(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월12일
(11) 등록번호 10-2555075
(24) 등록일자 2023년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/70 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 29/7038 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7017197
(22) 출원일자(국제) 2017년12월20일
심사청구일자 2020년12월18일
(85) 번역문제출일자 2019년06월14일
(65) 공개번호 10-2019-0089913
(43) 공개일자 2019년07월31일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/083810
(87) 국제공개번호 WO 2018/115118
국제공개일자 2018년06월28일
(30) 우선권주장
16205266.6 2016년12월20일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140124393 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
(72) 발명자
파불레스쿠 안드레이-니콜라에
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
뮐러 울리히
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 **MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 조성물의 소성도를 감소시키기 위한 산 처리의 용도**

(57) 요 약

상대 소성도가 1 미만인 조성물의 제조를 위한, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료의 용도.

(52) CPC특허분류
B01J 2229/186 (2013.01)
B01J 2229/37 (2013.01)
(72) 발명자
뤼첼 한스-위르겐
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
울 게오르그
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
텔레스 호아킴 엔리케
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
리델 도미닉
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
우르반크지크 다니엘
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
베게를레 울리케
독일 67550 보름스 장크트-보니파티우스 슈트라쎄 11
베버 마르쿠스
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
우어즈 니콜라이 토니오
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
뮐러 크리스티안
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
슈미트 뤼디거
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
로마니 페르난데츠 시아나
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38
뷔르츠 하랄트
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38

명 세 서

청구범위

청구항 1

MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 사용하여, 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물을 제조하는 방법으로서, 상기 조성물은 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하고, 상기 조성물의 추가 성분으로서 폴리알킬렌 옥시드가 사용되며, 상기 상대 소성도는, 상기 조성물의 소성도(P_A)를, 조성물의 제조에 사용되는 골격형을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료가 산-처리되지 않은 점에서 상기 조성물과 상이한 조성물의 소성도(P_N)로 나눈 것으로서 정의되는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는

(i) MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제공하는 단계;

(ii) (ii.1) 물과 산을 포함하는 수성 액상 및 (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 수성 현탁액을 제조하는 단계;

(ii.2) (ii.1)에 따른 수성 현탁액을 가열하는 단계;

(ii.3) (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계

를 포함하는, (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 산 처리함으로써 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제조하는 단계

를 포함하는 공정에 의해 얻어지거나 또는 얻을 수 있는 것인 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 제올라이트 골격의 99 중량% 이상이 Ti, Si, O, 및 H로 이루어지고, (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는, 원소 티타늄으로 계산하여, MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 총 중량을 기준으로, 0.1~5 중량% 범위의 양으로 티타늄을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는 1~5 ㎛ 범위의 Dv10 값, 7~15 ㎛ 범위의 Dv50 값, 및 20~40 ㎛ 범위의 Dv90 값을 특징으로 하는 입도 분포를 나타내는 입자를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서, 수성 액상에 포함되는 산은 하나 이상의 무기산을 포함하고, (ii.1)에 따른 수성 액상의 pH는 0~5 범위인 것인 제조 방법.

청구항 6

제2항 또는 제3항에 있어서, (ii.2)에서, (ii.1)에 따른 수성 현탁액은 50~175℃ 범위의 현탁액 온도로 가열되고, (ii.2)에서, 수성 현탁액은 상기 온도에서 0.1~6 시간 동안 유지되는 것인 제조 방법.

청구항 7

제2항 또는 제3항에 있어서, (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를, 100~250℃ 범위의 기체 분위기 온도에서 건조시키는 것을 포함하고, 건조된 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함

유 제올라이트 재료를 하소시키는 것을 더 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 8

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 공정은

(iii) (ii)에 따른 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 아연을 혼입하는 단계

를 추가로 포함하고, (iii)에서, 아연의 혼입은

(iii.1) 물과 용해된 아연염을 포함하는 수성 액상 및 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 수성 현탁액을 제조하는 단계;

(iii.2) (iii.1)에 따른 수성 현탁액을 가열하는 단계;

(iii.3) (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계

를 포함하며,

(iii.1)에 따른 수성 현탁액에서, 원소 아연으로 계산하여, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 대한 용해된 아연염의 중량비가 0.01:1 내지 0.2:1 범위이고;

(iii.2)에서, (iii.1)에 따른 수성 현탁액은 65~135℃ 범위의 현탁액 온도로 가열되며;

(iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는, 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 건조시키는 것을 더 포함하고, 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료 또는 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 건조된 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 하소시키는 것을 더 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제2항 또는 제3항에 있어서, 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물의 제조는

(iv) (ii) 또는 (iii)에서 얻은 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 실리카 결합제의 전구체, 물, 및 혼련제와 혼합하는 단계

를 포함하고,

(iv)에 따른 조성물에 포함되는 혼련제는 하나 이상의 친수성 중합체를 포함하고;

(iv)에 따른 조성물에 포함되는 실리카 결합제의 전구체는 실리카겔, 침강 실리카, 발연 실리카 및 콜로이드성 실리카 중 하나 이상을 포함하며;

(iv)에 따른 조성물의 99 중량% 이상은 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료, 실리카 결합제의 전구체, 물, 및 혼련제로 이루어지는 것인 제조 방법.

청구항 10

제2항 또는 제3항에 있어서, (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는, 흡수/탈수 등온선 측정에 기초하여 측정될 때 11 중량% 이상의 흡수능을 갖는 것인 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 상대 소성도(P_R)가 0.1~0.9 범위인 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물의 소성도(P_A)가 1,500 N 이하인 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리알킬렌 옥시드는 폴리에틸렌 옥시드인 제조 방법.

청구항 14

MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 조성물의 성분으로서 폴리에틸렌 옥시드를 사용함으로써 상기 조성물의 소성도를 감소시키는 방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물의 제조를 위한, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] TiMWW 촉매, 예컨대 ZnTiMWW, 즉 아연을 추가로 포함하는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 촉매는 프로펜의 에폭시화를 위한 우수한 촉매로서 공지되어 있다. 이러한 촉매는 보통 상기 언급한 에폭시화 공정과 같은 공업 규모 공정에 사용되는 촉매에 바람직한 성형체 제조 압출 단계와 같은 성형 단계를 수반하는 합성 공정으로 제조된다. 이러한 촉매의 제조 공정은 예컨대 WO 2013/117536 A1호에 개시되어 있다. 성형은 필수이므로, 성형되는 각 조성물은 성형이 가능한 소성도를 가져야 한다. 상기 언급한 촉매를 조사할 때, 본 발명의 발명자들은, 놀랍게도, 성형되는 이러한 조성물의 제조에 사용되는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 구체적인 성질에 따라, 각 조성물이 압출과 같은 통상의 성형 공정에 대하여 지나치게 높은 가소성을 나타낸다는 것을 발견하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 따라서, 본 발명의 과제는 이 문제에 대한 일반적인 해결 수단을 제공하는 것이었다. 놀랍게도, 성형되는 조성물의 성분으로서 사용되는, 그대로이거나 또는 아연을 더 포함하는 것과 같은 개질된 형태의 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 사용 전에 적합하게 산 처리하는 경우, 조성물의 소성도가 유리하게 영향을 받을 수 있다는 것, 즉, 산-처리되지 않은 형태의 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 조성물에 비하여 감소될 수 있다는 것이 발견되었다.

과제의 해결 수단

[0004] 따라서, 본 발명은, 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물의 제조를 위한, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료의 용도에 관한 것으로, 상기 조성물은 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하고, 상기 상대 소성도는, 상기 조성물의 소성도(P_A)를, 조성물의 제조에 사용되는 골격형을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료가 산-처리되지 않은 점에서 상기 조성물과 상이한 조성물의 소성도(P_N)로 나눈 것으로서 정의되며, 소성도(P_A) 및 소성도(P_N)는 본원의 참조예 3에 개시된 바와 같이 측정된다.

[0005] 또한, 본 발명은 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 사용하여 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 조성물은 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하고, 상기 상대 소성도는, 상기 조성물의 소성도(P_A)를, 조성물의 제조에 사용되는 골격형을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료가 산-처리되지 않은 점에서 상기 조성물과 상이한 조성물의 소성도(P_N)로 나눈 것으로서 정의되며, 소성도(P_A) 및 소성도(P_N)는 본원의 참조예 3에 개시된 바와 같이 측정된다.

