 시료가 상이한 X-선 회절 패턴을 가질 수도 있는 반면, 하소된/탈수된 형태는 매우 유사한 회절 패턴을 갖는다.
- [0064] 합성된 상태에서 AIPO-EMM-3은 특징적인 X-선 회절 패턴을 갖고, 그의 본질적인 라인은 반사 기하학을 사용하고 1° 반사 슬릿을 사용하여 CuK α 방사선으로 측정된 하기 표 2에 주어진다. 상기 라인 강도는 가장 강한 라인 (I_0)을 참조로 하고, 이 경우 첫 번째 라인은 약 11.2Å에 있다. 변화는 구조내 특정 조성 및 그의 함량의 작용으로 일어난다. 이러한 이유로 강도 및 d-이격 값은 하기와 같이 주어진다:

표 2

합성된 AIPO-EMM-3에 대한 가장 현저한 X-선 회절선

d-이격(Å)	I/I ₀ (%)
11.5-10.9	80-100
11.1-10.6	5-50
9.62-9.22	5-50
6.56-6.37	5-50
5.44-5.31	20-60
5.35-5.23	30-70
4.78-4.68	5-50
4.30-4.21	5-50
4.23-4.15	50-80
4.10-4.02	30-70
4.04-3.97	50-80
3.99-3.92	20-60
3.88-3.81	5-40
3.26-3.21	20-60
2.822-2.788	20-60

[0065]

[0066]

합성된 상태에서, SAPO-EMM-3은 특징적인 X-선 회절 패턴을 갖고, 그의 본질적인 라인은 반사 기하학을 사용하고 1° 반사 슬릿을 사용하여 CuK α 방사선으로 측정된 하기 표 3에 주어진다. 상기 라인 강도는 가장 강한 라인(I₀)을 참조로 하기 전, 이 경우 첫 번째 라인은 약 4.0Å에 있다. 구조내 특정 조성 및 그의 함량의 작용으로 변화가 일어난다. 이러한 이유로, 강도 및 d-이격 값은 하기와 같이 주어진다:

표 3

합성된 SAPO-EMM-3에 대한 가장 현저한 X-선 회절선

d-이격(Å)	I/I ₀ (%)
11.3-10.7	50-100
11.0-10.5	5-50
9.51-9.12	5-50
6.49-6.31	5-50
5.38-5.25	50-100
4.74-4.64	5-50
4.20-4.13	50-100
4.10-4.03	20-60
4.03-3.96	60-100
3.84-3.77	5-40
3.23-3.19	5-50

[0067]

[0068]

본 발명의 EMM-3 물질은 결정도의 손실 없이 유기 주형제를 제거하기 위해 하소될 수도 있다. 이는 다른 외부 분자, 예컨대 탄화수소의 후속적인 흡착에 대한 물질을 활성화하는데 유용하다. 하소 시, EMM-3의 구조는 X-선 회절 패턴에 의해 지시된 바와 같이 변한다. 상기 언급된 바와 같이, 하소된 EMM-3 물질이 주위 조건하에 수화되는 경우, 회절 패턴은 하소된 EMM-3 물질이 탈수될 때 측정되는 것과 상이하다. 하소된/수화된 EMM-3을 독특하게 정의하는 본질적 라인이 하기 표 4에 나열되어 있고, 하소된/탈수된 EMM-3을 독특하게 정의하는 본질적 라인이 하기 표 5에 나열되어 있고, 이는 반사 기하학을 사용하고 1° 반사 슬릿을 사용하여 CuK α 방사선으로 측정된 것이다. 상기와 같이, 라인 강도는 가장 강한 라인(I₀)을 참조로 하고, 하소된/수화된 경우 첫 번째 라인은 약 10.7Å에 있고, 하소된/탈수된 경우 첫 번째 라인은 약 10.9Å에 있다. 구조내 특정 조성, 온도 및 수화 수준의 작용으로 변화가 일어난다. 이러한 이유로 강도 및 d-이격 값은 하기와 같이 주어진다:

표 4

하소된/수화된 EMM-3에 대한 가장 현저한 X-선 회절선

d-이격(Å)	I/I ₀ (%)
11.6-11.0	5-40
10.9-10.4	80-100
9.29-8.91	5-40
6.55-6.36	20-60
6.36-6.18	5-40
4.61-4.52	5-50
4.28-4.20	20-60
4.18-4.11	5-50
4.04-3.97	5-40
4.01-3.94	40-80
3.71-3.65	5-50
3.30-3.26	20-60
3.25-3.21	20-60
3.16-3.12	5-50
3.06-3.02	5-50
2.964-2.926	5-40

[0069]

표 5

하소된/탈수된 EMM-3에 대한 가장 현저한 X-선 회절선

d-이격(Å)	I/I ₀ (%)
11.2-10.6	80-100
9.48-9.09	5-40
6.53-6.34	5-40
6.42-6.24	5-40
5.52-5.39	1-20
4.70-4.60	5-40
4.19-4.11	5-40
4.16-4.08	1-20
4.02-3.95	5-40
3.19-3.15	1-20

[0070]

[0071]

EMM-3의 구조를, 상기 표 1과 같은 4면체 원자의 상호연결에 의해 기술하는 것 외에도, 물질의 모든 구조적 요소를 함유하는 가장 작은 반복 단위인 단위 세포에 의해 정의할 수도 있다. EMM-3의 공극 구조는 사인 모양의 12원 고리 채널의 방향에 따라 내려가는 (4면체 원자만을 나타낸) 도 1에 예시되어 있다. 도 1에는 4개의 박스로 정의되는 4개의 단위 세포들이 있다. 표 6은 단위 세포내 각각의 4면체 원자의 전형적인 위치를 Å 단위로 나열한다. 각각의 4면체 원자는 가교 원자에 결합되어 있고, 이는 또한 인접 4면체 원자에 결합된다. 4면체 원자는 4면체 배위를 가질 수 있는 것들이고, 리튬, 베릴륨, 붕소, 마그네슘, 알루미늄, 규소, 인, 티타늄, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄, 갈륨, 제르마늄, 비소, 인듐, 주석 및 안티몬이 포함되나, 이로써 제한되지 않는다. 가교 원자는 2개의 4면체 원자를 연결할 수 있는 것들이고, 이의 예로는 산소, 질소, 불소, 황, 셀레늄 및 탄소 원자가 포함되나, 이로써 제한되지 않는다.

[0072]

산소의 경우, 가교 산소가 또한 수소 원자와 연결되어 하이드록실 기(-OH-)를 형성하는 것이 가능하다. 탄소의 경우, 탄소가 또한 2개의 수소 원자와 연결되어 메틸렌 기(-CH₂-)를 형성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 가교 메틸렌 기는 MIL-57인 지르코늄 다이포스포네이트에서 나타나고 있다. 문헌[C. Serre, G. Ferey, J. Mater. Chem. 12, p. 2367 (2002)]을 참조한다. 가교 황 및 셀레늄 원자는 미세다공성 물질의 UCR-20-23 족에서 보여지고 있다. 문헌[N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, Science 298, p. 2366 (2002)]을 참조한다. 가교 불소 원자는 리튬 하이드라지늄 플루오로베릴레이트에서 보여지고 있고, 이는 ABW 구조 유형을 갖는다. 문헌[M. R. Anderson, I. D. Brown, S. Vilminot, Acta Cryst. B29, p. 2626 (1973)]을 참조한다. 4면체 원자가 결정 힘 (예를 들어, 무기 또는 유기 종의 존재하에) 또는 4면체 및 가교 원자의 선택에 의해 움직일 수도 있기 때문에, ±0.5Å의 범위는 x 및 y 좌표 위치에 대해 포함되고, ±1Å의 범위는 z 좌표 위치에 대한 것이다.

