



등록특허 10-2229855



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월19일
(11) 등록번호 10-2229855
(24) 등록일자 2021년03월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/02 (2020.01) *B01J 29/86* (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
C01B 39/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 39/026 (2013.01)
B01J 29/86 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7003773(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년02월05일
심사청구일자 2020년03월05일
- (85) 번역문제출일자 2020년02월07일
- (65) 공개번호 10-2020-0019765
- (43) 공개일자 2020년02월24일
- (62) 원출원 특허 10-2014-7025190
원출원일자(국제) 2013년02월05일
심사청구일자 2018년02월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/052224
- (87) 국제공개번호 WO 2013/117537
국제공개일자 2013년08월15일

(30) 우선권주장
12154169.2 2012년02월07일
유럽특허청(EPO)(EP)
12189035.4 2012년10월18일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2004217449 A*
JP58026024 A*
KR100753070 B1*
US05324702 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 양정화

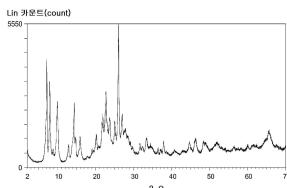
(54) 발명의 명칭 제올라이트 재료의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 제올라이트 재료의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 (i) 봉소 함유 제올라이트 재료를 제공하는 단계 및 (ii) 봉소 함유 제올라이트 재료를 액체 용매 시스템으로 처리하여 봉소 함유 제올라이트 재료를 탈봉소화시킴으로써 탈봉소화된 제올라이트 재료를 수득하는 단계를 포함하며, 상기 액체 용매 시스템은 무기 또는 유

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



기 산 또는 이의 염을 함유하지 않는다.

(52) CPC특허분류

B01J 29/89 (2013.01)

B01J 37/0045 (2013.01)

C01B 39/12 (2013.01)

B01J 2229/22 (2013.01)

B01J 2229/30 (2013.01)

(72) 발명자

양 제프

독일 68165 만하임 막시밀리언슈트라쎄 6

루첼 한스 위르겐

독일 67459 벨-이겔하임 슈테티너 슈트라쎄 5

우홀 게오르크

독일 67659 카이저슬라우테른 엘츠휘터슈트라쎄 80

둠저 슈테판

독일 67071 루드비스하펜 오트가르트 슈트라쎄 32

명세서

청구범위

청구항 1

MWW 제올라이트 재료로서,

(i) 봉소 함유 제올라이트 재료(B-제올라이트)를 제공하는 단계; 및

(ii) B-제올라이트를 90 내지 105 °C의 범위에 있는 온도에서 액체 용매 시스템으로 탈분소화함으로써 탈분소화된 B-MWW 제올라이트(제올라이트)를 수득하는 단계

를 포함하는 제올라이트 재료의 제조 방법에 의해 수득 가능하거나 수득되며,

상기 (i) 단계에서 제공된 봉소 함유 제올라이트 재료(B-제올라이트)는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료이고,

상기 액체 용매 시스템은 물이고, 상기 액체 용매 시스템은 무기 또는 유기 산 또는 이의 염을 함유하지 않으며, 산은 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로페온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, (i)에서, 봉소 함유 제올라이트 재료(B-제올라이트)는,

(a) 1가지 이상의 규소원, 1가지 이상의 봉소원 및 1가지 이상의 주형 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터 B-제올라이트를 열수 합성하여 그 모액(mother liquor) 중 B-제올라이트를 수득하는 단계; 및

(b) 그 모액으로부터 B-제올라이트를 분리하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제공되고,

상기 공정은 하기 (c)와 (d)의 하나 이상을 더 포함하는 것인, MWW 제올라이트 재료:

(c) (b)에 따라 분리된 B-제올라이트를 건조시키는 단계,

(d) (b) 또는 (c)로부터 수득된 B-제올라이트를 하소시키는 단계.

청구항 3

제2항에 있어서, (i)에서, 봉소 함유 제올라이트 재료(B-제올라이트)는,

(a) 1가지 이상의 규소원으로서 암모니아 안정화 콜로이드성 실리카, 1가지 이상의 봉소원으로서 브산, 및 피페리딘, 헥사메틸렌 이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1가지 이상의 주형 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터 B-MWW 전구체를 열수 합성하여 그 모액 중 B-MWW 전구체를 수득하는 단계; 및

(b) 그 모액으로부터 B-MWW 전구체를 분리하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제공되고,

상기 공정은 하기 (c)와 (d)의 하나 이상을 더 포함하는 것인, MWW 제올라이트 재료:

(c) (b)에 따라 분리된 B-MWW 전구체를 건조시키는 단계,

(d) (b) 또는 (c)로부터 수득된 B-MWW 전구체를 하소시켜 B-MWW를 수득하는 단계.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, (c)에서 상기 건조는 스프레이 건조인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (i)에서 제공된 B-제올라이트는 알루미늄 무함유 제올라이트 재료인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (i)에서 제공된 B-제올라이트는, 원소로서 그리고 B-제올라이트의 총 중량을 기준으로 계산된, 0.5 내지 5.0 중량%의 범위에 있는 B 함량을 갖는 것인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (i)에서 제공된 B-제올라이트는 스프레이 분말 또는 스프레이 과립의 형태로 제공되는 것인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화는 6 내지 20 시간 범위에 있는 시간 동안 실시되는 것인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화에서, B-제올라이트:액체 용매 시스템의 중량비는 1:5 내지 1:40의 범위에 있는 것인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화 동안 액체 용매 시스템은 교반되는 것인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화는 95 내지 105 °C의 범위에 있는 온도에서 8 내지 15 시간의 범위에 있는 시간 동안 실시되는 것인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화는 환류 하에서 실시되는 것인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (ii)에서 수득된 제올라이트는, 원소로서 그리고 제올라이트의 총 중량을 기준으로 계산된, 최대 0.2 중량%의 B 함량을 갖는 것인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은

(iii) (ii)로부터 수득된 제올라이트를,

(iii.1) 액체 용매 시스템으로부터 제올라이트를 분리하는 단계를 포함하는 공정에 의해 후처리하는 단계를 추가로 포함하고,

상기 공정은 하기 (iii.2)와 (iii.3)의 하나 이상을 더 포함하는 것인 MWW 제올라이트 재료:

(iii.2) 분리된 제올라이트를 건조시키는 단계,

(iii.3) (iii.1) 또는 (iii.2)로부터 수득된 제올라이트를 하소시키는 단계.

청구항 15

제14항에 있어서, (iii.2)에서 상기 건조는 스프레이 건조인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스프레이 분말 또는 스프레이 과립의 형태인 MWW 제올라이트 재료.

청구항 17

촉매적 활성제로서, 촉매적 활성제 제조용 전구체로서, 촉매적 활성제용 지지체와 같은 촉매 성분으로서, 또는 담체 상에 적용되는 와시코트(washcoat)의 성분으로서 사용되는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 MWW 제올라이트 재료.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 제올라이트 재료의 제조 방법에 관한 것이며, 여기서 봉소 함유 제올라이트 재료, 바람직하게는 구조형 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, RTH의 것, 더 바람직하게는 구조형 MWW의 것으로서 본원에서 B-제올라이트로 칭해지는 것, 특히 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, B-RTH 및 B-MWW를 탈붕소화 처리되고, 이로써 탈붕소화된 B-제올라이트, 바람직하게는 탈붕소화된 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, B-RTH, 더 바람직하게는 탈붕소화된 B-MWW로서 본원에서 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, RTH로 칭해지는 것을 수득하는데, 이는 물, 1가 알코올, 다가 알코올, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고 바람직하게는 물인, 특정 산을 함유하지 않고, 특히 무기 산도 함유하지 않고 유기 산도 함유하지 않고, 무기 산 또는 유기 산의 염도 함유하지 않는 액체 용매 시스템으로 처리함에 의한 것이다. 또한, 본 발명은 1 이상의 혜테로원자, 특히 1 또는 2의 혜테로원자를 MWW 내에 도입하는 단계를 추가로 포함하는 상기 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이 방법에 의해 수득 가능하거나 수득되는 제올라이트 재료, 및 이 제올라이트 재료의 용도, 특히 촉매적 활성제로서의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 2 이상의 혜테로원자를 포함하는 특정 제올라이트 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

결정질 실리케이트, 특히 제올라이트 구조를 갖는 결정질 실리케이트는 다수의 기술적 응용에서 사용된다. 그 중에서도, 제올라이트는 화학적 화합물의 제조를 위한 촉매적 활성제로서 또는 분자체로서, 예를 들어 각각의 혼합물로부터의 화학적 화합물의 분리를 위한 것으로서 이용된다. 이러한 기술 공정은 실험실 규모로, 시험 공장(pilot plant) 규모로, 그리고 산업적 규모로 수행된다. 특히, 비교적 많은 양의 제올라이트 재료가 이용되는 시험 공장 및 산업적 규모가 관련되는 한, 생태학적으로 그리고 경제적으로 유리한 방식으로 제올라이트 재료를 제조하는 것이 일반적으로 요망된다.

[0003]

제올라이트 재료의 공지된 제조 방법은 제올라이트 구조를 갖는 봉규산염의 제조 단계, 및 봉소의 적어도 일부분을 제올라이트 골격(framework)으로부터 제거하는 후속 탈붕소화 단계를 포함한다. 이러한 탈붕소화된 제올라이트 재료는 그대로 사용되거나, 혜테로 원자를 상기 재료 내에 도입하는 추가의 단계에 임의로 처리될 수 있다. 또한, 이러한 탈붕소화에 있어서, 가혹한 조건이 가해져야 한다는 것이 공지되어 있으며, 여기서, 예를 들어 봉규산염은 스텀 처리, 산 처리, 및/또는 제올라이트 재료의 요망되는 봉소 함량 감소를 달성하는 데 필요한 몇몇 개별 처리 단계를 포함하는 시간이 많이 걸리는 공정에 처리된다.

[0004]

제올라이트 구조 MWW를 갖고 혜테로원자로서 티탄을 함유하는 제올라이트 재료로서 본원에서 TiMWW로서 칭해지는 것에 있어서, 이러한 공정은 유럽 특허 제1 485 321 A1호에 기술되어 있다. 이 공정에 따르면, 봉소 함유, 알루미늄 무함유 실리케이트가 제조되고, 이는 탈붕소화 단계에 처리되는데, 상기 탈붕소화 단계에 따르면, 산을 이용한 처리에 의해 봉소가 상기 실리케이트로부터 제거된다. 특히, 봉소 함유 실리케이트는 무기 산, 예컨대 염산, 황산, 질산, 또는 인산, 또는 유기 산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산 또는 타르타르산의 수용

액과 접촉됨이 개시되어 있다. 유럽 특허 제1 485 321 A1호의 특정 예에 따르면, 강한 무기 산인 질산의 사용이 바람직하다.

[0005] 과학 문헌에 따르면, B-MWW의 탈붕소화는 B-MWW를 고도로 진한 그리고 고도로 부식성인 질산으로 처리함으로써 다소 배타적으로 실시된다. 예를 들어, 문헌[P. Wu et al., Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 154 (2004), pp. 2581-2588]을 참조한다.

[0006] 따라서, B-MWW 제올라이트를 탈붕소화하는 확립된 방법에 따르면, 많은 양의 산이 사용되며, 이는 높은 안전성 척도 표준을 필요로 한다.

[0007] 이는 또한 국제 특허 공개 제WO 02/057181 A2호에서 확인되며, 여기서 실리케이트의 탈붕소화에 산이 이용된다. 상기 특정 예에 따르면, 빙초산이 이용되며, 추가로 구체화되지 않은 구상가능한 실시양태에 따르면, 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산이 기술되어 있다.

[0008] 종래 기술에는 봉소 함유 실리케이트의 탈붕소화에 대한 선택된 방법으로서 산 처리가 교시되어 있다는 사실은 유럽 특허 제1 490 300 A1호 및 미국 특허 공개 제2006105903 A1호에 추가로 예시되어 있으며, 여기서, 특히 실시예에서, 고도로 진한 질산의 사용이 기술되어 있다. 또한, 문헌[P. Wu et al., Chemical Communications (2002), pp. 1026-1027]을 참조하는데, 여기서 고도로 진한 질산의 사용이 봉소 함유 실리케이트의 탈붕소화에 대하여 또한 교시되어 있다. 이와 동일한 내용이 문헌[L. Liu et al., Microporous and Mesoporous Materials vol. 94 (2006) pp. 304-312]에 교시되어 있으며, 여기서 하소와 진한 질산을 이용한 처리의 조합에 의한 탈붕소화가 기술되어 있다.

[0009] 또한, 유럽 특허 제1 324 948 A1호의 실시예에서는, 봉소를 봉소 함유 실리케이트로부터 제거하기 위하여, 고도로 진한 질산 또는 황산이 이용된다는 점에서 극단적인 반응 조건이 가해져야 함이 나타나 있는데, 이 교시는 상기에 참조된 문헌들의 개시 내용과 일치한다. 유럽 특허 제1 324 948 A1호의 일반적인 개시 내용에 따르면, 그리고 규산티탄의 특정한 경우에 있어서, 봉소 또는 알루미늄의 적어도 일부분을 각각의 봉소 함유 또는 알루미늄 함유 실리케이트로부터 제거하는 데 스팀이 유용할 수 있다. 이 교시에 따르면, 산 처리의 극단적인 공정 조건은 또 다른 극단적인 공정 조건, 즉, 스팀의 사용으로 대체될 수 있다. 특히, 산업적 규모의 공정이 관련되는 한, 스팀의 사용은 봉소 함유 또는 알루미늄 함유 실리케이트의 가능한 처리 이전에 스팀의 생성을 필연적으로 필요로 하며, 이러한 스팀의 생성은 다시 안전성 척도의 표준의 증가를 또한 필요로 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 봉소 함유 제올라이트 재료로서 이하에서 "B-제올라이트"로 칭해지는 것, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW), BEA(B-BEA), MFI(B-MFI), CHA(B-CHA), MOR(B-MOR), MTW(B-MTW), RUB(B-RUB), LEV(B-LEV), FER(B-FER), MEL(B-MEL), RTH(B-RTH), 더 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 것으로부터 출발하여 제올라이트 재료를 제조하는 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이며, 여기서 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 탈붕소화에 있어서, 종래 기술에 교시된 가혹한 반응 조건 중 어떠한 것도 이용되지 않으며, 특히 산 처리 및/또는 스팀 처리가 이용되지 않는다.

[0011] 봉소 함유 제올라이트 재료로서 이하에서 "B-제올라이트"로 칭해지는 것, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW), BEA(B-BEA), MFI(B-MFI), CHA(B-CHA), MOR(B-MOR), MTW(B-MTW), RUB(B-RUB), LEV(B-LEV), FER(B-FER), MEL(B-MEL), RTH(B-RTH), 더 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 것으로부터 출발하여 제올라이트 재료를 제조하는 방법을 제공하는 것이 본 발명의 추가의 목적이며, 여기서 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 탈붕소화에 있어서, 처리 조건은 생태학적으로 그리고 경제적으로 유리하며, 따라서, 특히 대규모의 공업적 생산에 적합하다.

과제의 해결 수단

[0012] 놀랍게도, 이러한 탈붕소화는 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW를 액체인, 즉, 스팀의 형태가 아닌, 그리고 종래 기술에 교시된 바와 같은 산을 함유하는 것이 아닌 용매 시스템에 처함으로써 성취될 수 있음이 밝혀졌는데, 이 방법은 생태학적인 그리고 경제적인 견지에서 고도로 유리하다.

- [0013] 따라서, 본 발명은 제올라이트 재료의 제조 방법, 및 이 방법에 의해 수득 가능하고/하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 상기 방법은
- [0014] (i) 봉소 함유 제올라이트 재료(B-제올라이트), 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW), BEA(B-BEA), MFI(B-MFI), CHA(B-CHA), MOR(B-MOR), MTW(B-MTW), RUB(B-RUB), LEV(B-LEV), FER(B-FER), MEL(B-MEL), 또는 RTH(B-RTH)의 봉소 함유 제올라이트 재료를 제공하는 단계와;
- [0015] (ii) B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, B-RTH를 액체 용매 시스템으로 처리하여 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, B-RTH를 탈봉소화시키고, 이로써 탈봉소화된 B-제올라이트, 바람직하게는 탈봉소화된 B-MWW(MWW) 또는 탈봉소화된 MWW가 아닌 B-제올라이트(제올라이트), 더 바람직하게는 탈봉소화된 B-MWW(MWW), B-BEA(BEA), B-MFI(MFI), B-CHA(CHA), B-MOR(MOR), B-MTW(MTW), B-RUB(RUB), B-LEV(LEV), B-FER(FER), B-MEL(MEL), B-RTH(RTH)를 수득하는 단계를 포함하며,
- [0016] 상기 액체 용매 시스템은 물, 1가 알코올, 다가 알코올, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 액체 용매 시스템은 무기 또는 유기 산 또는 이의 염을 함유하지 않고, 산은 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0017] 따라서, 본 발명은 더 바람직하게는 제올라이트 재료의 제조 방법, 및 이 방법에 의해 수득 가능하고/하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 상기 방법은
- [0018] (i) 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료를 제공하는 단계와;
- [0019] (ii) B-MWW를 액체 용매 시스템으로 처리하여 B-MWW를 탈봉소화시키고, 이로써 탈봉소화된 B-MWW(MWW)를 수득하는 단계를 포함하며;
- [0020] 상기 액체 용매 시스템은 물, 1가 알코올, 다가 알코올, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 액체 용매 시스템은 무기 또는 유기 산 또는 이의 염을 함유하지 않으며, 산은 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0021] 일반적으로, 본 발명에 따른 방법은 하기 3문자 코드(code)에 따른 골격 구조형을 갖는 하나의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 2가지 이상의 봉소 함유 제올라이트 재료들의 혼합물을 사용하여 실시될 수 있음이 구상가능하다: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MMFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN SFO, SGT, SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG 및 ZON. 상기 3문자 코드 및 그 정의와 관련하여, 문헌["Atlas of Zeolite Framework Types", 5th edition, Elsevier, London, England (2001)]을 참조한다. MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 및 RTH가 바람직하며, MWW, BEA 및 CHA가 더 바람직하다. MWW가 가장 바람직하다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 실시예 2에 따라 수득된, 산 처리하고, 스프레이 건조시키고 하소시킨 TiMWW 재료의 X선 회절 패턴(구리 K 알파 방사선)을 나타낸다. x축에는 각도 θ (2 θ)이 도시되어 있으며, y축에는 강도 (Lin (카운트(count)))가 도시되어 있다.
- 도 2는 실시예 3.1에 따라 수득된 B-MWW 제올라이트 재료의 X선 회절 패턴(구리 K 알파 방사선)을 나타낸다. x 축에는 각도 θ (2 θ)이 도시되어 있으며, y축에는 강도 (Lin (카운트))가 도시되어 있다.

도 3은 실시예 3.1에 따라 수득된 B-MWW의 제올라이트 재료의 대표적인 샘플의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM) 사진(5 kV(킬로볼트)에서의 이차 전자(secondary electron; SE) 사진)을 나타낸다. 축척은 2 마이크로미터의 길이를 갖는 자에 의해 우측 하단 코너에 나타내어져 있다.

도 4는 실시예 3.3에 따라 수득된 B-MWW 제올라이트 재료의 X선 회절 패턴(구리 K 알파 방사선)을 나타낸다. x 축에는 각도 값($2\text{-}\Theta$)이 도시되어 있으며, y축에는 강도 (Lin (카운트))가 도시되어 있다.

도 5는 실시예 3.3에 따라 수득된 B-MWW의 제올라이트 재료의 대표적인 샘플의 주사 전자 현미경(SEM) 사진(5 kV(킬로볼트)에서의 이차 전자(SE) 사진)을 나타낸다. 축척은 2 마이크로미터의 길이를 갖는 자에 의해 우측 하단 코너에 나타내어져 있다.