[0006] 바람직하게는, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는

[0007] (i) MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제공하는 단계;

[0008] (ii) (ii.1) 물과 산을 포함하는 수성 액상 및 (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 수성 현탁액을 제조하는 단계;

[0009] (ii.2) (ii.1)에 따른 수성 현탁액을 가열하는 단계;

[0010] (ii.3) (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계

[0011] 를 포함하는, (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 산 처리함으로써 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제조하는 단계

[0012] 를 포함하는 공정에 의해 얻어지거나 또는 얻을 수 있다.

[0013] 바람직하게는, (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 흡수능(water absorption capacity)은 11 중량% 이상, 더 바람직하게는 11~20 중량% 범위, 더 바람직하게는 11~19 중량% 범위, 더 바람직하게는 11.5~18 중량% 범위, 더 바람직하게는 12~16 중량% 범위이다. 바람직한 범위는, 예컨대, 12~14 중량% 또는 13~15 중량% 또는 14~16 중량%이다.

[0014] (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 화학 조성과 관련하여, 제올라이트 골격이 실질적으로 알루미늄을 포함하지 않고, 본질적으로 규소, 산소, 티타늄 및 수소로 이루어지는 것이 바람직하다. 임의로, 제올라이트 골격은, 제올라이트 재료를 제조하는 특정 방법으로 인해 존재할 수 있는 일정량의 붕소를 함유할 수 있다. 바람직하게는, (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 제올라이트 골격의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량%는 Ti, Si, O, 및 H로 이루어진다. 더 바람직하게는, (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 제올라이트 재료의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량%는 Ti, Si, O, 및 H로 이루어진다. 바람직하게는, (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 제올라이트 골격의 0.1 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.001 중량% 이하는 붕소로 이루어진다. 더 바람직하게는, (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 제올라이트 재료의 0.1 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.001 중량% 이하는 붕소로 이루어진다.

[0015] 바람직하게는, (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는, 원소 티타늄으로 계산하여, MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 총 중량을 기준으로, 0.1~5 중량% 범위, 더 바람직하게는 0.5~4 중량% 범위, 더 바람직하게는 1~3.5 중량% 범위의 양으로 티타늄을 포함한다. 바람직한 범위는, 예컨대, 1~2 중량% 또는 1.5~2.5 중량% 또는 2~3 중량% 또는 2.5~3.5 중량%이다.

[0016] 바람직하게는, (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는 하소된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료이다.

[0017] 바람직하게는, MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는, 본원의 참조예 4에 따라 측정될 때, 1~5 ㎛ 범위, 바람직하게는 2~4 ㎛ 범위, 더 바람직하게는 2~3 ㎛ 범위의 Dv10 값, 7~15 ㎛ 범위, 바람직하게는 8~12 ㎛ 범위, 더 바람직하게는 8~11 ㎛ 범위의 Dv50 값, 및 20~40 ㎛ 범위, 바람직하게는 25~35 ㎛ 범위, 더 바람직하게는 26~32 ㎛ 범위의 Dv90 값을 특징으로 하는 특별한 입도 분포를 나타내는 입자를 포함하고, 바람직하게는 상기 입자로 이루어진다.

[0018] 단계 (ii)

[0019] (ii)에 따르면, (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는 산 처리된다.

[0020] 바람직하게는, (ii.1)에서 제조된 수성 현탁액에서, MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료에 대한 수성 액상의 중량비는 10:1 내지 30:1 범위, 바람직하게는 15:1 내지 25:1 범위, 더 바람직하게는 18:1 내지 22:1 범위이다.

[0021] 수성 액상에 포함되는 산은 하나 이상의 무기산, 바람직하게는 하나 이상의 인산, 황산, 염산, 및 질산을 포함하는 것이 바람직하고, 하나 이상의 무기산, 바람직하게는 하나 이상의 인산, 황산, 염산, 및 질산인 것이 더

바람직하다. 더 바람직하게는, 산은 황산 또는 질산을 포함한다. 더 바람직하게는, 산은 황산 또는 질산이다. 바람직하게는, 산은 수성 액상에 포함되는 물에 적어도 부분적으로, 더 바람직하게는 완전히 용해된다.

[0022] 일반적으로, (ii.1)에 따른 수성 액상은, 물 및 산에 더하여, 하나 이상의 추가의 적합한 화합물을 포함한다고 상정할 수 있다. 바람직하게는, 액상은 본질적으로 산 및 물로 이루어진다. 더 바람직하게는, (ii.1)에 따른 수성 액상의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 물 및 산으로 이루어진다.

[0023] (ii.1)에 따른 수성 액상의 pH는, 본원의 참조예 2에 개시된 바와 같이 측정될 때, 바람직하게는 0~5 범위, 더 바람직하게는 0~3 범위, 더 바람직하게는 0~4 범위, 더 바람직하게는 0~2 범위이다.

[0024] 일반적으로, (ii.1)에서 제조된 수성 현탁액은, 물, 산 및 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료에 더하여, 하나 이상의 추가의 적합한 화합물을 포함한다고 상정할 수 있다. 바람직하게는, 수성 현탁액은 본질적으로 물, 산 및 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료로 이루어진다. 더 바람직하게는, (ii.1)에서 제조된 수성 현탁액의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 수성 액상 및 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료로 이루어진다.

[0025] (ii.2)에 관하여, (ii.1)에 따른 수성 현탁액은 50~175℃ 범위, 더 바람직하게는 70~125℃ 범위, 더 바람직하게는 90~105℃ 범위의 현탁액 온도로 가열되는 것이 바람직하다. 바람직한 범위는, 예컨대, 90~100 또는 95~105℃이다. (ii.2)에 따르면, 수성 현탁액은 모든 적합한 시간 기간 동안 상기 정의된 바람직한 범위의 온도 또는 다른 온도들에서 유지될 수 있다. 바람직하게는, 수성 현탁액은 상기 온도에서 0.1~24 시간 동안, 더 바람직하게는 0.3~6 시간 동안, 더 바람직하게는 0.5~1.5 시간 동안 유지된다. (ii.2)에 따른 가열을 자생압하에 밀폐된 시스템 내에서, 바람직하게는 오토클레이브 내에서 실시하는 것이 바람직하다. 상기 온도에서 현탁액을 가열하고 현탁액을 유지하는 것을 자생압하에 밀폐된 시스템 내에서, 바람직하게는 오토클레이브 내에서 실시하는 것이 더 바람직하다. 상기 온도에서 현탁액을 가열하는 동안 및/또는 유지하는 동안 현탁액을 기계적으로 진탕, 바람직하게는 교반하는 것이 가능하다. 상기 온도에서 현탁액을 유지한 후, 현탁액은 바람직하게는 예컨대 실온으로 냉각된다.

[0026] (ii.3)에 따르면, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는 적합하게는 현탁액의 액상으로부터 분리된다. 이 고-액 분리를 위해, 모든 상정가능한 방법 또는 2 이상의 방법의 조합이 이용될 수 있다. 바람직하게는, (ii.3)에서, (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 여과 및 원심분리 중 하나 이상을 포함한다. 바람직하게는, (ii.3)에서, (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 건조하는 것을 더 포함하며, 여기서 건조는 바람직하게는 기체 분위기에서, 바람직하게는 100~250℃ 범위, 더 바람직하게는 110~200℃ 범위, 더 바람직하게는 120~160℃ 범위의 기체 분위기 온도에서 실시된다. 모든 적합한 기체 분위기가 이용될 수 있고, 바람직한 기체 분위기는 질소를 포함한다. 따라서, 바람직한 기체 분위기는 공기, 희박 공기, 또는 기술 등급 질소와 같은 질소이다. 여과 및 후속되는 필터 케이크 건조 대신, 수성 현탁액을 빠른 건조하는 것이 바람직할 수 있고, 빠른 건조 전에, 수성 현탁액을 희석 또는 농축시킬 수 있다. 바람직하게는, 빠른 건조를 이용하여 (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 (ii.3)에 따른 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 분무 건조, 플래시 건조, 및 마이크로파 건조 중 하나 이상을 포함한다.