표 6

EMM-3 구조에 대한 4면체 원자(T)의 위치, T가 규소이고 가교 원자가 산소일 때의 근사값 및 전형적인 값(단위: Å)

원자	X(Å)	y(Å)	z(Å)
T 1	2.272	1.626	2.421
T 2	0.000	1.577	4.500
T 3	0.000	1.570	12.472
T 4	0.000	0.725	7.542
T 5	2.262	0.000	10.963
T 6	8.040	4.728	2.421
T 7	0.000	4.777	4.500
T 8	0.000	4.784	12.472
T 9	0.000	5.630	7.542
T10	8.050	6.355	10.963
T11	8.040	7.981	19.505
T12	0.000	7.932	17.425
T13	0.000	7.925	9.454
T14	0.000	7.080	14.383
T15	2.272	11.083	19.505
T16	0.000	11.132	17.425
T17	0.000	11.139	9.454
T18	0.000	11.984	14.383
T19	8.040	11.083	19.505
T20	8.050	0.000	10.963
T21	2.272	7.981	19.505
T22	2.262	6.355	10.963
T23	2.272	4.728	2.421
T24	8.040	1.626	2.421
T25	7.428	7.981	13.383
T26	5.156	7.932	15.463
T27	5.156	7.925	1.509
T28	5.156	7.080	18.505
T29	7.418	6.355	0.000
T30	2.884	11.083	13.383
T31	5.156	11.132	15.463
T32	5.156	11.139	1.509
T33	5.156	11.984	18.505
T34	2.894	0.000	0.000
T35	2.884	1.626	8.542
T36	5.156	1.577	6.462
T37	5.156	1.570	20.416
T38	5.156	0.725	3.421
T39	7.428	4.728	8.542
T40	5.156	4.777	6.462
T41	5.156	4.784	20.416
T42	5.156	5.630	3.421
T43	2.884	4.728	8.542
T44	2.894	6.355	0.000
T45	7.428	1.626	8.542
T46	7.418	0.000	0.000
T47	7.428	11.083	13.383
T48	2.884	7.981	13.383

[0073]

[0074]

EMM-3의 완전한 구조는 완전하게 연결된 3차원 골격에서 상기 정의된 바와 같은 복수의 단위 세포를 연결함으로써 지어진다. 하나의 단위 세포에서 4면체 원자는 그의 인접 단위 세포 모두의 특정 4면체 원자와 연결된다. 표 1이 EMM-3의 주어진 단위 세포에 대한 모든 4면체 원자의 연결을 나열하는 반면, 이러한 연결은 동일한 단위 세포내 특정 원자와가 아닌 인접 단위 세포와 이루어질 수도 있다. 예를 들어, 표 1에 나열된 원자가 표 6에 나열된 바와 같은 특정 좌표를 갖는 경우, 원자 T4는 동일한 단위 세포내 원자 T2 및 T35와 연결된다. 그러나, 원자 T17 및 T45에 대한 T4 연결은 2개의 인접 단위 세포들이다. 표 1에 나열되어 있는 모든 연결은 가까운 동일한 단위 세포 또는 인접한 단위 세포에 관계없이 가장 가까운 4면체(T) 원자와 이루어지도록 된다.

[0075]

비록 표 6에 주어진 각각 좌표가 이상적인 구조에서 4면체 원자의 위치를 정확하게 반영할 수도 있지만, 실제 구조는 상기 표 1에 나타난 골격 원자 간의 연결성에 의해 보다 정확하게 기술될 수 있다. 이 연결성을 기술하는 다른 방식은 문헌[W. M. Meier and H. J. Moeck, in the Journal of Solid State Chemistry 27, p. 349 (1979)]에 의한 미세다공성 골격에 적용된 바와 같은 좌표 순서의 사용에 의한 것이다. 미세다공성 골격에서, 각각의 4면체 원자(N_0) (T-원자)는 가교 원자(전형적으로, 산소)를 통한 N_1 이 4인 인접 T-원자와 연결된다. 그

후, 이들 인접 T-원자는 다음 껍질에서 N₂ T-원자와 연결된다. 두 번째 껍질에서 N₂ 원자는 세 번째 껍질의 N₃ T-원자와 연결된다. 각각의 T-원자는 오직 한번 계수되고, 예를 들어 T-원자가 4원 고리인 경우, 4번째 껍질에서 N₀ 원자는 두 번 계수되지 않는다. 이러한 방법론을 사용하여, 배위 순서는 4-연결된 T-원자들 각각의 고유한 T-원자에 대해 측정될 수 있다. 하기 라인은 각각의 껍질에서 T-원자의 최대 수를 나열한 것이다:

[0076] $N_0 = 1;$

[0077] $N_1 \leq 4;$

[0078] $N_2 \leq 12;$

[0079] $N_3 \leq 36;$

[0080] $N_k \leq 4 \cdot 3^{k-1}.$

[0081] 3차원 골격에서 주어진 T-원자에 대해, 그의 4개의 인접 T-원자와의 연결과 관계된 6개의 각이 있다. 이들 6개의 각에 연결된 가장 작은 고리의 크기를 지시하는 방식, 소위 꼭지점 기호(vertex symbol)는 문헌[M.O'Keefe and S.T. Hyde in Zeolites 19, p. 370 (1997)]에 개시되어 있다. 순서는 반대 각 쌍이 함께 묶이도록 하는 것이다. 예를 들어, 최고점 4.4.6.6.6₂.8은 반대 각의 첫 번째 쌍이 4고리를 함유하고, 두 번째 쌍이 6고리를 함유하며, 세 번째 쌍이 6고리 및 8고리를 함유함을 나타낸다. 배위 순서 및 꼭지점 기호의 조합은, 국제 제올라이트 학회의 구조 위원회에 의하면, 이들이 다른 유형의 미세다공성 골격과 명확하게 구별되어 사용될 수 있도록 특정 골격의 위상에 대해 독특하게 나타난다고 한다(문헌["Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, Elsevier, Amsterdam (2001)] 참조). 주어진 구조에 대한 배위 순서 및 꼭지점 기호를 결정하는 하나의 방법은 컴퓨터 프로그램 제오티사이트(zeoTsites)를 사용하여 골격 원자의 원자 좌표로부터이다(문헌[G. Sastre, J. D. Gale, Microporous and mesoporous Materials 43, p. 27 (2001)] 참조).

EMM-3 구조에 대한 좌표 순서는 표 7에 주어지 있다. 표 7에 나열된 바와 같은 T-원자 연결성은 오직 T-원자에 대한 것이다. 가교 원자, 예컨대 산소는 통상적으로 T-원자와 연결된다. 비록 대부분의 T-원자가 가교 원자를 통해 다른 T-원자와 연결되나, 골격 구조를 갖는 물질의 특정 결정에서는 많은 T-원자가 서로 연결되지 않을 수도 있다. 비-연결성에 대한 이유는 결정의 가장자리에 위치한 T-원자에 의한 것과, 예를 들어 결정의 공극에 의한 결함 부위에 의한 것 등을 포함한다. 표 7에 나열된 골격은 그의 조성, 단위 세포 치수 또는 공간 군 대칭성에 의해 결코 제한되지 않는다.