도 6은 실시예 7.2에 따라 수득된 B-CHA 제올라이트 재료의 X선 회절 패턴(구리 K 알파 방사선)을 나타낸다. x 축에는 각도 값($2\text{-}\Theta$)이 도시되어 있으며, y축에는 강도 (Lin (카운트))가 도시되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

단계 (i)

[0024]

단계 (i)에 따르면, 봉소 함유 제올라이트 재료, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW), BEA(B-BEA), MFI(B-MFI), CHA(B-CHA), MOR(B-MOR), MTW(B-MTW), RUB(B-RUB), LEV(B-LEV), FER(B-FER), MEL(B-MEL), RTH(B-RTH)의 것, 보다 더 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 것이 제공된다. 본 발명의 소정 실시양태에 따르면, (i)에서 제공된 봉소 함유 제올라이트 재료는 B-MFI가 아니며, 바람직하게는 이 실시양태에 따라, 구조형 MWW(B-MWW), BEA(B-BEA), CHA(B-CHA), MOR(B-MOR), MTW(B-MTW), RUB(B-RUB), LEV(B-LEV), FER(B-FER), MEL(B-MEL), RTH(B-RTH), 더 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 (i)에서 제공된다.

[0025]

구조형 MWW의 제올라이트, 예컨대 제올라이트 MCM-22는 2개의 독립적인 기공 시스템을 보유한다. 1개의 시스템은 2차원 사인 곡선적(sinusoidal) 10-멤버 링(member ring; MR) 채널로 이루어지는데, 상기 채널은 4.1 Å x 5.1 Å의 타원형 링 단면을 갖는다. 다른 하나의 시스템은 10-MR 윈도(window)로 연결된 대형 12-MR 수퍼케이지(super-cage)로 구성된다. 이러한 구조형 MWW에 관해서는, 예를 들어 엠.케이. 루빈(M.K. Rubin), 피. 추(P. Chu)의 미국 특허 제4,954,325호, 문헌[M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, Science, vol. 264 (1994) pp. 1910] 또는 문헌[S.L. Lawton, M.E. Leonowicz, R.D. Partidge, P. Chu, M.K. Rubin, Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 23 (1998) pp. 109]을 참조한다. 구조형 MWW에 관한 추가의 상세 사항은 문헌[W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 5th edition, pages 202 and 203, Amsterdam, 2001]에서 발견할 수 있다.

[0026]

본 발명의 문맥에서 사용되는 "봉소 함유 제올라이트 재료"라는 용어, 특히 "구조형 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, RTH의 봉소 함유 제올라이트 재료"라는 용어, 특히 "구조형 MWW의 봉소 함유 제올라이트 재료"라는 용어는 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 더 바람직하게는 MWW의 제올라이트 구조형을 갖고 규소 원자의 일부분이 봉소 원자로 대체된 제올라이트 골격을 갖는 규산염을 기술한다. 규소, 산소 및 봉소와는 별도로, B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW는 추가의 원소, 예컨대 추가의 4가 또는 3가 원소, 예를 들어 알루미늄, 지르코늄, 바나듐, 주석, 철, 코발트, 니켈, 갈륨, 게르마늄, 및/또는 크롬을 함유할 수 있다. 본 발명의 특허 바람직한 실시양태에 따르면, (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW는 실질적으로 규소, 봉소, 및 산소로 이루어지며, 따라서, 알루미늄 무함유 제올라이트 재료를 나타낸다. 본 발명의 문맥에서 사용되는 "알루미늄 무함유 제올라이트 재료"라는 용어는, 원소로서 그리고 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 중량을 기준으로 계산된, 최대 100 중량ppm(weight-ppm), 바람직하게는 최대 50 중량ppm의 알루미늄을 함유하는 B-제올라이트에 관한 것이다. 이러한 본 발명의 문맥에서 사용되는 "실질적으로 규소, 봉소 및 산소로 이루어진"이라는 용어는, 규소, 봉소 및 산소 이외에, 각각의 제조 공정에서 생기는 특정한 불순물, 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 유기 탄소를 함유할 수 있는 B-제올라이트 재료, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH 재료, 더 바람직하게는 B-MWW 재료에 관한 것이다. 이들 불순물은 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW,

B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW 중에 각각의 경우 (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW를 기준으로 바람직하게는 총 1 중량% 이하, 더 바람직하게는 총 0.5 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 총 0.2 중량% 이하, 보다 더더욱 바람직하게는 총 0.1 중량% 이하의 양으로 함유되된다.

[0027] 본 발명에 따르면, (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW는, 원소로서 그리고 (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 총 중량을 기준으로 계산된, 바람직하게는 0.5 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.75 내지 4.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%의 범위에 있는 B 함량을 갖는다. 특히 바람직한 봉소 함량은 1.4 내지 2.4 중량%, 더 바람직하게는 1.6 내지 2.4 중량%, 더 바람직하게는 1.8 내지 2.0 중량%의 범위이다. 또한, (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW는 Si 원소로서 그리고 (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 총 중량을 기준으로 계산된, 바람직하게는 38 내지 44 중량%, 더 바람직하게는 39 내지 43 중량%, 더 바람직하게는 40 내지 42 중량%의 범위에 있는 Si 함량을 갖는다. 또한, (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW는 C 원소로서 그리고 (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW는 실질적으로 B, Si, 및 O로 이루어지며, 각각의 경우에 (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 총 중량을 기준으로, B 원소로서 계산된, 0.5 내지 5.0 중량%의 범위에 있는 B 함량, Si 원소로서 계산된, 38 내지 44 중량%의 범위에 있는 Si 함량, 및 0.14 내지 0.25 중량%의 범위에 있는 TOC 함량(전체 유기 탄소(total organic carbon), TOC)를 갖는다.

[0028] 따라서, 본 발명은 상기에 정의된 바와 같이, 제올라이트 재료의 제조 방법 및 이 방법에 의해 수득 가능하고/하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 여기서 (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW는 실질적으로 B, Si, 및 O로 이루어지며, 각각의 경우에 (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 총 중량을 기준으로, B 원소로서 계산된, 0.5 내지 5.0 중량%의 범위에 있는 B 함량, Si 원소로서 계산된, 38 내지 44 중량%의 범위에 있는 Si 함량, 및 0.14 내지 0.25 중량%의 범위에 있는 TOC 함량을 갖는다.

[0029] B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW를 제공하는 방법이 관련되기만 한다면, 특별한 제한은 존재하지 않는다. 그 중에서도, 구상가능한 방법이 문헌[P. Wu et al., Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology, Chemistry Letters (2000), pp. 774-775] 또는 국제 특허 공개 제WO 02/28774 A2호의 실시예 1 내지 5에 기술되어 있다.

[0030] 본 발명의 바람직한 방법에 따르면, B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW는 (i)에서, 봉소 함유 제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 구조형 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH의 것, 보다 더 바람직하게는 구조형 MWW의 것의 제조에 적합한, 1가지 이상의 적합한 규소원, 1가지 이상의 적합한 봉소원 및 1가지 이상의 적합한 주형 화합물을 함유하는 혼합물로부터 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW를 열수 혼성하여 그 모액(mother liquor) 중 B-MWW를 수득하고, 그 모액으로부터 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW의 후속 분리를 포함하는 공정에 의해 제공된다. 적합한 봉소원은 예를 들어 봉산, 보레이트염, 할로겐화봉소, B₂O₃을 포함하며, 이때 봉산이 특히 바람직하다. 적합한

규소원은 예를 들어 건식 실리카 또는 콜로이드성 실리카, 예를 들어 암모니아 안정화 콜로이드성 실리카를 포함하며, 이때 암모니아 안정화 콜로이드성 실리카가 특히 바람직하다. B-MWW의 제조에 적합한 주형 화합물(구조지향제)은 환형 아민, 예를 들어 피페리딘 또는 헥사메틸렌 이민, 또는 N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 히드록시드를 포함하며, 이때 피페리딘, 헥사메틸렌 이민 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0031] 특히, B-MWW가 관련되는 한, 열수 합성 동안 B-MWW 전구체가 제조되며, 하소 후 이로부터 B-MWW가 수득된다.

[0032] 따라서, 본 발명은 상기에 정의된 바와 같이 제올라이트 재료의 제조 방법 및 이 방법에 의해 수득 가능하고/하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서,

[0033] (a) 1가지 이상의 규소원, 1가지 이상의 봉소원 및 1가지 이상의 주형 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH를 열수 합성하여 그 모액 중 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH를 수득하고;

[0034] (b) 그 모액으로부터 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH를 분리하고;

[0035] (c) 임의로, (b)에 따라 분리된 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH를 건조시키고;

[0036] (d) (b) 또는 (c)로부터 수득된 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시킨다.

[0037] 따라서, 본 발명은 상기에 정의된 바와 같이, 바람직하게는 제올라이트 재료의 제조 방법 및 이 방법에 의해 수득 가능하고/하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서,

[0038] (a) 1가지 이상의 규소원, 바람직하게는 암모니아 안정화 콜로이드성 실리카, 1가지 이상의 봉소원, 바람직하게는 봉산 및 1가지 이상의 주형 화합물, 바람직하게는 피페리딘, 헥사메틸렌 이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 주형 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터 B-MWW 전구체를 열수 합성하여 그 모액 중 B-MWW를 수득하고;

[0039] (b) 그 모액으로부터 B-MWW 전구체를 분리하고;

[0040] (c) 임의로, (b)에 따라 분리된 B-MWW 전구체를 건조시키고;

[0041] (d) (b) 또는 (c)로부터 수득된 B-MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시켜 B-MWW를 수득한다.

[0042] (a)에 따르면, B-제올라이트 전구체, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료의 전구체 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료의 전구체, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH 전구체, 보다 더 바람직하게는 B-MWW 전구체 전구체, 바람직하게는 B 함유 전구체, Si 함유 전구체, 및 1가지 이상의 적합한 주형 화합물(구조 지향제)을 함유하는 적합한 출발 혼합물, 바람직하게는 수성 혼합물을 자생 압력 하에서 열수 결정화한다. 결정화 목적을 위하여, 1가지 이상의 적합한 시딩(seeding) 재료를 사용하는 것이 구상가능할 수 있다. 바람직하게는, 결정화 시간은 3 내지 8일, 더 바람직하게는 4 내지 6일의 범위이다. 열수 합성 동안, 결정화 혼합물은 교반될 수 있다. 결정화 동안 가해지는 온도는 바람직하게는 160 내지 200°C, 더 바람직하게는 160 내지 180°C의 범위이다. 전구체 화합물의 양은 기술된 바람직한 조성을 갖는 상기에 기술된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체가 수득될 수 있도록 적합하게 선택된다.

[0043]

열수 합성 후, 수득된 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW 전구체는 그 모액으로부터 적합하게 분리된다. 그 모액으로부터 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체를 분리하는 모든 방법이 구상가능하다. 이들 방법은 예를 들어 여과, 한외여과, 정용 여과 및 원심 분리법, 또는 예를 들어 스프레이 건조 방법 및 스프레이 과립화 방법을 포함한다. 이들 방법 중 2가지 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따르면, 그 모액으로부터 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체를, 바람직하게는 여과에 의해 분리하여 필터 케이크(filter cake)를 수득하고, 상기 필터 케이크는 바람직하게는 세척되며, 바람직하게는 물로 세척된다. 후속적으로, 적합한 혼탁액이 수득되도록 임의로 추가로 프로세싱된 (processed) 필터 케이크는 스프레이 건조되거나 한외여과된다. 그 모액으로부터 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체를 분리하기 이전에, 상기 혼탁액을 농축시킴으로써 상기 모액의 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체의 함량을 증가시키는 것이 가능하다. 세척이 적용될 경우, 세척수의 전도도가 1,000 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 900 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더 바람직하게는 800 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더더욱 바람직하게는 700 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 세척 공정을 계속하는 것이 바람직하다.

[0044]

바람직하게는 여과를 통하여 달성되는, 상기 혼탁액으로부터 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW 전구체의 분리 후, 및 세척 후, B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW 전구체를 함유하는 세척된 필터 케이크는 임의로 사전 건조되는데, 이는 예를 들어 상기 필터 케이크를 적합한 가스 스트립, 바람직하게는 질소 스트립에, 바람직하게는 4 내지 10시간, 더 바람직하게는 5 내지 8시간 범위에 있는 시간 동안 처함에 의한 것이다.

[0045]

후속적으로, 사전 건조된 필터 케이크는 임의로 100 내지 300°C, 더 바람직하게는 150 내지 275°C, 더 바람직하게는 200 내지 250°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린(lean) 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 린 공기 중에서 건조된다. 이러한 건조는 예를 들어 스프레이 건조에 의해 성취될 수 있다. 또한, B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW 전구체를 적합한 여과법, 이어서 세척 및 스프레이 건조를 통하여 그 모액으로부터 분리하는 것이 가능하다.

[0046]

따라서, 본 발명은 또한 상기에 정의된 방법에 관한 것으로서, (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW) 전구체의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW 전구체는 스프레이 분말 또는 스프레이 과립의 형태로 제공된다.

[0047]

건조 후, B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW는 500 내지 700 °C, 더 바람직하게는 550 내지 675°C, 보다 더 바람직하게는 600 내지 675°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 린 공기 중에서 하소된다.

[0048]

본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람

직하게는 B-MWW는 여과에 의해 그 모액으로부터 분리되며, 스프레이 건조되고, 이때, 수득된 스프레이 분말은 하소된다.

[0049] 바람직하게는, 단계 (I)에서 B-MWW가 제조될 경우, B-MWW는 바람직한 단계 및 조건이 하기 실시양태 1 내지 실시양태 28에 의해 정의되고 각각의 의존성은 기재된 바와 같은 방법에 의해 제조된다:

[0050] 1. 골격 구조 MWW(B-MWW)를 포함하는 알루미늄 무함유 봉소 함유 제올라이트 재료 (B-MWW)를 제조하는 방법으로서,

[0051] (a) 물, 규소원, 봉소원, 및 MWW 주형 화합물을 함유하는 혼합물로부터 B-MWW 전구체를 열수 합성하여, pH 가 9 초과인 그 모액 중 B-MWW 전구체를 수득하는 단계;

[0052] (b) (a)에서 수득되고 B-MWW 전구체를 함유하는 모액의 pH를 6 내지 9의 범위에 있는 값으로 조정하는 단계; 및

[0053] (c) 여과 장치에서 여과에 의해, (b)에서 수득된 pH 조정된 모액으로부터 B-MWW 전구체를 분리하는 단계를 포함하는 방법.

[0054] 2. 실시양태 1에 있어서, (a)에서, 혼합물의 95 중량% 이상, 바람직하게는 99 중량% 이상, 더 바람직하게는 99.9 중량% 이상은 물, 규소원, 봉소원 및 주형 화합물로 이루어지는 것인 방법.

[0055] 3. 실시양태 1 또는 실시양태 2에 있어서, (a)에서, 규소원은 전식 실리카, 콜로이드성 실리카 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 규소원은 바람직하게는 콜로이드성 실리카, 더 바람직하게는 암모니아 안정화 실리카이며, 봉소원은 봉산, 보레이트, 산화봉소, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 봉소원은 바람직하게는 봉산이며, MWW 주형 화합물은 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,5-펜탄디암모늄 이온, 1,4-비스(N-메틸페롤리디늄) 부탄, 옥틸트리메틸암모늄 히드록시드, 헵틸트리메틸암모늄 히드록시드, 헥실트리메틸암모늄 히드록시드, N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 히드록시드, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, MWW 주형 화합물은 바람직하게는 피페리딘인 방법.

[0056] 4. 실시양태 1 내지 실시양태 3 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (a)에서, 혼합물은 0.4:1 내지 2.0:1, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.9:1, 더 바람직하게는 0.9:1 내지 1.4:1의 범위에 있는 몰비의 봉소 원소로 계산된 봉소원:규소 원소로 계산된 규소원, 1:1 내지 30:1, 바람직하게는 3:1 내지 25:1, 더 바람직하게는 6:1 내지 20:1의 범위에 있는 몰비의 물:규소 원소로 계산된 규소원, 0.4:1 내지 2.0:1, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.9:1, 더 바람직하게는 0.9:1 내지 1.4:1의 범위에 있는 몰비의 주형 화합물:규소 원소로 계산된 규소원을 함유하는 것인 방법.

[0057] 5. 실시양태 1 내지 실시양태 4 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (a)에서, 열수 합성은 160 내지 180°C 미만, 바람직하게는 170 내지 175°C의 범위에 있는 온도에서 1 내지 72시간, 바람직하게는 6 내지 60시간, 더 바람직하게는 12 내지 50시간 범위에 있는 시간 기간 동안 실시되는 것인 방법.

[0058] 6. 실시양태 1 내지 실시양태 5 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (a)에서, 열수 합성은 적어도 부분적으로 교반 하에서 실시되는 것인 방법.

[0059] 7. 실시양태 1 내지 실시양태 6 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (a)에서, 혼합물은 시딩 재료, 바람직하게는 골격 구조 MWW를 포함하는 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 골격 구조 MWW를 포함하는 봉소 함유 제올라이트 재료를 추가로 함유하는 것인 방법.

[0060] 8. 실시양태 7에 있어서, 혼합물은 kg 단위의 이산화규소로서 계산된 규소원 중에 함유된 규소에 대하여 kg 단위의 시딩 재료의 양으로 계산할 경우, 규소원에 대하여 0.01:1 내지 1:1, 바람직하게는 0.02:1 내지 0.5:1, 더 바람직하게는 0.03:1 내지 0.1:1의 범위에 있는 중량비의 시딩 재료를 함유하는 것인 방법.

[0061] 9. 실시양태 1 내지 실시양태 8 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (a)로부터 수득된 모액의 pH는 10 초과, 바람직하게는 10.5 내지 12, 더 바람직하게는 11 내지 11.5의 범위인 방법.

[0062] 10. 실시양태 1 내지 실시양태 9 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (b)에서, (a)에서 수득된 모액의 pH는 6.5 내지 8.5, 바람직하게는 7 내지 8의 범위에 있는 값으로 조정되는 것인 방법.

