



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월31일
(11) 등록번호 10-1290542
(24) 등록일자 2013년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/36 (2006.01) B01J 29/40 (2006.01)
C07C 2/86 (2006.01) C07C 15/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7027178
(22) 출원일자(국제) 2009년02월24일
심사청구일자 2010년12월03일
(85) 번역문제출일자 2010년12월03일
(65) 공개번호 10-2011-0014628
(43) 공개일자 2011년02월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/052169
(87) 국제공개번호 WO 2009/146954
국제공개일자 2009년12월10일
(30) 우선권주장
08157768.6 2008년06월06일
유럽특허청(EPO)(EP)
09150781.4 2009년01월16일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
EP01661859 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
토탈 리서치 앤드 테크놀로지 펠루이
벨기에 비-7181 세네페 존 인더스트리엘르 씨
(72) 발명자
블루트 메틴
벨기에 비-3001 헤벌레 (로이펜) 카슈텔파르크 아
렌베르크 23
야콥스 피에르
벨기에 비-1686 고이크 슈트리란트슈트라세 104
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

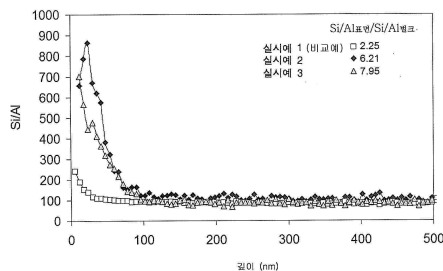
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 결정질 메탈로실리케이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 하기 단계를 포함하는, 내부 (코어) 및 외부 (외부층 또는 셸) 를 갖는 미소결정으로서, Si/금속의 비가 내부에서보다 외부에서 더 높고, 결정질 단면 전체에 걸쳐서 금속 및 규소의 연속 분포를 갖는 미소결정을 포함하는 결정질 메탈로실리케이트 조성물의 제조 방법에 관한 것이다: a) OH⁻ 음이온 및 금속 공급원을 포함하는 수성 매질을 제공하는 단계, b) 규소의 무기 공급원 및 임의로 주형제를 포함하는 수성 매질을 제공하는 단계, c) 임의로, 실리카의 유기 공급원을 임의로 포함하는 비수성 액체 매질을 제공하는 단계, d) 원하는 메탈로실리케이트를 부분적으로 결정화시키기에 효과적인 조건에서, 매질 a), b) 및 임의로 c) 를 혼합하는 단계, e) 상기 a)+b)+c) 의 반응 혼합물을 약 실온으로 냉각시키는 단계, f) 상기 반응 혼합물의 pH 를 0.1 이상, 바람직하게는 0.3 내지 4, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 감소시키는 단계, g) 단계 f) 의 생성 혼합물을, 원하는 메탈로실리케이트의 결정화를 지속시키기에 효과적인 조건에 적용시키는 단계, h) 원하는 메탈로실리케이트를 회수하는 단계, 상기 결정화 전의 단계 d) 의 a)+b)+c) 의 혼합물에서 Si 유기물/Si 무기물의 비가 0.3 미만, 유리하게는 0.2 미만, 바람직하게는 0 이고, OH⁻/SiO₂ 의 몰비가 0.3 이상, 유리하게는 0.3 내지 0.62, 바람직하게는 0.31 내지 0.61, 더 바람직하게는 0.32 내지 0.61, 매우 바람직하게는 0.33 내지 0.6 임.

대표도 - 도1



(72) 발명자

미누 델핀

벨기에 비-7181 파미외외외 뵈라 뒤 샤프 드 파미
외외외 2

네스테렌코 니콜라이

벨기에 비-1400 니벨르 쇼세 드 나뮈르 바 32 부아
뜨 21

다스 장-피에르

벨기에 7970 벨로에일 에노 뒤 다스 53

판 동크 잔더

벨기에 비-1180 위끌 아브뤼 드 라 라르 32

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 내부 (코어) 및 외부 (외부층 또는 셸) 를 갖는 미소결정으로서, Si/금속의 비가 내부에서보다 외부에서 더 높고, 결정질 단면 전체에 걸쳐서 금속 및 규소의 연속 분포를 갖는 미소결정을 포함하는 결정질 메탈로실리케이트 조성물의 제조 방법:

- a) OH^- 음이온 및 금속 공급원을 포함하는 수성 매질을 제공하는 단계,
- b) 규소의 무기 공급원 및 임의로 주형제를 포함하는 수성 매질을 제공하는 단계,
- c) 임의로, 실리카의 유기 공급원을 임의로 포함하는 비수성 액체 매질을 제공하는 단계,
- d) 원하는 메탈로실리케이트를 부분적으로 결정화시키는데 효과적인 조건에서, 매질 a), b) 및 임의의 c) 를 혼합하는 단계,
- e) a)+b)+c) 의 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키는 단계,
- f) 상기 반응 혼합물의 pH 를 0.1 이상 감소시키는 단계,
- g) 단계 f) 의 생성 혼합물을, 원하는 메탈로실리케이트의 결정화를 지속시키는데 효과적인 조건에 적용시키는 단계,
- h) 원하는 메탈로실리케이트를 회수하는 단계,

상기 결정화 전의 단계 d) 의 a)+b)+c) 혼합물에서 Si 유기물/Si 무기물의 비가 0.3 미만이고, OH^-/SiO_2 의 몰비가 0.3 이상임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, Si 유기물/Si 무기물의 비가 0.2 미만인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, Si 유기물/Si 무기물의 비가 0 인 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 f) 에서 pH 의 감소가 0.3 내지 4 인 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 단계 f) 에서 pH 의 감소가 0.5 내지 3 인 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d) 의 a)+b)+c) 의 혼합물에서 OH^-/SiO_2 의 몰비가 0.31 내지 0.61 인 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 메탈로실리케이트가 알루미늄실리케이트인 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 메탈로실리케이트가 MFI 인 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 메탈로실리케이트가 MEL, MTT, MFS, HEU, FER, TON, LTL, MAZ 의 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 결정화 전의 a)+b)+c) 의 혼합물의 pH 가 13 초과인 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, pH 가 13.1 초과인 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, pH 가 13.2 초과인 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 규소의 무기 공급원이 침강 실리카, 발열성 실리카 (또는 발연 실리카), 및 실리카의 수성 콜로이드형 현탁액 중 하나 이상으로부터 선택되는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 매질 b) 및 c) 가 우선 혼합되고, 추가로 매질 a) 가 수화젤이 수득될 때까지 b)+c) 혼합물에 천천히 첨가되는 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 결정질 메탈로실리케이트 (또는 제올라이트) 의 제조 방법에 관한 것이다. 제올라이트가 다양한 종류의 탄화수소 전환을 위한 촉매 특성을 갖는다는 것은 증명되었다. 또한, 제올라이트는 다양한 종류의 탄화수소 전환 공정을 위한 흡착제 및 촉매 담체, 및 기타 용도로서 사용되고 있다. 더 정확하게는, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 결정질 메탈로실리케이트는, 외부 표면 및 외부 표면 근처에, 미소결정 (crystallite) 의 내부에서보다 더 높은 규소 대 금속 비를 갖는 미소결정을 포함한다. 하기 설명에서, 외부 표면 및 외부 표면 근처 부분은 외부층 또는 셸로 지칭될 수 있고, 내부는 코어로 지칭될 수 있다.

배경기술

[0002] 결정질 메탈로실리케이트는 정렬된, 다공성, 결정질 물질로서, x-선 회절에 의해 측정되는 바와 같은 일정한 결정질 구조를 갖고, 기공에 의해 상호연결될 수 있는 다수의 더 작은 구멍을 갖는다. 이러한 채널 또는 기공의 치수는, 예컨대 특정 치수를 갖는 분자를 흡착시키는 반면, 더 큰 치수를 갖는 것들은 배제한다. 결정질

망 (network) 에 의해 형성되는 침입형 공간 또는 채널은, 제올라이트가 분리 공정에서의 분자체로서, 및 다양한 탄화수소 전환 공정에서의 촉매 및 촉매 지지체로서 사용되게 할 수 있다. 제올라이트 또는 메탈로실리케이트는, 격자형의 규소 산화물, 및 임의로는 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온과 같은 교환가능 양이온과 임의로 결합되는 금속 산화물로 구성된다. "제올라이트" 라는 용어가 실리카 및 임의로는 알루미늄을 함유하는 물질을 포함할지라도, 실리카 및 알루미늄 부분이 기타 산화물로 전체 또는 일부 대체될 수 있다는 것이 인식된다. 예를 들어, 게르마늄 산화물은 실리카 부분을 대체할 수 있다. 메탈로실리케이트의 산화물 골격에서 규소 이외의 금속 양이온은, 철, 알루미늄, 티탄, 갈륨 및 붕소일 수 있다. 이에 따라, 본원에서 "제올라이트" 라는 용어는 미세다공성 결정질 메탈로실리케이트 물질을 의미한다. 메탈로실리케이트의 촉매 특성은, 제올라이트의 골격에서 규소와는 상이한 요소의 존재에 대한 결과이다. 산화물 골격에서 규소에 대한 금속 양이온의 치환은, 잠재적 촉매 활성 부위를 야기한다. 가장 양호한 공지된 메탈로실리케이트는, 결정의 기공에서 산성기를 나타내는 알루미늄실리케이트이다. 더 낮은 원자가 상태를 갖는 알루미늄과 같은 요소로의 실리카의 치환은 양전하 부족을 야기하고, 이는 수소 이온과 같은 양이온에 의해 보충될 수 있다. 제올라이트의 산도는 제올라이트의 표면 상 및 또한 제올라이트의 채널 내에 있을 수 있다. 제올라이트의 기공 내에서의, 파라핀 이성화, 올레핀 골격 또는 이중 결합 이성화, 올리고머화, 불균등화, 알킬화, 및 방향족의 트랜스알킬화와 같은 탄화수소 전환 반응은, 분자체의 채널 크기에 의해 부과되는 제약에 의해 제어될 수 있다. 기공의 내부에 존재하는 산성 양성자는, 형태 선택적 제약을 받는다. "형태 선택적" 촉매의 원리는 예를 들어 ["Shape selective catalysis in industrial applications", 36, Marcel Dekker, Inc., 1989] 에서 N.Y. Chen, W.E. Garwood 및 F.G. Dwyer 에 의해 광범위하게 총설되었다. 그러나, 산성기는 또한 메탈로실리케이트 결정의 외부 표면에 존재할 수 있다. 이러한 산성기는 결정질 기공-구조에 의해 부과되는 형태 선택적 제약을 받지 않는다. 외부 표면 상의 산성기는 본원에서 외부 표면 산도로 지칭된다. 외부 표면 산도는 생성물 선택성을 감소시키는 원치 않는 반응을 촉진시킬 수 있다. 결정질 기공-구조에 의해 부과되는 제약을 받지 않는 전형적인 비선택적 표면 촉매화 반응은 하기와 같다: (1) 올레핀의 광범위한 올리고머화/중합화, (2) 제한된 기공-구조 내부에서 선택적으로 제조되는 알킬방향족의 이성화, (3) 폴리시클릭 방향족의 형성화, (4) 방향족의 다중 알킬화, (5) 올레핀 및/또는 파라핀의 다중 분지화 및 (6) 원치 않는 탄소 레이다운 (laydown) 을 야기하는 코크의 거대분자 유형 전구체의 형성화. 외부 표면 산도의 상대적인 양은 결정 크기에 의해 결정되고; 작은 결정은 큰 결정보다 외부 표면 산도를 더 갖는다. 상기 공정 성능을 개선하기 위해, 제올라이트 또는 메탈로실리케이트의 외부 표면 산도의 존재를 감소시키는 것이 대체로 유리하다. 성능 측정은 생성물 선택성, 생성물 품질 및 촉매 안정성을 포함한다.