표 7

EMM-3 구조에 대한 배위 순서 및 꼭지점 기호

원자 번호	원자 표지	배위 순서	꼭지점
1	T 1	4 10 19 31 49 72 97 124 155 194	4.4.6.6.6 ₂ .8
2	T 2	4 10 20 32 48 71 98 126 155 192	4.6.4.6.6 ₂ .8
3	T 3	4 9 17 30 49 73 97 120 154 199	4.6.4.6.4.12 ₂₆
4	T 4	4 10 19 31 51 73 93 123 157 195	4.6 ₂ .4.6 ₂ .6 ₂ .12 ₁₈
5	T 5	4 9 18 29 48 72 94 124 156 192	4.4.4.8.6 ₂ .6 ₂

[0082]

[0083] 이상적인 구조는 단지 4-배위 T-원자만을 함유하는 것이지만, 특정 조건하에서는 몇몇 골격 원자가 5- 또는 6-배위일 수도 있다. 이는 예를 들어 물질의 조성이 주로 인 및 알루미늄 T-원자를 함유할 때 수화의 조건하에 일어날 수도 있다. 이것이 발생할 때, T-원자가 물 분자(-OH₂), 또는 하이드록실 기(-OH)의 1개 또는 2개의 산소 원자로 배위될 수도 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 분자체 AlPO₄-34는, 문헌[A. Tuel et al. in J. Phys. Chem. B 104, p. 5697 (2000)]에 기술된 바와 같이, 수화되는 경우, 몇몇의 알루미늄 T-원자 배위를 4-배위로부터 5- 및 6-배위로 가역적으로 변화시키는 것으로 공지되어 있다. 또한, 몇몇 골격 T-원자는 문헌[H.

Koller in J. Am. Chem Soc. 121, p. 3368 (1999)]에 기술된 바와 같이 불소의 존재하에 5-배위 T-원자를 갖는 물질을 제조하는 경우 플루오라이드 원자(-F)에 배위될 수 있다.

[0084] 비록 EMM-3의 완전한 구조가 도 1에 도시되어 있지만, 그의 구조에만 독특한 부단위체가 있다. 부단위체는 특정 구조의 단위 세포내에 위치한 보다 작은 특정 4면체 원자 단위이다. 주어진 물질의 완전한 구조는 이들 단위의 특정 조합 및 연결로부터 형성된 것처럼 보일 수 있다. 예컨대, 이중 4개 고리, 육각기둥, 및 다면체 케이지, 예컨대 소달라이트, 쥐멜레나이트 및 카바자이트 케이지가 있다. 다른 예로는 1차원 부단위체, 예컨대 사슬, 컬럼 및 튜브가 있다. 전형적인 미세다공성 물질의 부단위체로는 문헌[S. Han and J. V. Smith in Acta Cryst. (1999), A55, pp. 332-382]에 기술된 것이 있다. EMM-3의 구조는 다른 골격 물질(도 2 참조)에서 보이는 2개의 부단위체로 구성되어 있다. 또한, 도 2a에 도시된 부단위체는 MEI 및 BPH 골격 부분이며, 면 기호 (face symbol) $6^3 4^6$ 을 갖는다. 이들 3개의 문자 코드는 문헌[Ch. Baerlocher, W. M. Meier, and D. H. Olson in "Atlas of Zeolite Framework Types", 5th revised edition, Elsevier, New York (2001)]에 기술된 바와 같은 골격 유형 코드이다. 면 기호 $6^4 2^2$ 를 갖는 도 2b에 도시된 바와 같은 부단위체는 ATO, DFO, IFR, OSI, SAO 골격 부분이다.

[0085] EMM-3에서 부단위체 2a 및 2b는 이들의 다른 골격과 상이한 방식으로 연결되어 특별한 1차원 부단위체의 컬럼을 형성한다. 이들 신규한 부단위체의 컬럼이 도 3에 도시된다.

[0086] 표 8 및 표 9는 부단위체 3a 및 3b내 각각의 4면체 원자의 위치를 Å 단위로 나타낸다. 각각의 4면체 원자는 가교 원자와 결합되고, 이는 또한 인접 4면체 원자와 결합된다.

표 8

기본적인 EMM-3 부단위체 3a에 대한 4면체(T) 원자의 위치.
(하기 값은 Å 단위이고 ±0.5Å의 범위를 갖는 근사값이고, T가 규소이고 가교 원자가 산소일 때 전형적인 값이다)

원자	x(Å)	y(Å)	z(Å)
T 1	4.051	2.356	6.961
T 2	3.430	3.983	9.381
T 3	3.430	7.084	9.381
T 4	4.051	15.067	6.961
T 5	4.051	8.711	6.961
T 6	3.430	13.440	4.541
T 7	3.430	10.338	4.541
T 8	6.313	0.785	8.468
T 9	6.313	3.926	5.453
T10	6.313	3.080	10.381
T11	6.313	7.141	5.453
T12	6.313	7.987	10.381
T13	8.576	2.356	6.961
T14	9.197	7.084	9.381
T15	9.197	3.983	9.381
T16	6.313	10.282	8.468
T17	6.313	9.436	3.540
T18	8.576	8.711	6.961
T19	6.313	13.496	8.468
T20	6.313	14.343	3.540
T21	6.313	16.638	5.453
T22	8.576	15.067	6.961
T23	9.197	10.338	4.541
T24	9.197	13.440	4.541

[0087]

표 9

기본적인 EMM-3 부단위체 3b에 대한 4면체(T) 원자의 위치.
(하기 값은 Å 단위이고 ± 0.5Å의 범위를 갖는 근사값이고 T가 규소이고 가교 원자가 산소일 때 전형적인 값이다)

원자	x(Å)	y(Å)	z(Å)
T 1	2.273	1.627	2.420
T 2	0.000	1.578	4.500
T 3	0.000	0.724	7.540
T 4	8.040	4.729	2.420
T 5	0.000	4.777	4.500
T 6	0.000	5.631	7.540
T 7	2.273	4.729	2.420
T 8	8.040	1.627	2.420
T 9	2.883	1.627	8.541
T10	5.157	1.578	6.460
T11	5.157	0.724	3.420
T12	7.430	4.729	8.541
T13	5.157	4.777	6.460
T14	5.157	5.631	3.420
T15	2.883	4.729	8.541
T16	7.430	1.627	8.541

[0088]

[0089]

또한, 본 발명은 표 2 또는 표 3과 유사한 회절 패턴을 갖는 EMM-3의 결정성 알루미늄오포스페이트 또는 메탈로알루미늄오포스페이트 조성을, 알루미늄, 인, 유기 지향제(R), 물 및 선택적인 금속(Me)의 공급원과 하기 몰비 범위의 조성으로 함께 혼합함으로써 합성하는 방법을 포함한다:

P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0.5 내지 2
R/Al ₂ O ₃	0.1 내지 4
H ₂ O/Al ₂ O ₃	20 내지 1000
Me/Al ₂ O ₃	0 내지 2

[0090]

[0091]

바람직하게는 하기 범위이다:

P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0.9 내지 1.1
R/Al ₂ O ₃	0.3 내지 1.0
H ₂ O/Al ₂ O ₃	30 내지 80
Me/Al ₂ O ₃	0 내지 0.6

[0092]

[0093]

Me는 B, Ga, Si, Ge, Zn, Mg, Fe, Co, Ni, Be, Mn, Ti 및 Zr중 하나 이상이다.

[0094]

상기 유기 지향제는 바람직하게는 헥사메토늄 다이하이드록사이드이고, 이때 헥사메토늄은 N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄이다. 알루미늄의 공급원은 수화된 알루미늄, 슈도-보에마이트, 콜로이드성 알루미늄 및 알루미늄 하이드록사이드일 수 있다. 인의 공급원은 인산 및 암모늄 오포스페이트일 수 있다. 금속의 공급원은 유기 규소, 예컨대 테트라에틸오르쏘실리케이트, 제르마늄(IV) 에톡사이드, 콜로이드성 실리카, 실리카 겔, 폼드(fumed) 실리카 및 다양한 금속(Me) 염, 예컨대 아연 니트레이트, 코발트 아세테이트, 철 클로라이드 및 마그네슘 니트레이트 등이 있다. 그 후, 혼합물은 알루미늄오포스페이트 또는 메탈로알루미늄오포스페이트를 결정화하기에 충분한 온도 및 시간에서 가열된다.