[0063] 11. 실시양태 1 내지 실시양태 10 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (b)에서, 상기 pH는

[0064] (i) B-MWW 전구체를 함유하는, (a)로부터 수득된 모액에 산을 첨가하는 단계로서, 상기 첨가는 바람직하게는 적어도 부분적으로 교반 하에서 실시되는 것인 단계

- [0065] 를 포함하는 공정에 의해 조정되는 것인 방법.
- [0066] 12. 실시양태 11에 있어서, (i)에서, 상기 첨가는 20 내지 70°C, 바람직하게는 30 내지 65°C, 더 바람직하게는 40 내지 60°C의 범위에 있는 온도에서 실시되는 것인 방법.
- [0067] 13. 실시양태 11 또는 실시양태 12에 있어서, (i)에서, 산은 무기 산, 바람직하게는 무기 산을 함유하는 수용액인 방법.
- [0068] 14. 실시양태 13에 있어서, 무기 산은 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 무기 산은 바람직하게는 질산인 방법.
- [0069] 15. 실시양태 11 내지 실시양태 14 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, 상기 방법은
- [0070] (ii) (i)에 따라 산을 첨가한 모액을 교반하는 단계
- [0071] 를 추가로 포함하며, (ii) 동안에는 산을 모액에 첨가하지 않는 것인 방법.
- [0072] 16. 실시양태 15에 있어서, (ii)에서, 교반을 20 내지 70°C, 바람직하게는 25 내지 65°C, 더 바람직하게는 30 내지 60°C의 범위에 있는 온도에서 실시하는 것인 방법.
- [0073] 17. 실시양태 1 내지 실시양태 16 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (b)에서, 각각 Dv10, Dv50, 및 Dv90 값으로 표현되는, 모액 중에 함유된 입자의 크기는 Dv10에 대하여 2% 이상, 바람직하게는 3% 이상, 더 바람직하게는 4.5% 이상 증가하고, Dv50에 대하여 2% 이상, 바람직하게는 3% 이상, 더 바람직하게는 4.5% 이상 증가하고, Dv90에 대하여 5% 이상, 바람직하게는 6% 이상, 더 바람직하게는 7% 이상 증가하는 것인 방법.
- [0074] 18. 실시양태 1 내지 실시양태 17 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (b)로부터 수득된 pH 조정된 모액의 고형물 함량은, (b)로부터 수득된 pH 조정된 모액의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 4 내지 9 중량%, 더 바람직하게는 7 내지 8 중량%의 범위인 방법.
- [0075] 19. 실시양태 1 내지 실시양태 18 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (b)로부터 수득된 pH 조정된 모액의 여과저항은 10 내지 50 mPa*s/m^2 , 바람직하게는 15 내지 45 mPa*s/m^2 , 더 바람직하게는 20 내지 40 mPa*s/m^2 의 범위인 방법.
- [0076] 20. 실시양태 1 내지 실시양태 19 중 어느 하나의 실시양태에 있어서,
- [0077] (d) (c)로부터 수득된 B-MWW 전구체, 바람직하게는 (c)로부터 수득된 필터 케이크를 세척하는 단계로서, 상기 세척은 바람직하게는 물을 세척제로 사용하여 수행되는 것인 단계
- [0078] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0079] 21. 실시양태 20에 있어서, (d)에서, (c)로부터 수득된 필터 케이크의 세척 내성은 10 내지 50 mPa*s/m^2 , 바람직하게는 15 내지 45 mPa*s/m^2 , 더 바람직하게는 20 내지 40 mPa*s/m^2 의 범위인 방법.
- [0080] 22. 실시양태 20 또는 실시양태 21에 있어서, 세척은 여과액의 전도도가 최대 300 마이크로시멘스/cm, 바람직하게는 최대 250 마이크로시멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 200 마이크로시멘스/cm로 될 때까지 실시되는 것인 방법.
- [0081] 23. 실시양태 1 내지 실시양태 22 중 어느 하나의 실시양태에 있어서,
- [0082] (e) (c), 바람직하게는 (d)로부터 수득된 B-MWW 전구체를 20 내지 50°C, 바람직하게는 20 내지 40°C, 더 바람직하게는 20 내지 30°C의 범위에 있는 온도에서 건조시키는 단계로서, 상기 건조는 바람직하게는 B-MWW를 가스 스트림, 바람직하게는 질소 스트림에 처함으로써 실시되는 것인 단계
- [0083] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0084] 24. 실시양태 1 내지 실시양태 23 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (c), 바람직하게는 (d), 더 바람직하게는 (e)로부터 수득된 B-MWW 전구체의 잔존 수분은 80 내지 90 중량%, 바람직하게는 80 내지 85 중량%의 범위인 방법.
- [0085] 25. 실시양태 1 내지 실시양태 24 중 어느 하나의 실시양태에 있어서,
- [0086] (f) (c), 바람직하게는 (d), 더 바람직하게는 (e)로부터 수득된 B-MWW 전구체를 함유하는, 그리고 고형물 함량

이 10 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 내지 18 중량%, 더 바람직하게는 14 내지 16 중량%의 범위인 혼탁액, 바람직하게는 수성 혼탁액을 제조하는 단계;

[0087] (g) B-MWW 전구체를 함유하는, (f)로부터 수득된 혼탁액을 스프레이 건조시켜 스프레이 분말을 수득하는 단계; 및

[0088] (h) B-MWW 전구체를 함유하는, (g)로부터 수득된 스프레이 분말을 바람직하게는 500 내지 700°C, 더 바람직하게는 550 내지 650°C, 보다 더 바람직하게는 575 내지 625°C의 범위에 있는 온도에서 1 내지 24시간, 바람직하게는 2 내지 18시간, 더 바람직하게는 6 내지 12시간의 범위에 있는 시간 기간 동안 하소시켜 99 중량% 이상, 더 바람직하게는 99.5 중량% 이상이 B-MWW로 이루어진 스프레이 분말을 수득하는 단계

[0089] 를 추가로 포함하는 것인 방법.

[0090] 26. 실시양태 25에 있어서, (h)에서, 하소를 연속 모드로, 바람직하게는 회전식 하소기에서, 바람직하게는 시간당 0.5 내지 20 kg의 스프레이 분말의 범위의 처리량으로 실시하는 것인 방법.

[0091] 27. 실시양태 25 또는 실시양태 26에 있어서, (h)로부터 수득된 스프레이 분말 중에 함유된 B-MWW의 결정도는 XRD를 통하여 결정할 경우, (75 ± 5)% 이상, 바람직하게는 (80 ± 5)% 이상인 방법.

[0092] 28. 실시양태 25 내지 실시양태 27 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (h)로부터 수득된 스프레이 분말 중에 함유된 B-MWW의 BET 비표면적은 DIN 66131에 따라 결정할 경우 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $300 \text{ 내지 } 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위인 방법.

[0093] 본 발명에 따르면, 수득된 B-MWW는, B 원소로서 계산된, 바람직하게는 1.2 내지 2.4 중량% 또는 1.4 내지 2.4 중량%의 범위에 있는 B 함량을 갖는다. 또한, 수득된 B-MWW는, Si 원소로서 계산된, 바람직하게는 38 내지 45 중량% 또는 38 내지 44 중량%의 범위에 있는 Si 함량을 갖는다. 또한, 수득된 B-MWW는 원소 C로서 계산된 바람직하게는 0.14 내지 0.25 중량%, 더 바람직하게는 0.15 내지 0.22 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.16 내지 0.20 중량%의 범위에 있는 C 함량(전체 유기 탄소, TOC)을 갖는다. 더 바람직하게는, 수득된 B-MWW는 0.3 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.2 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 C 함량(전체 유기 탄소, TOC)을 갖는다.

단계 (ii)

[0095] (i)에서 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW, 특히 바람직하게는 분리되고 스프레이 건조된 후 하소된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW는, 액체 용매 시스템에 의해 (ii)에서 탈봉소화된다. 종래 기술의 교시와는 대조적으로, 필수적 탈봉소화제로서 기술된 스텁도 이용되지 않고 산도 이용되지 않는다. 놀랍게도, 제공된 B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 탈봉소화에 있어서, 스텁도 산도 필요하지 않음이 밝혀졌다. 훨씬 더 놀랍게도, B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 탈봉소화는 산을 전혀 필요로 하지 않음이 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은 상기에 정의된 방법 및 이로부터 수득 가능하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것이며, 상기 액체 용매 시스템은 무기 또는 유기 산, 또는 이의 염을 함유하지 않는다.

[0096] 본 발명의 문맥에서 사용되는 "B-제올라이트의 탈봉소화"라는 용어, 특히 "B-MWW의 탈봉소화"라는 용어는 제올라이트 골격 중에 함유된 봉소 원자의 적어도 일부분이 본 발명의 처리에 의해 제거되는 방법에 관한 것이다. 바람직하게는, 본 발명의 문맥에서 사용되는 "B-제올라이트의 봉소화"라는 용어, 특히 "B-MWW의 탈봉소화"라는 용어는 수득된 제올라이트, 바람직하게는 수득된 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, RTH, 더 바람직하게는 수득된 MWW가, 원소로서 그리고 제올라이트, 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, RTH, 더 바람직하게는 MWW의 총 중량을 기준으로 계산된, 최대 0.2 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.1 중량%의 봉소를 함유하는 방법에 관한 것이다.

[0097] (ii)에서 사용되는 액체 용매 시스템은 물, 1가 알코올, 다가 알코올, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루

어진 군으로부터 선택된다. 1가 알코올 및 다가 알코올과 관련하여, 특정한 제한은 존재하지 않는다. 바람직하게는, 이들 알코올은 1 내지 6개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자, 보다 더더욱 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유한다. 다가 알코올은 바람직하게는 2 내지 5개의 히드록실기, 더 바람직하게는 2 내지 4개의 히드록실기, 바람직하게는 2 또는 3개의 히드록실기를 포함한다. 특히 바람직한 1가 알코올은 메탄올, 에탄올, 및 프로판올, 예컨대 1-프로판올 및 2-프로판올이다. 특히 바람직한 다가 알코올은 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올이다. 2가지 이상의 상기 화합물들의 혼합물이 이용될 경우, 이들 혼합물은 물 및 1가지 이상의 1가 및/또는 1가지 이상의 다가 알코올을 포함하는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 액체 용매 시스템은 물로 이루어진다. 따라서, 본 발명은 상기에 정의된 방법 및 이로부터 수득 가능하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 상기 액체 용매 시스템은 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 물이다.

[0098]

액체 용매 시스템의 양에 대하여 이용되는, B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW의 양에 관한 한, 특별한 제한은 존재하지 않는다. 놀랍게도, 매우 과량의 액체 용매 시스템을 사용하는 것은 필요하지 않음이 밝혀졌으며, 이러한 발견은 본 발명의 방법이 매우 유리해지게 한다. 바람직하게는, B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW:액체 용매 시스템의 중량비는 1:5 내지 1:40, 더 바람직하게는 1:10 내지 1:30, 보다 더 바람직하게는 1:10 내지 1:20, 예컨대 1:10 내지 1:15, 1:11 내지 1:16, 1:12 내지 1:17, 1:13 내지 1:18, 1:14 내지 1:19, 1:15 내지 1:20의 범위이다.

[0099]

(ii)에 따른 반응 조건은 특별히 제한되지 않으며, 단, 상기에 기술된 용매 시스템은 그의 액체 상태로 존재한다. 특히, 하기에 기술되는 바람직한 온도에 관해서는, 당업자라면, 용매 시스템을 그의 액체 상태로 유지하기 위하여 탈봉소화가 실시되는 각각의 압력을 선택할 것이다.

[0100]

바람직하게는, (ii)에 따른 처리는 50 내지 125°C, 더 바람직하게는 70 내지 120°C, 보다 더 바람직하게는 90 내지 115°C, 보다 더 바람직하게는 90 내지 110°C, 보다 더더욱 바람직하게는 90 내지 105°C, 특히 바람직하게는 95 내지 105°C, 특히 더욱 바람직하게는 95 내지 100°C의 범위에 있는 온도에서 실시된다. 가장 바람직하게는, (ii)에 따른 탈봉소화는 용매 시스템의 비점에서 실시된다. 용매 시스템이 2가지 이상의 성분을 포함하는 경우, (ii)에 따른 탈봉소화는 바람직하게는 최저 비점을 갖는 성분의 비점에서 실시된다. 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, (ii)에 따른 탈봉소화는 환류 하에서 실시된다. 따라서, (ii)에 따른 탈봉소화에 사용되는 바람직한 용기는 환류 응축기가 갖추어져 있다. (ii) 동안, 액체 용매 시스템의 온도는 실질적으로 일정하게 유지되거나 변화되며, 따라서 탈봉소화는 2가지 이상의 상이한 온도에서 실시된다. 가장 바람직하게는, 온도는 실질적으로 일정하게 유지된다.

[0101]

놀랍게도, 이들 단계 동안 봉소의 일부분을 제거하기 위하여 탈봉소화 단계 이전에 고온에서 액체 시스템을 사용하여 봉소 함유 제올라이트 재료를 전처리하는 것이 필요하지 않음이 밝혀졌다. 또한 이러한 발견은, 예를 들어 경제적 관점에서, 본 발명의 방법이 매우 유리해지게 하며, 그 이유는, 본 발명에 따르면, 하나의 탈봉소화 단계(ii)만이 요망되는 봉소 제거를 달성하는 데 필요하기 때문이다. 따라서, 본 발명에 따르면, 단계 (ii)는 바람직하게는 정확하게 1회 실시된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, (i)에서 제공된 제올라이트 재료는, 그의 합성 후, (ii)에 따른 탈봉소화 이전에 50°C 이상의 온도에서, 액체 시스템을 이용한 처리, 예컨대 세척제를 이용한 처리 등에 처해지지 않는다.

[0102]

(ii)에 따른 탈봉소화 동안, 액체 용매 시스템을 적합하게 교반하는 것이 추가로 바람직하다. (ii) 동안, 교반 속도는 실질적으로 일정하게 유지되거나 변화되며, 따라서 탈봉소화는 2가지 이상의 상이한 교반 속도로 실시된다. 가장 바람직하게는, B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW는 액체 용매 시스템 중에 제1 교반 속도로 혼탁되며, 상기 온도에서의 탈봉소화 동안, 교반 속도는 변화되며, 바람직하게는 증가된다. 따라서 교반 속도는 예를 들어 액체 용매 시스템의 체적, B-제올라이트, 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW의 이용량, 요망되는 온도 등에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 바람직하게는, B-제올라이트, 바람직하게는

B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 더 바람직하게는 B-MWW를 액체 용매 시스템 중에 혼탁시키는 교반 속도는 0 내지 200 r.p.m.(분당 회전수, rounds per minute), 더 바람직하게는 10 내지 200 r.p.m., 보다 더 바람직하게는 20 내지 55 r.p.m., 보다 더더욱 바람직하게는 30 내지 50 r.p.m의 범위이다. 상기 온도에서의 탈봉소화가 실시되는 교반 속도는 바람직하게는 50 내지 100 r.p.m., 더 바람직하게는 55 내지 90 r.p.m., 보다 더 바람직하게는 60 내지 80 r.p.m의 범위이다.

[0103] 바람직하게는, B-제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 B-MWW, B-BEA, B-MFI, B-CHA, B-MOR, B-MTW, B-RUB, B-LEV, B-FER, B-MEL, 또는 B-RTH, 보다 더 바람직하게는 B-MWW는 주위 온도 및 압력에서 액체 용매 시스템 중에 혼탁되며, 여기서 액체 용매 시스템의 온도는 그 후 요망되는 탈봉소화 온도까지 증가된다. 바람직하게는, 상기 온도는 시간당 5 내지 10°C, 더 바람직하게는 시간당 6 내지 9°C의 속도로 증가된다.

[0104] (ii)의 탈봉소화의 지속 기간과 관련하여, 특별한 제한은 존재하지 않는다. 놀랍게도, 단계 (ii)에 따른 처리를 너무 오랜 시간 기간 동안 실시하는 것은 필요하지 않음이 밝혀졌으며, 이러한 발견은 본 발명의 방법이 예를 들어 경제적 관점에서, 특히 산업적 규모의 방법에 대하여 매우 유리해지게 한다. 바람직하게는, (ii)에 따른 처리는 6 내지 20시간, 더 바람직하게는 7 내지 17시간, 보다 더 바람직하게는 8 내지 15시간, 보다 더더욱 바람직하게는 9 내지 12시간 범위에 있는 시간 동안 실시된다. 이러한 시간은 상기 기술된 탈봉소화 온도 하에서 액체 용매 시스템이 유지되는 시간으로 이해되어야 한다.

단계 (iii)

[0105] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, (ii)로부터 수득된 탈봉소화된 제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW는, 제올라이트, 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 더 바람직하게는 MWW의 분리, 바람직한 건조 및 임의 하소를 포함하는 후처리에 처해진다.

[0106] 따라서, 본 발명은 상기에 정의된 방법 및 이로부터 수득 가능하거나 또는 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 상기 방법은

[0107] (iii) (iii.1) 액체 용매 시스템으로부터 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW를 분리하는 단계;

[0108] (iii.2) 바람직하게는, 분리된 제올라이트, 바람직하게는 분리된 MWW 또는 MWW가 아닌 분리된 제올라이트, 더 바람직하게는 분리된 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 분리된 MWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계;

[0109] (iii.3) 임의로, (iii.1) 또는 (iii.2)로부터 수득된 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

[0110] 를 포함하는 공정에 의해 (ii)로부터 수득된 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

[0111] 를 추가로 포함한다.

[0112] 따라서, 본 발명은 바람직하게는 상기에 정의된 방법 및 이로부터 수득 가능하거나 또는 수득된 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 상기 방법은

[0113] (iii) (iii.1) 액체 용매 시스템으로부터 MWW를 분리하는 단계;

[0114] (iii.2) 바람직하게는 분리된 MWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및

[0115] (iii.3) 임의로, (iii.1) 또는 (iii.2)로부터 수득된 MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도 내에서 하소시키는 단계

- [0117] 를 포함하는 공정에 의해 (ii)로부터 수득된 MWW를 후처리하는 단계
- [0118] 를 추가로 포함한다.
- [0119] (iii.1)에 따르면, 제올라이트, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW는 (ii)에서 수득된 혼탁액으로부터 적합하게 분리되는데, 상기 혼탁액은 바람직하게는 (iii) 이전에 냉각된다. 혼탁액으로부터 제올라이트, 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 더 바람직하게는 MWW를 분리하는 모든 방법이 구상가능하다. 이들 방법은 예를 들어 여과, 한외여과, 정용 여과 및 원심 분리법, 또는 예를 들어 스프레이 건조 방법 및 스프레이 과립화 방법을 포함한다. 이들 방법 중 2가지 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따르면, 제올라이트, 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 더 바람직하게는 MWW를, 바람직하게는 여과에 의해 혼탁액으로부터 분리하여 필터 케이크를 수득하고, 상기 필터 케이크는 바람직하게는 세척되며, 바람직하게는 물로 세척된다. 후속적으로, 적합한 혼탁액이 수득되도록 임의로 추가로 프로세싱된 필터케이크는 스프레이 건조되거나 한외여과되고, 바람직하게는 스프레이 건조된다. 혼탁액으로부터 제올라이트, 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 더 바람직하게는 MWW를 분리하기 이전에, 상기 혼탁액을 농축시킴으로써 상기 혼탁액의 제올라이트 함량, 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH 함량, 더 바람직하게는 MWW 함량을 증가시키는 것이 가능하다. 세척이 적용될 경우, 세척수의 전도도가 1,000 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 900 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더 바람직하게는 800 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더더욱 바람직하게는 700 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 세척 공정을 계속하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0120] 바람직하게는 여과를 통하여 달성되는, 상기 혼탁액으로부터의 제올라이트의 분리 후, 및 세척 후, 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW를 함유하는 세척된 필터 케이크는 바람직하게는 사전 건조되는데, 이는 예를 들어 상기 필터 케이크를 적합한 가스 스트림, 바람직하게는 질소 스트림에, 바람직하게는 4 내지 10시간, 더 바람직하게는 5 내지 8시간 범위에 있는 시간 동안 처함에 의한 것이다.
- [0121] 후속적으로, 사전 건조된 필터 케이크는 바람직하게는 100 내지 300°C, 더 바람직하게는 150 내지 275°C, 보다 더 바람직하게는 200 내지 250°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 린 공기 중에서 건조된다. 이러한 건조는 예를 들어 스프레이 건조에 의해 성취될 수 있다. 또한, 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW를 적합한 여과법, 이어서 세척 및 스프레이 건조를 통하여 혼탁액으로부터 분리하는 것이 가능하다.
- [0122] 건조 후, 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW는 임의로 400 내지 700°C, 더 바람직하게는 550 내지 675°C, 보다 더 바람직하게는 600 내지 675°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 린 공기 중에서 하소된다. 바람직하게는, 특히 단계 (iv)가 이하에 기술된 바와 같이 실시되는 경우 (iii)에 따른 하소는 실시되지 않는다.
- [0123] 본 발명에 따르면, (iii)으로부터 수득된, 바람직하게는 (iii.2) 후에 수득된 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW는, B 원소로서 계산된, 바람직하게는 최대 0.1 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.09 중량%, 보다 더 바람직하게는 최대 0.08 중량%의 B 함량을 갖는다. 또한, 수득된 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW는, Si 원소로서 계산된, 바람직하게는 39 내지 45 중량%, 더 바람직하게는 40 내지 44 중량%, 보다 더 바람직하게는 41 내지 43 중량%의 범위에 있는 Si 함량을 갖는다. 또한, 수득된 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW는, C 원소로서 계산된, 바람직하게는 0.15 내지 0.30 중량%, 더 바람직하게는 0.18 내지 0.27 중량%, 더 바람직하게는 0.20 내지 0.25 중량%의 범위에 있는 C 함량(전체 유기 탄소, TOC)을 갖는다.
- [0124] 임의로 후처리된 탈봉소화된 제올라이트 재료는 예를 들어 제올라이트 재료에 따라, 예를 들어 제올라이트 재료를 1가지 이상의 결합제 및/또는 1가지 이상의 결합제 전구체, 및 임의로, 1가지 이상의 기공 형성제 및/또는 1

가지 이상의 가소제와 적합하게 혼합함으로써 제올라이트 재료를 기재로 하여 몰딩(molding)을 제조하는 후속 단계에 처해질 수 있다.

