



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월21일
(11) 등록번호 10-2810138
(24) 등록일자 2025년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/48 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01)
(52) CPC특허분류
C01B 39/48 (2013.01)
B01J 29/70 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7005843
(22) 출원일자(국제) 2020년04월23일
심사청구일자 2023년01월12일
(85) 번역문제출일자 2022년02월21일
(65) 공개번호 10-2022-0042386
(43) 공개일자 2022년04월05일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2020/053834
(87) 국제공개번호 WO 2021/019314
국제공개일자 2021년02월04일
(30) 우선권주장
62/879,609 2019년07월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090007489 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
셰브론 유.에스.에이.인크.
미국 94583 캘리포니아주 샌 래몬 이그제큐티브
파크웨이 5001
(72) 발명자
씨에, 단
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로
드 6001
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 5 항

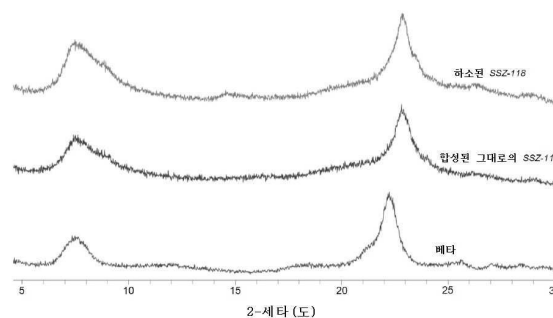
심사관 : 이원재

(54) 발명의 명칭 분자체 SSZ-118, 이의 합성 및 용도

(57) 요약

SSZ-118로 지정된 신규한 합성 결정질 분자체 재료가 제공된다. SSZ-118은 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 다이 카티온을 구조 유도제로서 사용해서 합성될 수 있다. SSZ-118은 유기 화합물 전환 및/또는 수착 공정에서 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/30 (2024.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2002/74 (2013.01)

C01P 2004/03 (2013.01)

명세서

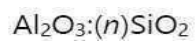
청구범위

청구항 1

하기 피크로 이루어진 분말 X-선 회절 패턴을 갖는, 하소된 형태(calcined form)의 분자체(molecular sieve)로서:

2-세타 [°]	d-면간거리 [Å]	상대 강도
7.59 ± 0.30	11.64	s 내지 vs
22.94 ± 0.30	3.87	s 내지 vs

상기 분자체는, 하기 몰 관계를 포함하는 조성을 갖는, 분자체:



식 중, n 은 30 내지 70의 범위이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

하기 피크를 포함하는 분말 X-선 회절 패턴을 갖는, 합성된 그대로의 형태의 분자체로서:

2-세타 [°]	d-면간거리 [Å]	상대 강도
7.54 ± 0.30	11.72	s 내지 vs
22.91 ± 0.30	3.88	s 내지 vs

상기 분자체는 하기 몰 관계를 포함하는 화학 조성을 가지며:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30 내지 70
Q/SiO_2	0 초과 내지 0.1
M/SiO_2	0 초과 내지 0.1

Q는 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 다이카티온을 포함하고, M은 제1족 또는 제2족 금속인, 분자체.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제4항의 분자체를 합성하는 방법으로서,

(a) 반응 혼합물을 제공하는 단계로서, 상기 반응 혼합물은,

(1) 산화규소의 공급원;

(2) 산화알루미늄의 공급원;

(3) 제1족 또는 제2족 금속(M)의 공급원;

(4) 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 다이카티온을 포함하는 구조 유도제(structure directing agent)(Q);

(5) 수산화물 이온의 공급원; 및

(6) 물

을 포함하는, 상기 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 반응 혼합물을 상기 분자체의 결정을 형성하는데 충분한 결정화 조건을 겪게 하는 단계를 포함하는, 분자체를 합성하는 방법으로서,

상기 반응 혼합물은 몰비로 환산해서 다음과 같은 조성을 갖는다:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	50 내지 100
M/SiO ₂	0.25 내지 0.40
Q/SiO ₂	0.05 내지 0.15
OH/SiO ₂	0.45 내지 0.60
H ₂ O/SiO ₂	25 내지 35.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 결정화 조건은 150℃ 내지 180℃의 온도를 포함하는, 분자체를 합성하는 방법.