[0027] 본 발명에 따르면, 바람직하게는 (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 분리 후, 더 바람직하게는 건조 후, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 적합하게 하소하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는 기체 분위기에서 400~800℃ 범위, 바람직하게는 500~750℃ 범위, 더 바람직하게는 600~700℃ 범위의 기체 분위기 온도에서 하소된다. 모든 적합한 기체 분위기가 이용될 수 있고, 바람직한 기체 분위기는 질소를 포함한다. 따라서, 바람직한 기체 분위기는 공기, 희박 공기, 또는 기술 등급 질소와 같은 질소이다.

[0028] 단계 (iii)

[0029] (iii)에 따라, (ii)에 따른 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 아연이 임의로 혼입된다. 따라서, 본 발명의 제1 실시양태에 따르면, (ii)에 따른 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 아연이 혼입되지 않는다. 본 발명의 제2 바람직한 실시양태에 따르면, (iii)에 따라, 아연을 (ii)에 따른 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 혼입하는 것이 바람직하다.

[0030] (iii)에 따른 아연의 혼입에 관하여, 특별한 제한은 없다. 바람직하게는, 아연의 혼입은 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료의 함침, 더 바람직하게는 습식 함침을 포함한다. 바람직한 습식 함침에 관하여, 이것은

[0031] (iii.1) 물과 용해된 아연염을 포함하는 수성 액상 및 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 수성 현탁액을 제조하는 단계;

[0032] (iii.2) (iii.1)에 따른 수성 현탁액을 가열하는 단계;

[0033] (iii.3) (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계

[0034] 를 포함하는 것이 더 바람직하다.

[0035] (iii.1)에서 제조된 수성 현탁액에서, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 대한 수성 액상의 중량비는 바람직하게는 40:1 내지 1:1 범위, 더 바람직하게는 35:1 내지 5:1 범위, 더 바람직하게는 15:1 내지 6:1 범위이다.

[0036] 임의의 적합한 아연염이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 아연염은 아세트산아연, 바람직하게는 아세트산아연 2수화물을 포함한다. 더 바람직하게는, 아연염은 아세트산아연, 바람직하게는 아세트산아연 2수화물이다.

[0037] (iii.1)에 따른 수성 현탁액에서, 원소 아연으로 계산하여, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 대한 용해된 아연염의 중량비는 바람직하게는 0.01:1 내지 0.2:1 범위, 더 바람직하게는 0.02:1 내지 0.1:1 범위, 더 바람직하게는 0.04:1 내지 0.06:1 범위이다.

[0038] 일반적으로, (iii.1)에 따른 수성 액상이, 물 및 용해된 아연염에 더하여, 하나 이상의 추가의 화합물을 포함한다고 상정할 수 있다. 바람직하게는, (iii.1)에 따른 수성 액상은 본질적으로 물 및 용해된 아연염으로 이루어진다. 더 바람직하게는, (iii.1)에 따른 수성 액상의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 물 및 용해된 아연염으로 이루어진다.

[0039] 일반적으로, (iii.1)에서 제조된 수성 현탁액이, 물 및 용해된 아연염에 더하여, 하나 이상의 추가의 화합물을 포함한다고 상정할 수 있다. 바람직하게는, (iii.1)에서 제조된 수성 현탁액은 본질적으로 물 및 용해된 아연염으로 이루어진다. 더 바람직하게는, (iii.1)에서 제조된 수성 현탁액의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 수성 액상 및 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료로 이루어진다.

[0040] (iii.2)에 관하여, (iii.1)에 따른 수성 현탁액을 65~135℃ 범위, 더 바람직하게는 75~125℃ 범위, 더 바람직하게는 85~115℃ 범위의 현탁액 온도로 가열하는 것이 바람직하다. 바람직한 범위는, 예컨대, 85~95℃ 또는 90~100℃ 또는 95~105℃이다. (iii.2)에 따르면, 수성 현탁액은 모든 적합한 시간 기간 동안 상기 정의된 바람직한 범위의 온도 또는 다른 온도들에서 유지될 수 있다. 바람직하게는, 수성 현탁액은 상기 온도에서 0.2~10 시간 동안, 더 바람직하게는 0.5~8 시간 동안, 더 바람직하게는 1~6 시간 동안 유지된다.

[0041] (iii.3)에 따르면, 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는 적합하게는 현탁액의 액상으로부터 분리된다. 이 고-액 분리를 위해, 모든 상정가능한 방법 또는 2 이상의 방법의 조합이 이용될 수 있다. 바람직하게는, (iii.3)에서, (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 여과 및 원심분리 중 하나 이상을 포함한다. 바람직하게는, (iii.3)에서, (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 건조하는 것을 더 포함하며, 여기서 건조는 바람직하게는 기체 분위기에서, 바람직하게는 100~300℃ 범위, 더 바람직하게는 150~275℃ 범위, 더 바람직하게는 200~250℃ 범위의 기체 분위기 온도에서 실시된다. 모든 적합한 기체 분위기가 이용될 수 있고, 바람직한 기체 분위기는 질소를 포함한다. 따라서, 바람직한 기체 분위기는 공기, 희박 공기, 또는 기술 등급 질소와 같은 질소이다. 여과 및 후속되는 필터 케이크 건조 대신, 수성 현탁액을 빠른 건조하는 것이 바람직할 수 있고, 빠른 건조 전에, 수성 현탁액을 희석 또는 농축시킬 수 있다. 바람직하게는, 빠른 건조를 이용하여 (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 (iii.3)에 따른 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 분무 건조, 플래시 건조, 및 마이크로파 건조 중 하나 이상을 포함한다.

[0042] 본 발명에 따르면, 바람직하게는 (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 분리 후, 더 바람직하게는 건조

후, 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 적합하게 하소하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는 기체 분위기에서 500~725℃ 범위, 바람직하게는 600~700℃ 범위, 더 바람직하게는 625~675℃ 범위의 기체 분위기 온도에서 하소된다. 모든 적합한 기체 분위기가 이용될 수 있고, 바람직한 기체 분위기는 질소를 포함한다. 따라서, 바람직한 기체 분위기는 공기, 희박 공기, 또는 기술 등급 질소와 같은 질소이다.

[0043] 단계 (iv)

[0044] 바람직하게는, 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물의 제조는

[0045] (iv) (ii) 또는 (iii)에서 얻은, 바람직하게는 (iii)에서 얻은 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 실리카 결합제의 전구체, 물, 및 혼련제와 혼합하는 단계

[0046] 를 추가로 포함한다.

[0047] 바람직하게는, 임의의 적합한 혼련제가 사용될 수 있다. 바람직하게는, (iv)에 따른 조성물에 포함되는 혼련제는 하나 이상의 친수성 중합체를 포함하고, 바람직하게는 친수성 중합체이며, 더 바람직하게는 하나 이상의 탄수화물을 포함하고, 더 바람직하게는 하나 이상의 탄수화물이며, 더 바람직하게는 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체 중 하나 이상을 포함하고, 더 바람직하게는 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체 중 하나 이상이며, 셀룰로오스, 셀룰로오스 에테르 및 셀룰로오스 에스테르 중 하나 이상을 포함하거나, 더 바람직하게는 셀룰로오스, 셀룰로오스 에테르 및 셀룰로오스 에스테르 중 하나 이상이다. 더 바람직하게는, (iv)에 따른 조성물에 포함되는 혼련제는 셀룰로오스 에테르, 바람직하게는 셀룰로오스 알킬 에테르, 더 바람직하게는 메틸 셀룰로오스를 포함하고, 바람직하게는, 셀룰로오스 에테르, 바람직하게는 셀룰로오스 알킬 에테르, 더 바람직하게는 메틸 셀룰로오스이다. 더 바람직하게는, (iv)에 따른 조성물에 포함되는 혼련제는 메틸 셀룰로오스로 이루어진다. (iv)에 따른 조성물에서, 혼련제에 대한 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 중량비는 5:1 내지 20:1 범위, 바람직하게는 8:1 내지 18:1 범위, 더 바람직하게는 9:1 내지 16:1 범위이다.