[0125] 단계 (iv)

탈붕소화된 MWW와 관련된 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 (iii), 더 바람직하게는 (iii.2)로부터 수득된 바람직하게 후처리된 탈붕소화된 MWW는, 1 이상의 헤테로원자 Het¹을 추가로 혼입시켜서, 구조형 MWW를 갖고 바람직하게는 Si 및 O와, 임의로 임의 잔존 B 외에도, 1 이상의 헤�테로원자 Het¹을 함유하는 제올라이트 재료를 수득한다. 일반적으로, 이러한 헤�테로원자를 MWW 내로 도입하는 방법에 대한 특별한 제한은 없다. 바람직한 방법에 따르면, 상기 1 이상의 헤�테로원자는 열수 합성을 통하여, 즉, 고온에서 자생 압력 하에서 수용액 중에서 도입된다.

[0127] 본 발명의 바람직한 방법에 따르면, 적합한 합성 혼합물, 바람직하게는 수성 합성 혼합물이 단계 (iv.1)에서 제조되며, 상기 합성 혼합물은 MWW, 1가지 이상의 적합한 주형 화합물 및 1 이상의 헤테로원자(Het¹)의 1가지 이상의 공급원을 함유한다. 적합한 주형 화합물(구조 지향체)은 환형 아민, 예를 들어 피페리딘 또는 헥사메틸렌 아민, 또는 N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 히드록시드를 포함하며, 이때 피페리딘, 헥사메틸렌 아민 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 가장 바람직한 것은 피페리딘이다. 상기 1 이상의 헤�테로원자 Het¹이 관련되는 한, 특별한 제한은 존재하지 않는다. 바람직한 헤�테로원자는 Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Pb 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 티탄이 Het¹로서 특히 바람직하다.

[0128] 티탄, 산화티탄, 할로겐화티탄 및 테트라알킬오르토티타네이트의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 이들 중, 할로겐화티탄 및 테트라알킬오르토티타네이트가 더 바람직하다. 더 바람직한 것은 사플루오르화티탄, 테트라에틸오르토티타네이트, 테트ラ프로필오르토티타네이트, 및 테트라부틸오르토티타네이트이며, 이때 테트라부틸오르토티타네이트가 특히 바람직하다.

[0129] 알루미늄, 알루미나, 질산알루미늄의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산알루미늄이 특히 바람직하다.

[0130] 지르코늄, 산화지르코늄, 할로겐화지르코늄 및 지르코늄 테트라알콕시드의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있다. 이들 중, 할로겐화지르코늄 및 지르코늄 테트라알콕시드가 더 바람직하다. 더 바람직한 것은 사플루오르화지르코늄, 지르코늄 테트라에톡시드, 및 지르코늄 테트라부톡시드이다.

[0131] 바나듐, 산화바나듐, 할로겐화바나듐 및 바나듐 트리알콕시드 옥시드의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있다. 이들 중, 할로겐화바나듐 및 바나듐 트리알콕시드가 더 바람직하다. 더 바람직한 것은 삼염화바나듐 및 바나듐 옥시트리이소프로포록시드이다.

[0132] 니오븀, 산화니오븀, 할로겐화니오븀 및 니오븀 테트라알카노에이트의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있다. 더 바람직한 것은 니오븀 테트라알카노에이트이며, 이때 니오븀 테트라카스 (2-에틸헥사노에이트)가 특히 바람직하다.

[0133] 탄탈륨, 산화탄탈륨, 할로겐화탄탈륨 및 이황화탄탈륨의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 이황화탄탈륨이 특히 바람직하다.

[0134] 크롬, 아세트산크롬, 질산크롬 및 할로겐화크롬의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산크롬이 특히 바람직하다.

[0135] 몰리브덴, 산화몰리브덴, 할로겐화몰리브덴 및 황화몰리브덴의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 삼염화몰리브덴이 특히 바람직하다.

[0136] 텅스텐, 산화텅스텐 및 할로겐화텅스텐의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 사염화텅스텐이 특히 바람직하다.

[0137] 망간, 산화망간, 할로겐화망간, 아세트산망간 및 망간 아세틸아세토네이트의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 망간 트리스아세틸아세토네이트가 특히 바람직하다.

[0138] 철, 산화철, 할로겐화철, 아세트산철 및 질산철의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산철이

특히 바람직하다.

- [0139] 코발트, 산화코발트, 할로겐화코발트 및 코발트 트리스아세틸아세토네이트의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 코발트 트리스아세틸아세토네이트가 특히 바람직하다.
- [0140] 니켈, 산화니켈, 할로겐화니켈, 질산니켈 및 아세트산니켈의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산니켈 및 아세트산니켈이 특히 바람직하다.
- [0141] 아연, 산화아연, 할로겐화아연, 아세트산아연 및 질산아연의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 아세트산아연 및 질산아연이 특히 바람직하다.
- [0142] 갈륨, 산화갈륨, 할로겐화갈륨 및 질산갈륨의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산갈륨, 삼염화갈륨, 및 삼플루오르화갈륨이 특히 바람직하다.
- [0143] 인듐, 산화인듐, 할로겐화인듐 및 트리알록시 인듐의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 삼염화인듐, 삼플루오르화인듐, 및 인듐 트리이소프록시드가 특히 바람직하다.
- [0144] 납, 할로겐화납 및 테트라알록시 납의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 아세트산납, 염화납, 질산납, 납 아세틸아세토네이트, 및 납이 특히 바람직하다.
- [0145] (iv.1)의 합성 혼합물에 있어서, MWW 중 Het^1Si 의 원자비는 바람직하게는 0.001:1 내지 0.3:1, 예컨대 0.005:1 내지 0.2:1 또는 0.01:1 내지 0.2:1의 범위이다.
- [0146] (iv.1)에서 수득된 합성 혼합물은 자생 압력 하에서 열수 결정화된다. 단계 (iv.2)에서 1가지 이상의 적합한 시딩 재료를 사용하여 그 모액 중에 함유된, 1 이상의 헤테로원자를 함유하는 구조형 MWW의 제올라이트 재료 (Het^1MWW)를 수득하는 것이 구상가능할 수 있다. 바람직하게는, 결정화 시간은 4 내지 8일, 더 바람직하게는 4 내지 6일의 범위이다. 열수 합성 동안, 결정화 혼합물을 교반될 수 있다. 결정화 동안 가해지는 온도는 바람직하게는 160 내지 200°C, 더 바람직하게는 160 내지 180°C의 범위이다.
- [0147] 열수 합성 후, 수득된 결정성 제올라이트 재료 Het^1MWW 는 적합하게는 단계 (iv.3)에서 모액으로부터 분리된다. 그 모액으로부터 Het^1MWW 를 분리하는 모든 방법이 구상가능하다. 이를 방법은 예를 들어 여과, 한외여과, 정용여과 및 원심 분리법, 또는 예를 들어 스프레이 건조 방법 및 스프레이 과립화 방법을 포함한다. 이를 방법 중 2가지 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따르면, Het^1MWW 를, 바람직하게는 여과에 의해 그 모액으로부터 분리하여 필터 케이크를 수득하고, 상기 필터 케이크는 바람직하게는 세척되며, 바람직하게는 물로 세척된다.
- [0148] 후속적으로, 적합한 혼탁액이 수득되도록 임의로 추가로 프로세싱된 필터 케이크는 바람직하게는 단계 (iv.4)에서 스프레이 건조되거나 한외여과된다. 그 모액으로부터 Het^1MWW 를 분리하기 이전에, 상기 혼탁액을 농축시킴으로써 모액의 Het^1MWW 함량을 증가시키는 것이 가능하다. 세척이 적용될 경우, 세척수의 전도도가 1,000 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 900 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더 바람직하게는 800 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더더욱 바람직하게는 700 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 세척 공정을 계속하는 것이 바람직하다.
- [0149] 바람직하게는 여과를 통하여 달성되는, 그 모액으로부터 Het^1MWW 의 분리 후, 및 세척 후, Het^1MWW 를 함유하는 세척된 필터 케이크는 바람직하게는 사전 건조되는데, 이는 예를 들어 상기 필터 케이크를 적합한 가스 스트림, 바람직하게는 질소 스트림에, 바람직하게는 4 내지 10시간, 더 바람직하게는 5 내지 8시간 범위에 있는 시간 동안 처함에 의한 것이다.
- [0150] 후속적으로, 사전 건조된 필터 케이크는 바람직하게는 100 내지 300°C, 더 바람직하게는 150 내지 275°C, 보다 더 바람직하게는 200 내지 250°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 린 공기 중에서 건조된다. 이러한 건조는 예를 들어 스프레이 건조에 의해 성취될 수 있다.
- [0151] 건조 후, Het^1MWW 는 단계 (iv.5)에서 500 내지 700°C, 더 바람직하게는 550 내지 675°C, 보다 더 바람직하게는 600 내지 675°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린 공기 중에서, 바

람직하게는 공기 또는 린 공기 중에서 하소될 수 있다. 바람직하게는, 특히 Het¹MWW가 이하에 기술된 바와 같이 단계 (v)에 처해지는 경우에, 하소는 실시되지 않는다.

[0152] 따라서, 본 발명은 상기에 정의된 방법 및 이로부터 수득 가능하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 상기 방법은

[0153] (iv) (iv.1) (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 (iii)에 따라 수득된 MWW, 주형 화합물, 바람직하게는 피페리딘, 헥사메틸렌 이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 주형 화합물, 및 1 이상의 헤테로원자(Het¹)의 1가지 이상의 공급원을 함유하는 합성 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 헤테로원자(Het¹)는 바람직하게는 Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Pb, 및 이를 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 Ti인 단계;

[0154] (iv.2) (iv.1)로부터 수득된 합성 혼합물로부터 Het¹MWW를 열수 합성함으로써 그 모액 중 Het¹MWW를 수득하는 단계;

[0155] (iv.3) 그 모액으로부터 Het¹MWW를 분리하는 단계;

[0156] (iv.4) 바람직하게는 (iv.3)에 따라 분리된 Het¹MWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및

[0157] (iv.5) 바람직하게는 (iv.3) 또는 (iv.4)로부터 수득된 Het¹MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

[0158] 를 포함하는 공정에 의해 1 이상의 제1 헤�테로원자(Het¹)를 MWW 내에 포함시킴으로써 1 이상의 헤�테로원자를 함유하는 구조형 MWW의 제올라이트 재료(Het¹MWW)를 수득하는 단계

[0159] 를 추가로 포함한다.

[0160] 상기에 언급된 바와 같이, Ti는 바람직하게는 Het¹로서 MWW 내에 포함된다. 이 실시양태에 따르면, (iv)로부터 수득된 TiMWW는, Ti 원소로서 계산된, 바람직하게는 2.0 내지 3.0 중량%의 범위, 더 바람직하게는 2.1 내지 2.7 중량%, 보다 더 바람직하게는 2.2 내지 2.6 중량%, 보다 더더욱 바람직하게는 2.3 내지 2.5 중량%의 범위에 있는 Ti 함량을 갖는다. 또한, 수득된 TiMWW는, Si 원소로서 계산된, 바람직하게는 34 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 35 내지 39 중량%, 보다 더 바람직하게는 36 내지 38 중량%의 범위에 있는 Si 함량을 갖는다. 또한, 수득된 TiMWW는, C 원소로서 계산된, 바람직하게는 7.0 내지 8.0 중량%, 더 바람직하게는 7.2 내지 7.8 중량%, 보다 더 바람직하게는 7.4 내지 7.6 중량%의 범위에 있는 C 함량(전체 유기 탄소, TOC)을 갖는다.

[0161] 따라서, 본 발명은 또한 Ti를 함유하는 제올라이트 구조 MWW(TiMWW)의 제올라이트 재료의 제조 방법 및 이 방법에 따라 수득 가능하거나 수득되는 TiMWW에 관한 것으로서, 상기 방법은 상기에 정의된 바와 같고,

[0162] (iv) (iv.1) (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 (iii)에 따라 수득된 MWW, 주형 화합물, 바람직하게는 피페리딘, 헥사메틸렌 이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 주형 화합물, 및 Ti의 1가지 이상의 공급원을 함유하는 합성 혼합물을 제조하는 단계;

[0163] (iv.2) (iv.1)로부터 수득된 합성 혼합물로부터 TiMWW를 열수 합성함으로써 그 모액 중 TiMWW를 수득하는 단계;

[0164] (iv.3) 그 모액으로부터 TiMWW를 분리하는 단계;

[0165] (iv.4) 바람직하게는 (iv.3)에 따라 분리된 TiMWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및

[0166] (iv.5) 임의로, (iv.3) 또는 (iv.4)로부터 수득된 TiMWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

[0167] 를 포함하는 공정에 의해 Ti를 MWW 내에 포함시킴으로써 Ti를 함유하는 구조형 MWW(TiMWW)의 제올라이트 재료를 수득하는 단계

[0168] 를 추가로 포함한다.

[0169] 또한, 본 발명은 Ti를 함유하는 제올라이트 구조 MWW(TiMWW)의 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 이는 Ti 원소로서 계산된, 2.1 내지 2.7 중량%, 더 바람직하게는 2.2 내지 2.6 중량%, 보다 더 바람직하게는 2.3 내지 2.5 중량%의 범위에 있는 Ti 함량, Si 원소로서 계산된, 34 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 35 내지 39 중량%, 보다 더 바람직하게는 36 내지 38 중량%의 범위에 있는 Si 함량, 및 C 원소로서 계산된, 7.0 내지 8.0 중량%, 더 바람직하게는 7.2 내지 7.8 중량%, 보다 더 바람직하게는 7.4 내지 7.6 중량%의 범위에 있는 C 함량(전체 유기 탄소, TOC)을 갖는다.

[0170] 예를 들어, (iv)로부터 수득된 Het¹MWW는 예를 들어 제올라이트 재료를 1가지 이상의 결합체 및/또는 1가지 이상의 결합체 전구체, 및 임의로, 1가지 이상의 기공 형성체 및/또는 1가지 이상의 가소제와 적합하게 혼합함으로써, 제올라이트 재료를 기재로 하여 몰딩을 제조하는 후속 단계에 처해질 수 있다.

[0171] 단계 (v)

[0172] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, (iv)로부터 수득된 Het¹MWW는 추가 단계 (v)에서 산 처리된다.

[0173] 단계 (v)에 따르면, 단계 (v.1)에서 Het¹MWW를 액체 용매 시스템 중에 혼탁시키는 것이 바람직하며, 상기 액체 용매 시스템은 바람직하게는 물을 포함하고, 더 바람직하게는 물로 이루어지며, 1가지 이상의 산을 함유한다. 액체 용매 시스템 중에 함유되는 적합한 산으로는 예를 들어 무기 및/또는 유기 산, 예컨대 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로페온산, 옥살산, 또는 타르타르산이 있다. 더 바람직하게는, 액체 용매 시스템은 1가지 이상의 무기 산, 더 바람직하게는 질산을 함유한다.

[0174] 후속 단계 (v.2)에서, (v.2)로부터 수득된 혼탁액은 바람직하게는 75 내지 125°C, 더 바람직하게는 85 내지 115°C, 보다 더 바람직하게는 95 내지 105°C의 범위에 있는 온도로, 바람직하게는 17 내지 25시간, 더 바람직하게는 18 내지 22시간 범위에 있는 시간 동안 가열된다.

[0175] (v.2)에서 산 처리 후, 수득된 Het¹MWW는 바람직하게는 산을 추가로 포함하는 혼탁액으로부터 적합하게 분리된다. 상기 혼탁액으로부터 Het¹MWW를 분리하는 모든 방법이 구상가능하다. 이를 방법은 예를 들어 여과, 한외여과, 정용 여과 및 원심 분리법, 또는 예를 들어 스프레이 건조 방법 및 스프레이 과립화 방법을 포함한다. 이들 방법 중 2가지 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따르면, Het¹MWW를, 바람직하게는 상기 혼탁액으로부터 여과에 의해 분리하여 필터 케이크를 수득하고, 상기 필터 케이크는 바람직하게는 세척되며, 바람직하게는 물로 세척된다.

[0176] 후속적으로, 적합한 혼탁액이 수득되도록 임의로 추가로 프로세싱된 필터 케이크는 스프레이 건조되거나 한외여과된다. 혼탁액으로부터 Het¹MWW를 분리하기 이전에, 상기 혼탁액을 농축시킴으로써 혼탁액의 Het¹MWW 함량을 증가시키는 것이 가능하다. 세척이 적용될 경우, 세척수의 전도도가 1,000 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 900 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더 바람직하게는 800 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더더욱 바람직하게는 700 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 세척 공정을 계속하는 것이 바람직할 수 있다.

[0177] 바람직하게는 여과를 통하여 달성되는, 혼탁액으로부터 Het¹MWW의 분리 후, 및 세척 후, Het¹MWW를 함유하는 세척된 필터 케이크는 사전 건조되는데, 이는 예를 들어 상기 필터 케이크를 적합한 가스 스트림, 바람직하게는 질소 스트림에, 바람직하게는 4 내지 10시간, 더 바람직하게는 5 내지 8시간 범위에 있는 시간 동안 처함에 의한 것이다.

[0178] 후속적으로, 사전 건조된 필터 케이크는 바람직하게는 단계 (v.4)에서 100 내지 300°C, 더 바람직하게는 150 내지 275°C, 보다 더 바람직하게는 200 내지 250°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 린 공기 중에서 건조된다. 이러한 건조는 예를 들어 스프레이 건조에 의해 성취될 수 있다. 또한, 적합한 여과법, 이어서 세척 및 스프레이 건조를 통하여 혼탁액으로부터 Het¹MWW를 분리하는 것이 가능하다.

[0179] 건조 후, Het¹MWW는 바람직하게는 단계 (v.5)에서 500 내지 700°C, 더 바람직하게는 550 내지 675°C, 보다 더 바람직하게는 600 내지 675°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린 공

기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 런 공기 중에서 하소된다.

[0180] 따라서, 본 발명은 상기에 정의된 방법 및 이로부터 수득 가능하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 상기 방법은

[0181] (v) (v.1) 1가지 이상의 산을 함유하는, 바람직하게는 질산을 함유하는 액체 용매 시스템, 바람직하게는 물 중에 Het¹MWW를 혼탁시키는 단계;

[0182] (v.2) (v.1)로부터 수득된 혼탁액을 75 내지 125°C의 범위에 있는 온도로 17 내지 25시간 범위에 있는 시간 동안 가열하는 단계;

[0183] (v.3) 혼탁액으로부터 산 처리된 Het¹MWW를 분리하는 단계;

[0184] (v.4) 바람직하게는 (v.3)에 따라 분리된 Het¹MWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및

[0185] (v.5) 바람직하게는 (v.3) 또는 (v.4)로부터 수득된 Het¹MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

[0186] 를 포함하는 공정에 의해 (iv)로부터 수득된 Het¹MWW를 산 처리하는 단계

[0187] 를 추가로 포함한다.

[0188] 상기에 언급된 바와 같이, Ti는 바람직하게는 Het¹로서 MWW 내에 포함된다. 이 실시양태에 따르면, (v)로부터 수득된 TiMWW는, Ti 원소로서 계산된, 바람직하게는 1.3 내지 1.9 중량%의 범위, 더 바람직하게는 1.4 내지 1.8 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.5 내지 1.7 중량%의 범위에 있는 Ti 함량, Si 원소로서 계산된, 바람직하게는 39.5 내지 45.5 중량%, 더 바람직하게는 40.5 내지 44.5 중량%, 보다 더 바람직하게는 41.5 내지 43.5 중량%의 범위에 있는 Si 함량, C 원소로서 계산된, 바람직하게는 0.10 내지 0.25 중량%, 더 바람직하게는 0.11 내지 0.20 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.13 내지 0.18 중량%의 범위에 있는 C 함량(전체 유기 탄소, TOC)을 갖는다.

[0189] 따라서, 본 발명은 또한 Ti를 함유하는 제올라이트 구조 MWW(TiMWW)의 제올라이트 재료의 제조 방법 및 이 방법에 따라 수득 가능하거나 수득되는 TiMWW에 관한 것으로서, 상기 방법은 상기에 정의된 바와 같고,

[0190] (v) (iv)로부터 수득된 TiMWW를

[0191] (v.1) 1가지 이상의 산을 함유하는, 바람직하게는 질산을 함유하는 액체 용매 시스템, 바람직하게는 물 중에 TiMWW를 혼탁시키는 단계;

[0192] (v.2) (v.1)로부터 수득된 혼탁액을 75 내지 125°C의 범위에 있는 온도로 17 내지 25시간 범위에 있는 시간 동안 가열하는 단계;

[0193] (v.3) 혼탁액으로부터 산 처리된 TiMWW를 분리하는 단계;

[0194] (v.4) 바람직하게는 (v.3)에 따라 분리된 TiMWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및

[0195] (v.5) 바람직하게는 (v.3) 또는 (v.4)로부터 수득된 TiMWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

[0196] 를 포함하는 공정에 의해 산 처리하는 단계

[0197] 를 추가로 포함한다.