청구항 11

유기 화합물을 포함하는 공급원료를 전환 생성물로 전환시키는 공정으로서, 상기 공급원료를 유기 화합물 전환 조건에서 제1항의 분자체를 포함하는 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 유기 화합물을 포함하는 공급원료를 전환 생성물로 전환시키는 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련된 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2019년 7월 29일자로 출원된 미국 가출원 제62/879,609호에 대한 우선권 및 유익을 주장한다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 개시내용은, SSZ-118로 지정된 신규한 합성 결정질 분자체(molecular sieve), 이의 합성 및 유기 화합물 전환 및 수착(sorption) 공정에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 분자체는 구별되는 X-선 회절(XRD) 패턴에 의해 표시되고 특정 화학 조성을 갖는 규정된 기공(pore) 구조를 가진 구별되는 결정 구조를 갖는 상업적으로 중요한 부류의 재료이다. 결정 구조는 특정 유형의 분자체의 특징적인 공동(cavity) 및 기공을 규정한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 개시내용에 따르면, 독특한 분말 X-선 회절 패턴을 갖는, SSZ-118로 지정된, 신규한 결정질 분자체는, 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 다이카티온을 구조 유도제(structure directing agent)로서 사용해서 합성되었다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 양상에서, 이하의 피크를 포함하는 분말 X-선 회절 패턴을 갖는, 합성된 그대로의 형태의 분자체가 제공된다

2-세타 [°]	d-면간거리 [Å]	상대 강도
7.54 ± 0.30	11.72	s 내지 vs
22.91 ± 0.30	3.88	s 내지 vs

[0008]

[0009] 분자체는, 이하의 물 관계를 포함하는, 합성된 그대로의 무수 형태의 화학 조성을 가질 수 있다:

	가장 넓은 범위	이차적 범위
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 내지 100	30 내지 70
Q/SiO ₂	0 초과 내지 0.1	0 초과 내지 0.1
M/SiO ₂	0 초과 내지 0.1	0 초과 내지 0.1

[0010]

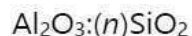
[0011] Q는 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 다이카티온을 포함하고, M은 제1족 또는 제2족 금속이다.

[0012] 또 다른 양상에서, 이하의 피크를 포함하는 분말 X-선 회절 패턴을 갖는, 하소된 형태(calcined form)의 분자체가 제공된다:

2-세타 [°]	d-면간거리 [Å]	상대 강도
7.59 ± 0.30	11.64	s 내지 vs
22.94 ± 0.30	3.87	s 내지 vs

[0013]

[0014] 분자체는 하소된 형태에서 하기 물 관계를 포함하는 화학 조성을 가질 수 있다:



[0015]

[0016] 여기서 *n*은 20 내지 100의 범위이다.

[0017]

추가 양상에서, 본 명세서에 기재된 분자체를 합성하는 방법이 제공되며, 해당 방법은 (a) (1) 산화규소의 공급원; (2) 산화알루미늄의 공급원; (3) 제1족 또는 제2족 금속(M)의 공급원; (4) 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산을 포함하는 구조 유도제(Q); (5) 수산화물 이온의 공급원; 및 (6) 물을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및 (b) 반응 혼합물을 분자체의 결정을 형성하는데 충분한 결정화 조건을 겪게 하는 단계를 포함한다.

[0018]

더욱 추가 양상에서, 공급원료를 유기 화합물 전환 조건에서 본 명세서에 기재된 분자체를 포함하는 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 유기 화합물을 포함하는 공급원료를 전환 생성물로 전환시키는 공정이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 실시예 1에서 제조된 합성된 그대로의 SSZ-118, 실시예 7에서 제조된 하소된 SSZ-118 및 실시예 5에서 제조된 제올라이트 베타의 분말 X-선 회절(XRD) 패턴을 비교한다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 합성된 그대로의 SSZ-118의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 정의

[0021] 용어 "합성된 그대로"란, 구조 유도제의 제거 전에, 결정화 후의 형태의 분자체를 지칭하는 것으로 본 명세서에서 사용된다.

[0022] 용어 "무수"는 물리적으로 흡착된 물과 화학적으로 흡착된 물 둘 다가 실질적으로 결여된 분자체를 지칭하는 것으로 본 명세서에서 사용된다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 주기율표에 대한 번호매김 체계는 문헌[*Chem. Eng. News* 1985, 63(5), 26-27]에 개시되어 있다.