[0048] 실리카 결합제의 전구체에 관하여, 콜로이드성 실리카 및 소위 "습식 공정" 실리카 및 소위 "건식 공정" 실리카를 둘다 사용하는 것이 일반적으로 가능하다. 특히 바람직하게는 이 실리카는 무정질 실리카이고, 실리카 입자의 크기는, 예컨대, 1~100 nm 범위이고, 실리카 입자의 표면적은 50~500 m^2/g 범위이다. 바람직하게는 알칼리성 용액 및/또는 암모니아성 용액으로서, 더 바람직하게는 암모니아성 용액으로서 콜로이드성 실리카는 특히 예컨대 Lu-dox®, Syton®, Nalco® 또는 Snowtex®로서 시판된다. "습식 공정" 실리카는 특히 예컨대 Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® 또는 Nipsil®로서 시판된다. "건식 공정" 실리카는 특히 예컨대 Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® 또는 ArcSilica®로서 시판된다. 특히, 콜로이드성 실리카의 암모니아성 용액이 본 발명에서 바람직하다. 바람직하게는 본 발명에 따르면, (iv)에 따른 조성물에 포함되는 실리카 결합제의 전구체는 실리카겔, 침강 실리카, 발연 실리카 및 콜로이드성 실리카 중 하나 이상을 포함하고, 더 바람직하게는 실리카겔, 침강 실리카, 발연 실리카 및 콜로이드성 실리카 중 하나 이상이다. 더 바람직하게는, (iv)에 따른 조성물에 포함되는 실리카 결합제의 전구체는 콜로이드성 실리카를 포함하고, 바람직하게는 콜로이드성 실리카이다. 더 바람직하게는, (iv)에 따른 조성물에 포함되는 실리카 결합제의 전구체는 콜로이드성 실리카로 이루어진다. (iv)에 따른 조성물에서, 실리카 결합제의 전구체에 대한 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 중량비는, SiO_2로서 계산하여, 바람직하게는 1:1 내지 10:1 범위, 더 바람직하게는 3:1 내지 7:1 범위, 더 바람직하게는 3.5:1 내지 4.5:1 범위이다.

[0049] 본 발명에 따르면, (iv)에 따른 조성물은 약 4,000,000의 평균 분자량(MW)(g/mol)을 갖는 폴리에틸렌 옥시드를 포함하지 않고, 바람직하게는 100,000~6,000,000 범위의 평균 분자량(MW)(g/mol)을 갖는 폴리에틸렌 옥시드를 포함하지 않으며, 더 바람직하게는 폴리에틸렌 옥시드를 포함하지 않는다. 바람직하게는, (iv)에 따른 조성물은 폴리알킬렌 옥시드를 포함하지 않고, 더 바람직하게는 폴리알킬렌 옥시드, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드, 및 폴리에스테르 중 하나 이상을 포함하지 않는다.

[0050] 바람직하게는, (iv)에 따른 조성물의 60~75 중량%, 더 바람직하게는 63~72 중량%, 더 바람직하게는 65~70 중량%는 물로 이루어진다. 적어도 (iv)에 따른 조성물에 포함된 물 부분은 암모니아-안정화된 물일 수 있다.

[0051] 더 바람직하게는, (iv)에 따른 조성물의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 (iii)에서 얻어진 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료, 실리카 결합제의 전구

체, 물, 및 혼련제로 이루어진다.

[0052] (iv)에 따른 조성물을 제조하는 방법에 특별한 제한은 없다. 바람직하게는, 조성물의 제조는 바람직하게는 적합한 순서로 첨가된 조성물의 개별 성분들이 함께 균질한 매스를 형성할 때까지 조성물을 기계적으로 진탕, 바람직하게는 혼련하는 것을 포함한다.

[0053] 바람직하게는, 조성물의 상대 소성도(P_R)는 0.1~0.9 범위, 바람직하게는 0.2~0.6 범위이다.

[0054] 바람직하게는, 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물의 소성도(P_A)는 본원의 참조예 3에 따라 측정할 때 1,500 N 이하, 바람직하게는 400~1,250 N 범위, 더 바람직하게는 450~1,000 N 범위이다.

[0055] 본 발명에 따르면, 조성물의 상대 소성도(P_R)를 낮추기 위하여, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드, 및 폴리에스테르 중 하나 이상이 상기 조성물의 추가 성분으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 조성물의 상대 소성도(P_R)를 낮추기 위하여, 폴리알킬렌 옥시드, 바람직하게는 폴리에틸렌 옥시드가 상기 조성물의 추가 성분으로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 조성물의 소성도를 감소시키기 위한 폴리에틸렌 옥시드의 용도, 또는 상기 조성물의 성분으로서 폴리에틸렌 옥시드를 사용함으로써 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 조성물의 소성도를 감소시키는 방법에 관한 것이다.

[0056] 본 발명은 이하의 실시양태의 세트 및 지시된 바와 같은 종속관계 및 역참조로부터 얻어지는 실시양태의 조합에 의해 더 예시된다. 특히, 실시양태의 범위가 언급되는 각 경우에, 예컨대 "실시양태 1 내지 4 중 어느 하나의 용도"와 같은 관계의 문맥에서, 이 범위의 모든 실시양태가 당업자에 대해 명시적으로 개시된다는 의미로 이해되어야 하는데, 즉, 이 용어의 의미는 "실시양태 1, 2, 3, 및 4 중 어느 하나의 용도"와 동의어로서 당업자에게 이해되어야 한다.

[0057] 1. 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물의 제조를 위한, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료의 용도로서, 상기 조성물이 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하고, 상기 상대 소성도가, 상기 조성물의 소성도(P_A)를, 조성물의 제조에 사용되는 골격형을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료가 산-처리되지 않은 점에서 상기 조성물과 상이한 조성물의 소성도(P_N)로 나눈 것으로서 정의되며, 상기 소성도(P_A) 및 상기 소성도(P_N)가 본원의 참조예 3에 개시된 바와 같이 측정되는 용도

[0058] 또는

[0059] MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 사용하여 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물을 제조하는 방법으로서, 상기 조성물이 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하고, 상기 상대 소성도가, 상기 조성물의 소성도(P_A)를, 조성물의 제조에 사용되는 골격형을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료가 산-처리되지 않은 점에서 상기 조성물과 상이한 조성물의 소성도(P_N)로 나눈 것으로서 정의되며, 상기 소성도(P_A) 및 상기 소성도(P_N)가 본원의 참조예 3에 개시된 바와 같이 측정되는 방법.

[0060] 2. MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료가

[0061] (i) MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제공하는 단계;

[0062] (ii) (ii.1) 물과 산을 포함하는 수성 액상 및 (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 수성 현탁액을 제조하는 단계;

[0063] (ii.2) (ii.1)에 따른 수성 현탁액을 가열하는 단계;

[0064] (ii.3) (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계

[0065] 를 포함하는, (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 산 처리함으로써 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제조하는 단계

[0066] 를 포함하는 공정에 의해 얻어지거나 또는 얻을 수 있는 것인 실시양태 1의 용도 또는 방법.

[0067] 3. (i) MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제공하는 단계;

[0068] (ii) (ii.1) 물과 산을 포함하는 수성 액상 및 (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 수성 현탁액을 제조하는 단계;

[0069] (ii.2) (ii.1)에 따른 수성 현탁액을 가열하는 단계;

[0070] (ii.3) (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계

[0071] 를 포함하는, (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 산 처리함으로써 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제조하는 단계

[0072] 를 포함하는 공정에 의해 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제조하는 것을 포함하는 실시양태 1의 용도 또는 방법.

[0073] 4. (i)에서 제공된 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 제올라이트 골격의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%가 Ti, Si, O, 및 H로 이루어지는 것인 실시양태 2 또는 3의 용도 또는 방법.