[0003] 많은 선행 기술에는, 외부 표면 및 외부 표면 근처에, 미소결정의 내부에서 보다 더 높은 규소 대 금속 비를 갖는 미소결정이 기재되어 있다. 상기 선행 기술에는, 미소결정을 제조한 후에 상기 미소결정을 실리카, 또는 실리카가 풍부한 조성물로 피복하는, 제 1 유형의 공정이 기재되어 있다. 제 2 유형의 공정에서는, 미소결정을 제조하고 추가로 처리하여 표면층으로부터 금속의 일부를 제거해서, 미소결정의 내부에서보다 더 높은 규소 대 금속 비를 수득한다. 제 3 유형의 공정에서는, 미소결정을 제조하고 추가로 처리하여 외부층에서의 금속 부위를 방해한다. 이러한 선행 기술은 EP 1661859 A1 의 서론 부분에 언급되어 있다.

[0004] 각각의 EP 1661859 A1 및 WO 2006 092657 에는, 외부 표면 및 외부 표면 근처에, 미소결정의 내부에서 보다 더 높은 규소 대 금속 비를 갖는 미소결정을 직접적으로 제조하는 방법이 기재되어 있다.

[0005] EP 1661859 A1 에는, 외부 표면 아래에 약 10 nm 의 깊이를 갖는 결정 외부 표면층, 및 외부 표면 아래에 약 50 nm 의 깊이로부터 안쪽으로 연장되는 내부를 갖는 미소결정을 포함하는 결정질 메탈로실리케이트 조성물로서, 상기 메탈로실리케이트 조성물 중의 규소 대 금속의 원자비가 내부에 비해 결정 외부 표면층에서 1.5 배 이상 더 높은 결정질 메탈로실리케이트 조성물이 기재되어 있다. 상기 결정질 메탈로실리케이트 조성물을 제조하기 위한 방법은 하기의 단계를 포함한다:

[0006] (a) 수성 액체상 및 비수성 액체상을 포함하고, 추가로 하나 이상의 규소-함유 화합물 및 하나 이상의 금속-함유 화합물을 포함하는 2-상 액체 매질을 제공하는 단계; 및

[0007] (b) 상기 2-상 액체 매질로부터 결정질 메탈로실리케이트 조성물을 결정화하는 단계.

[0008] WO 2006 092657 에는, 외부 표면 아래에 약 10 nm 의 깊이를 갖는 결정 외부 표면층, 및 외부 표면 아래에 약 50 nm 의 깊이로부터 안쪽으로 연장되는 내부를 갖는 미소결정을 포함하는 결정질 메탈로실리케이트 조성물로서, 상기 메탈로실리케이트 조성물 중의 규소 대 금속 원자비가 내부에 비해 결정 외부 표면층에서 1.75 배 이상 더 높은 결정질 메탈로실리케이트 조성물이 기재되어 있다. 상기 결정질 메탈로실리케이트 조

성물을 제조하는 방법은 하기의 단계를 포함한다:

- [0009] (a) 하나 이상의 규소-함유 화합물, 및 하나 이상의 금속-함유 화합물을 포함하는 수성 액체상을 제공하는 단계; 및
- [0010] (b) 수성 액체상으로부터의 결정질 메탈로실리케이트 조성물을 결정화하는 단계로서, 결정화 단계는 제 1 단계 후에 제 2 단계를 갖고, 수성 액체상 내의 하나 이상의 규소-함유 화합물의 농도가 제 2 단계에서 증가되는 단계.
- [0011] 이제, 더 효율적이고 수행하기에 더 간단한, 외부 표면 및 외부 표면 근처에, 미소결정의 내부에서보다 더 높은 규소 대 금속 비를 갖는 미소결정의 신규 제조 방법을 밝혀내었다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] [발명의 간략한 요약]
- [0013] 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 내부 (코어) 및 외부 (외부층 또는 셸) 를 갖는 미소결정으로서, Si/금속의 비가 내부에서보다 외부에서 더 높고, 결정질 단면 전체에 걸쳐서 금속 및 규소의 연속 분포를 갖는 미소결정을 포함하는 결정질 메탈로실리케이트 조성물의 제조 방법에 관한 것이다:
- [0014] a) OH⁻ 음이온 및 금속 공급원을 포함하는 수성 매질을 제공하는 단계,
- [0015] b) 규소의 무기 공급원 및 임의로 주형제를 포함하는 수성 매질을 제공하는 단계,
- [0016] c) 임의로, 실리카의 유기 공급원을 임의로 포함하는 비수성 액체 매질을 제공하는 단계,
- [0017] d) 원하는 메탈로실리케이트를 부분적으로 결정화시키는데 효과적인 조건에서, 매질 a), b) 및 임의로 c) 를 혼합하는 단계,
- [0018] e) 상기 a)+b)+c) 의 반응 혼합물을 약 실온으로 냉각시키는 단계,
- [0019] f) 상기 반응 혼합물의 pH 를 0.1 이상, 바람직하게는 0.3 내지 4, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 감소시키는 단계,
- [0020] g) 단계 f) 의 생성 혼합물을, 원하는 메탈로실리케이트의 결정화를 지속시키는데 효과적인 조건에 적용시키는 단계,
- [0021] h) 원하는 메탈로실리케이트를 회수하는 단계,
- [0022] 상기 결정화 전의 단계 d) 의 a)+b)+c) 의 혼합물에서 Si 유기물/Si 무기물의 비가 0.3 미만, 유리하게는 0.2 미만, 바람직하게는 0 이고,
- [0023] OH⁻/SiO₂ 의 몰비가 0.3 이상, 유리하게는 0.3 내지 0.62, 바람직하게는 0.31 내지 0.61, 더 바람직하게는 0.32 내지 0.61, 매우 바람직하게는 0.33 내지 0.6 임.
- [0024] 상기 방법은 합성에서 제올라이트 결정의 수율을 향상시키는 용액을 제공한다.
- [0025] 결과적으로, 기공-구조의 형태-선택적 제약을 받는 메탈로실리케이트는 내부 기공에 비해 감소된 표면 활성을 가진다.
- [0026] 유리하게는, 결정화 전의 a)+b)+c) 의 혼합물의 pH 는 13 초과, 바람직하게는 13.1 초과, 더 바람직하게는 13.2 초과, 보다 더 바람직하게는 13.3 초과, 가장 바람직하게는 13.4 초과이다.
- [0027] 단계 g) 의 결정화에 대한 작업 파라미터는 단계 d) 의 결정화에 대한 작업 파라미터와 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0028] 유리하게는, 규소의 무기 공급원은 침강 실리카, 발열성 (발연) 실리카 및 실리카의 수성 콜로이드형 현탁액 중 하나 이상으로부터 선택된다. 바람직하게는, 규소의 무기 공급원은 알칼리 매질의 첨가 전에 물에서의 제한된 용해도를 갖는다.