[0095]

본 발명의 결정성 물질은 본 발명의 여러 상업적/공업적 중요성을 포함하는 다양한 화학적 전환 공정, 특히 유기 화합물 전환 공정을 촉매하는 데 사용될 수 있다. 단독으로 또는 다른 결정성 물질을 포함하는 하나 이상의 촉매 활성 물질과 함께, 본 발명의 결정성 물질에 의해 효과적으로 촉매되는 화학적 전환 공정의 예로는 산 활성을 갖는 촉매를 요구하는 공정을 포함한다.

[0096]

그러므로, EMM-3의 활성 형태는 높은 산 활성을 나타내고, 1 내지 12의 알파값을 갖는다. 알파값은 표준 촉매

에 비교하여 상기 촉매의 대략적인 촉매적 분해 활성을 나타내고, 상대적인 비율 상수값(단위 시간당 촉매의 부피당 노르말 핵산 전환의 비율)을 제공한다. 이는 1의 알파(속도 상수 = 0.016/초)로서 취해진 실리카-알루미나 분해 촉매의 활성을 기초로 한다. 알파 시험은 미국 특허 제 3,354,078 호 및 문헌[Journal of Catalysis 4,527 (1965); 6,278 (1966); and 61,395(1980)]에 기술되어 있고, 이를 각각 본 명세서에 참고로 인용한다. 본원의 시험의 실험 조건은 문헌[Journal of Catalysis 61, 395(1980)]에 상술된 바와 같은 일정한 온도 538°C 및 다양한 유속을 포함한다.

[0097] 촉매로서 사용될 때, 본 발명의 결정성 물질은 임의의 유기 성분 부분 또는 모두를 제거하기 위해 처리될 수도 있다. 이는 온도 처리에 의해 편리하게 수행되고, 합성 상태의 물질이 약 370°C 이상의 온도에서 1분 이상 내지 일반적으로 20시간 이하 동안 가열된다. 대기압 이하가 열처리에 대해 사용될 수 있는 반면, 대기 압력은 편리한 이유로 바람직하다. 열처리는 약 925°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 열처리 생성물, 특히 그의 금속, 수소 및 압모늄 형태는 특정 유기 예를 들어 탄화수소 전환 반응의 촉매 작용에서 특히 유용하다.

[0098] 촉매로 사용될 때, 결정성 물질은 수화 성분, 예컨대 텅스텐, 바나듐, 몰립데늄, 레늄, 니켈, 코발트, 크롬, 망간 또는 귀금속 예컨대 백금 또는 팔라듐과 궁극적으로 조합될 수 있고, 이때 수화-탈수 기능이 수행된다. 그러한 성분은 결정화 방식으로 조성물중에 존재할 수 있고, IIIA 족 원소 예를 들어 알루미늄이 구조내에 존재하거나, 조성물에 포함되거나, 또는 그와 함께 물리적으로 친밀 혼합되는 정도로 조성물내에서 교환될 수 있다. 이러한 성분은 예를 들어 백금의 경우에 백금 금속-함유 이온을 함유하는 용액으로 EMM-3을 처리하는 것에 의해 조성물내에 포함될 수 있다. 그러므로, 상기 목적에 적합한 백금 화합물로는 클로로플라티산, 플라티노스 클로라이드, 및 플라티늄 아민 착물을 함유하는 다양한 화합물을 들 수 있다.

[0099] 본 발명의 결정성 물질은, 유기 화합물 전환 공정에서 촉매로 또는 흡착제로 사용되는 경우, 적어도 부분적으로 탈수되어야 한다. 이는 공기, 질소 등의 대기하에서 대기압, 대기압 이하 또는 초대기압하에서 100°C 내지 약 370°C의 온도로 30분 내지 48시간동안 가열함으로써 수행될 수 있다. 또한, 탈수는 EMM-3을 단지 진공하에 위치시킴으로써 실온에서 수행될 수 있지만, 충분한 양의 탈수를 얻기 위해서는 보다 긴 시간이 요구된다.

[0100] 많은 촉매의 경우, 본 발명의 결정을 온도 저항성을 갖는 또 다른 물질 및 유기 전환 공정에 이용되는 다른 조건들과 혼입시키는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 물질로는 활성 및 비활성 물질 및 합성 또는 천연 제올라이트, 및 무기 물질, 예컨대 점토, 실리카 및/또는 산화금속, 예컨대 알루미늄이나 포함된다. 후자는 천연이거나 젤라틴성 침전물의 형태 또는 실리카 및 산화금속의 혼합물을 포함하는 겔 형태로 존재할 수도 있다. 활성인 본 발명의 결정과 함께, 즉 위 결정과 조합되거나 그의 합성 중에 존재하는 물질과 함께 사용하면, 특정 유기 전환 공정에서의 촉매의 전환 및/또는 선택도가 변화되는 경향이 있다. 비활성 물질은 적합하게는 주어진 공정에서 전환의 양을 제어하기 위한 희석제로서 제공되어, 생성물을, 반응의 속도를 제어하기 위한 다른 방법을 사용하지 않고, 경제적으로 및 순서대로 수득할 수 있게 한다. 이들 물질은 화학적 작동 조건하에서 촉매의 분쇄 강도를 향상시키기 위해 천연 점토, 예를 들어 벤토나이트 및 카올린으로 혼입될 수도 있다. 상기 물질, 즉 점토, 산화물 등은 촉매에 대한 결합제로서 작용한다. 상업적인 사용에서는 촉매가 분말-유사 물질로 분해되는 것을 방지하는 것이 바람직하기 때문에, 양호한 분쇄 강도를 갖는 촉매를 제공하는 것이 바람직하다. 이들 점토 및/또는 산화물 결합제는 촉매의 분쇄 강도를 개선할 목적으로만 통상적으로 사용되어 왔다.

[0101] 본 발명의 결정과 조성될 수 있는 천연 점토는 몬트모릴로나이트 및 카올린 족을 포함하고, 이 족은 서브벤토나이트, 및 디시(Dixie), 맥나니(McNamee), 지오기아(Georgia) 및 플로리다(Florida) 점토로 시판되는 카올린 또는 주요 광물 성분이 할로사이트, 카올리나이트, 디카이트, 나크라이트, 또는 아나옥사이트인 기타 물질이 포함된다. 그러한 점토는 본래 광산에서 캐낸 상태와 같이 원재료 상태로 사용되거나, 또는 초기의 하소, 산처리 또는 화학적 변형되어 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 결정과 조성되기에 유용한 결합제는 무기 산화물, 예컨대 실리카, 지르코니아, 티타니아, 마그네시아, 베릴리아, 알루미나, 및 그의 혼합물이 포함된다.

[0102] 상기 물질 외에도, 신규한 결정은 다공성 기질 물질과 조성될 수 있고, 예로는 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아 및 실리카-티타니아와 있고, 3원 조성물, 예컨대 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아일 수 있다.

[0103] 미분된 결정성 물질 및 무기 산화물 매트릭스의 상대적 비율은 매우 다양하고, 결정 함량은 약 1 내지 약 90중량%, 보다 통상적으로, 특히 비드 형태로 제조되는 경우에는 복합체의 약 2 내지 약 80중량%의 범위이다.