[0198] 또한, 본 발명은 Ti를 함유하는 제올라이트 구조체 MWW(TiMWW)의 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 이는 Ti 원소로서 계산된, 1.3 내지 1.9 중량%의 범위, 더 바람직하게는 1.4 내지 1.8 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.5 내지 1.7 중량%의 범위에 있는 Ti 함량, Si 원소로서 계산된, 바람직하게는 39.5 내지 45.5 중량%, 더 바람직하게는 40.5 내지 44.5 중량%, 보다 더 바람직하게는 41.5 내지 43.5 중량%의 범위에 있는 Si 함량, C 원소로서 계산된, 바람직하게는 0.10 내지 0.25 중량%, 더 바람직하게는 0.11 내지 0.20 중량%, 보다 더 바람직하게는

0.13 내지 0.18 중량%의 범위에 있는 C 함량(전체 유기 탄소, TOC)을 갖는다.

[0199] (v)로부터 수득된 Het¹MWW는 예를 들어 제올라이트 재료를 1가지 이상의 결합제 및/또는 1가지 이상의 결합제 전구체, 및 임의로, 1가지 이상의 기공 형성제 및/또는 1가지 이상의 가소제와 적합하게 혼합함으로써 제올라이트 재료를 기재로 하여 몰딩을 제조하는 후속 단계에 처해질 수 있다.

단계 (vi)

[0201] 본 발명의 소정 실시양태에 따르면, (v)로부터 수득된 Het¹MWW는 추가 단계 (vi)에 처해지며, 1 이상의 제2 헤테로원자 Het²가 Het¹MWW 내에 포함된다.

[0202] 이 실시양태에 따르면, (iv) 또는 (v)로부터 수득된 Het¹MWW는 바람직하게는 단계 (vi.1)에서 액체 용매 시스템 중에 혼탁되는데, 상기 액체 용매 시스템은 바람직하게는 물을 포함하며, 더 바람직하게는 물로 이루어진다. 추가로, 액체 용매 시스템은 Het²의 1가지 이상의 적합한 공급원을 함유하는데, 이는 Het² 함유 전구체로도 칭해진다. 제2 헤테로원자 Het²로서, Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물이 바람직하다. 일반적으로, Het²는 Het¹과 동일할 수 있다. 바람직하게는, Het²는 Het¹과 상이하다. 본 발명에 따르면, Zn이 가장 바람직하다.

[0203] 아연, 산화아연, 할로겐화아연, 아세트산아연 및 질산아연의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 아세트산아연 및 질산아연이 특히 바람직하다.

[0204] 티탄, 산화티탄, 할로겐화티탄 및 테트라알킬오르토티타네이트의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 이들 중, 할로겐화티탄 및 테트라알킬오르토티타네이트가 더 바람직하다. 더 바람직한 것은 사플루오르화티탄, 테트라에틸오르토티타네이트, 테트ラ프로필오르토티타네이트, 및 테트라부틸오르토티타네이트이며, 이때 테트라부틸오르토티타네이트가 특히 바람직하다.

[0205] 알루미늄, 알루미나, 질산알루미늄의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산알루미늄이 특히 바람직하다.

[0206] 지르코늄, 산화지르코늄, 할로겐화지르코늄 및 지르코늄 테트라알콕시드의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있다. 이들 중, 할로겐화지르코늄 및 지르코늄 테트라알콕시드가 더 바람직하다. 더 바람직한 것은 사플루오르화지르코늄, 지르코늄 테트라에톡시드, 지르코늄 테트라부톡시드이다.

[0207] 바나듐, 산화바나듐, 할로겐화바나듐 및 바나듐 트리알콕시드 옥시드의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있다. 이들 중, 할로겐화바나듐 및 바나듐 트리알콕시드 옥시드가 더 바람직하다. 더 바람직한 것은 삼염화바나듐 및 바나듐 옥시트리이소프로록시드이다.

[0208] 니오븀, 산화니오븀, 할로겐화니오븀 및 니오븀 테트라알카노에이트의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있다. 더 바람직한 것은 니오븀 테트라알카노에이트이며, 이때 니오븀 테트라키스 (2-에틸헥사노에이트)가 특히 바람직하다.

[0209] 탄탈륨, 산화탄탈륨, 할로겐화탄탈륨 및 이황화탄탈륨의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 이황화탄탈륨이 특히 바람직하다.

[0210] 크롬, 아세트산크롬, 질산크롬 및 할로겐화크롬의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산크롬이 특히 바람직하다.

[0211] 몰리브덴, 산화몰리브덴, 할로겐화몰리브덴 및 황화몰리브덴의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 삼염화몰리브덴이 특히 바람직하다.

[0212] 텅스텐, 산화텅스텐 및 할로겐화텅스텐의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 사염화텅스텐이 특히 바람직하다.

[0213] 망간, 산화망간, 할로겐화망간, 아세트산망간 및 망간 아세틸아세토네이트의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 망간 트리스아세틸아세토네이트가 특히 바람직하다.

[0214] 철, 산화철, 할로겐화철, 아세트산철 및 질산철의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산철이

특히 바람직하다.

- [0215] 코발트, 산화코발트, 할로겐화코발트 및 코발트 트리스아세틸아세토네이트의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 코발트 트리스아세틸아세토네이트가 특히 바람직하다.
- [0216] 니켈, 산화니켈, 할로겐화니켈, 질산니켈 및 아세트산니켈의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산니켈 및 아세트산니켈이 특히 바람직하다.
- [0217] 갈륨, 산화갈륨, 할로겐화갈륨 및 질산갈륨의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 질산갈륨, 삼염화갈륨, 및 삼플루오르화갈륨이 특히 바람직하다.
- [0218] 인듐, 산화인듐, 할로겐화인듐 및 트리알콕시 인듐의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 삼염화인듐, 삼플루오르화인듐, 및 인듐 트리이소프록시드가 특히 바람직하다.
- [0219] 주석, 산화주석, 할로겐화주석 및 테트라알콕시 주석의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 사염화주석, 사플루오르화주석, 테트라에톡시 주석 및 테트라-tert-부톡시 주석이 특히 바람직하다.
- [0220] 납, 할로겐화납 및 테트라알콕시 납의 관련된 바람직한 공급원이 언급될 수 있으며, 이때 아세트산납, 염화납, 질산납, 납 아세틸아세토네이트, 및 납이 특히 바람직하다.
- [0221] (vi.1)의 혼탁액에서, Het^1MWW 중 $\text{Het}^2:\text{Si}$ 의 비는 바람직하게는 0.001:1 내지 0.3:1의 범위이다. 특히, Zn 함유 전구체가 관련되는 한, 이것을 이하에 기술된 바람직한 ZnTiMWW 를 수득하게 하는 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0222] 후속 단계 (vi.2)에서, (vi.1)로부터 수득된 혼탁액은 바람직하게는 75 내지 125°C, 더 바람직하게는 85 내지 115°C, 보다 더 바람직하게는 95 내지 105°C의 범위에 있는 온도로, 바람직하게는 3 내지 6시간, 더 바람직하게는 3.5 내지 5시간 범위에 있는 시간 동안 가열된다. 따라서, Het^2 는 Het^1MWW 상에 습윤 함침된다.
- [0223] 대안적으로, 상기의 1 이상의 Het^2 함유 전구체를 함유하는 액체 용매 시스템을 제조하고, 액체 용매 시스템을 Het^1MWW 상에 스프레이함으로써 상기 1 이상의 Het^2 를 Het^1MWW 내에 포함시키는 것이 구상가능하다. 스프레이와 습윤 함침의 적합한 조합도 가능하다.
- [0224] 함침 후, 수득된 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 는 바람직하게는 혼탁액으로부터 적합하게 분리된다. 혼탁액으로부터 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 를 분리하는 모든 방법이 구상가능하다. 특히 바람직하게는, 분리는 여과, 한외여과, 정용 여과 또는 원심 분리법을 통하여 실시된다. 이들 방법 중 2가지 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따르면, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 를, 바람직하게는 여과에 의해 혼탁액으로부터 분리하여 필터 케이크를 수득하며, 상기 필터 케이크는 바람직하게는 세척되며, 바람직하게는 물로 세척된다. 세척이 적용될 경우, 세척수의 전도도가 1,000 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 900 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더 바람직하게는 800 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 더더욱 바람직하게는 700 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 세척 공정을 계속하는 것이 바람직하다.
- [0225] 후속적으로, 바람직하게는 세척된 필터 케이크는 사전 건조되는데, 이는 예를 들어 상기 필터 케이크를 적합한 가스 스트림, 바람직하게는 질소 스트림에, 바람직하게는 5 내지 15시간, 더 바람직하게는 8 내지 12시간 범위에 있는 시간 동안 처함에 의한 것이다.
- [0226] 따라서, 본 발명은 상기에 정의된 방법 및 이로부터 수득 가능하거나 수득되는 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 상기 방법은
- [0227] (vi) (vi.1) 1가지 이상의 Het^2 함유 전구체, 바람직하게는 1가지 이상의 Het^2 염을 함유하는 액체 용매 시스템, 바람직하게는 물 중에 Het^1MWW 를 혼탁시키는 단계로서, 상기 제2 혜테로원자(Het^2)는 바람직하게는 Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 Zn인 단계;
- [0228] (vi.2) (v.1)로부터 수득된 혼탁액을 75 내지 125°C의 범위에 있는 온도로 3 내지 6시간 범위에 있는 시간 동안 가열하는 단계; 및
- [0229] (vi.3) 임의로, 혼탁액으로부터 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 를 분리하는 단계

- [0230] 를 포함하는 공정에 의해 1 이상의 제2 헤테로원자(Het²)를 Het¹MWW 내에 포함시킴으로써 2 이상의 헤�테로원자를 함유하는 구조형 MWW(Het¹Het²MWW)의 제올라이트 재료를 수득하는 단계
- [0231] 를 추가로 포함한다.
- [0232] 상기에 언급된 바와 같이, Ti는 바람직하게는 Het¹로서 포함되며, Zn은 바람직하게는 Het²로서 포함된다. 본 발명에 따르면, 바람직하게는 세척 및 바람직하게는 사전 건조 후 (vi.2)에서 함침으로부터 수득된 ZnTiMWW는, Zn 원소로서 계산된, 바람직하게는 1.0 내지 2.0 중량%의 범위에 있는 Zn 함량, Ti 원소로서 계산된, 바람직하게는 1.0 내지 2.0 중량%의 범위에 있는 Ti 함량, Si 원소로서 계산된, 바람직하게는 39 내지 45 중량%의 범위에 있는 Si 함량, C 원소로서 계산된, 바람직하게는 1.1 내지 1.7 중량%, 더 바람직하게는 1.2 내지 1.6 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.3 내지 1.5 중량%의 범위에 있는 C 함량(전체 유기 탄소, TOC)을 갖는다.
- [0233] 따라서, 본 발명은 Zn 및 Ti를 함유하는 제올라이트 구조 MWW(ZnTiMWW)의 제올라이트 재료의 제조 방법 및 이 방법에 의해 수득 가능하거나 수득되는 ZnTiMWW에 관한 것으로서, 상기 방법은
- [0234] (vi) (vi.1) 1가지 이상의 Zn 함유 전구체를 함유하는 액체 용매 시스템, 바람직하게는 물 중에 TiMWW를 혼탁시키는 단계;
- [0235] (vi.2) (v.1)로부터 수득된 혼탁액을 75 내지 125°C의 범위에 있는 온도로 3 내지 6시간 범위에 있는 시간 동안 가열하고, 임의로, 수득된 ZnTiMWW를 세척하고 사전 건조시키는 단계; 및
- [0236] (vi.3) 임의로, 혼탁액으로부터 ZnTiMWW를 분리하는 단계
- [0237] 를 포함하는 공정에 의해 Zn을 TiMWW 내에 포함시킴으로써 Zn 및 Ti를 함유하는 제올라이트 구조형 MWW(ZnTiMWW)의 제올라이트 재료를 수득하는 단계
- [0238] 를 추가로 포함한다.
- [0239] 또한, 본 발명은 Zn 및 Ti를 함유하는 제올라이트 구조 MWW(ZnTiMWW)의 제올라이트 재료에 관한 것으로서, 이는 Zn 원소로서 계산된, 바람직하게는 1.0 내지 2.0 중량%의 범위에 있는 Zn 함량, Ti 원소로서 계산된, 바람직하게는 1.0 내지 2.0 중량%의 범위에 있는 Ti 함량, Si 원소로서 계산된, 바람직하게는 39 내지 45 중량%의 범위에 있는 Si 함량, C 원소로서 계산된, 바람직하게는 1.1 내지 1.7 중량%, 더 바람직하게는 1.2 내지 1.6 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.3 내지 1.5 중량%의 범위에 있는 C 함량(전체 유기 탄소, TOC)을 갖는다.
- [0240] (vi.3)에서 분리, 이어서 임의로 세척 및 사전 건조에 의해 수득된 Het²Het¹MWW, 바람직하게는 ZnTiMWW는, 바람직하게는 사전 건조된 필터 케이크를, 바람직하게는 100 내지 300°C, 더 바람직하게는 150 내지 275°C, 보다 더 바람직하게는 200 내지 250°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 린 공기 중에서 건조 단계로 패스(pass)될 수 있다. 본 발명의 문맥에서, 건조는 급속 건조법, 예컨대 스프레이 건조를 통해서 실시되는 것이 아니라 종래의 건조법, 예컨대 적합한 오븐 내에서의 건조 등을 통하여 실시됨을 이해해야 한다. 건조 후, Het²Het¹MWW, 바람직하게는 ZnTiMWW는 500 내지 700°C, 더 바람직하게는 550 내지 675°C, 보다 더 바람직하게는 600 내지 675°C의 범위에 있는 온도에서, 적합한 분위기, 예컨대 기술적 질소, 공기, 또는 린 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 린 공기 중에서 하소에 처해질 수 있다. 이러한 하소는 바람직하게는 머플로(muffle furnace), 회전식 로, 및/또는 벨트형 하소로에서 실시되며, 여기서 하소는 일반적으로 0.5시간 이상 동안, 예를 들어 0.25 내지 12시간, 바람직하게는 0.5 내지 6시간 범위에 있는 시간 동안 실시된다. 하소 동안, 온도를 일정하게 유지하거나 온도를 연속적으로 또는 불연속적으로 변화시키는 것이 가능하다. 하소가 2회 이상 행해질 경우, 개별 단계에서의 하소 온도는 상이하거나 동일할 수 있다. 하소 온도는 바람직하게는 700°C 이하의 범위, 바람직하게는 400 내지 700°C, 더 바람직하게는 500 내지 700°C, 보다 더 바람직하게는 600 내지 700°C, 보다 더더욱 바람직하게는 625 내지 675°C의 범위이다.
- [0241] 예를 들어, 이렇게 수득된 Het²Het¹MWW는, 예를 들어 제올라이트 재료를 1가지 이상의 결합제 및/또는 1가지 이상의 결합제 전구체, 및 임의로, 1가지 이상의 기공 형성제 및/또는 1가지 이상의 가소제와 적합하게 혼합함으로써 제올라이트 재료를 기재로 하여 몰딩을 제조하는 후속 단계에 처해질 수 있다.
- [0242] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 분리되고, 임의로 세척 및 사전 건조된 Het²Het¹MWW, 바람직하게는

ZnTiMWW는 단계 (vi.4)에서 급속 건조, 바람직하게는 스프레이 건조, 이어서 바람직하게는 (vi.4)로부터 수득된 스프레이 분말을 하소시키는 단계 (vi.5)에 처해진다. 단계 (vi.4)가 관련되는 한, 분리되고, 임의로 세척 및 사전 건조된 Het²Het¹MWW를 기재로 하여, 수성 혼탁액이 제조되며, 이는 (vi.4)에서 상기 스프레이 건조에 처해지는 것이 바람직하다. 스프레이 건조에 의해 스프레이 분말이 수득된다.

[0243] 일반적으로, 이러한 스프레이 분말은 Het²Het¹MWW, 바람직하게는 ZnTiMWW를 임의적 양으로 함유함이 구상가능하다. 예를 들어, Het²Het¹MWW, 바람직하게는 ZnTiMWW와는 별도로, 스프레이 분말은 결합재로서 작용하는 1가지 이상의 화학적 화합물을 추가로 함유함이 구상가능할 수 있다. 이러한 결합제의 예로는 금속 산화물, 예컨대 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ 또는 MgO 또는 점토 또는 이를 산화물 중 2가지 이상의 혼합물 또는 Si, Al, Ti, Zr, 및 Mg 중 2가지 이상의 혼합 산화물 등이 있다. 점토 미네랄 및 천연 발생 또는 합성 제조 알루미나, 예컨대 알파-, 베타-, 감마-, 델타-, 에타-, 카파-, 카이- 또는 세타-알루미나 및 그의 무기 또는 유기금속 전구체 화합물 등, 예컨대 기브사이트(gibbsite), 바이어라이트(bayerite), 베마이트(boehmite) 또는 유사베마이트(pseudoboehmite) 또는 트리알콕시알루미네이트 등, 예컨대, 알루미늄 트리이소프로필레이트 등이 Al₂O₃ 결합제로서 특히 바람직하다. 추가의 구상가능한 결합제는 극성 및 비극성 모이어티(moietiy)를 갖는 양친매성 화합물 및 흑연일 수 있다. 추가의 결합제는 예를 들어 점토, 예컨대 몬모릴로나이트(montmorillonite), 카올린(kaolin), 메타카올린(metakaoline), 헥토라이트(hectorite), 벤토나이트(bentonite), 할로이사이트(halloysite), 디카이트(dickite), 나크라이트(nacrite) 또는 아나사이트(anaxite) 등일 수 있다. 이러한 구상가능한 실시양태에 따르면, 스프레이 분말은, 스프레이 분말의 중량을 기준으로 하여, 95 중량% 이하 또는 90 중량% 이하 또는 85 중량% 이하 또는 80 중량% 이하 또는 75 중량% 이하 또는 70 중량% 이하 또는 65 중량% 이하 또는 60 중량% 이하 또는 55 중량% 이하 또는 50 중량% 이하 또는 45 중량% 이하 또는 40 중량% 이하 또는 35 중량% 이하 또는 30 중량% 이하 또는 25 중량% 이하 또는 20 중량% 이하 또는 15 중량% 이하 또는 10 중량% 이하 또는 5 중량% 이하의 1 이상의 결합재를 함유할 수 있다.