[0074] 5. (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료가, 원소 티타늄으로 계산하여, MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.1~5 중량% 범위, 더 바람직하게는 0.5~4 중량% 범위, 더 바람직하게는 1~3.5 중량% 범위의 양으로 티타늄을 포함하는 것인 실시양태 2 내지 4 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0075] 6. (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트가 MWW형 골격을 갖는 하소된 티타늄-함유 제올라이트 재료인, 실시양태 2 내지 5 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0076] 7. (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료가, 본원의 참조예 4에 따라 측정하여, 1~5 ㎛ 범위, 바람직하게는 2~4 ㎛ 범위의 Dv10 값, 7~15 ㎛ 범위, 바람직하게는 8~12 ㎛ 범위의 Dv50 값, 및 20~40 ㎛ 범위, 바람직하게는 25~35 ㎛ 범위의 Dv90 값을 특징으로 하는 입도 분포를 나타내는 입자를 포함하고, 바람직하게는 상기 입자로 이루어지는 것인 실시양태 2 내지 6 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0077] 8. (ii.1)에서 제조된 수성 현탁액에서, MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료에 대한 수성 액상의 중량비가 10:1 내지 30:1 범위, 바람직하게는 15:1 내지 25:1 범위, 더 바람직하게는 18:1 내지 22:1 범위인 것인 실시양태 2 내지 7 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0078] 9. 수성 액상에 포함되는 산은 하나 이상의 무기산, 바람직하게는 인산, 황산, 염산, 및 질산 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 상기 산이며, 더 바람직하게는, 상기 산은 질산을 포함하고, 바람직하게는 질산인 것인 실시양태 2 내지 8 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0079] 10. (ii.1)에 따른 수성 액상의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 물 및 산으로 이루어지는 것인 실시양태 2 내지 9 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0080] 11. (ii.1)에 따른 수성 액상의 pH는, 본원의 참조예 2에 따라 측정하여, 바람직하게는 0~5 범위, 더 바람직하게는 0~3 범위, 더 바람직하게는 0~2 범위인 것인 실시양태 2 내지 10 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0081] 12. (ii.1)에서 제조되는 수성 현탁액의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 수성 액상 및 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료로 이루어지는 것인 실시양태 2 내지 11 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0082] 13. (ii.2)에서, (ii.1)에 따른 수성 현탁액은 50~175℃ 범위, 바람직하게는 70~125℃ 범위, 더 바람직하게는 95~105℃ 범위의 현탁액 온도로 가열되는 것인 실시양태 2 내지 12 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0083] 14. (ii.2)에서, 수성 현탁액은 상기 온도에서 0.1~6 시간, 더 바람직하게는 0.3~2 시간, 더 바람직하게는 0.5~1.5 시간 동안 유지되는 것인 실시양태 13의 용도 또는 방법.

[0084] 15. (ii.2)에 따른 가열은 자생압하에 밀폐된 시스템 내에서, 바람직하게는 오토클레이브 내에서 실시되는 것인 실시양태 2 내지 14 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0085] 16. (ii.3)에서, (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제

올라이트 재료를 분리하는 단계는 여과 및 원심분리 중 하나 이상을 포함하는 것인 실시양태 2 내지 15 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0086] 17. (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 건조시키는 것을 더 포함하는 것인 실시양태 15의 용도 또는 방법.

[0087] 18. MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는 기체 분위기에서 100~250℃ 범위, 바람직하게는 110~200℃ 범위, 더 바람직하게는 120~160℃ 범위의 기체 분위기 온도에서 건조되는 것인 실시양태 17의 용도 또는 방법.

[0088] 19. (ii.3)에서, (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 분무 건조, 플래시 건조 및 마이크로파 건조 중 하나 이상을 포함하는 것인 실시양태 2 내지 18 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0089] 20. (ii.3)에서, (ii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를, 바람직하게는 MWW형 골격을 갖는 건조된 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 하소시키는 것을 더 포함하는 것인 실시양태 2 내지 19 중 어느 하나, 바람직하게는 실시양태 16 내지 18 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0090] 21. MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는 기체 분위기에서 400~800℃ 범위, 바람직하게는 500~750℃ 범위, 더 바람직하게는 600~700℃ 범위의 기체 분위기 온도에서 하소되는 것인 실시양태 20의 용도 또는 방법.

[0091] 22. 공정이

[0092] (iii) (ii)에 따른 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 아연을 혼입하는 단계

[0093] 를 추가로 포함하는 것인 실시양태 2 내지 21 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0094] 23. (iii)에서, 아연의 혼입은 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료의 함침, 바람직하게는 습식 함침을 포함하는 것인 실시양태 22의 용도 또는 방법.

[0095] 24. (iii)에서, 아연의 혼입은

[0096] (iii.1) 물과 용해된 아연염을 포함하는 수성 액상 및 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 수성 현탁액을 제조하는 단계;

[0097] (iii.2) (iii.1)에 따른 수성 현탁액을 가열하는 단계;

[0098] (iii.3) (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계

[0099] 를 포함하는 것인 실시양태 22 또는 23의 용도 또는 방법.

[0100] 25. (iii.1)에서 제조된 수성 현탁액에서, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 대한 수성 액상의 중량비가 40:1 내지 1:1 범위, 바람직하게는 35:1 내지 5:1 범위, 더 바람직하게는 15:1 내지 6:1 범위인 것인 실시양태 24의 용도 또는 방법.

[0101] 26. 아연염이 아세트산아연, 바람직하게는 아세트산아연 2수화물을 포함하고, 바람직하게는 아세트산아연, 바람직하게는 아세트산아연 2수화물인 실시양태 24 또는 25의 용도 또는 방법.

[0102] 27. (iii.1)에 따른 수성 현탁액에서, 원소 아연으로 계산하여, MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료에 대한 용해된 아연염의 중량비가 0.01:1 내지 0.2:1 범위, 바람직하게는 0.02:1 내지 0.1:1 범위, 더 바람직하게는 0.04:1 내지 0.06:1 범위인 것인 실시양태 24 내지 26 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0103] 28. (iii.1)에 따른 수성 액상의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%가 물 및 용해된 아연염으로 이루어지는 것인 실시양태 24 내지 27 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0104] 29. (iii.1)에서 제조되는 수성 현탁액의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%가 수성 액상 및 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료로 이루어지

는 것인 실시양태 24 내지 28 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0105] 30. (iii.2)에서, (iii.1)에 따른 수성 현탁액이 65~135℃ 범위, 바람직하게는 75~125℃ 범위, 더 바람직하게는 85~115℃ 범위의 현탁액 온도로 가열되는 것인 실시양태 24 내지 29 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0106] 31. (iii.2)에서, 수성 현탁액이 상기 온도에서 1~10 시간, 바람직하게는 2~8 시간, 더 바람직하게는 3~6 시간 동안 유지되는 것인 실시양태 30의 용도 또는 방법.

[0107] 32. (iii.3)에서, (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 여과 및 원심분리 중 하나 이상을 포함하는 것인 실시양태 24 내지 31 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0108] 33. (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 건조시키는 것을 더 포함하는 것인 실시양태 32의 용도 또는 방법.

[0109] 34. MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는 기체 분위기에서 100~300℃ 범위, 바람직하게는 150~275℃ 범위, 더 바람직하게는 200~250℃ 범위의 기체 분위기 온도에서 건조되는 것인 실시양태 33의 용도 또는 방법.

[0110] 35. (iii.3)에서, (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는 분무 건조, 플래시 건조 및 마이크로파 건조 중 하나 이상을 포함하는 것인 실시양태 24 내지 34 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0111] 36. (iii.3)에서, (iii.2)에 따른 수성 현탁액의 액상으로부터 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 분리하는 단계는, 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를, 바람직하게는 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 건조된 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 하소시키는 것을 더 포함하는 것인 실시양태 24 내지 35 중 어느 하나, 바람직하게는 실시양태 32 내지 34 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0112] 37. 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료는 기체 분위기에서 500~725℃ 범위, 바람직하게는 600~700℃ 범위, 더 바람직하게는 625~657℃ 범위의 기체 분위기 온도에서 하소되는 것인 실시양태 36의 용도 또는 방법.