[0104] 본 발명의 특징 및 그 실시양태를 보다 구체적으로 설명하기 위해 하기 실시예를 제시한다.

실시예

[0105] **실시예 1**

[0106] AlPO EMM-3의 합성

[0107] 하기 조성의 합성 겔:

[0108] $0.5R(OH)_2 : Al_2O_3 : P_2O_5 : 45H_2O$

[0109] 상기 식에서,

[0110] R은 N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄(헥사메토늄)이다.

[0111] 상기를 용기의 중량을 쟈 플라스틱 비이커에 85% H₃PO₄ 49.2 g, H₂O 50 g, 및 수화된 알루미나 29.4 g(콘데아/비스타 카타팔 A(Condea/Vista Catapal A), 26% H₂O)를 첨가함으로써 제조한다. 혼합물을 약주격으로 1분동안 혼합하고 생성된 두꺼운 페이스트를 5분동안 숙성시킨다. 혼합물을 다시 약주격으로 1분동안 혼합한다. 이 혼합물에 22% 헥사메토늄 다이하이드록사이드 114.5 g 및 H₂O 6.9 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합하고, 배합기로 옮긴 후, 5분동안 전체적으로 균질화한다. 그 후, 백색 겔을 테플론(Teflon)-라인의 오토클레이브와 300ml 교반된 스테인리스 스틸 오토클레이브 사이에 나눈다. 테플론-라인의 오토클레이브를 160°C에서 20시간동안 공기 오븐중에서 정상 조건하에 반응시키고, 스테인리스 스틸 오토클레이브를 250 rpm의 교반 속도로 20시간동안 160°C에서 반응시킨다. 오토클레이브를 실온으로 냉각한 후, 생성물을 원심분리로 회수한 후, 탈이온화한 H₂O로 재슬러리화하고 4회 이상 원심분리하여 생성물을 세척한다. 생성물을 115°C에서 공기 오븐중에 건조시킨 후, 분말 X-선 회절에 의해 분석하고 순수 EMM-3을 표 10 및 도 4에 나타난 바와 같이 수득한다:

표 10

합성된 AlPO EMM-3의 X-선 회절 나열(CuK α 방사선을 사용하는 지멘스 D5000 회절계)

2-θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.91	11.2	100
8.16	10.8	20
8.38	10.5	13
9.38	9.42	22
9.49	9.31	7
10.86	8.14	2
13.69	6.46	24
13.94	6.35	4
15.02	5.89	2
15.22	5.82	3
15.79	5.61	6
16.31	5.43	6
16.49	5.37	30
16.75	5.29	44
18.75	4.728	21
18.98	4.672	9
20.23	4.385	7
20.86	4.255	23
21.18	4.192	66
21.87	4.061	47
22.19	4.003	67
22.48	3.952	32
23.11	3.845	16
23.31	3.813	3
23.60	3.767	5
24.10	3.689	2
25.87	3.441	7
26.02	3.421	7
26.90	3.312	4
27.18	3.278	5
27.56	3.234	33
28.33	3.147	12
28.60	3.119	2
28.99	3.078	5
29.25	3.051	13
29.87	2.989	3
30.09	2.968	6
30.63	2.916	3
31.35	2.851	5
31.88	2.805	32
32.96	2.715	7
33.42	2.679	10
34.17	2.622	4
34.45	2.601	3
34.93	2.567	4
35.24	2.545	4
35.37	2.536	9
36.43	2.464	1
37.15	2.419	3
37.37	2.404	1
38.88	2.314	1
40.15	2.244	6
41.49	2.175	6

[0112]

[0113]

[0114] 실시예 2

[0115] EMM-3의 하소

[0116] 실시예 1로부터의 시료 일부를 2시간 내에 650℃로 가열함으로써 하소한 후 2시간동안 유지한다. 이 하소된 시료 일부를 신테그(Scintag) XDS 2000 회절계 상에 장착된 높은 온도의 X-선 회절 챔버내의 백금 가열 스트립 상에 올려놓았다. 시료 온도를 150℃로 맞추고, 챔버를 건조 질소의 유량으로 정화한다. 그 후, X-선 회절 패턴을 측정하고 하기 표 11 및 도 5에 나타낸다:

표 11

하소되고 탈수된 EMM-3의 X-선 회절 나열(CuK α 방사선을 사용하는 신타그 XDS 2000 회절계)

2-θ	D(Å)	I/I ₀ (%)
8.10	10.9	100
9.52	9.28	18
13.76	6.43	13
13.99	6.33	19
14.93	5.93	1
16.24	5.45	7
16.94	5.23	2
19.06	4.652	11
19.68	4.507	2
20.53	4.322	2
21.41	4.147	10
21.55	4.120	7
22.27	3.988	17
23.74	3.746	4
24.17	3.679	1
26.25	3.393	3
26.91	3.311	4
27.63	3.226	3
27.71	3.216	0
28.15	3.167	9
29.35	3.041	3
29.52	3.024	1
29.78	2.998	1
29.94	2.982	5
32.02	2.793	2
32.68	2.738	3
33.15	2.701	2
37.06	2.424	1
37.24	2.413	1

[0117]

[0118]

이러한 하소된 시료의 다른 일부를 주위 조건하에 실온에서 수 시간동안 수화한다. 그 후, X-선 회절 패턴을 CuK α 방사선을 사용하여 측정하고 하기 표 12 및 도 6에 나타낸다:

표 12

하소되고 수화된 EMM-3의 X-선 회절 나열(CuK α 방사선을 사용하는 지멘스 D5000 회절계)

2-θ	d(Å)	I/Io(%)
7.58	11.7	4
7.81	11.3	19
8.29	10.7	100
9.71	9.10	18
9.72	9.09	7
13.71	6.45	36
13.81	6.41	10
14.12	6.27	15
14.52	6.09	4
16.40	5.40	10
16.62	5.33	2
17.10	5.18	3
19.09	4.65	4
19.45	4.56	29
20.48	4.33	1
20.93	4.24	38
21.43	4.14	25
22.16	4.01	19
22.34	3.976	53
22.89	3.883	15
23.52	3.780	3
24.19	3.676	23
24.70	3.601	3
26.75	3.330	2
27.17	3.280	30
27.59	3.230	32
27.80	3.207	7
28.41	3.139	22
29.33	3.043	25
30.33	2.945	17
30.80	2.901	10
31.42	2.845	6

[0119]

[0120]

실시예 3

[0121]

SAPO EMM-3의 합성

[0122]

하기 조성의 합성 겔:

[0123]

0.5R(OH)₂:Al₂O₃:P₂O₅:0.2SiO₂:45H₂O:8CH₃CH₂OH

[0124]

상기 식에서,

[0125]

R은 N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄(헥사메토늄)이다.