[0024] 분자체의 합성

[0025] 분자체 SSZ-118은 (a) (1) 산화규소의 공급원; (2) 산화알루미늄의 공급원; (3) 제1족 또는 제2족 금속(M)의 공급원; (4) 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 다이카티온을 포함하는 구조 유도제(Q); (5) 수산화물 이온의 공급원; 및 (6) 물을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및 (b) 반응 혼합물을 분자체의 결정화 형성하기에 충분한 결정화 조건을 겪게 하는 단계에 의해 합성될 수 있다.

[0026] 반응 혼합물은, 몰비로 환산해서, 표 1에 제시된 범위 내의 조성을 가질 수 있다:

표 1

반응물	가장 넓은 범위	이차적 범위
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	50 내지 100	50 내지 100
M/SiO ₂	0.05 내지 0.50	0.25 내지 0.40
Q/SiO ₂	0.05 내지 0.30	0.05 내지 0.15
OH/SiO ₂	0.40 내지 0.70	0.45 내지 0.60
H ₂ O/SiO ₂	20 내지 40	25 내지 35

[0027]

[0028] 몇몇 양상에서, 반응 혼합물은 60 내지 80의 범위의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 가질 수 있다.

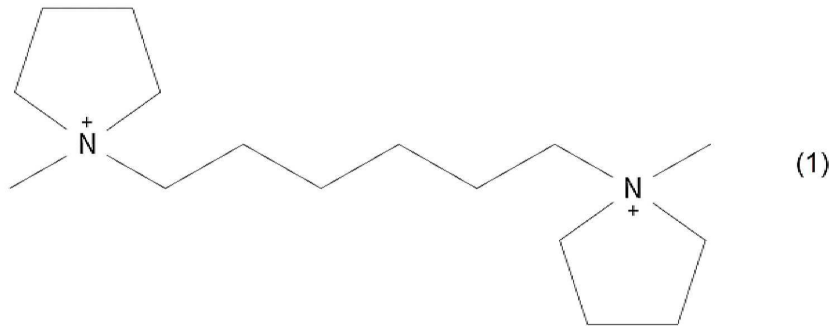
[0029] 적합한 산화규소의 공급원은 콜로이드 실리카, 발연 실리카, 침강 실리카, 알칼리 금속 실리케이트 및 테트라알킬 오쏘실리케이트를 포함할 수 있다.

[0030] 적합한 산화알루미늄의 공급원은 수화된 알루미늄, 수산화 알루미늄, 알칼리 금속 알루미늄에이트, 알루미늄 알콕사이드 및 수용성 알루미늄염(예컨대, 알루미늄 질산염)을 포함할 수 있다.

[0031] 산화규소와 산화알루미늄의 조합된 공급원이 부가적으로 또는 대안적으로 사용될 수 있고, 알루미늄오실리케이트 제올라이트(예컨대, 제올라이트 Y) 및 점토 및 처리된 점토(예컨대, 메타카올린)를 포함할 수 있다.

[0032] 결정화 공정에 해롭지 않은 임의의 M-함유 화합물이 사용될 수 있다. 제1족 또는 제2족 금속의 공급원은 금속 수산화물, 금속 산화물, 금속 할라이드, 금속 황산염, 금속 질산염, 금속 카복실산염 및 금속 알루미늄산염을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 어구 "제1족 또는 제2족 금속"은 제1족 금속 및 제2족 금속이 대체물로서 사용되는 것을 의미하지 않고, 대신에 1종 이상의 제1족 금속이 단독으로 또는 1종 이상의 제2족 금속과 조합하여 사용될 수 있고, 1종 이상의 제2족 금속이 단독으로 또는 1종 이상의 제1족 금속과 조합하여 사용될 수 있음을 의미한다. 바람직한 제1족 또는 제2족 금속은 나트륨, 칼륨 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0033] 구조 유도제(Q)는 하기 구조 (1)로 표시되는 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 다이카티온을 포함한다:



[0034]

[0035] 적합한 Q의 공급원은 다이쿼터너리(diquaternary) 암모늄 화합물의 수산화물 및/또는 기타 염이다.

[0036]

반응 혼합물은, 반응 혼합물의 0.01 내지 10,000 중량ppm(예컨대, 100 내지 5000 중량ppm)의 양으로, 예컨대, 이전의 합성으로부터의 SSZ-118와 같은 결정질 재료의 종자(seed)를 함유할 수 있다. 파종(seeding)은 완전한 결정화를 일으키는데 필요한 시간량을 감소시키는데 유리할 수 있다. 또한, 파종은 임의의 바람직하지 않은 상에 걸쳐서 SSZ-118의 핵화 및/또는 형성을 촉진시킴으로써 얻어진 생성물의 증가된 순도를 초래할 수 있다.