[0244] 이들 결합제는 그대로 사용되거나, 스프레이 건조 및/또는 후속 하소 동안 요망되는 결합제를 형성하는 적합한 전구체 화합물의 형태로 사용될 수 있다. 이러한 결합제 전구체의 예로는 테트라알콕시실란, 테트라알콕시티타네이트, 테트라알콕시지르코네이트 또는 2가지 이상의 상이한 테트라알콕시실란들의 혼합물 또는 2가지 이상의 상이한 테트라알콕시티타네이트들의 혼합물 또는 2가지 이상의 상이한 테트라알콕시지르코네이트들의 혼합물 또는 1가지 이상의 테트라알콕시실란과 1가지 이상의 테트라알콕시티타네이트의 혼합물 또는 1가지 이상의 테트라알콕시실란과 1가지 이상의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물 또는 1가지 이상의 테트라알콕시티타네이트와 1가지 이상의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물 또는 1가지 이상의 테트라알콕시실란과 1가지 이상의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물이 있다. 본 발명의 문맥에서, 전적으로 또는 부분적으로 SiO₂를 포함하거나, SiO₂를 형성하는 SiO₂의 전구체인 결합제가 바람직할 수 있다. 이 문맥에서, 콜로이드성 실리카 및 소위 "습식 공정" 실리카 및 소위 "건식 공정" 실리카 둘 모두가 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 이 실리카는 무정형 실리카이며, 실리카 입자의 크기는 예를 들어 5 내지 100 nm의 범위이며, 실리카 입자의 표면적은 50 내지 500 m²/g의 범위이다. 콜로이드성 실리카, 바람직하게는 알칼리성 및/또는 암모니아성 용액으로서의 것, 더 바람직하게는 암모니아성 용액으로서의 것은 특히 예를 들어, 루독스(Ludox)[®], 사이톤(Syton)[®], 날코(Nalco)[®], 또는 스노우텍스(Snowtex)[®]로서 구매가능하다. "습식 공정" 실리카는 특히 예를 들어 하이-실(Hi-Sil)[®], 울트라실(Ultrasil)[®], 불카실(Vulcasil)[®], 산토셀(Santocel)[®], 발론-에스테르실(Valron-Estersil)[®], 토큐실(Tokusil)[®], 또는 닙실(Nipsil)[®]로서 구매가능하다. "건식 공정" 실리카는 특히 예를 들어 에어로실(Aerosil)[®], 레올로실(Reolosil)[®], 캡-오-실(Cab-O-Sil)[®], 프란실(Fransil)[®], 또는 아크실리카(ArcSilica)[®]로서 구매가능하다. 특히, 콜로이드성 실리카의 암모니아성 용액이 본 발명에서 바람직하다.

[0245] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 혼탁액이 (vi.4)에 따라 제조되는 경우 결합제 및 결합제 전구체는 Het²Het¹MWW, 바람직하게는 ZnTiMWW를 함유하는 혼탁액에 첨가되지 않는다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, (ii)에 따라 스프레이 건조되는 혼탁액은 결합제 또는 결합제 전구체를 함유하지 않는다.

[0246] 요망될 경우, (vi.4)에 따라 혼탁액이 제조되는 경우 1가지 이상의 기공 형성제가 첨가될 수 있다. 사용될 수 있는 기공 형성제는 바람직하게는 물 중에 또는 수성 용매 혼합물 중에 분산가능하거나, 혼탁가능하거나, 유화

가능한 중합체이다. 이러한 중합체는 중합체성 비닐 화합물, 예컨대, 폴리알킬렌 옥시드, 예컨대 폴리에틸렌 옥시드, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리에스테르 등, 탄수화물, 예컨대 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체 등, 예컨대, 메틸 셀룰로오스 또는 당 또는 천연 섬유 등일 수 있다. 추가의 적합한 기공 형성제는 예를 들어 펠프 또는 흑연일 수 있다. 달성되는 기공 특성과 관련하여 요망될 경우, 2가지 이상의 기공 형성제의 혼합물이 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 실시양태에서, 기공 형성제는 (vi.5)에 따른 하소에 의해 제거되어 스프레이 분말을 제공한다.

[0247] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, (vi.4)에 따라 혼탁액이 제조되는 경우 기공 형성제가 첨가되지 않는다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, (vi.4)에 따라 스프레이 건조되는 혼탁액은 기공 형성제를 함유하지 않는다.

[0248] $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW 과 관련하여 (vi.4)에서 제공된 혼탁액의 함량이 관련되는 한, 특정한 제한은 존재하지 않는다. 바람직하게는, 이러한 농도는 이상에서 논의된 바와 같이 스프레이 분말의 제조를 허용하는 것이 선택된다. 바람직하게는, (vi.4)에서 제공된 혼탁액의 고형물 함량은 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 범위이다. 바람직한 범위는 10 내지 15 중량% 또는 11 내지 16 중량% 또는 12 내지 17 중량% 또는 13 내지 18 중량% 또는 14 내지 19 중량% 또는 15 내지 20 중량%이다.

[0249] 혼탁액을 제공하는 경우, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW 는 임의의 적합한 액체 또는 2가지 이상의 액체들의 혼합물 중에 혼탁될 수 있다. 바람직하게는, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW 는 물 중에 또는 물과 1가지 이상의 추가의 적합한 액체의 혼합물 중에 혼탁된다. 가장 바람직하게는, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW 는 유일한 액체로서의 물 중에 혼탁된다. 따라서, (vi.4)에서 제공된 혼탁액은 바람직하게는 수성 혼탁액이다.

[0250] 따라서, 바람직한 실시양태에 따르면, (vi.4)에서 제공되고 스프레이 건조된 혼탁액은 상기에 논의된 바와 같이 제공된 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW , 및 물로 질질적으로 이루어진다. 바람직하게는, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW , 및 물과 관련한, (vi.4)에서 스프레이 건조로 제공된 혼탁액의 함량은 혼탁액의 총 중량을 기준으로 하여 95 중량% 이상, 더 바람직하게는 99 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 99.9 중량% 이상이다.

[0251] (vi.4)에 따르면, 제공된 혼탁액은 바람직하게는 스프레이 건조된다.

[0252] 일반적으로, 스프레이 건조는 예를 들어 잘 분산된 액체-고체 슬러리 또는 혼탁액을 적합한 분무기에 공급하고 후속적으로 고온 가스 스트림에서 플래시 건조(flash-drying)시킴으로써 슬러리 또는 혼탁액을 건조시키는 직접적인 방법이다. 이렇게 함으로써, 슬러리 또는 혼탁액은 노즐, 분무 디스크 또는 다른 적합한 분무 수단을 연속적으로 통과하고(예를 들어, 문헌[Arthur Lefebvre, "Atomisation and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, 1989, ISBN 0-89116-603-3] 참조) 건조 챔버 내로 스프레이되는데, 상기 챔버는 1가지 이상의 고온 가스로 적합하게 가열된다. 일반적으로, 스프레이 건조는 고형물을 스프레이 구획으로 되돌리지 않거나 되돌리면서(응집 모드) 연속적으로 실시된다. 스프레이 건조는 예를 들어 문헌[K. Masters, "Spray Drying Handbook", Longman Scientific & Technical, 1991, ISBN 0-582-06266-7]에 개시되어 있다. 상기에 언급된 분무기는 몇몇 상이한 유형의 것일 수 있다. 가장 일반적인 것은 훨로부터 챔버 내로 스피나웃(spin out)되고 플래시 건조된 후 챔버 벽을 치는 소적으로 슬러리를 파괴하기 위하여 훨 또는 디스크의 고속 회전을 이용하는 훨 미분화이다. 미분화는 또한 슬러리를 강제로 작은 노즐에 통과시키기 위하여 유체 정압에 의존하는 단일 구성요소 노즐에 의해 성취될 수 있다. 다중 구성요소 노즐, 예컨대 2구성요소 노즐이 또한 사용되며, 여기서 가스 압력이 사용되어 슬러리가 강제로 노즐에 통과된다. 회전 분무기의 사용이 또한 구상가능하다.

[0253] 본 발명에 따르면, 100 내지 500°C의 범위, 바람직하게는 150 내지 450°C의 범위, 더 바람직하게는 200 내지 400°C의 범위, 보다 더 바람직하게는 250 내지 350°C의 범위, 보다 더더욱 바람직하게는 275 내지 325°C의 범위에 있는 온도를 갖는 건조 가스를 이용하는 것이 특히 바람직하다. 건조 가스로서, 산소 함량이 10 체적% 이하, 바람직하게는 5 체적% 이하, 더 바람직하게는 5 체적% 미만, 예를 들어 2 체적% 이하인 산소-질소 혼합물, 린 공기 또는 공기가 이용될 수 있다. 불활성 가스를 건조 가스로서 사용하는 것이 바람직하다. 기술적 질소가 건조 가스로서 특히 바람직하다. 건조 가스의 유량은 바람직하게는 400 내지 700 kg/h의 범위, 더 바람직하게는 500 내지 600 kg/h, 보다 더 바람직하게는 525 내지 575 kg/h, 예컨대 525, 530, 535, 540, 545, 550, 555, 560, 565, 570, 또는 575 kg/h이다.

[0254] 본 발명에 따르면, 10 내지 100°C의 범위, 바람직하게는 15 내지 75°C의 범위, 더 바람직하게는 20 내지 50°C의 범위, 보다 더 바람직하게는 20 내지 30°C의 범위에 있는 온도를 갖는 노즐 가스를 이용하는 것이 특히 바람직

하다. 노즐 가스로서, 산소 함량이 10 체적% 이하, 바람직하게는 5 체적% 이하, 더 바람직하게는 5 체적% 미만, 예를 들어 2 체적% 이하인 산소-질소 혼합물, 린 공기 또는 공기가 이용될 수 있다. 불활성 가스를 노즐 가스로서 사용하는 것이 바람직하다. 기술적 질소가 노즐 가스로서 특히 바람직하다. 노즐 가스의 유량은 바람직하게는 10 내지 50 kg/h, 더 바람직하게는 15 내지 35 kg/h, 보다 더 바람직하게는 20 내지 25 kg/h의 범위이다.

[0255] 노즐로서, 2구성요소 노즐이 특히 바람직하다. 특히, 이러한 2구성요소 노즐은 2 내지 6 mm, 바람직하게는 3 내지 5 mm, 더 바람직하게는 3.5 내지 4.5 mm, 보다 더 바람직하게는 3.9 내지 4.1 mm의 범위, 보다 더더욱 바람직하게는 4 mm의 직경을 갖는다.

[0256] 또한, 제습기, 필터 및 스크러버(scrubber)로 구성된, 바람직하게는 이 순서로 구성된 스프레이 타워(tower)를 사용하는 것이 바람직한데, 건조 가스는 스프레이될 슬러리와 함께 상기 구성을 통과한다. 이 실시양태에 따르면, 이상에서 기술된 바와 같이 건조 가스의 온도는 제습기로 통과되는 건조 가스의 초기 온도로서 이해되어야 한다.

[0257] 따라서, 본 발명은, (vi.4)에서, 스프레이 장치, 바람직하게는 스프레이 타워를 혼탁액의 스프레이 건조에 사용하는 상기에 정의된 방법에 관한 것으로서, 상기 장치는 1개 이상의 스프레이 노즐, 바람직하게는 1개 이상의 2물질 노즐, 더 바람직하게는 1개의 2물질 노즐을 가지며, 상기 노즐은 3.5 내지 4.5 mm, 바람직하게는 3.9 내지 4.1 mm의 범위의 직경을 갖는다.

[0258] 또한, 본 발명은, (vi.4)에서 스프레이 장치, 바람직하게는 스프레이 타워를 혼탁액의 스프레이 건조에 사용하는 상기 방법에 관한 것으로서, 상기 장치는 20 내지 50°C, 바람직하게는 20 내지 30°C의 범위에 있는 온도를 갖는 노즐 가스 및 250 내지 350°C, 바람직하게는 275 내지 325°C의 범위에 있는 온도를 갖는 건조 가스를 이용하여 작동되며, 상기 노즐 가스는 바람직하게는 불활성 가스, 더 바람직하게는 기술적 질소이며, 상기 건조 가스는 바람직하게는 불활성 가스, 더 바람직하게는 기술적 질소이다.

[0259] (vi.4)로부터 수득된 스프레이 분말은 바람직하게는 5 중량% 이상, 더 바람직하게는 4 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 3 중량% 이상, 보다 더더욱 바람직하게는 2 중량% 이상의 바람직한 잔존 수분 함량을 갖는다.

[0260] 추가로, 본 발명은 또한 상기에 논의된 방법에 의해 수득 가능하거나 수득되는 스프레이 분말에 관한 것이다.

[0261] (vi.5)에 따르면, (vi.4)로부터 수득된 스프레이 분말은 임의로 하소된다. 본 발명에 따르면, (vi.4)로부터 수득된 스프레이 분말을 하소시키는 것이 바람직하다.

[0262] 스프레이 분말의 하소는 임의의 적합한 가스 분위기 하에서 행해질 수 있으며, 공기 및/또는 린 공기가 바람직하다. 더욱이, 하소는 바람직하게는 머플로, 회전식 로 및/또는 벨트형 하소로에서 실시되며, 여기서 하소는 일반적으로 0.5시간 이상 동안, 예를 들어 0.25 내지 12시간, 또는 바람직하게는 0.5 내지 6시간, 더 바람직하게는 1 내지 3시간 범위에 있는 시간 동안 실시된다. 하소 동안, 온도를 일정하게 유지하거나 온도를 연속적으로 또는 불연속적으로 변화시키는 것이 가능하다. 하소가 2회 이상 자주 행해질 경우, 개별 단계에서의 하소 온도는 상이하거나 동일할 수 있다. 바람직하게는 하소 온도는 700°C 이하, 바람직하게는 400 내지 700°C, 더 바람직하게는 500 내지 700°C, 보다 더 바람직하게는 600 내지 700°C, 보다 더더욱 바람직하게는 625 내지 675°C, 예컨대 625 내지 645°C 또는 635 내지 655°C 또는 645 내지 665°C 또는 655 내지 675°C의 범위이다.

[0263] 따라서, 본 발명은 1 이상의 헤테로원자 Het^1 및 1 이상의 헤테로원자 Het^2 를 함유하는 제올라이트 구조 $\text{MWW}(\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW})$, 바람직하게는 ZnTiMWW 의 제올라이트 재료의 제조 방법, 및 이 방법에 의해 수득 가능하거나 수득되는 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW 에 관한 것으로서, 상기 방법은

[0264] (vi) (vi.1) 1가지 이상의 Het^2 함유 전구체, 바람직하게는 1가지 이상의 Het^2 염을 함유하는 액체 용매 시스템, 바람직하게는 물 중에 Het^1MWW 를 혼탁시키는 단계로서, 상기 제2 헤�테로원자(Het^2)는 바람직하게는 Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 Zn인 단계;

[0265] (vi.2) (v.1)로부터 수득된 혼탁액을 75 내지 125°C의 범위에 있는 온도로 3 내지 6시간 범위에 있는 시간 동안 가열하는 단계;

[0266] (vi.3) 혼탁액으로부터 $\text{Het}^1\text{Het}^2\text{MWW}$ 를 분리하는 단계;

- [0267] (vi.4) 바람직하게는, (vi.3)에 따라 분리된 $\text{Het}^1\text{Het}^2\text{MWW}$ 를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및
- [0268] (vi.5) 임의로, (vi.3) 또는 (vi.4)로부터 수득된 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계
- [0269] 를 포함하는 공정에 의해 1 이상의 제2 헤테로원자(Het^2), 바람직하게는 Zn을 Het^1MWW , 바람직하게는 TiMWW 내에 포함시킴으로써 2 이상의 헤테로원자를 함유하는 구조형 MWW($\text{Het}^1\text{Het}^2\text{MWW}$), 바람직하게는 ZnTiMWW의 제올라이트 재료를 수득하는 단계
- [0270] 를 추가로 포함한다.
- [0271] 단계 (vi.4)에 따른 상기 스프레이 건조 및 바람직하게는 단계 (vi.5)에서의 후속 하소에 의해, 스프레이 분말이 바람직하게 수득되며, 이의 입자는 2 마이크로미터 이상의 DV10 값을 갖고, 상기 스프레이 분말은 DIN 66133에 따라 Hg 포로시메트리(porosimetry)로 측정할 경우 2 내지 50 nm의 범위에 있는 평균 기공 직경(4V/A)을 갖는 중기공(mesopore)을 포함하며, 스프레이 분말의 중량을 기준으로 하여, 95 중량% 이상의 제올라이트 재료 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW를 포함한다. 본 발명의 문맥에서 언급되는 "Dv10 값"이라는 용어는 스프레이 분말의 입자 중 10 체적%가 더욱 작은 크기를 갖는 평균 입자 크기를 기술한다. 바람직하게는, Dv10 값은 2.5 이상, 더 바람직하게는 3 이상이다. 본 발명에 따르면, Dv10 값은, 100 g의 탈이온수 중 1.0 g의 스프레이 분말의 혼탁액을 제조하고, 상기 혼탁액을 1분 동안 교반시키고, 하기 장치 파라미터를 이용하여 마스터사이저(Mastersizer) S 롱 베드 버전(long bed version) 2.15, 일련 번호 33544-325(공급자: 독일 해렌베르그 소재의 말베른 인스트루먼츠 게엠베하(Malvern Instruments GmbH))에서 Dv10 값을 측정함으로써 결정된다:
- 초점 폭: 300RF mm
 - 범 길이: 10.00 mm
 - 모듈: MS17
 - 색도잉(shadowing): 16.9%
 - 분산 모델: 3\$\$D
 - 분석 모델: 다분산
 - 보정: 없음.
- [0272] 이러한 본 발명의 문맥에서 사용되는 "4V/A"라는 용어는 2 내지 50 nm의 기공의 축적된 체적 V에 4를 곱하고, 이를 2 내지 50 nm의 기공의 축적된 표면에 관련된 A로 나눈 것에 관련된다.
- [0273] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW 함유 스프레이 분말은 그와 같은 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW 제올라이트 재료 이외의 어떠한 화학적 화합물도 실질적으로 함유하지 않는다. 본 발명의 스프레이 분말은, 스프레이 분말의 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 95 중량% 이상, 더 바람직하게는 96 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 97 중량% 이상, 보다 더더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 특히 바람직하게는 99 중량% 이상, 특히 더욱 바람직하게는 99.5 중량% 이상, 특히 더더욱 바람직하게는 99.7 중량% 이상의 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW를 포함한다.
- [0274] 본 발명에 따르면, 본 발명의 스프레이 분말에 함유된 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW의 결정도는, X선 회절(XRD) 분석에 의해 결정할 경우, 넓은 범위에서 다양할 수 있다. 예를 들어, $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW의 결정도는 20% 이상, 바람직하게는 30% 이상, 더 바람직하게는 40% 이상, 보다 더 바람직하게는 50% 이상, 보다 더더욱 바람직하게는 60% 이상, 특히 바람직하게는 70% 이상일 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 스프레이 분말에 함유된 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW의 결정도는 80% 이상, 바람직하게는 81% 이상, 더 바람직하게는 82% 이상, 보다 더 바람직하게는 83% 이상, 보다 더더욱 바람직하게는 84% 이상, 특히 바람직하게는 85% 이상이다. 각각의 값은 +/- 10%의 측정 부정확도를 갖는 것으로 이해되어야

한다.

[0282] 바람직하게는, 본 발명에 따른, 2 이상의 헤테로 원자 Het¹ 및 Het²를 함유하는 구조형 MWW(Het²Het¹MWW)의 제올라이트 재료는 Het² 원소로서 그리고 Het²Het¹MWW의 중량을 기준으로 계산된, 1.0 내지 2.0 중량%의 범위에 있는 Het² 함량을 갖고, Het¹ 원소로서 그리고 Het²Het¹MWW의 중량을 기준으로 계산된, 1.0 내지 2.0 중량%의 범위에 있는 Het¹ 함량을 갖는다.

[0283] 특히, 본 발명의 스프레이 분말에 함유된 바람직한 ZnTiMWW의 Zn 함량이 관련되는 한 특별한 제한은 존재하지 않는다. 일반적으로, Zn 원소로서 계산된, 예를 들어 5 중량% 이하의 범위에 있는 Zn 함량이 구상가능하며, 이때 구상가능한 범위는 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.02 내지 4 중량%, 또는 0.05 내지 3 중량%, 또는 0.1 내지 2 중량%이다. 놀랍게도, 특히 촉매적 활성 재료로서 사용될 경우, 더욱 특히는 이하에 상세하게 기술되는 바와 같이 에폭시화 공정에서 촉매적 활성 재료로서 사용될 경우, ZnTiMWW의 Zn 함량이 Zn 원소로서 그리고 ZnTiMWW의 중량을 기준으로 계산된, 1.0 내지 2.0 중량%의 좁은 범위에 있을 경우 특히 유리함이 밝혀졌다. ZnTiMWW의 Ti 함량이 관련되는 한 특별한 제한은 존재하지 않는다. 일반적으로, Ti 원소로서 계산된, 예를 들어 5 중량% 이하의 범위에 있는 Ti의 함량이 구상가능하며, 이때 구상가능한 범위는 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.02 내지 4 중량%, 또는 0.05 내지 3 중량%, 또는 0.1 내지 2 중량%이다. 특히 촉매적 활성 재료로서 사용될 경우, 더욱 특히는 이하에 상세하게 기술되는 바와 같이 에폭시화 공정에서 촉매적 활성 재료로서 사용될 경우, ZnTiMWW의 Ti 함량이 Ti 원소로서 그리고 ZnTiMWW의 중량을 기준으로 계산된, 1.0 내지 2.0 중량%의 좁은 범위에 있을 경우 특히 유리함이 밝혀졌다.