[0113] 38. 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물의 제조는

[0114] (iv) (ii) 또는 (iii)에서 얻은, 바람직하게는 (iii)에서 얻은 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 실리카 결합제의 전구체, 물, 및 혼련제와 혼합하는 단계

[0115] 를 포함하는 것인 실시양태 2 내지 37 중 어느 하나, 바람직하게는 실시양태 22 내지 37 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0116] 39. (iv)에 따른 조성물에 포함되는 혼련제는 하나 이상의 친수성 중합체를 포함하고, 바람직하게는 하나 이상의 친수성 중합체이며, 더 바람직하게는 하나 이상의 탄수화물을 포함하고, 더 바람직하게는 하나 이상의 탄수화물이며, 더 바람직하게는 하나 이상의 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체를 포함하고, 더 바람직하게는 하나 이상의 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체이며, 더 바람직하게는 하나 이상의 셀룰로오스, 셀룰로오스 에테르 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하고, 더 바람직하게는 하나 이상의 셀룰로오스, 셀룰로오스 에테르 및 셀룰로오스 에스테르인 실시양태 38의 용도 또는 방법.

[0117] 40. (iv)에 따른 조성물에 포함되는 혼련제는 셀룰로오스 에테르, 바람직하게는 셀룰로오스 알킬 에테르, 더 바람직하게는 메틸 셀룰로오스를 포함하고, 바람직하게는 셀룰로오스 에테르, 바람직하게는, 셀룰로오스 알킬 에테르, 더 바람직하게는 메틸 셀룰로오스인 실시양태 38 또는 39의 용도 또는 방법.

[0118] 41. (iv)에 따른 조성물에서, 혼련제에 대한 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 중량비가 5:1 내지 20:1 범위, 바람직하게는 8:1 내지 18:1 범위, 더 바람직하게는 9:1 내지 16:1 범위인 것인 실시양태 38 내지 40 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0119] 42. (iv)에 따른 조성물에 포함되는 실리카 결합제의 전구체가 하나 이상의 실리카겔, 침강 실리카, 발연 실리카 및 콜로이드성 실리카를 포함하고, 바람직하게는 하나 이상의 실리카겔, 침강 실리카, 발연 실리카 및

콜로이드성 실리카인 실시양태 38 내지 41 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0120] 43. (iv)에 따른 조성물에 포함되는 실리카 결합제의 전구체가 콜로이드성 실리카를 포함하고, 바람직하게는 콜로이드성 실리카인 실시양태 38 내지 42 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0121] 44. (iv)에 따른 조성물에서, 실리카 결합제의 전구체에 대한 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 중량비가, SiO_2로 계산되어, 1:1 내지 10:1 범위, 바람직하게는 3:1 내지 7:1 범위, 더 바람직하게는 3.5:1 내지 4.5:1 범위인 것인 실시양태 38 내지 43 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0122] 45. (iv)에 따른 조성물이 폴리알킬렌 옥시드를 포함하지 않고, 바람직하게는 폴리알킬렌 옥시드, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드, 및 폴리에스테르 중 하나 이상을 포함하지 않는 것인 실시양태 38 내지 44 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0123] 46. (iv)에 따른 조성물의 60~75 중량%, 바람직하게는 63~72 중량%, 더 바람직하게는 65~70 중량%가 물로 이루어지는 것인 실시양태 38 내지 45 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0124] 47. (iv)에 따른 조성물의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%가 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료, 실리카 결합제의 전구체, 물, 및 혼련제로 이루어지는 것인 실시양태 38 내지 46 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0125] 48. (iv)에 따른 조성물의 제조는 조성물의 혼련을 포함하는 것인 실시양태 38 내지 47 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0126] 49. (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는 본원의 참조예 1에 따라 측정될 때 11 중량% 이상의 흡수능을 갖는 것인 실시양태 2 내지 48 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0127] 50. (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는 11~20 중량% 범위, 바람직하게는 11.5~18 중량% 범위의 흡수능을 갖는 것인 실시양태 49의 용도 또는 방법.

[0128] 51. (i)에서 제공되는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는 12~16 중량% 범위의 흡수능을 갖는 것인 실시양태 50의 용도 또는 방법.

[0129] 52. 조성물의 상대 소성도(P_R)가 0.1~0.9 범위, 바람직하게는 0.2~0.6 범위인 실시양태 1 내지 51 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0130] 53. 상대 소성도(P_R)가 1 미만인 조성물의 소성도(P_A)가 본원의 참조예 3에 따라 측정하여 1,500 N 이하, 바람직하게는 400~1,250 N 범위, 더 바람직하게는 450~1,000 N 범위인 실시양태 1 내지 52 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0131] 54. 조성물의 상대 소성도(P_R)를 낮추기 위하여, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드, 및 폴리에스테르 중 하나 이상이 상기 조성물의 추가 성분으로서 사용되는 것인 실시양태 1 내지 53 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0132] 55. 조성물의 상대 소성도(P_R)를 낮추기 위하여, 폴리알킬렌 옥시드, 바람직하게는 폴리에틸렌 옥시드가 상기 조성물의 추가 성분으로서 사용되는 것인 실시양태 1 내지 54 중 어느 하나의 용도 또는 방법.

[0133] 56. MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 조성물의 소성도를 감소시키기 위한 폴리에틸렌 옥시드의 용도, 또는 상기 조성물의 성분으로서 폴리에틸렌 옥시드를 사용함으로써 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 조성물의 소성도를 감소시키는 방법으로서, 상기 폴리에틸렌 옥시드의 평균 분자량(MW)이 바람직하게는 100,000~6,000,000 g/mol 범위, 더 바람직하게는 250,000~5,500,000 g/mol 범위, 더 바람직하게는 500,000~5,000,000 g/mol 범위, 더 바람직하게는 1,000,000~4,500,000 g/mol 범위인 것인 용도 또는 방법.

[0134] 본 발명을 이하의 참조예, 실시예 및 비교예에 의해 더 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0135] 실시예

[0136] 참조예 1: 흡수능의 측정

[0137] 단계-등온선 프로그램 후 TA Instruments사의 VTI SA에서 흡수/탈수 등온선 측정을 실시하였다. 실험은 기기 내부의 미세저울 팬 위에 놓인 샘플 재료에 대해 실시된 1회의 실행 또는 일련의 실행으로 이루어졌다. 측정 개시 전에, 샘플을 100℃로 가열하고(가열 경사 5℃/분) N_2 흐름 하에 6 시간 동안 이를 유지하여 샘플의 잔존 수분을 제거하였다. 건조 프로그램 후, 셀내 온도를 25℃로 감소시키고 측정 동안 등온으로 유지하였다. 미세저울을 눈금조정하고, 건조된 샘플의 중량을 저울로 측정하였다(최대 질량 편차 0.01 중량%). 건조 샘플의 중량에 대한 중량 증가로서 샘플에 의한 물 흡수를 측정하였다. 먼저, 샘플이 노출되는 상대 습도(RH)(셀 내부의 분위기에서 물 중량%로서 표현)를 증가시키고 평형상태에서 샘플에 의한 물 흡수를 측정함으로써 흡수 곡선을 측정하였다. 5%로부터 85%까지 10%의 단계로 RH를 증가시켰고 각 단계에서 시스템이 RH를 제어하고 평형 상태에 도달할 때까지 샘플 중량을 모니터링하고 흡수 중량을 기록하였다. 샘플을 85% RH에 노출시킨 후 샘플에 의해 흡수된 총 물의 양을 취하였다. 탈수 측정 동안 RH를 10%의 단계로 85%로부터 5%로 감소시키고 샘플의 중량 변화(물 흡수)를 모니터링하고 기록하였다.

[0138] 참조예 2: pH의 측정

[0139] pH는 pH 감지 유리 전극을 이용하여 측정하였다.