- [0029] 바람직하게는, 규소의 유기 공급원은 테트라알킬 오르토실리케이트이다.
- [0030] 단계 f) 에서 pH 의 감소는 임의의 수단에 의해 및 유리하게는 pH 저하제를 첨가함으로써 달성될 수 있다. 상기 pH 저하제는 임의의 수용성 화합물 또는 제 1 결정화 단계 후 반응 혼합물의 pH 값보다 0.1 낮은 수용액의 pH 를 제공하기에 충분한 농도로 사용되는 화합물들의 혼합물일 수 있다. pH 는 0.1 이상, 바람직하게는 0.3 내지 4, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 낮다. 유리하게는, pH 저하제는 유기 또는 무기산, 또는 산성 pH 를 제공하는 염이다. 유기산은 시트르산, 포름산, 옥살산, 타르타르산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 말레산, 프탈산, 이소프탈산, 푸마르산, 니트릴로트리아세트산, 히드록시에틸렌디아민트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산과 같은 유기산, 또는 이러한 산의 염 (예, 나트륨염), 또는 이러한 산 또는 염들 중 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 무기산은 니트르산, 염산, 메탄황산, 황산, 인산, 탄산, 또는 이러한 산의 염 (예, 나트륨 또는 암모늄 염), 또는 이러한 산 또는 염들 중 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0031] 유리하게는, 금속 공급원은 금속 산화물, 금속염, 및 금속 알콕시드 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0032] 유리하게는, 메탈로실리케이트는 알루미늄실리케이트 (금속이 Al 임) 이고, 알루미늄 공급원은 유리하게는 알칼리성 용액에 용해된 수화 알루미늄, 알루미늄 금속, 알루미늄 술페이트 또는 알루미늄 니트레이트 또는 알루미늄 클로라이드와 같은 수용성 알루미늄염, 나트륨 알루미늄에이트 및 알루미늄 이소프로폭시드와 같은 알콕시드 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0033] 유리하게는, 메탈로실리케이트는 보로실리케이트이고, 붕소 공급원은 알칼리성 용액에 용해된 수화 붕소 산화물, 붕소 클로라이드와 같은 수용성 붕소염 및 알콕시드 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0034] 유리하게는, 메탈로실리케이트는 페로실리케이트이고, 철 공급원은 수용성 철염이다.
- [0035] 유리하게는, 메탈로실리케이트는 갈로실리케이트이고, 갈륨 공급원은 수용성 갈륨염이다.
- [0036] 유리하게는, 메탈로실리케이트는 티타노실리케이트이고, 티탄 공급원은 티탄 할라이드, 티탄 옥시할라이드, 티탄 술페이트 및 티탄 알콕시드 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0037] 유리하게는, 비-수성 액체 매질은 실질적으로 수불용성 또는 수불혼화성 유기 용매를 포함한다. 바람직하게는, 유기 용매는 5 개 이상의 탄소 원자를 갖는 알코올, 또는 5 개 이상의 탄소 원자를 갖는 메르캅탄 중 하나 이상을 포함한다. 바람직하게는, 알코올은 18 개 이하의 탄소 원자를 갖고, 메르캅탄은 18 개 이하의 탄소 원자를 갖는다.
- [0038] 유리하게는, OH⁻ 음이온의 공급원은 수산화나트륨이다.
- [0039] 본 발명은 또한, 외부 표면 아래에 약 10 nm 의 깊이를 갖는 결정 외부 표면층, 및 외부 표면 아래에 약 50 nm 의 깊이로부터 안쪽으로 연장되는 내부를 갖는, 결정질 단면 전체에 걸쳐 금속 및 규소의 연속 분포를 갖는 미소결정을 포함하는 결정질 메탈로실리케이트 조성물로서, 상기 메탈로실리케이트 조성물에서의 규소 대 금속의 원자비가 유리하게는 내부에 비해 결정 외부 표면층에서 1.5 배 이상 더 높은 결정질 메탈로실리케이트 조성물을 제공한다. 메탈로실리케이트 조성물에서의 규소 대 금속의 원자비는, 내부에 비해 결정 외부 표면층에서 바람직하게는 1.5 내지 15, 더 바람직하게는 2 내지 10, 가장 바람직하게는 3 내지 5 배 더 높다. 바람직하게는, 내부는 11 내지 1000, 더 바람직하게는 22 내지 500 의 규소/금속 원자비를 갖고, 결정 표면은 17 내지 15000, 더 바람직하게는 34 내지 5000 의 규소/금속 원자비를 갖는다. 바람직하게는, 내부는 실질적으로 일정한 규소/금속 원자비를 갖는다. 본 발명은 또한, 메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화로 자일렌을 제조하기 위한, 외부 표면 아래에 약 10 nm 의 깊이를 갖는 결정 외부 표면층, 및 외부 표면 아래에 약 50 nm 깊이로부터 안쪽으로 연장되는 내부를 갖는 미소결정을 포함하는 결정질 메탈로실리케이트 조성물의 용도로서, 상기 메탈로실리케이트 조성물에서의 규소 대 금속의 원자비가 유리하게는 내부에 비해 결정 외부 표면층에서 1.5 배 이상 더 높은 결정질 메탈로실리케이트 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0040] 본 발명은 추가적으로 탄화수소 전환 공정에서 촉매 성분으로서의 본 발명의 방법에 의해 수득되는 결정질 메탈로실리케이트 조성물의 용도를 제공한다.
- [0041] 유리하게는, 매질 b) 및 c) 가 우선 혼합되고, 추가로 매질 a) 가 수화젤이 수득될 때까지 b)+c) 혼합물에 천천히 첨가된다. 이때 결정화는 가열에 의해 유리하게는 교반 조건 하에 이루어진다. 결정화에 추가로, 임의의 제올라이트 합성에서와 같이 냉각, 여과, 세척, 건조 및 최종적으로 하소 단계를 수행한다.

- [0042] [발명의 상세한 설명]
- [0043] 구성 요소의 공간 분포를 특징으로 하고, 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 규소가 풍부한 표면을 특징으로 하는 메탈로실리케이트는, 염기성 매질에서 합성되는 것이 가능한 임의의 합성 결정질 제올라이트일 수 있다.
- [0044] 유리하게는, 본 발명에 따른 제올라이트는 하기의 군으로부터 선택된다: MFI (ZSM-5, 실리칼라이트, TS-1), MEL (ZSM-11, 실리칼라이트-2, TS-2), MTT (ZSM-23, EU-13, ISI-4, KZ-1), MFS (ZSM-57), HEU (클리놉틸로라이트), FER (ZSM-35, 페리에라이트, FU-9, ISI-6, NU-23, Sr-D), TON (ZSM-22, 세타-1, ISI-1, KZ-2 및 NU-10), LTL (L), MAZ (마자이트, 오메가, ZSM-4). 이러한 제올라이트 및 이의 이소타입 (isotype) 은 ["Atlas of Zeolite Structure Types", eds. W. H. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, Elsevier, Fourth Edition, 1996] 에 기재되어 있고, 이는 본원에서 참조인용된다. 구조 유형은 "IUPAC 위원회의 제올라이트 명명법 (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)" 에 의해 제공된다. 이러한 제올라이트의 합성의 통상적인 방법은 [Verified synthesis of zeolytic materials, eds H. Robson, Elsevier 2001] 에 주어져 있다.
- [0045] 본 발명의 방법에 의해 획득되는 메탈로실리케이트는 수소, 암모늄, 1 가, 2 가 및 3 가의 양이온 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전하 균형 양이온 M 을 포함할 수 있다.
- [0046] 메탈로실리케이트의 다양한 요소의 공급원은, 시판중이거나 목적에 맞게 제조된 것 중 임의의 것일 수 있다. 예를 들어, 규소 공급원은 실리케이트, 예를 들어 테트라알킬 오르토실리케이트, 침강 또는 발열성 실리카, 또는 바람직하게는 실리카의 수성 콜로이드형 현탁액일 수 있다. 메탈로실리케이트가 알루미늄실리케이트 제올라이트일 때, 알루미늄 공급원은 바람직하게는 알칼리성 용액에 용해된 수화 알루미늄 또는 알루미늄 금속, 수용성 알루미늄염 (예를 들어 알루미늄 술페이트 또는 알루미늄 클로라이드), 나트륨-알루미늄에이트 또는 알콕시드 (예를 들어 알루미늄 이소프로폭시드) 이다. 메탈로실리케이트가 보로실리케이트 제올라이트일 때, 붕소 공급원은 바람직하게는 알칼리성 용액에 용해된 수화 붕소 산화물 또는 수용성 붕소염, 예를 들어 붕소 클로라이드 또는 알콕시드이다. 메탈로실리케이트가 페로실리케이트 또는 갈로실리케이트일 때, 철 또는 갈륨 공급원은 대부분 물에 쉽게 용해될 수 있는 임의의 철 또는 갈륨 염일 수 있다. 메탈로실리케이트가 티타노실리케이트일 때, 티탄 공급원은 티탄 할라이드, 티탄 옥시할라이드, 티탄 술페이트 또는 티탄 알콕시드이다. 규소 대 금속의 원자비는 금속 및 메탈로실리케이트의 용도에 가변적이고, 2/1 이상 내지 약 10000/1, 바람직하게는 5/1 내지 약 5000/1, 가장 바람직하게는 약 10/1 내지 1000/1 이다. 임의로 하나 이상의 주형제 (또는 지향제), 예컨대 질소, 산소, 황, 또는 인을 함유하는 유기 또는 무기 화합물이 합성 혼합물 내로 도입될 수 있다. 지향제가 양이온일 때, 또한 수산화물 및 염의 혼합물의 형태, 예를 들어 할라이드로 도입될 수 있다. 사용되는 시약은 상기 방법에 의해 제조되는 메탈로실리케이트에 가변적이다. 지향제의 양은 상기 방법에 의해 제조되는 메탈로실리케이트에 가변적이다. M 양이온 공급원은 알칼리 또는 알칼리 토류 수산화물 또는 염일 수 있다. M 은 또한 암모늄 수산화물 또는 염일 수 있다. 지향제(들) 과 함께 M 양이온은 결정화 매질의 pH 에 영향을 준다. 수성 매질 a) 에서의 OH⁻ 공급원의 비율은, 단계 d) 의 a)+b)+c) 의 혼합물에서 0.3 이상, 바람직하게는 0.3 내지 0.6 의 OH⁻/SiO₂ 의 몰비에 따르도록 주형제 및 M 양이온에 부합해야 한다.
- [0047] 유기 용매 매질은 바람직하게는 본질적으로 수불용성이거나 수불혼화성이다. 유기 용매 매질은 바람직하게는 본질적으로 수불용성인 하나 이상의 알코올 또는 메르캅탄을 함유한다. 본질적으로 수불용성인 알코올 또는 메르캅탄의 예는, 5 이상 내지 약 18 개의 탄소를 갖는 알코올 또는 메르캅탄이다. 유기 용매 매질은 임의로 알코올 또는 메르캅탄 관능기를 갖지 않는 기타 수불용성 유기 화합물을 함유할 수 있다. 당업자는, 특정 메탈로실리케이트의 합성이 필요할 때, 유기 매질의 소수성을 변경할 방법을 알고 있다. 필요량의 수불용성 알코올 또는 메르캅탄과 함께 사용될 수 있는 유기 화합물은 할로탄화수소, 파라핀계, 시클로파라핀계, 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0048] a), b) 및 c) 을 혼합하는 순서는 필수적이지 않고, 제조되는 제올라이트에 가변적이다. 임의로 결정화 매질 (a)+b)+c)) 은 결정화가 발생하지 않는 온도에서 숙성될 수 있고, 임의로 핵형성이 시작될 수 있다. 당업자는 본 발명의 제올라이트 결정을 제조하기 위해 사용되는 장비를 알고 있다. 일반적으로, 메탈로실리케이트는, 혼합물의 유효한 핵형성 및 결정화 온도가 달성될 때까지 가열시키는 동안 결정 혼합물을 균질화시키는 것에 충분한 진탕을 갖는 오토클레이브를 사용함으로써 제조될 수 있다. 결정화 용기는, 결정화 조건에 견디는 금속 또는 금속 합금으로 만들어질 수 있거나, 임의로 Teflon[®] TM 과 같은 플루오로탄소로 피복될 수 있다.