[0284] 이와 같이 수득된 Het²Het¹MWW, 특히 Het²Het¹MWW 스프레이 분말은 예를 들어 제올라이트 재료를 1가지 이상의 결합제 및/또는 1가지 이상의 결합제 전구체, 및 임의로, 1가지 이상의 기공 형성제 및/또는 1가지 이상의 가소제와 적합하게 혼합함으로써, 예를 들어 제올라이트 재료를 기재로 하여 몰딩을 제조하는 후속 단계에 처해질 수 있다.

[0285] 본 발명에 따른 제올라이트 재료, 바람직하게는 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 제올라이트 재료는 이와 같이 모든 구상가능한 목적, 예컨대 촉매적 활성제, 분자 체, 흡착제, 충전제, 몰딩 제조용 출발 재료 등에 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에 따르면, 제올라이트 재료는 촉매적 활성제로서 사용된다. 특히, 바람직한 ZnTiMWW의 경우, 제올라이트 재료는 바람직하게는 용매로서 아세토니트릴 중에서 및/또는 바람직하게는 산화제로서 과산화수소를 사용하는, 바람직하게는 프로펜으로부터의 프로필렌 옥시드의 제조에 있어서 촉매적 활성제로서 사용된다. 또한 본 발명은 에폭시화 방법, 바람직하게는 프로펜으로부터의 프로필렌 옥시드의 제조 방법, 더 바람직하게는 산화제로서 과산화수소를 이용한 프로펜으로부터의 프로필렌 옥시드의 제조 방법, 더 바람직하게는 용매로서 아세토니트릴 중에서의, 산화제로서 과산화수소를 이용한 프로펜으로부터의 프로필렌 옥시드의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 방법에서 제올라이트 재료, 특히 상기에 기술된 ZnTiMWW, 바람직하게는 상기에 기술된 방법으로부터 수득된 제올라이트 재료가 촉매로서 이용된다.

[0286] 제올라이트 재료가 골격 구조형 MWW를 갖는 본 발명의 바람직한 실시양태가 관련되는 한, 본 발명은 바람직하게는 하기 실시양태 및 이들 실시양태의 조합을 특징으로 하는데, 이는 그 의존성으로 나타낸 바와 같다:

[0287] 1. 제올라이트 재료의 제조 방법으로서, 상기 방법은

[0288] (i) 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료를 제공하는 단계와;

[0289] (ii) B-MWW를 액체 용매 시스템으로 처리하여 B-MWW를 탈봉소화함으로써 탈봉소화된 B-MWW(MWW)를 수득하는 단계를 포함하며,

[0290] 상기 액체 용매 시스템은 물, 1가 알코올, 다가 알코올, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 액체 용매 시스템은 무기 또는 유기 산 또는 이의 염을 함유하지 않으며, 산은 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

[0291] 2. 실시양태 1에 있어서, (i)에서, 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료는

[0292] (a) 1가지 이상의 규소원, 바람직하게는 암모니아 안정화 콜로이드성 실리카, 1가지 이상의 봉소원, 바람직하게는 봉산 및 1가지 이상의 주형 화합물, 바람직하게는 피페리딘, 헥사메틸렌 이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 주형 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터 B-MWW 전구체를 열수 합성하여 그 모액 중 B-

MWW를 수득하는 단계;

[0293] (b) 그 모액으로부터 B-MWW 전구체를 분리하는 단계;

[0294] (c) 임의로, (b)에 따라 분리된 B-MWW 전구체를 건조시키는 단계; 및

[0295] (d) (b) 또는 (c)로부터 수득된 B-MWW 전구체를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시켜 B-MWW를 수득하는 단계

[0296] 를 포함하는 공정에 의해 제공되는 것인 방법.

[0297] 3. 실시양태 1 또는 실시양태 2에 있어서, 액체 용매 시스템은 무기 또는 유기 산 또는 이의 염을 함유하지 않는 것인 방법.

[0298] 4. 실시양태 1 내지 실시양태 3 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, 액체 용매 시스템은 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 액체 용매 시스템은 바람직하게는 물인 방법.

[0299] 5. 실시양태 1 내지 실시양태 4 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (ii)에 따른 처리는 50 내지 125°C의 범위에 있는 온도에서 실시되는 것인 방법.

[0300] 6. 실시양태 1 내지 실시양태 5 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (ii)에 따른 처리는 6 내지 20시간 범위에 있는 시간 동안 실시되는 것인 방법.

[0301] 7. 실시양태 1 내지 실시양태 6 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (ii)에 따른 처리는 2개 이상의 별도의 단계에서 실시되며, 2개 이상의 처리 단계들 사이에서 MWW는 바람직하게는 100 내지 150°C의 범위에 있는 온도에서 건조되는 것인 방법.

[0302] 8. 실시양태 1 내지 실시양태 7 중 어느 하나의 실시양태에 있어서,

[0303] (iii) (ii)로부터 수득한 MWW를

[0304] (iii.1) 액체 용매 시스템으로부터 MWW를 분리하는 단계;

[0305] (iii.2) 바람직하게는 분리된 MWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및

[0306] (iii.3) 임의로, (iii.1) 또는 (iii.2)로부터 수득된 MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

[0307] 를 포함하는 공정에 의해 후처리하는 단계

[0308] 를 추가로 포함하는 것인 방법.

[0309] 9. 실시양태 1 내지 실시양태 8 중 어느 하나의 실시양태, 바람직하게는 실시양태 8에 있어서,

[0310] (iv) (iv.1) (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 (iii)에 따라 수득된 MWW, 주형 화합물, 바람직하게는 피페리딘, 헥사메틸렌 이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 주형 화합물, 및 1 이상의 혜테로원자(Het¹)의 1가지 이상의 공급원을 함유하는 합성 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 혜테로원자(Het¹)는 바람직하게는 Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Pb, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 Ti인 단계;

[0311] (iv.2) (iv.1)로부터 수득된 합성 혼합물로부터 Het¹MWW를 열수 합성함으로써 그 모액 중 Het¹MWW를 수득하는 단계;

[0312] (iv.3) 그 모액으로부터 Het¹MWW를 분리하는 단계;

[0313] (iv.4) 바람직하게는 (iv.3)에 따라 분리된 Het¹MWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및

[0314] (iv.5) 임의로, (iv.3) 또는 (iv.4)로부터 수득된 Het¹MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

- [0315] 를 포함하는 공정에 의해 1 이상의 제1 혜테로원자(Het¹)를 MWW 내에 포함시킴으로써 1 이상의 혜테로원자를 함유하는 구조형 MWW(Het¹MWW)의 제올라이트 재료를 수득하는 단계
- [0316] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0317] 10. 실시양태 9에 있어서,
- [0318] (v) (v.1) 1가지 이상의 산을 함유하는, 바람직하게는 질산을 함유하는 액체 용매 시스템, 바람직하게는 물 중에 Het¹MWW를 혼탁시키는 단계;
- [0319] (v.2) (v.1)로부터 수득된 혼탁액을 75 내지 125°C의 범위에 있는 온도로 17 내지 25시간 범위에 있는 시간 동안 가열하는 단계;
- [0320] (v.3) 혼탁액으로부터 산 처리된 Het¹MWW를 분리하는 단계;
- [0321] (v.4) 바람직하게는 (v.3)에 따라 분리된 Het¹MWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및
- [0322] (v.5) 바람직하게는 (v.3) 또는 (v.4)로부터 수득된 Het¹MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계
- [0323] 를 포함하는 공정에 의해 (iv)로부터 수득된 Het¹MWW를 산 처리하는 단계
- [0324] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0325] 11. 실시양태 9 또는 실시양태 10에 있어서,
- [0326] (vi) (vi.1) 1가지 이상의 Het² 함유 전구체, 바람직하게는 1가지 이상의 Het² 염을 함유하는 액체 용매 시스템, 바람직하게는 물 중에 Het¹MWW를 혼탁시키는 단계로서, 상기 제2 혜테로원자(Het²)는 바람직하게는 Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 Zn인 단계;
- [0327] (vi.2) (v.1)로부터 수득된 혼탁액을 75 내지 125°C의 범위에 있는 온도로 3 내지 6시간 범위에 있는 시간 동안 가열하는 단계;
- [0328] (vi.3) 혼탁액으로부터 Het²Het¹MWW를 분리하는 단계;
- [0329] (vi.4) 바람직하게는 (vi.3)에 따라 분리된 Het²Het¹MWW를, 바람직하게는 분무 건조에 의해 건조시키는 단계; 및
- [0330] (vi.5) 임의로, (vi.3) 또는 (vi.4)로부터 수득된 Het²Het¹MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계
- [0331] 를 포함하는 공정에 의해 1 이상의 제2 혜테로원자(Het²)를 Het¹MWW 내에 포함시킴으로써 2 이상의 혜테로원자를 함유하는 구조형 MWW의 제올라이트 재료(Het¹Het²MWW)를 수득하는 단계
- [0332] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0333] 12. 실시양태 1 내지 실시양태 11 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 수득 가능하거나 수득되는 제올라이트 재료.
- [0334] 13. 실시양태 12에 있어서, 제올라이트 재료는 Het²Het¹MWW, 바람직하게는 ZnTiMWW인, 실시양태 11에 따른 방법에 의해 수득 가능하거나 수득되는 것인 제올라이트 재료.
- [0335] 14. Het² 원소로서 그리고 Het²Het¹MWW의 중량을 기준으로 계산된, 1.0 내지 2.0 중량%의 범위에 있는 Het² 함량을 갖고, Het¹ 원소로서 그리고 Het²Het¹MWW의 중량을 기준으로 계산된, 1.0 내지 2.0 중량%의 범위에 있는 Het¹

함량을 갖는, 2 이상의 헤테로원자 Het^1 및 Het^2 를 함유하는 구조형 MWW($\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$)의 제올라이트 재료.

[0336] 15. 실시양태 14에 있어서, Het^1 은 Ti이며, Het^2 는 Zn인 제올라이트 재료.

[0337] 16. 실시양태 12 내지 실시양태 15 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, 스프레이 분말 중에 함유된 것인 제올라이트 재료.

[0338] 17. 실시양태 16에 있어서, 스프레이 분말의 입자의 Dv10 값은 2 마이크로미터 이상이며, 상기 스프레이 분말은 DIN 66133에 따라 Hg 포로시메트리로 측정할 경우 2 내지 50 nm의 범위에 있는 평균 기공 직경(4V/A)을 갖는 중기공을 포함하며, 스프레이 분말의 중량을 기준으로 하여, 95 중량% 이상의 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$ 를 포함하는 것인 제올라이트 재료.

[0339] 18. 촉매적 활성제로서 또는 이의 전구체로서의, 실시양태 12 내지 실시양태 17 중 어느 하나에 따른 제올라이트 재료의 용도.

[0340] 19. 실시양태 18에 있어서, 제올라이트 재료는 $\text{Het}^2\text{Het}^1\text{MWW}$, 바람직하게는 ZnTiMWW 인, 바람직하게는 용매로서 아세토니트릴 중에서 및/또는 바람직하게는 산화제로서 과산화수소를 사용하는, 바람직하게는 프로펜으로부터의 프로필렌 옥시드의 제조를 위한 촉매적 활성제로서의 용도.

[0341] 20. 실시양태 12 내지 실시양태 17 중 어느 하나에 따른 제올라이트 재료, 바람직하게는 ZnTiMWW 가 촉매적 활성제로서 이용되는, 바람직하게는 용매로서 아세토니트릴 중에서 및/또는 바람직하게는 산화제로서 과산화수소를 사용하는, 프로필렌 옥시드의 제조 방법.

[0342] 추가의 양태에 따르면, 본 발명은 바람직하게는 하기 실시양태 및 이를 실시양태의 조합을 특징으로 하는데, 이는 그 의존성으로 나타낸 바와 같다:

I. 제올라이트 재료의 제조 방법으로서, 상기 방법은

(i) 봉소 함유 제올라이트 재료(B-제올라이트)를 제공하는 단계와;

(ii) B-제올라이트를 액체 용매 시스템으로 탈봉소화함으로써 탈봉소화된 B-제올라이트(제올라이트)를 수득하는 단계를 포함하며;

[0343] 상기 액체 용매 시스템은 물, 1가 알코올, 다가 알코올, 및 이를 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 액체 용매 시스템은 무기 또는 유기 산 또는 이의 염을 함유하지 않으며, 산은 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

[0344] II. 실시양태 I에 있어서, (i)에서 제공된 봉소 함유 제올라이트 재료 B-제올라이트는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료 또는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료가 아닌 봉소 함유 제올라이트 재료, 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW), BEA(B-BEA), MFI(B-MFI), CHA(B-CHA), MOR(B-MOR), MTW(B-MTW), RUB(B-RUB), LEV(B-LEV), FER(B-FER), MEL(B-MEL), 또는 RTH(B-RTH), 더 바람직하게는 구조형 MWW(B-MWW)의 봉소 함유 제올라이트 재료이며, (ii)에서 수득된 탈봉소화된 B-제올라이트(제올라이트)는 탈봉소화된 B-MWW(MWW) 또는 MWW가 아닌 탈봉소화된 B-제올라이트(제올라이트), 바람직하게는 탈봉소화된 B-MWW(MWW), B-BEA(BEA), B-MFI(MFI), B-CHA(CHA), B-MOR(MOR), B-MTW(MTW), B-RUB(RUB), B-LEV(LEV), B-FER(FER), B-MEL(MEL), B-RTH(RTH), 더 바람직하게는 탈봉소화된 B-MWW(MWW)인 방법.

[0345] III. 실시양태 I 또는 실시양태 II에 있어서, (i)에서, 봉소 함유 제올라이트 재료 B-제올라이트는

[0346] (a) 1가지 이상의 규소원, 1가지 이상의 봉소원 및 1가지 이상의 주형 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터 B-제올라이트를 열수 합성하여 그 모액 중 B-제올라이트를 수득하는 단계;

[0347] (b) 그 모액으로부터 B-제올라이트를 분리하는 단계;

[0348] (c) 바람직하게는 (b)에 따라 분리된 B-제올라이트를 건조시키는 단계, 바람직하게는 (b)에 따라 분리된 B-제올라이트를 스프레이 건조시키는 단계; 및

[0349] (d) 임의로, (b) 또는 (c)로부터 수득된 B-제올라이트를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

- [0353] 를 포함하는 공정에 의해 제공되는 것인 방법.
- [0354] IV. 실시양태 III에 있어서, (i)에서, 붕소 함유 제올라이트 재료는 B-MWW이며,
- [0355] (a) 1가지 이상의 규소원으로서 암모니아 안정화 콜로이드성 실리카, 1가지 이상의 붕소원으로서 붕산, 및 피페리딘, 헥사메틸렌 이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1가지 이상의 주형 화합물을 함유하는 혼합물로부터 B-MWW 전구체를 열수 합성하여 그 모액 중 B-MWW 전구체를 수득하는 단계;
- [0356] (b) 그 모액으로부터 B-MWW 전구체를 분리하는 단계;
- [0357] (c) 바람직하게는 (b)에 따라 분리된 B-MWW 전구체를 건조시키는 단계, 바람직하게는 (b)에 따라 분리된 B-MWW를 스프레이 건조시키는 단계; 및
- [0358] (d) (b) 또는 (c)로부터 수득된 B-MWW 전구체를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시켜 B-MWW를 수득하는 단계
- [0359] 를 포함하는 공정에 의해 제공되는 것인 방법.
- [0360] V. 실시양태 I 내지 실시양태 IV 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (i)에서 제공된 B-제올라이트는 알루미늄 무함유 제올라이트 재료인 방법.
- [0361] VI. 실시양태 I 내지 실시양태 V 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (i)에서 제공된 B-제올라이트는, 원소로서 그리고 B-제올라이트의 총 중량을 기준으로 계산된, 0.5 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.75 내지 4.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%의 범위에 있는 B 함량을 갖는 것인 방법.
- [0362] VII. 실시양태 I 내지 실시양태 VI 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (i)에서 제공된 B-제올라이트는 스프레이 분말 또는 스프레이 과립의 형태로 제공되는 것인 방법.
- [0363] VIII. 실시양태 I 내지 실시양태 VII 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, 액체 용매 시스템은 무기 또는 유기 산 또는 이의 염을 함유하지 않는 것인 방법.
- [0364] IX. 실시양태 I 내지 실시양태 VIII 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, 액체 용매 시스템은 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.
- [0365] X. 실시양태 I 내지 실시양태 IX 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, 액체 용매 시스템은 물인 방법.
- [0366] XI. 실시양태 I 내지 실시양태 X 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화는 50 내지 125°C의 범위에 있는 온도에서 실시되는 것인 방법.
- [0367] XII. 실시양태 I 내지 실시양태 XI 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화는 6 내지 20시간 범위에 있는 시간 동안 실시되는 것인 방법.
- [0368] XIII. 실시양태 I 내지 실시양태 XII 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화에서, B-제올라이트:액체 용매 시스템의 중량비는 1:5 내지 1:40, 더 바람직하게는 1:10 내지 1:30, 더 바람직하게는 1:10 내지 1:20의 범위에 있는 방법.
- [0369] XIV. 실시양태 I 내지 실시양태 XIII 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화는 2개 이상의 별도의 단계에서 실시되며, 2개 이상의 처리 단계들 사이에서, 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW는, 바람직하게는 100 내지 150°C의 범위에 있는 온도에서 건조되는 것인 방법.
- [0370] XV. 실시양태 I 내지 실시양태 XIV 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, 액체 용매 시스템은 물이며, (ii)에 따른 탈붕소화는 95 내지 105°C, 바람직하게는 95 내지 100°C의 범위에 있는 온도에서 8 내지 15시간, 바람직하게는 9 내지 12시간 범위에 있는 시간 동안 실시되며, 바람직하게는, (ii)에 따른 탈붕소화는 환류 하에서 실시되는 것인 방법.
- [0371] XVI. 실시양태 I 내지 실시양태 XV 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (ii)에 따른 탈붕소화 동안, 액체 용매 시스템을 교반하는 것인 방법.
- [0372] XVII. 실시양태 I 내지 실시양태 XVI 중 어느 하나의 실시양태에 있어서, (ii)에서 수득된 제올라이트는, 원소로서 그리고 제올라이트의 총 중량을 기준으로 계산된, 최대 0.2 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.1 중량%의 B

함량을 갖는 것인 방법.

[0373] XVIII. 실시양태 I 내지 실시양태 XVII 중 어느 하나의 실시양태에 있어서,

[0374] (iii) (ii)로부터 수득된 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW를,

[0375] (iii.1) 액체 용매 시스템으로부터 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW를 분리하는 단계;

[0376] (iii.2) 바람직하게는, 분리된 제올라이트, 바람직하게는 분리된 MWW 또는 MWW가 아닌 분리된 제올라이트, 더 바람직하게는 분리된 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 분리된 MWW를, 바람직하게는 스프레이 건조에 의해 건조시키는 단계; 및

[0377] (iii.3) 임의로, (iii.1) 또는 (iii.2)로부터 수득된 제올라이트, 바람직하게는 MWW 또는 MWW가 아닌 제올라이트, 더 바람직하게는 MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, 또는 RTH, 보다 더 바람직하게는 MWW를, 바람직하게는 500 내지 700°C의 범위에 있는 온도에서 하소시키는 단계

[0378] 를 포함하는 공정에 의해 후처리하는 단계

[0379] 를 추가로 포함하는 것인 방법.

[0380] XIX. 실시양태 I 내지 실시양태 XVIII 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 수득 가능하거나 수득된 제올라이트 재료.

[0381] XX. 원소로서 그리고 제올라이트의 총 중량을 기준으로 계산된, 최대 0.2 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.1 중량%의 봉소를 함유하는, 탈붕소화된 제올라이트 재료(제올라이트), 바람직하게는 실시양태 XVI의 제올라이트 재료.

[0382] XXI. 실시양태 XIX 또는 실시양태 XX에 있어서, 제올라이트 재료는 스프레이 분말 또는 스프레이 과립의 형태인 제올라이트 재료.