[0126]

상기를 용기의 중량을 쟈 플라스틱 비이커에 85% H₃PO₄ 10.92 g, H₂O 12.0 g, 및 수화된 알루미나 6.54 g(콘데아/비스타 카타팔 A, 26% H₂O)를 첨가함으로써 제조한다. 혼합물을 약주격으로 1분동안 혼합하고 생성된 두꺼운 페이스트를 5분동안 숙성시킨다. 혼합물을 다시 약주격으로 1분동안 혼합한다. 이 혼합물에 98% 테트라에틸오르쏘실리ケート(알드리치(Aldrich)) 1.97 g, 22% 헥사메토늄 다이하이드록사이드(사켄 인코포레이티드(SACHEM, Inc)) 25.45 g 및 200 프루프(proof) 에탄올 17.46 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, AIPO EMM-3 시드(seed) 1.00 g 및 H₂O 0.65 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, 배합기로 옮기고, 5분동안 전체적으로 균질화한다. 그 후, 백색 겔을 테플론-라인의 오토클레이브에 두고 공기 오븐중에서 160℃에서 48시간동안 반응시킨다. 오토클레이브를 실온으로 냉각한 후, 생성물을 원심분리로 회수한 후, 탈이온화한 H₂O로 재슬러리화하고 4회 이상 원심분리하여 생성물을 세척한다. 생성물을 115℃에서 공기 오븐중에 건조시킨 후, 분말 X-선 회절로 분석하고 순수 EMM-3을 수득한다. 원소 분석에 의해 Si 1.40%, Al 17.0% 및 P 17.8%의 하기 화학량론의 생성물을 나타낸다:

- [0127] $\text{Si}_{0.04}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.46}$
- [0128] 이 시료의 일부를 공기중에서 650℃에서 3시간동안 하소시켰더니, 11.1% n-헥산을 50 토르 압력, 24℃에서 흡수하는 것으로 확인되었다.
- [0129] **실시예 4**
- [0130] SAPO EMM-3의 합성
- [0131] 하기 조성의 합성 겔:
- [0132] $0.5\text{R}(\text{OH})_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:0.4\text{SiO}_2:45\text{H}_2\text{O}$
- [0133] 상기 식에서,
- [0134] R은 N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄(헥사메토늄)이다.
- [0135] 상기를 용기의 중량을 잰 플라스틱 비이커에 85% H_3PO_4 13.77 g, H_2O 15.0 g, 및 수화된 알루미늄 8.24 g(콘데아/비스타 카타팔 A, 26% H_2O)를 첨가함으로써 제조한다. 혼합물을 약주격으로 1분동안 혼합하고 생성된 두꺼운 페이스트를 5분동안 숙성시킨다. 혼합물을 다시 약주격으로 1분동안 혼합한다. 이 혼합물에 98% 테트라에틸오르쏘실리케이트(알드리치) 4.98 g 및 22% 헥사메토늄 다이하이드록사이드(사캠 인코포레이티드) 32.08 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, AlPO EMM-3 시드(seed) 1.00 g 및 H_2O 0.94 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, 배합기로 옮기고, 5분동안 전체적으로 균질화한다. 그 후, 백색 겔을 테플론-라인의 오토클레이브에 두고 공기 오븐중에서 160℃에서 48시간동안 반응시킨다. 오토클레이브를 실온으로 냉각한 후, 생성물을 원심분리로 회수한 후, 탈이온화한 H_2O 로 재슬러리화하고 4회 이상 원심분리하여 생성물을 세척한다. 생성물을 115℃에서 공기 오븐중에 건조시킨 후, 분말 X-선 회절로 분석하고 순수 EMM-3을 수득한다. 원소 분석에 의해 Si 2.5%, Al 17.1% 및 P 18.0%의 하기 화학량론의 생성물을 나타낸다:
- [0136] $\text{Si}_{0.068}\text{Al}_{0.486}\text{P}_{0.446}$
- [0137] 이 시료의 일부를 공기중에서 650℃에서 3시간동안 하소시켰더니, 12.3% n-헥산을 50 토르 압력, 23℃에서 흡수하는 것으로 확인되었다.
- [0138] **실시예 5**
- [0139] SAPO EMM-3의 합성
- [0140] 하기 조성의 합성 겔:
- [0141] $0.5\text{R}(\text{OH})_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:0.2\text{SiO}_2:45\text{H}_2\text{O}$
- [0142] 상기 식에서,
- [0143] R은 N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄(헥사메토늄)이다.
- [0144] 상기를 용기의 중량을 잰 플라스틱 비이커에 85% H_3PO_4 14.24 g, H_2O 15.0 g 및 수화된 알루미늄 8.52 g(콘데아/비스타 카타팔 A, 26% H_2O)를 첨가함으로써 제조한다. 혼합물을 약주격으로 1분동안 혼합하고 생성된 두꺼운 페이스트를 5분동안 숙성시킨다. 혼합물을 다시 약주격으로 1분동안 혼합한다. 이 혼합물에 98% 테트라에틸오르쏘실리케이트(알드리치) 2.57 g 및 22% 헥사메토늄 다이하이드록사이드(사캠 인코포레이티드) 33.18 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, AlPO EMM-3 시드 1.00 g 및 H_2O 1.49 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, 배합기로 옮기고, 5분동안 전체적으로 균질화한다. 그 후, 백색 겔을 테플론-라인의 오토클레이브에 두고 공기 오븐중에서 160℃에서 48시간동안 반응시킨다. 오토클레이브를 실온으로 냉각한 후, 생성물을 원심분리로 회수한 후, 탈이온화한 H_2O 로 재슬러리화하고 4회 이상 원심분리하여 생성물을 세척한다. 생성물을 115℃에서 공기 오븐중에 건조시킨 후, 분말 X-선 회절로 분석하고 순수 EMM-3을 수득한다. 원소 분석에 의해 Si 1.2%, Al 17.5% 및 P 19.4%의 하기 화학량론의 생성물을 나타낸다:
- [0145] $\text{Si}_{0.032}\text{Al}_{0.492}\text{P}_{0.475}$

[0146] 이 시료의 일부를 공기중에서 650℃에서 3시간동안 하소시켰더니, 11.7% n-헥산을 50 토르 압력, 24℃에서 흡수하는 것으로 확인되었다.

[0147] 실시예 6

[0148] SAPO EMM-3의 합성

[0149] 하기 조성의 합성 겔:

[0150] $0.5R(OH)_2 : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.4SiO_2 : 45H_2O$

[0151] 상기 식에서,

[0152] R은 N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄(헥사메토늄)이다.

[0153] 상기를 125ml 테플론 병에 22% 헥사메토늄 다이하이드록사이드(사켄) 33.67 g 및 폼드 실리카 1.67 g을 첨가함으로써 제조하고, 진탕한 후, 100℃ 오븐에 3시간동안 둔다. 용기의 중량을 쟈 플라스틱 비이커에 85% H₃PO₄ 14.45 g, H₂O 12.44 g 및 수화된 알루미늄 8.65 g(콘데아/비스타 카타팔 A, 26% H₂O)를 첨가한다. 혼합물을 약주격으로 1분동안 혼합하고 생성된 두꺼운 페이스트를 5분동안 숙성시킨다. 혼합물을 다시 약주격으로 1분동안 혼합한다. 이 혼합물에 AlPO EMM-3 시드 1.00 g 및 H₂O 4.12 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, 배합기로 옮기고, 5분동안 전체적으로 균질화한다. 그 후, 백색 겔을 테플론-라인의 오토클레이브에 두고 공기 오븐중에서 160℃에서 48시간동안 반응시킨다. 오토클레이브를 실온으로 냉각한 후, 생성물을 원심분리로 회수한 후, 탈이온화한 H₂O로 재슬러리화하고 4회 이상 원심분리하여 생성물을 세척한다. 생성물을 115℃에서 공기 오븐중에 건조시킨 후, 분말 X-선 회절로 분석하고 순수 EMM-3을 표 13 및 도 7에 주어진 바와 같이 수득한다. 원소 분석에 의해 Si 2.6%, Al 17.2% 및 P 17.0%의 하기 화학량론의 생성물을 나타낸다:

[0154] $Si_{0.072}Al_{0.498}P_{0.429}$

[0155] 이 시료의 일부를 공기중에서 650℃에서 3시간동안 하소시켰더니, 12.5% n-헥산을 59 토르 압력, 23℃에서 흡수하는 것으로 확인되었다.