[0037]

반응 혼합물 성분이 하나 초과와 공급원으로 공급될 수 있음이 주목된다. 또한, 2종 이상의 반응 성분은 하나의 공급원에 의해 제공될 수 있다. 반응 혼합물은 회분식으로 또는 연속식으로 제조될 수 있다.

[0038]

결정화 및 합성후 처리

[0039]

상기 반응 혼합물로부터의 분자체의 결정화는, 적합한 반응기 용기, 예컨대, 폴리프로필렌 용기 또는 테플론(Teflon)-라이닝된 또는 스테인리스강제 오토클레이브에서, 정적, 텀블링 또는 교반 조건 하에, 사용된 온도에서 결정화를 일으키는데 충분한 시간(예컨대, 약 1일 내지 14일) 동안 125℃ 내지 200℃(예컨대, 150℃ 내지 180℃)의 온도에서 수행될 수 있다. 결정화는 반응 혼합물이 자생 압력 하에 적용되도록 오토클레이브에서 통상 수행된다.

[0040]

일단 분자체 결정이 형성되면, 고형 생성물은 원심 분리 또는 여과 등과 같은 표준 기계적 분리 수법에 의해 반응 혼합물로부터 회수된다. 이어서, 회수된 고체는 탈이온수로 행굼되고, 상승된 온도(예컨대, 75℃ 내지 150℃)에서 수 시간(예컨대, 약 4 내지 24시간) 동안 건조된다. 건조 단계는 대기압에서 또는 진공 하에 수행될 수 있다.

[0041]

결정화 공정의 결과로서, 회수된 결정질 분자체 생성물은 합성에서 사용된 구조 유도제의 적어도 일부분을 그의 기공 구조 내에 함유한다.

[0042]

합성된 그대로의 분자체는 그의 합성에서 사용된 구조 유도제의 일부 또는 전부를 제거하는 처리를 거칠 수 있다. 구조 유도제의 제거는 합성된 그대로의 분자체가 구조 유도제의 일부 또는 전부를 제거하기에 충분한 온도에서 가열되는 열 처리(예컨대, 하소)에 의해 수행될 수 있다. 아대기압(sub-atmospheric pressure)이 열 처리에 사용될 수 있지만, 대기압이 편의상 바람직할 수 있다. 열 처리는 적어도 1분 내지 일반적으로 20시간 이하(예컨대, 1 내지 12시간) 동안 적어도 370℃의 온도에서 수행될 수 있다. 열 처리는 최대 925℃의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 열 처리는 산소-함유 기체의 존재 하에 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행될 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 구조 유도제는 오존에 의한 처리에 의해 제거될 수 있다.

[0043]

분자체에서 임의의 여분 틀구조 금속 카티온은 다른 양이온으로 당업계에 잘 알려진 수법에 따라서(예컨대, 이온 교환에 의해) 교체될 수 있다. 교체용 양이온은 금속 이온, 수소 이온, 수소 전구체(예컨대, 암모늄) 이온 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 특히 바람직한 교체용 양이온은 소정의 유기 전환 반응을 위한 촉매 활성도에 맞춤형되는 것들이다. 이들은 수소, 희토류 금속, 및 원소의 주기율표의 제2족 내지 제15족의 금속을 포함한다.

[0044]

분자체의 특성규명

[0045]

분자체 SSZ-118은, 합성된 그대로의 무수 형태에서, 표 2에 기재된 바와 같은 이하의 물 관계를 포함하는 화학 조성을 가질 수 있다:

표 2

	가장 넓은 범위	이차적 범위
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20 내지 100	30 내지 70
Q/SiO_2	0 초과 내지 0.1	0 초과 내지 0.1
M/SiO_2	0 초과 내지 0.1	0 초과 내지 0.1

[0046]

[0047] 표 중, 조성 변수 Q 및 M은 본 명세서에서 위에서 기재된 바와 같다.