오토클레이브의 한 부분에서 다른 부분으로 합성 혼합물을 펌핑하는 것과 같은, 당업자에게 공지된 진탕을 도입하는 다른 수단이 사용될 수 있다.

[0049] 유리한 구현예에서, a), b) 및 c) 을 혼합함으로써 획득되는 결정화 매질은 10 분 내지 2 시간의 기간 동안 실온에서 교반 조건 하에 유지된다. 이후, 결정화 매질은 자생 압력 및 승온에 놓여진다. 반응 혼합물은 약 120°C 내지 250°C, 바람직하게는 130°C 내지 230°C, 가장 바람직하게는 160°C 내지 220°C 의 범위일 수 있는 결정화 온도까지 가열된다. 결정화 온도까지의 가열은, 전형적으로 약 0.5 내지 약 30 시간, 바람직하게는 약 1 내지 12 시간, 더 바람직하게는 약 2 내지 9 시간 범위의 시간 동안 수행된다. 온도는 단계적으로 또는 계속적으로 증가될 수 있다. 그러나, 지속적인 가열이 바람직하다. 결정화 매질은 열수 처리 동안 정지 상태를 유지하거나, 반응 용기의 회전 또는 교반의 수단에 의해 진탕될 수 있다. 바람직하게는, 반응 혼합물은 회전 또는 교반되고, 더 바람직하게는 교반된다. 이때 온도는 2 내지 200 시간 범위의 기간 동안 결정화 온도에서 유지된다. 가열 및 진탕은 결정질 생성물을 형성하기에 효과적인 시간 동안 적용된다. 특정 구현예에서, 반응 혼합물은 16 내지 96 시간 동안 결정화 온도에서 유지된다. 통상적인 오븐 및 전자 레인지와 같은 임의의 오븐이 사용될 수 있다.

[0050] 단계 g) 의 결정화에 대한 작업 파라미터는 단계 d) 의 결정화에 대한 작업 파라미터와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0051] 전형적으로, 결정질 메탈로실리케이트는 슬러리로써 형성되고, 침강, 원심분리 또는 여과와 같은 표준 수단에 의해 회수될 수 있다. 분리된 결정질 메탈로실리케이트는 세척되고, 침강, 원심분리 또는 여과에 의해 회수되고, 전형적으로 약 25°C 내지 약 250°C, 더 바람직하게는 80°C 내지 약 120°C 의 온도에서 건조된다. 메탈로실리케이트의 하소는 공지된 그 자체이다. 메탈로실리케이트 결정화 공정의 결과로서, 회수되는 메탈로실리케이트는 이의 기공 내에, 사용된 주형체의 적어도 일부를 함유한다. 바람직한 구현예에서, 활성화는, 메탈로실리케이트로부터 주형체가 제거되어, 활성 촉매 부위에 공급 원료와의 접촉을 위해 개방된 메탈로실리케이트의 미세기공 채널을 남기는 것과 같은 방식으로 수행된다. 활성화 공정은 산소-함유 기체의 존재 하에 200 내지 800°C 의 온도에서 주형체를 포함하는 메탈로실리케이트를 전형적으로 하소, 또는 본질적으로 가열함으로써 달성된다. 일부 경우에는, 저산소 농도를 갖는 환경에서 메탈로실리케이트를 가열하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 유형의 공정은 내부결정질 (intracrystalline) 기공 시스템으로부터 주형체를 일부 또는 완전히 제거하는데 사용될 수 있다.

[0052] 일단 결정질 메탈로실리케이트가 제조되면, 이는 그 자체가 촉매로서 사용될 수 있다. 또다른 구현예에서, 이는 완료된 촉매 생성물에 추가적인 경도 또는 촉매 활성을 제공하는 기타 물질과 상기결정질 메탈로실리케이트를 결합함으로써 촉매로 조제될 수 있다.

[0053] 본 발명에 의해 제조되는 결정은 다양한 형태로 형성될 수 있다. 촉매가 본 발명에 의해 제조되는 메탈로실리케이트로부터 제조되는 경우에서, 촉매는 산업적인 반응기에 적용가능한 형태를 갖는 것이 필요하다. 결정은 건조 전에 성형되거나 부분적으로 건조된 후 성형될 수 있고, 또는 결정은 유기 주형체를 제거하기 위해 하소된 후 성형될 수 있다. 많은 촉매의 경우에서, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 결정질 제올라이트는 유기 전환 공정에 사용되는 온도 및 기타 조건에 견디는 결합체 물질과 함께 혼입되는 것이 바람직하다. 결합체 물질이, 구성 요소의 공간 분포를 특징으로 하고, 규소가 풍부한 표면을 특징으로 하는 메탈로실리케이트의 골격 내에 혼입되는 금속 요소를 함유하지 않는다는 것은 당업자에 의해 쉽게 이해될 것이다. 또한, 결합체 물질은 메탈로실리케이트의 구성 요소의 공간 분포 또는 메탈로실리케이트의 규소 풍부 표면을 파괴하는 요소를 함유하지 않는다. 결합체 물질의 예는 다공성 매트릭스 물질, 예컨대 실리카, 지르코니아, 마그네시아, 티타니아, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 및 실리카-티타니아, 뿐만 아니라 삼원 조성물, 예컨대 실리카-마그네시아-지르코니아로 구성될 수 있다. 메탈로실리케이트 성분 및 결합체 물질의 상대적인 비율은, 약 1 내지 약 99 중량% 의 범위, 더 바람직하게는 약 10 내지 약 85 중량% 의 범위, 보다 더 바람직하게는 약 20 내지 약 80 중량% 의 범위의 메탈로 실리케이트 함량으로 상당히 다양하다. 본 발명의 방법에 의해 제조되는 메탈로실리케이트는, 당업계에 공지된 바와 같이 추가로 이온 교환된 후 하소되어 유기 주형체를 제거할 수 있어서, 메탈로실리케이트 내에 존재하는 본래의 전하-균형 양이온의 적어도 일부를 상이한 양이온, 예를 들어 텅스텐, 몰리브덴, 니켈, 구리, 아연, 팔라듐, 플래티늄, 갈륨 또는 희토류금속과 같은 주기율표의 IB 내지 VIII 족 금속으로 대체하거나, 또는 본래의 전하-균형 양이온을 암모늄 양이온으로의 교환 후, 산성 수소 형태를 제공하기 위해 암모늄 형태를 하소시킴으로써 더 산성인 형태의 제올라이트를 제공한다. 산성 형태는 암모늄 니트레이트, 암모늄 카르보네이트 또는 HCl, HNO₃ 및 H₃PO₄ 와 같은 양성자 산과 같은 적합

한 시약을 사용하여 이온 교환에 의해 쉽게 제조될 수 있다. 메탈로실리케이트는 이후 400 내지 550°C 의 온도에서 하소되어 암모니아를 제거하고 수소 형태를 형성한다. 특히 바람직한 양이온은 메탈로실리케이트의 용도에 가변적이고, 수소, 희토류금속 및 원소 주기율표의 IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB 및 VIII 족 금속을 포함한다. 본 발명의 방법에 의해 제조되는 메탈로실리케이트는, 공지된 전처리 후에 촉매 활성을 갖는 금속의 하나 이상의 상이한 전구체, 예를 들어 주기율표의 IIA, IIIA 내지 VIIIA, IB, IIB, IIIB 내지 VIB 족 금속, 예컨대 텅스텐, 몰리브덴, 니켈, 구리, 아연, 팔라듐, 플래티늄, 갈륨, 주석 및/또는 텔루륨 금속 전구체에 의해 추가로 지지될 수 있다.

[0054] 구성 요소의 공간 분포를 특징으로 하고, 규소가 풍부한 표면을 특징으로 하는 본 발명의 메탈로실리케이트가, 원치 않는 부반응이 발생하도록 야기할 수 있는, 주로 메탈로실리케이트 결정의 외부 표면 근처의 비선택적 촉매 활성 부위의 부재 및 주로 메탈로실리케이트 결정의 내부에서의 촉매 활성 부위의 존재의 결과인 촉매 활성을 제어하기 때문에, 그 자체 또는 하나 이상의 촉매적으로 활성인 물질과 조합되는 본 발명의 메탈로실리케이트는, 다양한 탄화수소 전환 공정을 위한 촉매로서 사용될 때 고효율성, 고선택성, 고안정성 또는 이의 조합을 가질 수 있다. "본 발명의 메탈로실리케이트" 는, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 메탈로실리케이트 및/또는 상기 발명의 간략한 요약에서 생성물 그 자체로서 기재된 메탈로실리케이트를 의미한다. 비제한적인 예로서, 상기 방법의 예는 하기를 포함한다:

[0055] 1. 단쇄 알킬 방향족 화합물을 제공하기 위한 방향족 탄화수소와 경질 올레핀의 알킬화, 예를 들어 큐멘의 제공을 위한 벤젠과 프로필렌의 알킬화 및 에틸벤젠의 제공을 위한 벤젠과 에틸렌의 알킬화. 전형적인 반응 조건은 약 100°C 내지 약 450°C 의 온도, 약 5 내지 약 80 bar 의 압력, 및 1 시간⁻¹ 내지 약 100 시간⁻¹ 의 방향족 탄화수소 중량 시간당 공간속도를 포함한다.