[0140] 참조예 3: 소성도의 측정

[0141] 본 발명의 문맥에서 언급되는 바와 같은 소성도는 독일 D-89079 울름 소재 공급자 Zwick사의 테이블-탑 시험기 Z010/TN2S를 통해 측정된 것으로 이해할 수 있다. 이 기계 및 그 조작의 기본에 관해서는, 독일 D-89079 울름 아우구스크-나겔-슈트라쎄 11의 Zwick Technische Dokumentation에 의한 핸드북 "재료 시험기의 사용 설명서" 버전 1.1의 각 지시사항이 참조된다. Z010 시험기에 고정된 수평 테이블을 장착하고 그 위에 26 mm의 내부 직경 및 75 mm의 내부 높이를 갖는 원통형 격실을 갖는 강철 시험 용기를 배치하였다. 이 용기를 측정하고자 하는 조성물로 채우되 용기에 채워진 매스에 공기가 들어가지 않도록 하였다. 충전 수준은 원통형 격실의 상부 에지 10 mm 아래였다. 측정하고자 하는 조성물을 함유하는 용기의 원통형 격실 위에 구형 하단을 갖는 플런저를 센터링하였는데, 여기서 구의 직경은 22.8 mm였고, 이것은 수직 방향으로 자유롭게 이동가능하였다. 상기 플런저를 10 kN의 최대 시험 하중을 갖는 시험기의 로드 셀 상에 설치하였다. 측정 동안, 플런저를 수직 하향으로 이동시켜, 시험 용기 안의 조성물 안으로 낙하시켰다. 시험 조건하에, 1.0 N의 예비 힘(preliminary force)에서 100 mm/분의 예비 힘 속도로 그리고 이후 14 mm/분의 시험 속도로 플런저를 이동시켰다. 측정된 힘이 이 측정의 사전 측정된 최대 힘의 70% 미만의 값에 도달하였을 때 측정을 종료하였다. 실험을 컴퓨터로 제어하고 측정 결과를 기록하고 평가하였다. 측정된 최대 힘(F_max, N)은 본 발명의 맥락에서 언급된 소성도에 상응한다.

[0142] 참조예 4: 입도 분포

[0143] 측정하고자 하는 1.0 g의 제올라이트 재료를 100 g의 탈이온수에 현탁시키고 약 10분 교반하였다. 이하의 장치 파라미터를 사용하여, Mastersizer S 롱 베드 버전 2.15(일련번호 33544-325; 공급자: 독일 헤렌버그 소재 Malvern Instruments GmbH사)를 이용하여 액상으로 입도 분포 측정을 실시하였다:

[0144] - 초점폭: 300RF mm

[0145] - 빔 길이: 10.00 mm

[0146] - 모듈: MS17

[0147] - 섀도잉: 16.9 %

[0148] - 분산 모델: 3$$D

[0149] - 분석 모델: 다분산

[0150] - 보정: 없음

[0151] 본 발명의 맥락에서 언급되는 바와 같은 용어 "Dv10 값"은 미세분말 입자의 10 부피%가 더 작은 크기를 갖는 평균 입도를 나타낸다. 마찬가지로, 본 발명의 맥락에서 언급되는 바와 같은 용어 "Dv50 값"은 미세분말 입자의 50 부피%가 더 작은 크기를 갖는 평균 입도를 나타내고, 본 발명의 맥락에서 언급되는 바와 같은 용어 "Dv90 값"은 미세분말 입자의 90 부피%가 더 작은 크기를 갖는 평균 입도를 나타낸다.

[0152] 참조예 5: MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 제공

[0153] 합성 혼합물은 이하의 조성을 가졌다: 1.0(SiO_2): 0.04(TiO_2): 0.67(B_2O_3): 1.4 피페리딘: 19 H_2O.

[0154] 회분 0: 1,026 g의 탈이온수를 먼저 비이커에 도입하고, 이어서 365 g의 피페리딘을 200 rpm에서 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 pH 13.2에서 약 23℃에서 10분 동안 교반하였다. 이후, 회분을 2등분으로 나누었다.

[0155] 회분 1: 695.5 g의 탈이온수-피페리딘 용액을 비이커에 넣고, 200 rpm에서 교반하면서, 248.4 g의 붕산을 첨가하고 30분 동안 계속 교반한 다음, 90 g의 발연 실리카(Cab-O-SIL® 5M)를 약 23℃에서 첨가하였다. 이어서 혼합물을 1 시간 동안 pH 11.4에서 약 23℃에서 교반하였다.

[0156] 회분 2: 695.5 g의 탈이온수-피페리딘 용액을 먼저 비이커에 넣고, 약 23℃에서 200 rpm에서 교반하면서, 43.2 g의 테트라부틸 오르토티타네이트를 첨가하고 추가로 30분 동안 계속 교반한 다음, 90 g의 발연 실리카(Cab-O-SIL® 5M)를 첨가하였다. 이어서 혼합물을 1 시간 동안 pH 12.2에서 약 23℃에서 교반하였다.

[0157] 회분 3: 회분 1 및 2로부터의 두 현탁액을 1.5 시간 동안 pH 11.8에서 약 23℃에서 함께 혼합하여 합성 혼합물을 얻은 다음 이하의 조건하에 오토클레이브에서 결정화를 실시했다: 1 시간에 130℃까지 가열 / 24 시간 동안 100 rpm에서 0 - 2.7 bar의 압력에서 유지, 이후, 1 시간에 150℃까지 가열 / 24 시간 동안 100 rpm에서 2.7 - 4.9 bar의 압력에서 유지, 이후, 1 시간에 170℃까지 가열 / 120 시간 동안 100 rpm에서 4.9 - 9.4 bar의 압력에서 유지.

[0158] 상기 결정화 조건 후, pH가 11.3인 이렇게 얻은 현탁액을 빼내고 흡인 필터를 통해 여과하고(맑은 여액 수득) 10 리터의 탈이온수로 세정하였다(혼탁 여액 수득). 이어서 혼탁 여액을 10% 수성 HNO_3로 pH 7까지 산성화하였다. 이후, 축축한 생성물(필터 케이크)을 자기 접시에 채우고, 밤새 건조한 다음 분쇄하였다. 수율은 192.8 g이었다. 원소 분석에 따르면 얻어진 생성물은 100 g의 물질에 대해 측정하여 9.6 g의 탄소, 0.85 g의 B, 21.8 g의 Si 및 17.8 g의 Ti 함량을 가졌다. 상기 얻어진 바와 같은 건조 및 분쇄한 재료를 HNO_3 용액(고체 대 액체 비 1 g : 20 ml)으로 20 시간 동안 100℃에서 세정하였다: 10 리터 유리 플라스크에서 (i)에 따른 180 g의 B-Ti-MWW 및 3600 g의 HNO_3 용액을 100℃에서 첨가한 다음 250 rpm에서 교반하면서 환류하에 20시간 동안 비등시켰다. 이렇게 얻어진 백색 현탁액을 여과하고 2 × 5 리터의 탈이온수로 세정하였다. 건조: 10 h / 120℃. 하소: 2 K/분으로 530℃까지 가열 / 5 시간 동안 유지. 수율은 143 g이었다. 원소 분석에 따르면 얻어진 생성물은 100 g의 물질에 대하여 측정하여 < 0.1 g 탄소(TOC), 0.27 g B, 42 g Si, 및 2 g Ti 함량을 가졌다. BET 표면적은 532 m^2/g인 것으로 측정되었다. 생성물의 결정화도는 80%인 것으로 측정되었고(참조예 8), XRD 회절 데이터로부터 계산된 바와 같은 평균 결정 크기는 22 nm인 것으로 측정되었다. 각각 얻어진 재료를 HNO_3 용액(고체 대 액체 질량 비1 g: 20 ml)으로 20 시간 동안 100℃에서 세정하였다. 10 리터 유리 플라스크에서, 2,400 g의 HNO_3 용액 및 상기와 같이 얻어진 120 g의 B-Ti-MWW를 100℃에서 첨가한 다음, 250 rpm에서 교반하면서 환류하에 20 시간 동안 비등시켰다. 백색 현탁액을 여과하고 7 × 1 리터의 탈이온수로 세정하였다. 건조: 10 h / 120℃. 하소: 2 K/분에서 530℃까지 가열 / 5 시간 동안 유지. 수율은 117 g이었다. 원소 분석에 따르면 얻어지는 생성물은 100 g 물질에 대하여 측정하여 <0.03 g B, 44 g Si, 및 1.8 g Ti 함량을 가졌다. BET 표면적은 501 m^2/g인 것으로 측정되었다. 본원의 참조예 1에 의해 측정된 바와 같은 흡수능은 13.2 중량%였다. 생성물의 결정도는 94%인 것으로 측정되었고 평균 결정 크기는 XRD 회절 데이터로부터 계산할 때 22 nm인 것으로 결정되었다. 얻어지는 생성물의 XRD로부터, 얻어진 제올라이트 재료가 MWW 골격 구조를 갖는 것이 확인되었다.