[0048] 본 발명의 분자체의 합성된 그대로의 형태는 합성된 그대로의 형태를 제조하는데 사용되는 반응 혼합물의 반응물의 몰비와는 상이한 몰비를 가질 수 있음에 유의해야 한다. 이 결과는 반응 혼합물 중의 반응물의 100%가 (반응 혼합물로부터) 형성된 결정에 불완전하게 혼입되는 것에 의해 초래될 수 있다.

[0049] 분자체 SSZ-118은, 이의 하소된 형태에서, 하기 몰비를 포함하는 화학 조성을 가질 수 있다:

[0050] $\text{Al}_2\text{O}_3 : (n)\text{SiO}_2$

[0051] 여기서 n 은 20 내지 100(예컨대, 30 내지 70, 35 내지 60 또는 40 내지 50)의 범위이다.

[0052] 신규한 분자체 구조 SSZ-118은, 분자체의 합성된 그대로의 형태에서, 적어도 표 3에 제시된 피크를 포함하고 그리고 분자체의 하소된 형태에서, 적어도 표 4에 제시된 피크를 포함하는 분말 XRD 패턴을 특징으로 한다.

표 3

합성된 그대로의 SSZ-118 에 대한 특징적인 피크

2-세타 [°]	d -면간거리 [Å]	상대 강도
7.54 ± 0.30	11.72	s 내지 vs
22.91 ± 0.30	3.88	s 내지 vs

[0053]

표 4

하소된 SSZ-118 에 대한 특징적인 피크

2-세타 [°]	d -면간거리 [Å]	상대 강도
7.59 ± 0.30	11.64	s 내지 vs
22.94 ± 0.30	3.87	s 내지 vs

[0054]

[0055] 본 명세서에서 제공된 분말 XRD 패턴은 X-선 회절 패턴에서 가장 강한 선에 100의 값이 할당된 상대 강도 척도를 기반으로 하는데, 여기서 대응하는 상대 강도는 다음과 같다: w (약함)은 20 이하이고; m (중간)은 20 초과 내지 40 이하이고; s (강함)은 40 초과 내지 60 이하이고; 그리고 vs (매우 강함)은 60 초과이다. 특징적인 선이 이들 범위 중 하나에 대해서 종점 부근에 존재할 경우, 불순물의 존재 및 사용된 기기를 비롯하여 다양한 공지된 실험 요인으로 인한 선의 강도의 변화는 강도가 인접한 범위에 있게 할 수 있다. 따라서, 이 선은 두 범위의 조합으로 설명될 수 있다. 예를 들어, 18의 강도를 가진 선은 약한 범위의 상단에 있지만, 작은 변화는 강도가 약 20 내지 25의 범위가 되게 할 수 있었다. 이 경우에, 강도 범위는 w 내지 m 인 것으로 보고될 수 있었다.

[0056] 본 명세서에 제시된 분말 X-선 회절 패턴은 표준 수법에 의해 수집된다. 방사선은 CuK α 방사선이었다. 2θ 의

함수(여기서 θ 는 브랙각임)로서의 피크 높이 및 위치는, 피크의 상대 강도(배경에 대해서 조정됨)로부터 관측되었고, 기록된 선에 대응하는 평면간 거리 d 가 계산될 수 있다.

[0057] 수작 및 촉매작용

[0058] 분자체 SSZ-118은 현재의 많은 상업적/공업적 중요성을 포함하는 광범위한 유기 화합물 전환 공정을 촉매하는 촉매로서 또는 수작제로서 사용될 수 있다. 그 자체로 또는 다른 결정질 촉매를 비롯한 1종 이상의 다른 촉매적 활성 물질과 조합하여 SSZ-118에 의해 효과적으로 촉매되는 화학 전환 공정의 예는, 산 활성을 갖는 촉매를 필요로 하는 것들을 포함한다. SSZ-118에 의해 촉매될 수 있는 유기 전환 공정의 예는 크래킹, 하이드로크래킹(hydrocracking), 불균화 반응(disproportionation), 알킬화, 올리고머화 및 이성질체화를 포함할 수 있다.