표 13

실시예 6에서 제조된 바와 같은 SAPO EMM-3의 X-선 회절 나열(CuKα 방사선을 사용하는 시멘스 D5000 회절계)

2-θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
8.02	11.0	81
8.29	10.7	34
9.47	9.34	24
13.88	6.38	24
15.13	5.85	4
16.76	5.28	77
18.91	4.69	26
21.35	4.16	81
21.94	4.05	31
22.30	3.984	100
22.51	3.947	12
23.39	3.799	19
25.81	3.450	5
26.20	3.399	2
27.30	3.264	9
27.79	3.208	19
28.40	3.140	10
29.15	3.061	16
29.98	2.978	8
31.54	2.834	5
32.12	2.785	17
33.11	2.703	10
34.14	2.624	2
34.48	2.599	11
35.54	2.524	7

[0156]

- [0157] **실시예 7**
- [0158] GeAPO EMM-3의 합성
- [0159] 하기 조성의 합성 겔:
- [0160] $0.5R(OH)_2 : Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.2GeO_2 : 45H_2O$
- [0161] 상기 식에서,
- [0162] R은 N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄(헥사메토늄)이다.
- [0163] 상기를 용기의 중량을 쟈 플라스틱 비이커에 85% H_3PO_4 14.1 g, H_2O 16.4 g 및 수화된 알루미늄 8.46 g(콘데아/비스타 카타팔 A, 26% H_2O)를 첨가함으로써 제조한다. 혼합물을 약주격으로 1분동안 혼합하고 생성된 두꺼운 페이스트를 5분동안 숙성시킨다. 혼합물을 다시 약주격으로 1분동안 혼합한다. 이 혼합물에 제르마늄(IV) 에톡사이드 3.1 g 및 22% 헥사메토늄 다이하이드록사이드(사켄 인코포레이티드) 32.9 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, 배합기로 옮기고, 5분동안 전체적으로 균질화한다. 그 후, 백색 겔을 테플론-라인의 오토클레이브에 두고 공기 오븐중에서 160℃에서 26시간동안 반응시킨다. 오토클레이브를 실온으로 냉각한 후, 생성물을 원심분리로 회수한 후, 탈이온화한 H_2O 로 재슬러리화하고 4회 이상 원심분리하여 생성물을 세척한다. 생성물을 115℃에서 공기 오븐중에 건조시킨 후, 분말 X-선 회절로 분석하고 순수 GeAPO EMM-3을 수득한다.
- [0164] **실시예 8**
- [0165] ZnAPO EMM-3의 합성
- [0166] 하기 조성의 합성 겔:
- [0167] $0.7R(OH)_2 : 0.9Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.2ZnO : 55H_2O$
- [0168] 상기 식에서,
- [0169] R은 N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄(헥사메토늄)이다.
- [0170] 상기를 용기의 중량을 쟈 플라스틱 비이커에 85% H_3PO_4 24.2 g, H_2O 25 g 및 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 6.3 g을 첨가하고 아연 니트레이트가 용해될 때까지 교반함으로써 제조한다. 그 후, 수화된 알루미늄(콘데아/비스타 카타팔 A, 26% H_2O) 13.0 g을 첨가하고 혼합물을 약주격으로 1분동안 혼합하고 생성된 두꺼운 페이스트를 5분동안 숙성시킨다. 혼합물을 다시 약주격으로 1분동안 혼합한다. 이 혼합물에 22% 헥사메토늄 다이하이드록사이드(사켄 인코포레이티드) 79.0 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, 배합기로 옮기고, 5분동안 전체적으로 균질화한다. 그 후, 백색 겔을 테플론-라인의 오토클레이브에 두고 공기 오븐중에서 130℃에서 하루동안 반응시킨다. 오토클레이브를 실온으로 냉각한 후, 생성물을 원심분리로 회수한 후, 탈이온화한 H_2O 로 재슬러리화하고 4회 이상 원심분리하여 생성물을 세척한다. 생성물을 115℃에서 공기 오븐중에 건조시킨 후, 분말 X-선 회절로 분석하고 순수하지 않은 EMM-3을 수득한다.
- [0171] **실시예 9**
- [0172] MgAPO EMM-3의 합성
- [0173] 하기 조성의 합성 겔:
- [0174] $0.7R(OH)_2 : 0.9Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.2MgO : 55H_2O$
- [0175] 상기 식에서,
- [0176] R은 N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄(헥사메토늄)이다.
- [0177] 상기를 용기의 중량을 쟈 플라스틱 비이커에 85% H_3PO_4 24.4 g, H_2O 25 g 및 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 5.4 g을 첨가하고 마그네슘 니트레이트가 용해될 때까지 교반함으로써 제조한다. 그 후, 수화된 알루미늄(콘데아/비스타 카타팔 A, 26% H_2O) 13.1 g을 첨가하고 혼합물을 약주격으로 1분동안 혼합하고 생성된 두꺼운 페이스트를 5분동안 숙성시

킨다. 혼합물을 다시 약주격으로 1분동안 혼합한다. 이 혼합물에 22% 헥사메토늄 다이하이드록사이드(사켄 인코포레이티드) 79.5 g을 첨가하고 혼합물을 1분동안 약주격으로 혼합한 후, 배합기로 옮기고, 5분동안 전체적으로 균질화한다. 그 후, 백색 겔을 테플론-라인의 오토클레이브에 두고 공기 오븐중에서 130℃에서 하루동안 반응시킨다. 오토클레이브를 실온으로 냉각한 후, 생성물을 원심분리로 회수한 후, 탈이온화한 H₂O로 재슬러리화하고 4회 이상 원심분리하여 생성물을 세척한다. 생성물을 115℃에서 공기 오븐중에 건조시킨 후, 분말 X-선 회절로 분석하고 순수하지 않으나 EMM-3의 주요 상을 수득한다.

[0178] 실시예 10

[0179] EMM-3의 촉매 활성

[0180] 실시예 3,4,5 및 6으로부터 SAPO-EMM-3 생성물을 공기중에서 650℃에서 3시간동안 하소하여 유기 주형을 제거한다. 그 후, 하소된 시료를 펠렛으로 가압하고, 분쇄한 후, 14 내지 24 메쉬 크기로 시브한다(seive). 그 후, 이들 시브된 시료를 상기 기술된 바와 같이 알파 시험한다. 그 결과를 하기에 나타내고 EMM-3이 탄화수소로 전환되는 능력을 나타낸다:

시료	알파
실시예 3	1
실시예 4	6
실시예 5	6
실시예 6	12

[0181]

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 4면체 원자만을 나타내는 EMM-3의 골격 구조를 도시한다. 가장자리가 회색 박스에 의해 정의된 4개의 단위세포가 있다.

[0030] 도 2는 EMM-3의 구조에서 발견되는 다면체 부단위체를 도시한다. 4면체 원자만이 도시된다.

[0031] 도 3은 EMM-3의 구조에서 발견되는 킬럼 부단위체를 도시한다(a: 부단위 3a, b: 부단위 3b) 4면체 원자만이 나타난다.

[0032] 도 4는 실시예 1로부터 합성된 AIPO-EMM-3의 X-선 회절 패턴을 도시한다.

[0033] 도 5는 실시예 1로부터 하소된/탈수된 AIPO-EMM-3의 X-선 회절 패턴을 도시한다.