[0056] 2. 단쇄 알킬 폴리시클릭 방향족 화합물을 제공하기 위한 폴리시클릭 방향족 탄화수소와 경질 올레핀의 알킬화, 예를 들어 모노- 또는 디-이소프로필-나프탈렌을 제공하기 위한 나프탈렌과 프로필렌의 알킬화. 전형적인 반응 조건은 약 100°C 내지 약 400°C 의 온도, 약 2 내지 약 80 bar 의 압력, 및 1 시간⁻¹ 내지 약 100 시간⁻¹ 의 방향족 탄화수소 중량 시간당 공간속도를 포함한다.

[0057] 3. 알킬화제, 예를 들어 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 할라이드 및 알코올의 존재 하의 방향족 탄화수소, 예를 들어 벤젠 및 알킬벤젠의 알킬화. 전형적인 반응 조건은 약 100°C 내지 약 550°C 의 온도, 약 대기압 내지 약 50 bar 의 압력, 약 1 시간⁻¹ 내지 약 1000 시간⁻¹ 의 중량 시간당 공간속도 및 약 1/1 내지 약 20/1 의 방향족 탄화수소/알킬화제 물비를 포함한다. 예로써, 자일렌을 제조하기 위한 톨루엔과 메탄올의 알킬화를 언급할 수 있다. 이는 또한 톨루엔 메틸화로서 공지되어 있다.

[0058] 4. 방향족 탄화수소 (예를 들어 벤젠) 과 장쇄 올레핀 (예를 들어 C14 올레핀) 의 알킬화. 전형적인 반응 조건은 약 50°C 내지 약 300°C 의 온도, 약 대기압 내지 약 200 bar 의 압력, 약 2 시간⁻¹ 내지 약 1000 시간⁻¹ 의 중량 시간당 공간속도 및 약 1/1 내지 약 20/1 의 방향족 탄화수소/올레핀 물비를 포함한다.

[0059] 5. 장쇄 알킬 페놀을 제공하기 위한 페놀과 올레핀 또는 등가의 알코올의 알킬화. 전형적인 반응 조건은 약 100°C 내지 약 250°C 의 온도, 약 1 내지 50 bar 의 압력, 및 약 2 시간⁻¹ 내지 약 10 시간⁻¹ 의 총 중량 시간당 공간속도를 포함한다.

[0060] 6. 폴리알킬방향족 탄화수소의 존재 하의 방향족 탄화수소의 트랜스알킬화. 전형적인 반응 조건은 약 150°C 내지 약 550°C 의 온도, 약 대기압 내지 약 100 bar 의 압력, 약 1 시간⁻¹ 내지 약 500 시간⁻¹ 의 중량 시간당 공간속도 및 약 1/1 내지 약 20/1 의 방향족 탄화수소/폴리알킬방향족 탄화수소 물비를 포함한다.

[0061] 7. 방향족 (예를 들어 자일렌) 공급 원료 성분의 이성화. 상기에 대한 전형적인 반응 조건은 약 200°C 내지 약 550°C 의 온도, 약 1 bar 내지 약 50 bar 의 압력, 약 0.1 시간⁻¹ 내지 약 200 시간⁻¹ 의 중량 시간당 공간속도 및 약 0 내지 약 100 의 수소/탄화수소 물비를 포함한다.

[0062] 8. 벤젠 및 파라자일렌을 제조하기 위한 톨루엔의 불균등화. 전형적인 반응 조건은 약 200°C 내지 약 600°C 의 온도, 약 대기압 내지 약 60 bar 의 압력 및 약 0.1 시간⁻¹ 내지 약 30 시간⁻¹ 의 중량 시간당 공간속도를 포함한다.

[0063] 9. 경질 올레핀을 제조하기 위한 나프타 공급물의 촉매 크래킹. 전형적인 반응 조건은 약 450°C 내지 약

650°C 의 온도, 대기압 내지 약 8 bar 의 압력 및 약 5 시간⁻¹ 내지 50 시간⁻¹ 의 중량 시간당 공간속도를 포함한다.

- [0064] 10. 경질 올레핀, 예를 들어 프로필렌을 제조하기 위한 부텐 공급물의 촉매 크래킹. 전형적인 반응 조건은 약 450°C 내지 약 650°C 의 온도, 대기압 내지 약 8 bar 의 압력, 및 약 5 시간⁻¹ 내지 50 시간⁻¹ 의 중량 시간당 공간속도를 포함한다.
- [0065] 11. 고분자량 탄화수소의 저중량 탄화수소로의 촉매 크래킹. 본 발명의 메탈로실리케이트는 유동 촉매 크래킹 공정에서 사용되는 통상적인 촉매와의 조합으로 사용될 수 있다. 촉매 크래킹을 위한 전형적인 반응 조건은 약 450°C 내지 약 650°C 의 온도, 약 0.1 bar 내지 약 10 bar 의 압력 및 약 1 시간⁻¹ 내지 약 300 시간⁻¹ 의 중량 시간당 공간속도를 포함한다.
- [0066] 12. 직쇄 파라핀의 선택적인 제거에 의한 탄화수소의 탈납화. 전형적인 반응 조건은 약 200°C 내지 450°C 의 온도, 10 내지 100 bar 이하의 압력 및 0.1 시간⁻¹ 내지 20 시간⁻¹ 의 액체 시간당 공간속도를 포함한다.
- [0067] 13. 중질 석유 공급 원료의 히드로크래킹 (hydrocracking). 메탈로실리케이트 촉매는, 히드로크래킹 촉매로 사용되는 종류의 하나 이상의 수소화 성분의 유효량을 함유한다.
- [0068] 14. 임의로 하나 초과 메탈로실리케이트, 또는 메탈로실리케이트와 기타 제올라이트 또는 분자체의 조합물이 사용되는 히드로크래킹/탈납화 공정의 조합.
- [0069] 15. 올레핀 및/또는 방향족으로의 경질 파라핀의 전환. 전형적인 반응 조건은 약 425°C 내지 약 750°C 의 온도 및 약 1 내지 약 60 bar 의 압력을 포함한다.
- [0070] 16. 가솔린, 증류액 및 운환유 범위의 탄화수소로의 경질 올레핀의 전환. 전형적인 반응 조건은 약 175°C 내지 약 450°C 의 온도 및 약 3 내지 약 100 bar 의 압력을 포함한다.
- [0071] 17. 약 400°C 내지 600°C, 바람직하게는 480°C 내지 550°C 범위의 온도, 대기압 내지 40 bar 범위의 압력 및 0.1 시간⁻¹ 내지 35 시간⁻¹ 범위의 액체 시간당 공간속도에서의 탄화수소 공급물과 촉매의 접촉에 의한, 상당한 고급 옥탄 방향족 함량을 갖는 생성물로의 나프타 (예를 들어 C6-C10) 의 전환.
- [0072] 18. 혼합 에테르를 제공하기 위한 알코올과 올레핀의 반응, 예를 들어 메틸-t-부틸 에테르 (MTBE) 또는 에틸-t-부틸 에테르 (ETBE) 및/또는 t-아밀 메틸 에테르 (TAME) 또는 t-아밀-에틸-에테르 (TAEE) 를 제공하기 위한, 메탄올 또는 에탄올과 이소부텐 및/또는 이소펜텐의 반응. 전형적인 전환 조건은 약 20°C 내지 약 250°C 의 온도, 2 내지 약 100 bar 의 압력, 약 0.1 시간⁻¹ 내지 약 200 시간⁻¹ 의 액체 시간당 공간속도 및 약 0.2/1 내지 약 3/1 의 알코올 대 올레핀의 몰 공급 비를 포함한다.
- [0073] 19. 이소부텐 및 이소펜텐 및 상응하는 알코올로의 MTBE, ETBE, TAME 또는 TAEE 와 같은 에테르의 분해. 전형적인 전환 조건은 약 20°C 내지 약 300°C 의 온도, 0.5 내지 약 10 bar 의 압력 및 약 0.1 시간⁻¹ 내지 약 200 시간⁻¹ 의 액체 시간당 공간속도를 포함한다.
- [0074] 20. 약 275°C 내지 약 600°C 의 온도, 약 0.5 내지 약 60 bar 의 압력 및 약 0.1 시간⁻¹ 내지 약 100 시간⁻¹ 의 액체 시간당 공간속도를 포함하는 반응 조건에서, 올레핀 및 방향족을 포함하는 탄화수소로의, 산소제, 예를 들어 메탄올과 같은 알코올, 또는 디메틸에테르와 같은 에테르, 또는 이들의 혼합물의 전환.
- [0075] 21. 약 2 내지 약 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 분지쇄 올레핀의 올리고머화. 상기 방법의 생성물인 올리고머는 6 내지 약 50 개의 탄소를 갖지며, 용매, 운환유, 알킬화제로서의 연료 배합 공급연료 및 다양한 종류의 산소 함유 화합물질을 제조하기 위한 반응물 모두에 유용하다. 올리고머화 공정은 일반적으로 약 150°C 내지 약 350°C 의 범위의 온도, 약 0.2 시간⁻¹ 내지 약 70 시간⁻¹ 의 액체 시간당 공간속도 및 약 5 내지 약 100 bar 의 압력에서 수행된다.
- [0076] 본 발명을 하기의 비제한적인 실시예에 의해 설명한다.
- [0077] 하기 실시예에서, 수득된 물질을 제조하고 특징짓는데 사용되는 기술이 제공된다.
- [0078] 회절 패턴을 수득하기 위해, 원하는 결정 구조가 확인되는 것을 확신하기 위해, 이질적인 결정질 상의 존재를

검출하기 위해, 및 참조 제올라이트와 비교하여 결정화도를 측정하기 위해 X-선 회절을 사용하였다. 회절계는 Philips PW1830 (Co K α) 이었다. 구성 요소의 공간 분포를 "2 차 이온 질량 분석기" 또는 SIMS 로 측정하였다. 사용된 장치는 CAMECA TOF-SIMS IV 였다. 전하 효과를 막기 위해, 제올라이트는 비전도성 물질이었고, 저에너지 전자 플루드건 (floodgun) 을 사용하였다. 조성물의 프로파일을 상세히 실행하기 위해, 분석건과 동시에 스퍼터링건을 사용하였다. 모든 건은 일차 이온으로서 아르곤을 사용하였고, 스퍼터링건 이온 빔의 에너지는 20 nA 의 전류 밀도에 대해 3 keV 이었고, 분석건은 1 pA 의 전류와 함께 10 keV 의 에너지를 가졌다.