[0059] 많은 촉매의 경우에서처럼, 유기 전환 공정에서 이용되는 온도 및 다른 조건에 내성인 다른 재료와 SSZ-118을 혼입시키는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 재료는 활성 및 비활성 재료 및 합성 또는 천연형 제올라이트뿐만 아니라, 무기 재료, 예컨대, 점토, 실리카 및/또는 금속 산화물, 예컨대, 알루미늄을 포함한다. 후자는, 실리카와 금속 산화물의 혼합물을 포함하는, 천연형이거나, 젤라틴성 침전물 또는 겔의 형태일 수 있다. 활성인 (즉, 새로운 재료의 합성 동안 존재하거나 이와 배합된) SSZ-118과 함께 재료의 사용은, 소정의 유기 전환 공정에서 촉매의 전환 및/또는 선택성을 변화시키는 경향이 있다. 비활성 재료는 적합하게는 반응 속도를 제어하는 다른 수단을 이용하는 일 없이 경제적이고 규칙적인 방식으로 생성물이 얻어질 수 있도록 주어진 공정에서 전환량을 제어하도록 희석제로서 역할한다. 이들 재료는, 상업적 작동 조건 하에서 촉매의 분쇄 강도를 개선시키기 위하여 천연형 점토(예컨대, 벤토나이트 및 카올린)에 혼입될 수 있다. 이들 재료(즉, 점토, 산화물 등)는 촉매용의 바인더로서 기능한다. 양호한 분쇄 강도를 가진 촉매를 제공하는 것이 바람직한데, 그 이유는, 상업적 용도에서, 촉매가 분말-형상 재료로 파괴되는 것을 방지하는 것이 바람직하기 때문이다. 이들 점토 및/또는 산화물 바인더는 단지 촉매의 분쇄 강도를 개선할 목적으로 통상적으로 이용되었다.

[0060] SSZ-118과 복합될 수 있는 천연형 점토는 몬모릴로나이트 및 카올린 계열을 포함하며, 이러한 계열은 서브-벤토나이트, 및 딕시(Dixie), 맥나마(McNamee), 조지아(Georgia) 및 플로리다(Florida) 점토로서 통상적으로 공지된 카올린, 또는 주된 미네랄 성분이 할로이사이트(halloysite), 카올리나이트, 디카이트(dickite), 나크라이트(nacrite), 또는 아나옥사이트(anauxite)인 기타의 것들을 포함한다. 이러한 점토는 원래 채광된 그대로의 상태로 사용될 수 있거나, 또는 하소, 산 처리 또는 화학적 변성을 초기에 거칠 수 있다. SSZ-118과의 복합화에 유용한 결합제는 또한 실리카, 지르코니아, 티타니아, 마그네시아, 베릴리아, 알루미늄 및 이들의 혼합물과 같은 무기 산화물을 포함한다.

[0061] 상기 재료에 부가해서, SSZ-118은 다공성 기질(porous matrix) 물질, 예컨대, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아뿐만 아니라, 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아와 같은 3원 조성물과 복합체화될 수 있다.

[0062] SSZ-118과 무기질 산화물 기질의 상대적 비율은 광범위하게 다양할 수 있고, SSZ-118 함량은 복합체의 1 내지 90 중량%(예컨대, 2 내지 80 중량%)의 범위이다.

[0063] 실시예

[0064] 이하의 예시적인 실시예들은 비제한적으로 의도된다.

[0065] 실시예 1

[0066] 1.30g의 탈이온수, 0.28g의 45% KOH 용액, 1.08g의 20% 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 수산화물 용액(SACHEM, Inc.), 0.02g의 50% Reheis F-2000 수산화알루미늄 건조 겔 및 1.50g의 LUDOX[®] AS-30 콜로이드 실리카(수중 30 중량% 현탁액)를 테플론 라이너에서 함께 혼합하였다. 겔을 균질하게 될 때까지 교반하였다. 이어서, 라이너를 뚜껑을 덮고 파르 강철 오토클레이브 반응기(Parr Steel autoclave reactor) 내에 배치하였다. 이어서, 오토클레이브를 160℃에서 가열된 오븐 내에 43 rpm으로 텀블링하면서 7일 동안 배치하였다. 냉각된 반응기로부터 원심분리에 의해 고체 생성물을 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95℃에서 건조시켰다.

[0067] 얻어진 생성물을 분말 XRD 및 SEM에 의해 분석하였다. 생성물의 분말 XRD 패턴은 도 1에 도시되어 있고, 생성물이 SSZ-118로 지정된 새로운 상임을 나타낸다. 생성물 이미지의 SEM 이미지는 도 2에 도시되어 있고, 균질한 필드의 결정을 나타낸다.

[0068] XRD 패턴에서 보이는 피크 확장은 작은 결정 크기보다 오히려 SSZ-118 결정 구조에서 무질서로 인한 것으로 여겨진다.