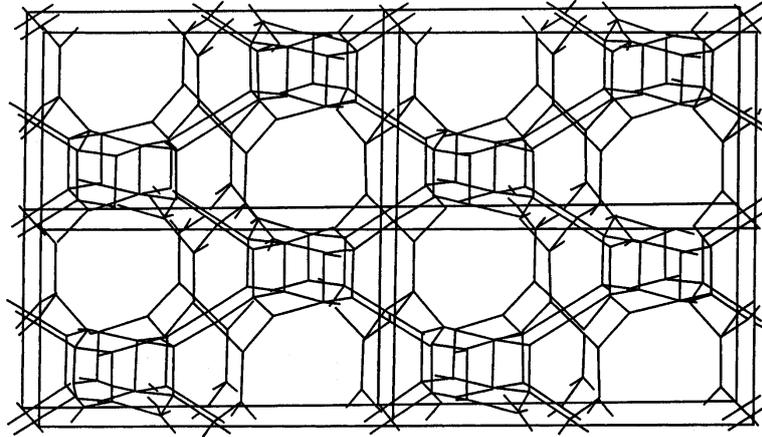
[0034] 도 6은 실시예 2로부터 하소된/탈수된 AIPO-EMM-3의 X-선 회절 패턴을 도시한다.

[0035] 도 7은 실시예 6으로부터 제조된 SAPO EMM-3의 X-선 회절 패턴을 도시한다.

도면

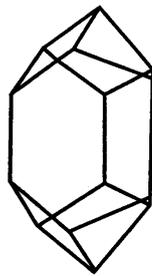
도면1

오직 4면체 원자를 나타내는 EMM-3의 골격 구조(가장자리가 회색 박스에 의해 정의된 4개의 단위세포가 있다)

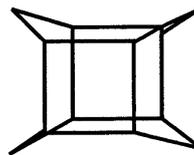


도면2

EMM-3의 구조에서 발견되는 다면체 부단위
(오직 4면체 원자가 도시된다)



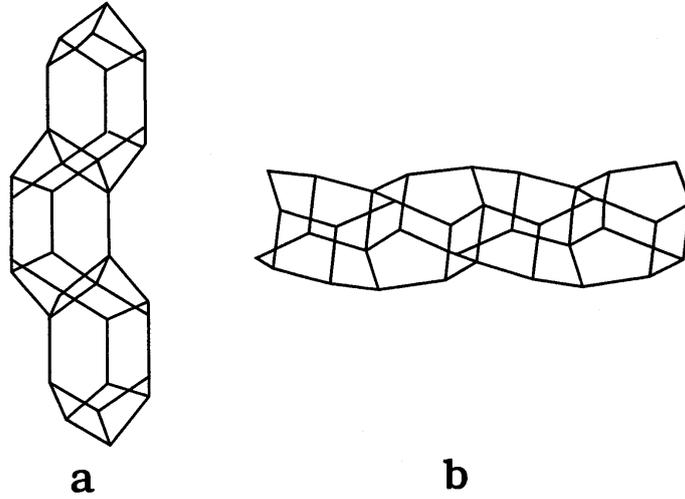
a



b

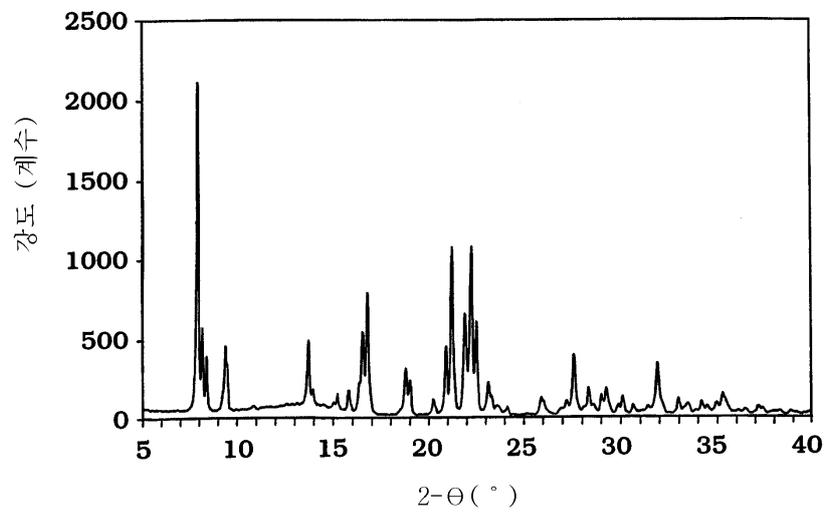
도면3

EMM-3의 구조에서만 발견되는 컬럼 부단위(a: 부단위 3a, b: 부단위 3b. 오직 4면체 원자만이 나타난다)



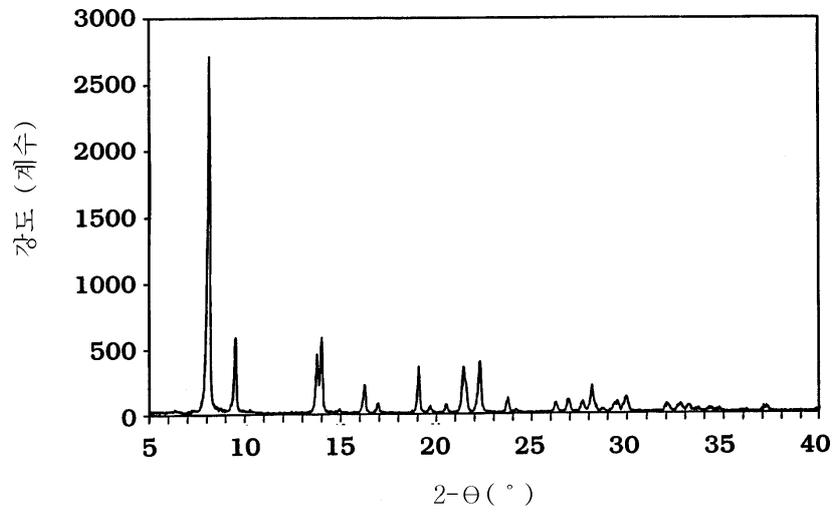
도면4

실시에 1로부터 합성된 AIPO-EMM-3의 X-선 회절 패턴



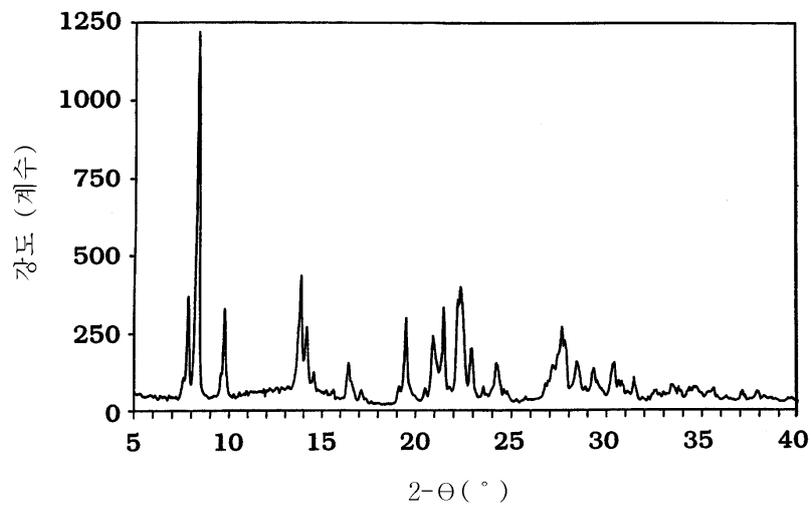
도면5

실시에 1로부터 하소된/탈수된 AIPO-EMM-3의 X-선 회절 패턴



도면6

실시에 2로부터 하소된/탈수된 AIPO-EMM-3의 X-선 회절 패턴



도면7

실시예 6으로부터 제조된 SAPO EMM-3의 X-선 회절 패턴