[0079] 스퍼터링 건은 200 × 200 마이크론의 표면적을 부식시켰고, 표면 분석건은 약 5 × 5 마이크론의 표면적을 스캔하였다. 샘플의 분석 및 스퍼터링이 완전히 분리되는 것을 의미하는 비-비월주사 방식으로 프로파일을 수행하였다. 주기 순서는 하기와 같았다: 30 초 분석 - 30 초 스퍼터링- 2 초 멈춤. 제올라이트 분말을 압축시키고 웨이퍼가 되도록 가압하였다. 웨이퍼를 지지체에 고정시키고, 10⁻⁶ 내지 10⁻⁷ torr 의 진공에 두었다. 24 시간 동안의 탈기 후, 분석을 수행하였다. 알루미늄 및 규소의 단위자 종만을 농도 프로파일 에 고려하였고, 이중 하전된 양이온만을 정량 측정 (Si²⁺/Al²⁺) 에 고려하였다. 잘 알려진 Si/Al 비로 제올라이트에서 사전 보정을 실행하였다. 분석 환경 하에, 보정 곡선을 하기 식에 적용하였다:

[0080] $\text{결격 내 Si/Al} = \text{SIMS 에 의한 } 2.1008 \text{ Si}^{2+}/\text{Al}^{2+}.$

[0081] 프로파일계로 부식 속도를 측정하였고, 0.17 nm/초에 상응하였다.

[0082] MFI 알루미늄실리케이트를 a), b) 및 c) 용액을 혼합함으로써 제조하였다.

[0083] **용액 a)** : xxx ml 의 증류수 중의 xxx g 의 수산화나트륨 및 xxx g 의 Al(NO₃)₃·9 H₂O 를 혼합하고, 15 분 균질화시킴 (표 2).

[0084] **용액 b)** : xxx ml 의 증류수 중의 xxx g 의 주형제 및 40 중량% 의 SiO₂ 를 함유하는 xxx ml 의 콜로이드형 실리카 용액 (Ludox AS-40) (표 2)

[0085] **용액 c)** : xxx ml 의 핵산올-1 (표 2)

[0086] 용액 b) 및 c) 를 오토클레이브 내에서 15 분의 기간 동안 혼합하고, 용액 a) 를 천천히 첨가함으로써 수화겔을 수득하였다. 실온에서 30 분 동안 교반한 후, 결정화 반응을 수행하였다.

[0087] 실시예 1 내지 3 에 있어서, 제 1 결정화를 3 시간 전자레인지 열처리를 통해 자생 압력 하에 170°C 에서 (자석막대로 교반하면서) 수행하였다. 그리고 나서, 제 1 합성 후 반응 매질에서 샘플 1 을 직접 회수하였다.

[0088] 샘플 2 및 3 의 반응 매질을 실온까지 냉각시키고, 1 M H₂SO₄ 용액을 첨가하여 pH 를 2 감소시켰다 (표 2, 3). 제 2 합성을 16 시간 전자레인지 열처리를 통해 자생 압력 하에 170°C 에서 수행하였다.

[0089] 실시예 4 내지 8 에 있어서, 제 1 결정화를 18 시간 전자레인지 열처리를 통해 자생 압력 하에 170°C 에서 (자석막대로 교반하면서) 수행하였다. 그리고 나서, 제 1 합성 후 반응 매질에서 샘플 4 를 직접 회수하였다.

[0090] 샘플 5 내지 7 의 반응 매질을 실온까지 냉각시키고, 1 M H₂SO₄ 용액을 첨가하여 pH 를 2 감소시켰다 (표 2, 3). 제 2 합성을 21 시간 전자레인지 열처리를 통해 자생 압력 하에 170°C 에서 수행하였다.

[0091] 샘플 8 의 반응 매질을 실온까지 냉각시키고, 0.5 M Na₂CO₃/NaHCO₃ 을 함유하는 버퍼 용액을 첨가하여 pH 를 감소시켰다 (표 2, 3). 제 2 합성을 21 시간 전자레인지 열처리를 통해 자생 압력 하에 170°C 에서 수행하였다.

[0092] 그리고 나서 생성물을 냉각시키고, 0.75 l 의 증류수로 세척하고, 110°C 에서 16 시간 동안 건조시킨 후, 600 °C 에서 5 시간 동안 하소시켜 유기 물질을 제거하였다.

[0093] 각 화합물의 정확한 양을 표 2 에 나타내었고, 합성 조건 및 시약의 물비를 표 1 에 나타내었다. 표 3 에는 합성 동안 pH 변화를 나타내었다.

[0094] Si/Al 비를 하기에 나타내었다:

[0095] 도 1 (실시예 1-3),

- [0096] 도 2 (실시예 4-6),
- [0097] 도 3 (실시예 7) ,
- [0098] 도 4 (실시예 8),
- [0099] XRD 패턴
- [0100] 도 5 (실시예 1-3),
- [0101] 도 6 (실시예 4-6),
- [0102] 도 7 (실시예 7)
- [0103] 도 8 (실시예 8)
- [0104] SEM 이미지
- [0105] 도 9 (실시예 1-3)
- [0106] 생성된 결정은, 샘플 2 및 3 과 샘플 1 을 비교했을 때 모폴로지 및 결정 크기에서 유의한 차이를 나타내지 않았다 (도 9).
- [0107] 분말 수율은 샘플 2 및 3 의 경우 각각 74.98 (실시예 1) 에서 90.64 및 93.10 으로 증가하였고, 샘플 5 및 6 의 경우 각각 73.19 % (실시예 4) 에서 90.32 % 및 84.48 % 로 증가하였다.
- [0108] 결정화도 및 상 조성은 또한 유사하게 유지되었다 (도 5-8)
- [0109] SIMS 프로파일은 Si/Al_{표면} / Si/Al_{벌크} 비가 증가된 1-단계 과정에 대해, 2-단계 합성의 경우에서 더욱 명시된 구배를 나타냈다 (도 1-2).
- [0110] 도 3, 4 는, 상기 방법이 적용가능하고 Si/Al 비가 낮은 샘플의 경우 또한 양호한 결과를 제공한다는 것을 증명한다.

표 1

실시예	구 조		물 조 성					부 과	용 매
	주 형 제	Si/Al	주 형 제 /SiO ₂	Na/SiO ₂	OH ⁻ /SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	V _{org} /V _{aq}		
1 (비교예)	MFI	TPA	115	0.07	0.33	0.33	32	0.5	1-헥산올
2	MFI	TPA	115	0.07	0.33	0.33	32	0.5	1-헥산올
3	MFI	TPA	115	0.14	0.33	0.33	32	0.5	1-헥산올
4 (비교예)	MFI	TPA	70	0.07	0.33	0.33	32	0.5	1-헥산올
5	MFI	TPA	70	0.07	0.33	0.33	32	0.5	1-헥산올
6	MFI	TPA	70	0.07	0.4	0.4	32	0.5	1-헥산올
7	MFI	TPA	40	0.07	0.4	0.4	32	0	없음
8	MFI	TPA	25	0.07	0.45	0.45	32	0	없음

“TPA” 는 테트라프로필암모늄 양이온을 의미함.

[0111]

표 2

실시예 (비교예)	용액 a)			용액 c) 핵산용-1 (mℓ)	용액 b)			pH 저하제 (mℓ)
	NaOH (g)	H ₂ O (mℓ)	Al(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O (g)		Lundox AS-40 (mℓ)	H ₂ O (mℓ)	주형제 (g)	
1 (비교예)	0.4583	10	0.1133	10,000	4.0219	5.9781	0.6604	0 (1M H ₂ SO ₄)
2	0.4583	10	0.1133	10,000	4.0219	5.9781	0.6604	2.5 (1M H ₂ SO ₄)
3	0.4583	10	0.1133	10,000	4.0219	5.9781	1.3207	2.75 (1M H ₂ SO ₄)
4 (비교예)	0.4583	10	0.1861	10,000	4.0219	5.9781	0.6604	0 (1M H ₂ SO ₄)
5	0.4583	10	0.1861	10,000	4.0219	5.9781	0.6604	2.5 (1M H ₂ SO ₄)
6	0.5556	10	0.1861	10,000	4.0219	5.9781	0.6604	3.5 (1M H ₂ SO ₄)
7	0.2778	5	0.1628	0,000	2.0109	2.9891	0.3302	1.0 (1M H ₂ SO ₄)
8	0.4688	4.4836	0.3908	0,000	3.0164	7.5000	0.4953	3 mℓ (0.05 M Na ₂ CO ₃) + 5 mℓ (0.05 M NaHCO ₃)

[0112]

표 3

	pH 변화							
	1	2	3	4	5	6	7	8
실시에 초기	13.43	13.43	13.46	13.40	13.40	13.57	13.52	13.612
제 1 결정화 후	12.05	12.05	12.12	12.40	12.40	12.22	11.82	12.420
1M H ₃ PO ₄ 를 첨가한 후	-	10.17	10.23	-	10.38	10.48	10.03	9.650
제 2 합성 후	-	11.34	11.26	-	10.92	10.558	11.92	11.090

[0113]

[0114] 메탄올에 의한 톨루엔의 알킬화

[0115] 상이한 세 개의 제올라이트 샘플을 톨루엔 반응의 메틸화에서 평가하였다.