[0069] 생성물은 유도 결합 플라즈마(ICP) 원소 분석에 따라서 45.9의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 지녔다.

[0070] 실시예 2

[0071] 1.82g의 탈이온수, 0.24g의 a 50% NaOH 용액, 1.44g의 20% 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 수산화물 용액, 0.02g의 50% Reheis F-2000 수산화알루미늄 건조 겔 및 2.00g의 LUDOX[®] AS-30 콜로이드 실리카를 테플론 라이너에서 함께 혼합하였다. 얻어진 겔을 균질하게 될 때까지 교반하였다. 이어서, 라이너를 뚜껑을 덮고 파르 강철 오토클레이브 반응기 내에 배치하였다. 이어서, 오토클레이브를 160℃에서 가열된 오븐 내에 43 rpm으로 텀블링하면서 7일 동안 배치하였다. 냉각된 반응기로부터 원심분리에 의해 고체 생성물을 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95℃에서 건조시켰다.

[0072] 합성된 그대로의 생성물은 분말 XRD 및 SEM에 의해 순수한 알루미늄실리케이트 SSZ-118 분자체로서 동정되었다.

[0073] 생성물은 ICP 원소 분석에 따라서 49.6의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 지녔다.

[0074] 실시예 3

[0075] 4.08g의 탈이온수, 0.13g의 50% NaOH 용액, 1.16g의 20% 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 수산화물 용액 및 0.50g의 CBV760 Y-제올라이트 분말(Zeolyst International, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 = 60)을 테플론 라이너에서 함께 혼합하였다. 얻어진 겔을 균질하게 될 때까지 교반하였다. 이어서, 라이너를 뚜껑을 덮고 파르 강철 오토클레이브 반응기 내에 배치하였다. 이어서, 오토클레이브를 170℃에서 가열된 오븐 내에 정적 조건 하에 7일 동안 배치하였다. 냉각된 반응기로부터 원심분리에 의해 고체 생성물을 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95℃에서 건조시켰다.

[0076] 얻어진 생성물은 분말 XRD 및 SEM에 의해 순수한 알루미늄실리케이트 SSZ-118 분자체로서 동정되었다.

[0077] 생성물은 ICP 원소 분석에 따라서 41.7의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 지녔다.

[0078] 실시예 4

[0079] 8.14g의 탈이온수, 0.32g의 50% NaOH 용액, 2.32g의 20% 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 수산화물 용액 및 1.00g의 CBV780 Y-제올라이트 분말(Zeolyst International, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 = 80)을 테플론 라이너에서 함께 혼합하였다. 얻어진 겔을 균질하게 될 때까지 교반하였다. 이어서, 라이너를 뚜껑을 덮고 파르 강철 오토클레이브 반응기 내에 배치하였다. 이어서, 오토클레이브를 170℃에서 가열된 오븐 내에 정적 조건 하에 7일 동안 배치하였다. 냉각된 반응기로부터 원심분리에 의해 고체 생성물을 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95℃에서 건조시켰다.

[0080] 얻어진 생성물은 분말 XRD 및 SEM에 의해 순수한 알루미늄실리케이트 SSZ-118 분자체로서 동정되었다.

[0081] 생성물은 ICP 원소 분석에 따라서 48.5의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 지녔다.

[0082] 실시예 5(비교예)

[0083] 실시예 2는 합성 겔에 추가의 탈이온수가 첨가되지 않은 것을 제외하고 반복되었다. 이 실시예에서의 반응 혼합물의 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비는 15인 반면, 실시예 2에서의 반응 혼합물의 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비는 25이다. 오토클레이브를 160℃에서 가열된 오븐 내에 43 rpm으로 텀블링하면서 7일 동안 배치하였다. 냉각된 반응기로부터 원심분리에 의해 고체 생성물을 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95℃에서 건조시켰다.

[0084] 얻어진 생성물은 분말 XRD 및 SEM에 의해 순수한 베타 제올라이트로서 동정되었다. 생성물의 분말 XRD 패턴은 도 1에 도시되어 있다.