[0159] 비교예 1: MWW형 골격을 갖는 산-처리되지 않은 티타늄-함유 제올라이트 재료로부터 조성물의 제조

[0160] a) MWW형 골격을 갖는 하소된 티타늄-함유 제올라이트트 재료를 제공하였다. 이 제올라이트 재료는 중국 저장성 리슈이 슈이거 인더스트리 디벨롭먼트 루구 애비뉴 335에 소재하는 Zheijang TWRD New Material Co. Ltd사에서 입수하였다. 이 제올라이트 재료는 본원의 참조예 1에 개시된 바와 같이 측정하여 13.0 중량%의 흡수능을 가졌다. 또한, 제올라이트 재료는 각각 제올라이트 재료의 총 중량을 기준으로 원소 규소로서 계산하여 43 중량%의 규소 함량 및 원소 티타늄으로 계산하여 1.9 중량%의 티타늄 함량을 특징으로 하였다. 제올라이트 골격은 규소, 티타늄, 산소 및 수소로 이루어졌다. 제올라이트 재료의 입도 분포는 본원의 참조예 4에 개시된 바와 같이 측정하여 2.2~2.3 ㎛의 Dv10 값, 9~10.8 ㎛의 Dv50 값 및 27.1~31.6 ㎛의 Dv90 값을 특징으로 한다.

[0161] b) 이 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료에, 아연을 혼입하였다. 용기에서, 1,200 kg의 탈이온수 및 7.34 kg의 아세트산아연 2수화물의 용액을 30분 이내에 준비하였다. 40 r.p.m에서 교반하에, a)에서 제

공된 40 kg의 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 현탁시켰다. 1 시간 이내에, 현탁액을 100℃의 온도에서 가열하고 그 온도에서 70 r.p.m의 교반에서 환류하면서 2 시간 동안 유지하였다. 이후, 현탁액을 50℃ 미만의 온도로 냉각하였다. 각각 냉각된 아연을 함유하는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 흡인 필터에서 여과에 의해 현탁액으로부터 분리하고 질소하에 2.5 bar의 절대 압력에서 여과하였다. 이어서, 필터 케이크를 탈이온수로 세정하고, 세정된 필터 케이크를 실온에서 질소 스트림 중에서 건조시켰다. 이후, 회전 노에서 공기하에 650℃에서 2 시간 동안 하소하였다. 아연을 함유하는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는, 각각 아연을 함유하는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료의 총 중량을 기준으로, 원소 규소로서 계산하여 41 중량%의 규소 함량, 원소 티타늄으로 계산하여 2.5 중량%의 티타늄 함량 및 원소 아연으로서 계산하여 1.7 중량%의 아연 함량을 가졌다.

[0162] c) 이 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 기반으로, 조성물을 다음과 같이 제조하였다:

[0163] 성분인 물, 폴리에틸렌 옥시드, 메틸 셀룰로오스(Walocel®) 및 콜로이드성 실리카(Ludox® AS40) 및 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 제올라이트 재료를, 소수 첫째 자리로 반올림된 이하의 중량비가 달성되는 양으로 혼합하였다:

[0164] 폴리에틸렌 옥시드:제올라이트 재료 = 0:1(폴리에틸렌 옥시드 비사용);

[0165] 물: 제올라이트 재료 = 1.1:1;

[0166] 메틸 셀룰로오스:제올라이트 재료 = 0.1:1;

[0167] 콜로이드성 실리카:제올라이트 재료 = 0.6:1.

[0168] 조성물의 혼련을 위해, 32 r.p.m(분당 회전)의 속도에서 에지 밀 내에서 총 45분의 시간 동안 성분들을 혼합하였다. 분쇄기에서 혼련으로부터 얻은 조성물은3,536 N이었다.

[0169] 실시예 1: MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료로부터 조성물의 제조

[0170] a) 상기 비교예 1a)에 개시된 바와 같은 MWW형 골격을 갖는 하소된 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제공하였다. 이 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 이후 WO 2013/117536 A호의 실시예 5.3 c)에 개시된 바와 같이 산-처리하였다.

[0171] b) 이 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료에서, 상기 비교예 1b)에 개시된 바와 같이 아연을 혼입하였다. 아연을 함유하는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료는, 각각 MWW형 골격을 갖는 아연 함유 티타늄 함유 제올라이트 재료의 총 중량을 기준으로, 규소 함량이, 원소 규소로 계산하여, 41 중량%, 티타늄 함량은, 원소 티타늄으로 계산하여, 2.5 중량% 그리고 아연 함량은, 원소 아연으로 계산하여, 1.7 중량%였다.

[0172] c) 이 아연을 포함하는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 기반으로, 다음과 같이 조성물을 제조하였다: 성분인 물, 폴리에틸렌 옥시드, 메틸 셀룰로오스(Walocel®) 및 콜로이드성 실리카(Ludox® AS40) 및 아연을 포함하고 MWW형 골격을 갖는 제올라이트 재료를, 소수 첫째 자리로 반올림된 이하의 중량비가 달성되는 양으로 혼합하였다:

[0173] 폴리에틸렌 옥시드:제올라이트 재료 = 0:1(폴리에틸렌 옥시드 비사용);

[0174] 물:제올라이트 재료 = 2.2:1;

[0175] 메틸 셀룰로오스:제올라이트 재료 = 0.1:1;

[0176] 콜로이드성 실리카:제올라이트 재료 = 0.6:1.

[0177] 조성물의 혼련을 위해, 32 r.p.m(분당 회전)의 속도에서 에지 밀 내에서 총 45분의 시간 동안 성분들을 혼합하였다. 분쇄기에서 혼련으로부터 얻은 조성물은 880 N이었다.

[0178] 실시예 2: MWW형 골격을 갖는 산-처리된 티타늄-함유 제올라이트 재료로부터 조성물의 제조

[0179] a)/b) 실시예 1b)에 개시된 바와 같은 아연을 함유하는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 제공하였다.

[0180] c) 이 아연을 포함하는 MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 기반으로, 다음과 같이 조성물

을 제조하였다:

[0181] 성분인 물, 폴리에틸렌 옥시드(Alkox® E-160, Kowa사), 메틸 셀룰로오스(Walocel®) 및 콜로이드성 실리카(Ludox® AS40) 및 아연을 포함하는 MWW형 골격을 갖는 제올라이트 재료를, 소수 첫째 자리로 반올림된 이하의 중량비가 달성되는 양으로 혼합하였다:

[0182] 폴리에틸렌 옥시드:제올라이트 재료 = 0.02:1;

[0183] 물:제올라이트 재료 = 2.2:1;

[0184] 메틸 셀룰로오스:제올라이트 재료 = 0.1:1;

[0185] 콜로이드성 실리카:제올라이트 재료 = 0.6:1.

[0186] 조성물의 혼련을 위해, 32 r.p.m(분당 회전)의 속도에서 에지 밀 내에서 총 45분의 시간 동안 성분들을 혼합하였다. 분쇄기에서 혼련으로부터 얻은 조성물은 700 N이었다.

[0187] 결과의 요약

[0188] 상기 나타낸 바와 같이, 티타늄-함유 제올라이트 재료가 산-처리된 형태로 사용된다는 점에서 비교예 1의 조성물과 상이한(물 함량의 약간의 차이는 실질적인 정도로 소성도에 영향을 주지 않음) 실시예 1에 따른 조성물은 비교예 1의 조성물에 대해 관찰된 3,536 N의 소성도(P_N)에 비하여 단지 880 N의 소성도(P_A)를 나타낸다. 따라서, 산-처리의 이용은 0.25의 상대 소성도 $P_R = P_A/P_N$을 유도하는 것으로 보인다. 상기에서 더 나타낸 바와 같이, 폴리에틸렌이 추가 성분으로서 사용된다는 점에서 실시예 1의 조성물과 상이한 실시예 2에 따른 조성물은 실시예 1의 조성물에 대해 관찰된 880 N의 소성도에 비하여 700 N의 소성도를 나타낸다. 따라서, MWW형 골격을 갖는 티타늄-함유 제올라이트 재료를 포함하는 조성물의 소성도 감소에, 폴리에틸렌 옥시드가 성공적으로 사용되는 것으로 보인다.

[0189] 인용 문헌

[0190] - WO 2013/117536 A