[0116] 이러한 샘플의 특성을 하기 표에 수집하였다:

[0117] 샘플 A 및 샘플 B 는 산 부위의 균질 분포 (결정의 코어에서와 같은, 외부층에서의 동일한 규소 대 알루미늄 비) 를 갖는 표준 MFI 제올라이트이다 .

[0118] 샘플 C 는 본 발명의 실시예 3 에 따라 합성되었고, 결정에 따라 적절한 규소 대 알루미늄 비 프로파일을 나타낸다 (규소 대 알루미늄 비가 결정의 코어에서는 84 이고, 외부층에서는 701 임) .

[0119] 하기의 작업 조건을 모든 촉매에 대하여 사용하였다:

[0120] 4.50 의 N₂/시약 몰비, 2 의 톨루엔/메탄올 비 및 다양한 WHSV (1-16 시간⁻¹) 를 사용하여 300℃ 에서 50 mg 의 촉매와 함께 톨루엔 메틸화를 수행하였다. 하기의 온도 프로그램의 적용과 함께 25 m CP-WAX 52CB 컬럼을 분석에 사용하였다: 60℃ 에서 85℃ 까지 5℃/분으로 가열 후, 175℃ 까지 15℃/분으로 가열함.

샘플	프로파일	평균 Si/Al 벌크	Si/Al 표면	크기 (μm)
A	고정	87	87	0.92 (± 0.21)
B	고정	82	82	4.67 (c 방향)
C	구배	84	701	1.21 (± 0.29)

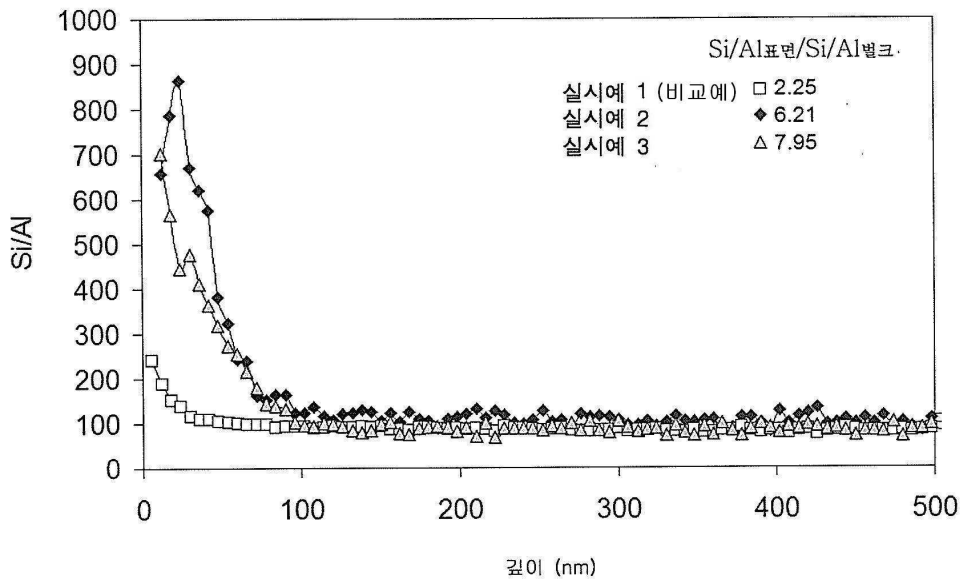
[0121]

[0122]

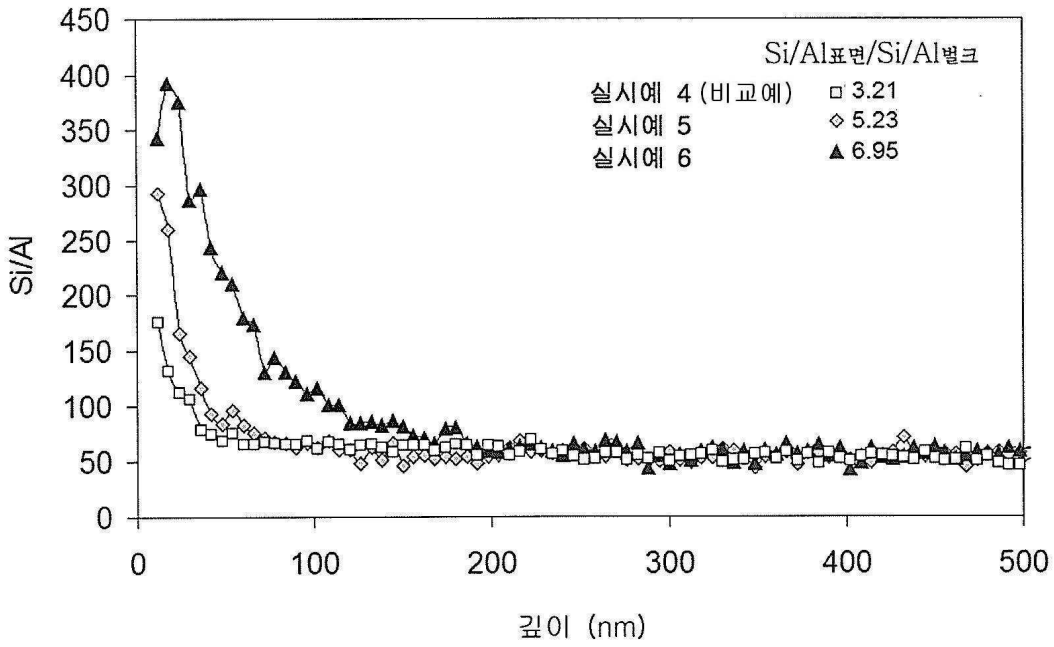
도 10 은 중량% 로 표현된 톨루엔 전환의 함수로서 p-자일렌 선택도의 변화를 보고한다. 샘플 A 및 B 에 비해 샘플 C 에 대한 높은 톨루엔 전환에서 수득되는 더 높은 p-자일렌 선택도는, p-자일렌 선택도에서의 알루미늄 구배의 유의한 영향을 명백하게 강조한다.