[0085] 실시예 6(비교예)

[0086] 1.82g의 탈이온수, 0.24g의 50% NaOH 용액, 1.44g의 20% 1,6-비스(*N*-메틸피롤리디늄)헥산 수산화물 용액, 0.01g의 50% Reheis F-2000 수산화알루미늄 건조 겔 및 2.00g의 LUDOX[®] AS-30 콜로이드 실리카를 테플론 라이

너에서 함께 혼합하였다. 얻어진 겔을 균질하게 될 때까지 교반하였다. 이어서, 라이너를 뚜껑을 덮고 파르 강철 오토클레이브 반응기 내에 배치하였다. 이어서, 오토클레이브를 160℃에서 가열된 오븐 내에 43 rpm으로 텀블링하면서 7일 동안 배치하였다. 냉각된 반응기로부터 원심분리에 의해 고체 생성물을 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95℃에서 건조시켰다.

[0087] 합성된 그대로의 생성물은 분말 XRD 및 SEM에 의해 순수한 SSZ-74 제올라이트로서 동정되었다. 이 실시예는 100보다 큰 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 가진 반응 혼합물을 결정화시키는 것이 SSZ-118보다는 오히려 SSZ-74를 생성하는 것을 나타낸다.

[0088] 실시예 7

[0089] 실시예 1로부터의 합성된 그대로의 분자체 생성물을 1℃/분의 속도로 540℃로 가열된 공기의 흐름 하에 머플로 내부에서 하소시키고 540℃에서 5시간 동안 유지시키고, 냉각시키고, 이어서 분말 XRD에 의해 분석하였다. 하소된 물질의 분말 XRD 패턴은 도 1에 도시되어 있고, 당해 물질이 구조 유도제를 제거하기 위하여 하소 후 안정적인 채로 있음을 나타낸다.

[0090] 실시예 8

[0091] 실시예 7로부터의 하소된 물질을 95℃에서 2시간 동안 (분자체 g당) 10ml의 1N 질산암모늄 용액으로 처리하였다. 이 용액을 냉각시키고, 따라내고, 동일 과정을 반복하였다.

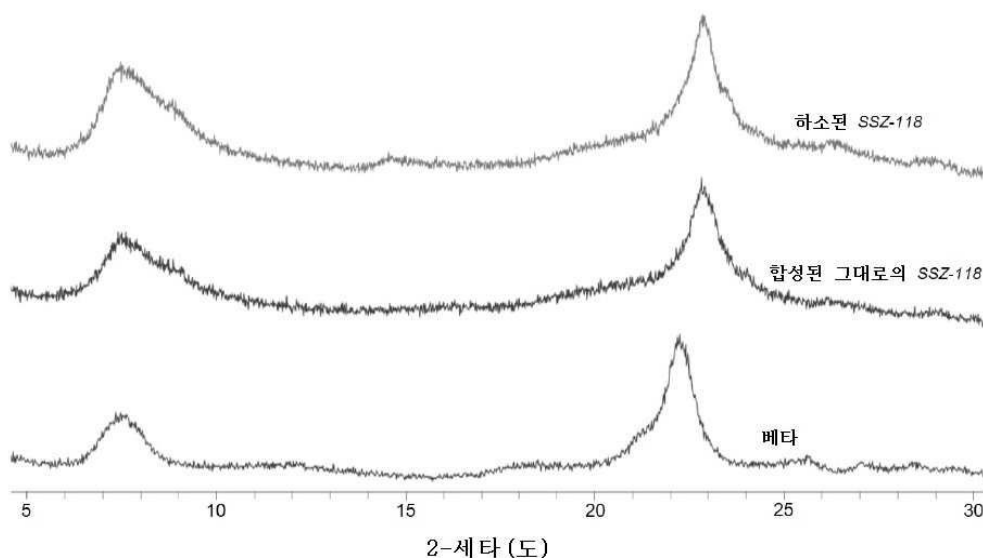
[0092] 건조 후의 생성물(NH_4 -SSZ-118)에 대해서 질소를 흡착물질로서 이용하고 B.E.T.법을 통해서 미세기공(micropore) 부피 분석을 시행하였다. 분자체는 0.20 cm^3/g 의 미세기공 부피를 나타내었다.

[0093] 실시예 9

[0094] 건조 후의 생성물(NH_4 -SSZ-118)에 대해서 아르곤을 흡착물질로서 이용하고 DFT(density-function theory)법을 통해서 미세기공 크기 분석을 시행하였다. 분자체는 5.6Å의 미세기공 크기를 나타내었는데, 이는 SSZ-118이 마찬가지로 중간-기공 시스템을 함유하는 것을 나타낸다.

도면

도면1



도면2