도면

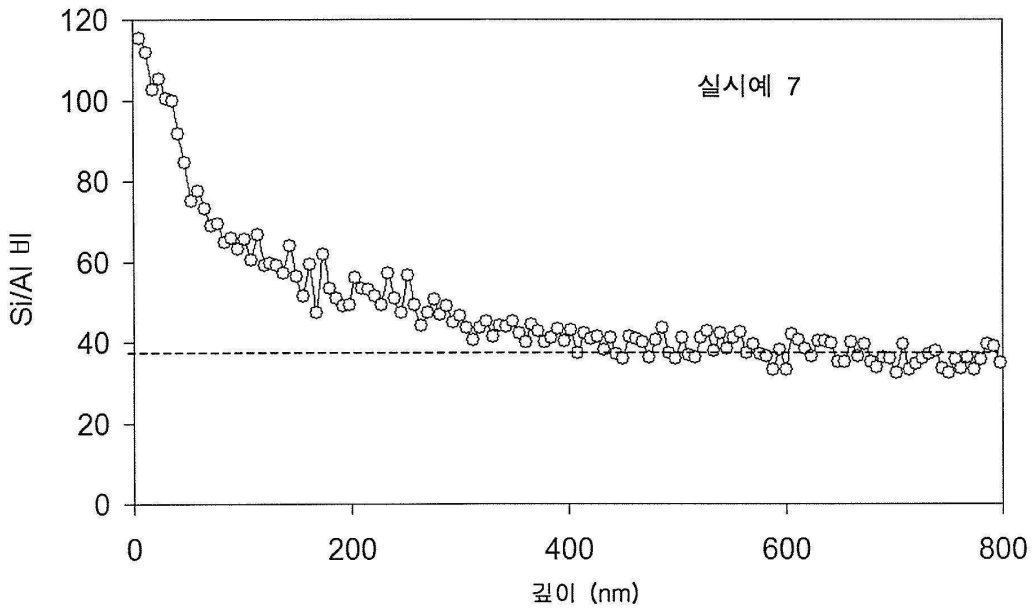
도면1



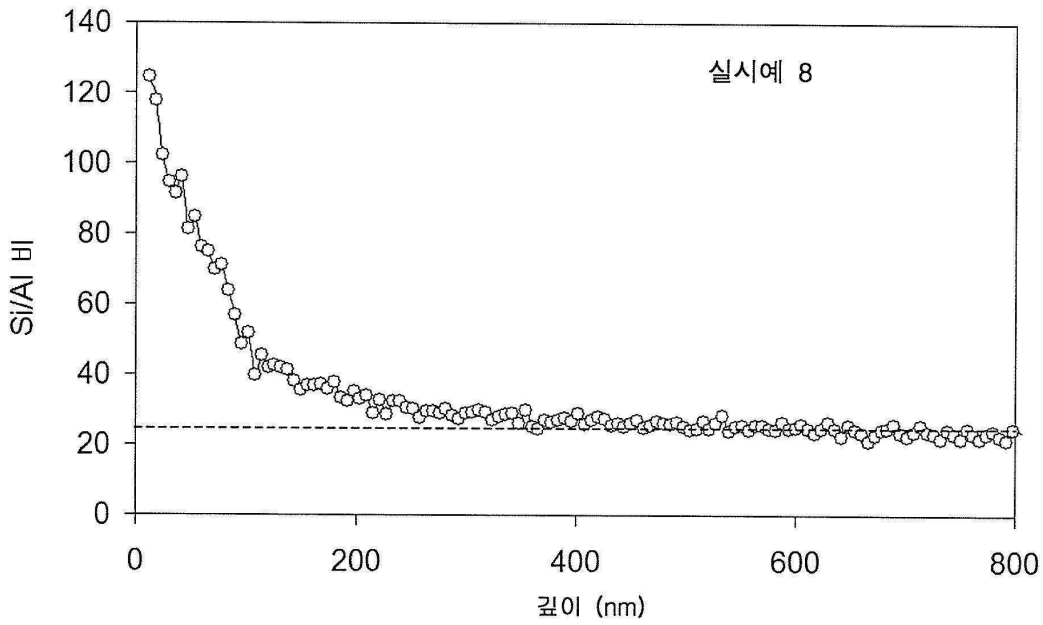
도면2



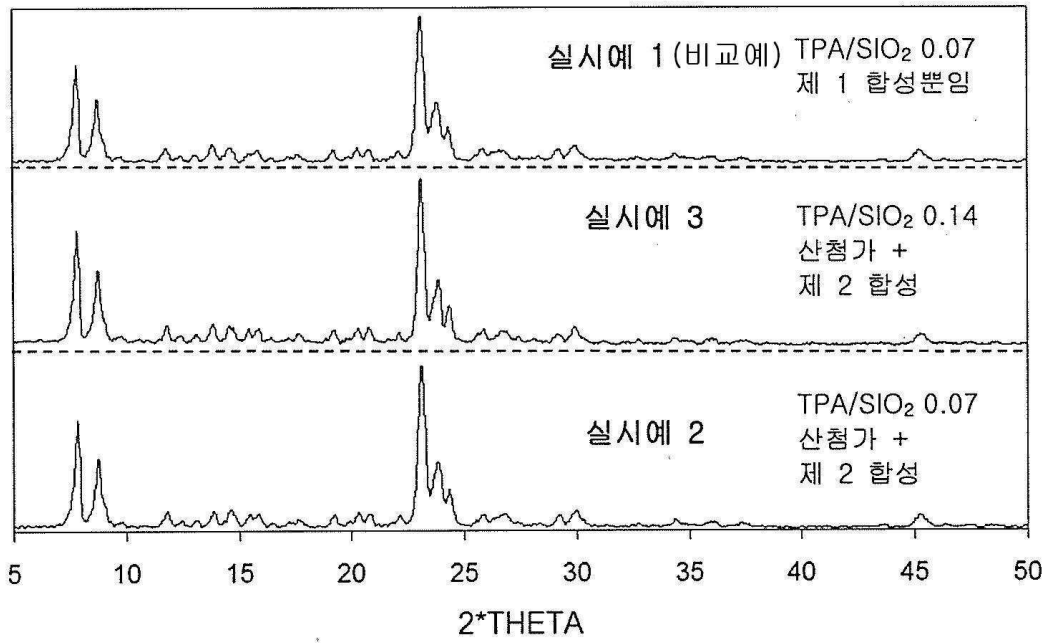
도면3



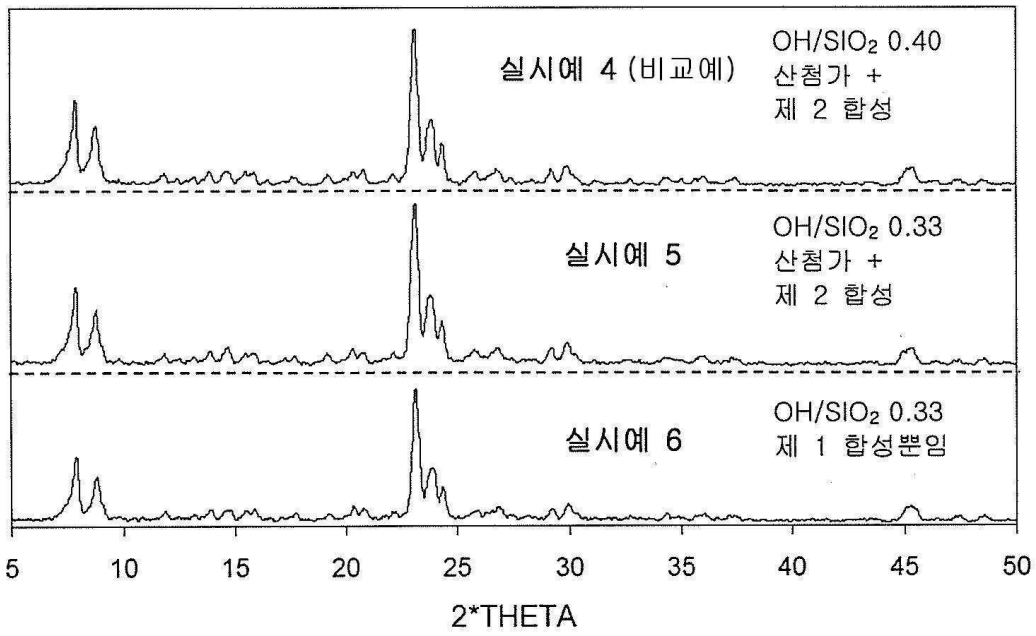
도면4



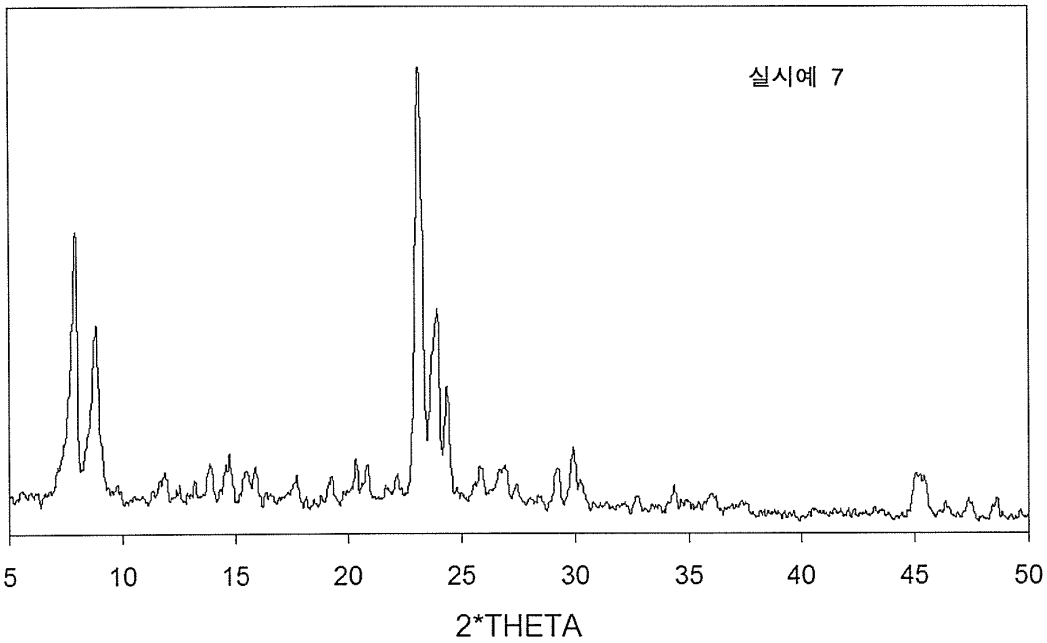
도면5



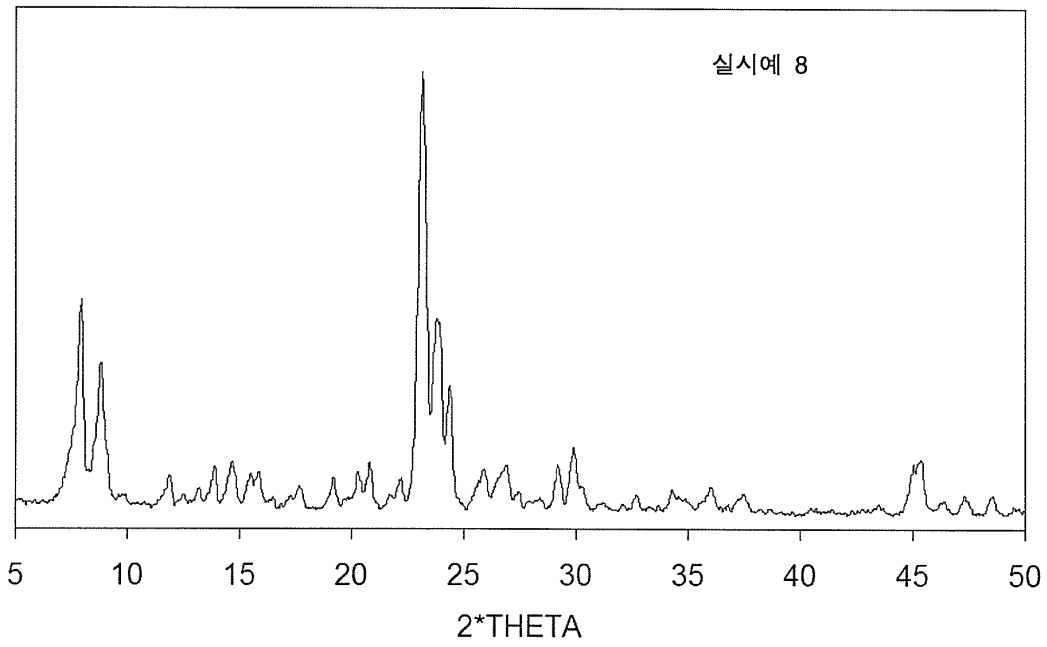
도면6



도면7



도면8

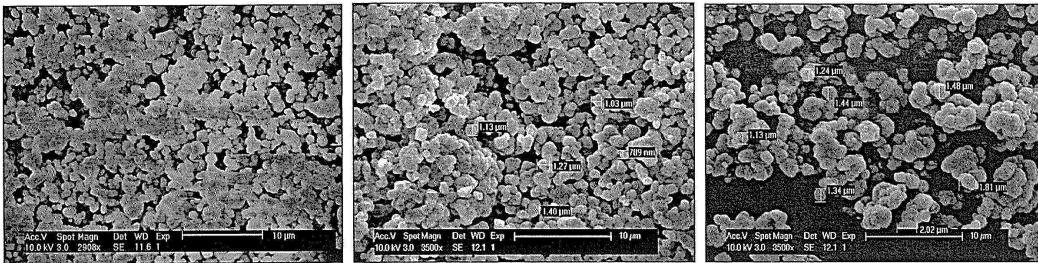


도면9

실시예 1 (비교예)

실시예 2

실시예 3



도면10