[0383] XXII. 촉매적 활성제로서, 촉매적 활성제 제조용 전구체로서, 촉매적 활성제용 지지체와 같은 촉매 성분으로서, 또는 담체 상에 적용되는 와시코트의 성분으로서의, 실시양태 XIX 내지 실시양태 XXI 중 어느 하나의 실시양태에 따른 제올라이트 재료의 용도.

[0384] 본 발명을 하기 실시예로 예시한다.

[0385] [실시예]

[0386] 실시예 1: 탈붕소화된 MWW의 제조

1.1 봉소 함유 MWW의 제조

[0388] 470.4 kg의 탈이온수를 용기 내에 제공하였다. 70 rpm(분당 회전수)에서의 교반 하에서, 162.5 kg의 봉산을 물 중에 혼탁시켰다. 상기 혼탁액을 추가로 3시간 동안 교반시켰다. 후속적으로, 272.5 kg의 피페리딘을 첨가하고, 상기 혼합물을 추가로 1시간 동안 교반시켰다. 생성된 용액에 392.0 kg의 루독스[®] AS-40을 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가로 1시간 동안 70 rpm에서 교반시켰다.

[0389] 마지막으로 수득한 혼합물을 결정화 용기로 옮기고, 자생 압력 하에서 그리고 교반(50 rpm) 하에서 5시간 내에 170°C로 가열하였다. 170°C의 온도를 120시간 동안 실질적으로 일정하게 유지하고; 이 120시간 동안, 상기 혼합물을 50 rpm에서 교반시켰다. 후속적으로, 상기 혼합물을 5시간 내에 50 내지 60°C의 온도로 냉각시켰다. B-MWW를 함유하는 수성 혼탁액은, pH 전극을 이용한 측정을 통하여 결정할 경우 11.3의 pH를 가졌다.

[0390] 상기 혼탁액으로부터 B-MWW 전구체를 여과에 의해 분리하였다. 그 후, 세척수의 전도도가 700 마이크로시멘스 /cm 미만이 될 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 세척하였다.

[0391] 이렇게 수득된 필터 케이크로부터 고형물 함량이 15 중량%인 수성 혼탁액을 제조하였다. 이 혼탁액을 하기 스프레이 건조 조건을 이용하여 스프레이 타워에서 스프레이 건조시켰다:

[0392] 건조 가스, 노즐 가스: 기술적 질소

[0393] 건조 가스의 온도:

- 스프레이 타워의 온도(유입): 288-291°C

- 스프레이 타워의 온도(유출): 157-167°C

- 필터의 온도(유입): 150-160°C

- 스크러버의 온도(유입): 40-48°C

- 스크러버의 온도(유출): 34-36°C

[0399] 필터의 압력 차이: 8.3-10.3 mbar

[0400] 노즐:

- 상부 구성요소 노즐: 공급자: 게리그(Gerig); 크기 0

[0402] - 노즐 가스 온도: 실온

[0403] - 노즐 가스 압력: 2.5바

[0404] 작동 모드: 질소 스트레이트(straight)

[0405] 사용한 장치: 1개의 노즐을 갖춘 스프레이 타워

[0406] 구성: 스프레이 타워 - 필터 - 스크러버

[0407] 가스 유량: 1,900 kg/h

[0408] 필터 재료: 노멕스® 니들 펠트(needle-felt) 20 m²

[0409] 가요성 퓨브 펌프를 통한 투입: SP VF 15 (공급자: 베르더(Verder))

[0410] 스프레이 타워는 길이가 2,650 mm이고 직경이 1,200 mm인, 수직 배열된 실린더로 이루어지며, 상기 실린더는 기저부에서 원뿔꼴로 좁아졌다. 코누스(conus)의 길이는 600 mm였다. 실린더의 헤드에 분무 수단(2구성요소 노즐)이 배열되어 있었다. 스프레이 건조시킨 재료를 스프레이 타워의 하류의 필터에서 건조 가스로부터 분리하고, 그 후 건조 가스를 스크러버에 통과시켰다. 혼탁액을 노즐의 내부 개구에 통과시키고, 노즐 가스를 개구를 둘러싸고 있는 링형 슬릿에 통과시켰다.

[0411] 그 후, 스프레이 건조된 재료를 650°C에서 2시간 동안 하소시켰다. 하소된 재료는 1.9 중량%의 붕소(B) 함량, 41 중량%의 규소(Si) 함량, 및 0.18 중량%의 전체 유기 탄소(TOC) 함량을 가졌다.

1.2 탈붕소화된 MWW의 제조

[0413] a) 탈붕소화

[0414] 상기 실시예 1.1에 따라 수득한 스프레이 건조된 재료를 기재로 하여, 탈붕소화된 제올라이트 MWW의 4개의 배치(batch)를 제조하였다. 처음 3개의 배치 각각에 있어서, 실시예 1.1에 따라 수득한 스프레이 건조된 재료 35 kg 및 물 525 kg를 이용하였다. 네 번째 배치에서, 실시예 1.1에 따라 수득한 스프레이 건조된 재료 32 kg 및 물 480 kg를 이용하였다. 전체적으로, 실시예 1.1에 따라 수득한 스프레이 건조된 재료 137 kg 및 물 2025 kg를 이용하였다.

[0415] 각각의 배치에 있어서, 각각의 양의 물을 환류 응축기가 갖추어진 용기 내로 패스하였다. 40 r.p.m.에서의 교반 하에서, 주어진 양의 스프레이 건조된 재료를 물 내에 혼탁시켰다. 후속적으로, 용기를 닫고, 환류 응축기를 작동시켰다. 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다. 70 r.p.m.에서의 교반 하에서, 용기의 내용물을 10시간 내에 100°C로 가열하고, 이 온도에서 10시간 동안 유지하였다. 그 후, 용기의 내용물을 50°C 미만의 온도로 냉각시켰다.

[0416] 구조형 MWW의 생성된 탈붕소화된 제올라이트 재료를 2.5바의 질소 압력 하에서 여과에 의해 상기 혼탁액으로부터 분리하고, 탈이온수로 4회 세척하였다. 여과 후, 필터 케이크를 질소 스트림에서 6시간 동안 건조시켰다.

[0417] 4개의 배치에서 수득한 탈붕소화된 제올라이트 재료 (총 625.1 kg의 질소 건조 필터 케이크)는 160°C에서 IR(적외선) 스케일(scale)을 사용하여 측정할 경우 잔존 수분 함량이 79%였다.

[0418] b) 질소 건조된 필터 케이크의 스프레이 건조

[0419] 탈이온수를 이용하여, 상기 섹션 a)에 따라 수득된, 잔존 수분 함량이 79%인 질소 건조 필터 케이크로부터 수성 혼탁액을 제조하였는데, 혼탁액의 고형물 함량은 15 중량%였다. 이 혼탁액을 하기 스프레이 건조 조건을 이용하여 스프레이 타워에서 스프레이 건조시켰다:

[0420] 건조 가스, 노즐 가스: 기술적 질소

[0421] 건조 가스의 온도:

[0422] - 스프레이 타워의 온도(유입): 304°C

[0423] - 스프레이 타워의 온도(유출): 147-150°C

[0424] - 필터의 온도(유입): 133-141°C

[0425] - 스크러버의 온도(유입): 106-114°C

[0426] - 스크러버의 온도(유출): 13-20°C

[0427] 필터의 압력 차이: 1.3-2.3 mbar

[0428] 노즐:

[0429] - 상부 구성요소 노즐: 공급자: 니로(Niro); 직경: 4 mm

[0430] - 노즐 가스 처리량: 23 kg/h

[0431] - 노즐 가스 압력: 2.5바

[0432] 작동 모드: 질소 스트레이트

[0433] 사용한 장치: 1개의 노즐을 갖춘 스프레이 타워

[0434] 구성: 스프레이 타워 - 필터 - 스크러버

[0435] 가스 유량: 550 kg/h

[0436] 필터 재료: 노넥스® 니들 웨일트 10 m²

[0437] 가요성 휴브 펌프를 통한 투입: VF 10 (공급자: 베르더)

[0438] 스프레이 타워는 길이가 2,650 mm이고 직경이 1,200 mm인, 수직 배열된 실린더로 이루어지며, 상기 실린더는 기저부에서 원뿔꼴로 좁아졌다. 코누스의 길이는 600 mm였다. 실린더의 헤드에 분무 수단(2구성요소 노즐)이 배열되어 있었다.

[0439] 스프레이 건조시킨 재료를 스프레이 타워의 하류의 필터에서 건조 가스로부터 분리하고, 그 후 건조 가스를 스크러버에 통과시켰다. 혼탁액을 노즐의 내부 개구에 통과시키고, 노즐 가스를 개구를 둘러싸고 있는 링형 슬릿에 통과시켰다.

[0440] 수득된 스프레이 건조 MWW 재료는 0.08 중량%의 B 함량, 42 중량%의 Si 함량, 및 0.23 중량%의 TOC를 가졌다.

[0441] 실시예 2: Het¹ = Ti인 Het¹MWW의 제조

[0442] 실시예 1에 따라 수득된 탈붕소화된 MWW를 기재로 하여, 티탄(Ti)을 함유하는 구조형 MWW의 제올라이트 재료를 제조하고, 이를 하기에서 TiMWW로 칭하였다. 합성을 a) 및 b)로서 하기에 설명한 두 실험에서 수행하였다:

[0443] a) 제1 실험

[0444] 출발 재료: 탈이온수: 244.00 kg

[0445] 피페리딘: 118.00 kg

[0446] 테트라부틸오르토티타네이트: 10.90 kg

[0447] 탈붕소화된 제올라이트 재료: 54.16 kg

- [0448] 구조형 MWW의 탈붕소화된 제올라이트 재료 54.16 kg을 제1 용기 A 내로 옮겼다.
- [0449] 제2 용기 B 내에 200.00 kg의 탈이온수를 옮기고, 80 r.p.m에서 교반시켰다. 118.00 kg의 피페리딘을 교반 하에 첨가하였으며, 첨가 동안, 혼합물의 온도는 약 15°C 증가되었다. 후속적으로, 10.90 kg의 테트라부틸오르토티타네이트 및 20.00 kg의 탈이온수를 첨가하였다. 그 후, 교반을 60분 동안 계속하였다.
- [0450] 그 후, 용기 B의 혼합물을 용기 A 내로 옮기고, 용기 A에서의 교반을 시작하였다(70 r.p.m.). 24.00 kg의 탈이온수를 용기 A 내에 충전하고, 용기 B로 옮겼다.
- [0451] 그 후, 용기 B 내의 혼합물을 70 r.p.m.에서 60분 동안 교반시켰다. 교반 초기에, 용기 B 내의 혼합물의 pH는 pH 전극에 의해 측정할 경우 12.6이었다.
- [0452] 70 r.p.m.에서의 상기 교반 후, 주파수를 50 r.p.m.으로 감소시키고, 용기 B 내의 혼합물을 5시간 내에 170°C의 온도로 가열하였다. 50 r.p.m.의 일정한 교반 속도에서, 용기 B 내의 혼합물의 온도를 자생 압력 하에서 120 시간 동안 170°C의 실질적으로 일정한 온도로 유지하였다. 이러한 TiMWW 결정화 동안, 10.6바 이하의 압력 증가가 관찰되었다. 후속적으로, pH가 12.6인, TiMWW를 함유하는 수득된 혼탁액을 5시간 내에 냉각시켰다.
- [0453] 냉각된 혼탁액을 여과시키고, 분리된 모액을 폐수 배출부로 옮겼다. 2.5바의 질소 압력 하에서 필터 케이크를 탈이온수로 4회 세척하였다. 마지막 세척 단계 후, 필터 케이크를 질소 스트림에서 6시간 동안 건조시켰다.
- [0454] 탈이온수를 이용하여 246 kg의 상기 필터 케이크로부터 수성 혼탁액을 제조하였으며, 혼탁액의 고형물 함량은 15 중량%였다. 이 혼탁액을 하기 스프레이 건조 조건을 이용하여 스프레이 타워에서 스프레이 건조시켰다:
- [0455] 건조 가스, 노즐 가스: 기술적 질소
- [0456] 건조 가스의 온도:
- 스프레이 타워의 온도(유입): 304°C
 - 스프레이 타워의 온도(유출): 147-152°C
- [0457] - 필터의 온도(유입): 133-144°C
- [0458] - 스크러버의 온도(유입): 111-123°C
- [0459] - 스크러버의 온도(유출): 12-18°C
- [0460] 필터의 압력 차이: 1.8-2.8 mbar
- [0461] 노즐:
- 상부 구성요소 노즐: 공급자: 니로; 직경: 4 mm
 - 노즐 가스 처리량: 23 kg/h
- [0462] - 노즐 가스 압력: 2.5바
- [0463] 작동 모드: 질소 스트레이트
- [0464] 사용한 장치: 1개의 노즐을 갖춘 스프레이 타워
- [0465] 구성: 스프레이 타워 - 필터 - 스크러버
- [0466] 가스 유량: 550 kg/h
- [0467] 필터 재료: 노멕스® 니들 월트 10 m²
- [0468] 가요성 튜브 펌프를 통한 투입: VF 10 (공급자: 베르더)
- [0469] 스프레이 타워는 길이가 2,650 mm이고 직경이 1,200 mm인, 수직 배열된 실린더로 이루어지며, 상기 실린더는 기저부에서 원뿔꼴로 좁아졌다. 코누스의 길이는 600 mm였다. 실린더의 헤드에 분무 수단(2구성요소 노즐)이 배열되어 있었다. 스프레이 건조시킨 재료를 스프레이 타워의 하류의 필터에서 건조 가스로부터 분리하고, 그 후 건조 가스를 스크러버에 통과시켰다. 혼탁액을 노즐의 내부 개구에 통과시키고, 노즐 가스를 개구를 둘러싸고 있는 링형 슬릿에 통과시켰다.

- [0474] 제1 실험으로부터 수득된 스프레이 건조 TiMWW 재료는 37 중량%의 Si 함량, 2.4 중량%의 Ti 함량 및 7.5 중량%의 TOC를 가졌다.
- [0475] b) 제2 실험
- [0476] 상기 섹션 a)에서 설명한 제1 실험과 동일한 방식으로 제2 실험을 실시하였다. 제2 실험으로부터 수득된 스프레이 건조 TiMWW 재료는 36 중량%의 Si 함량, 2.4 중량%의 Ti 함량, 8.0 중량%의 TOC를 가졌다.
- [0477] TiMWW의 산 처리
- [0478] 상기 실시예 2, 섹션 a) 및 b)에서 설명한 제1 및 제2 실험에서 수득한 2가지의 스프레이 건조된 TiMWW 재료 각각을 하기에 섹션 a) 및 b)에서 설명한 바와 같이 산 처리하였다. 이하의 섹션 c)에서, a) 및 b)로부터 수득된 재료들의 혼합물을 스프레이 건조시키는 방법을 설명한다. 이하의 섹션 d)에서, 스프레이 건조된 재료를 하소시키는 방법을 설명한다.
- [0479] a) 실시예 2, 섹션 a)에 따라 수득된 스프레이 건조된 재료의 산 처리
- [0480] 출발 재료: 탈이온수: 690.0 kg
- [0481] 질산(53%): 900.0 kg
- [0482] 스프레이 건조된 Ti-MWW a): 53.0 kg
- [0483] 670.0 kg의 탈이온수를 용기 내에 충전하였다. 900 kg의 질산을 첨가하고, 53.0 kg의 스프레이 건조된 TiMWW를 50 r.p.m.에서의 교반 하에서 첨가하였다. 생성된 혼합물을 추가로 15분 동안 교반시켰다. 후속적으로, 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다.
- [0484] 1시간 내에, 상기 용기 내의 혼합물을 100°C로 가열하고, 교반 하에 이 온도에서 그리고 자생 압력 하에서 20시간 동안 유지하였다. 그 후, 이렇게 수득된 혼합물을 2시간 내에 50°C 미만의 온도로 냉각시켰다.
- [0485] 냉각된 혼합물을 여과시키고, 2.5바의 질소 압력 하에서 필터 케이크를 탈이온수로 6회 세척하였다. 마지막 세척 단계 후, 필터 케이크를 질소 스트림에서 10시간 동안 건조시켰다. 여섯 번째 세척 단계 후 세척수의 pH는 약 2.7이었다. 225.8 kg의 건조된 필터 케이크를 수득하였다.
- [0486] b) 실시예 2, 섹션 b)에 따라 수득된 스프레이 건조된 재료의 산 처리
- [0487] 출발 재료: 탈이온수: 690.0 kg
- [0488] 질산(53%): 900.0 kg
- [0489] 스프레이 건조된 Ti-MWW b): 55.0 kg
- [0490] 실시예 2, 섹션 b)에 따라 수득된 스프레이 건조된 재료의 산 처리를 상기에 설명한 바와 같이 실시예 2, 섹션 a)에 따라 수득된 스프레이 건조된 재료의 산 처리와 동일한 방식으로 실시하였다. 여섯 번째 세척 단계 후 세척수의 pH는 약 2.7이었다. 206.3 kg의 건조된 필터 케이크를 수득하였다.
- [0491] c) a) 및 b)로부터 수득된 산 처리된 재료들의 혼합물의 스프레이 건조
- [0492] 탈이온수를 이용하여, a) 및 b)로부터 수득된 필터 케이크들의 혼합물 462.1 kg으로부터 수성 혼탁액을 제조하였으며, 상기 혼탁액의 고형물 함량은 15 중량%였다. 이 혼탁액을 하기 스프레이 건조 조건을 이용하여 스프레이 타워에서 스프레이 건조시켰다:
- [0493] 건조 가스, 노즐 가스: 기술적 질소
- [0494] 건조 가스의 온도:
- [0495] - 스프레이 타워의 온도(유입): 304-305°C
 - [0496] - 스프레이 타워의 온도(유출): 151°C
 - [0497] - 필터의 온도(유입): 141-143°C
 - [0498] - 스크러버의 온도(유입): 109-118°C
 - [0499] - 스크러버의 온도(유출): 14-15°C

- [0500] 필터의 압력 차이: 1.7-3.8 mbar
- [0501] 노즐:
- 상부 구성요소 노즐: 공급자: 니로; 직경: 4 mm
- [0502] 노즐 가스 처리량: 23 kg/h
- [0503] 노즐 가스 압력: 2.5바
- [0504] 작동 모드: 질소 스트레이트
- [0505] 사용한 장치: 1개의 노즐을 갖춘 스프레이 타워
- [0506] 구성: 스프레이 타워 - 필터 - 스크리버
- [0507] 가스 유량: 550 kg/h
- [0508] 필터 재료: 노멕스[®] 니들 웨л트 10 m²
- [0509] 가요성 튜브 펌프를 통한 투입: VF 10 (공급자: 베르더)
- [0510] 스프레이 타워는 길이가 2,650 mm이고 직경이 1,200 mm인, 수직 배열된 실린더로 이루어지며, 상기 실린더는 기저부에서 원뿔꼴로 좁아졌다. 코누스의 길이는 600 mm였다. 실린더의 헤드에 분무 수단(2구성요소 노즐)이 배열되어 있었다. 스프레이 건조시킨 재료를 스프레이 타워의 하류의 필터에서 건조 가스로부터 분리하고, 그 후 건조 가스를 스크리버에 통과시켰다. 혼탁액을 노즐의 내부 개구에 통과시키고, 노즐 가스를 개구를 둘러싸고 있는 링형 슬릿에 통과시켰다.
- [0511] 스프레이 건조되고 산 처리된 TiMWW 재료는 42 중량%의 Si 함량, 1.6 중량%의 Ti 함량 및 1.7 중량%의 TOC를 가졌다.
- [0512] d) c)에 따라 수득된 스프레이 건조된 재료의 하소
- [0513] 그 후, 스프레이 건조된 재료를 회전식 로에서 650°C에서 2시간 동안 하소시켰다. 하소된 재료는 42.5 중량%의 Si 함량, 1.6 중량%의 Ti 함량 및 0.15 중량%의 TOC 함량을 가졌다. 랭뮤어(Langmuir) 표면은 DIN 66134에 따라 77 K에서의 질소 흡착을 통하여 결정하여 612 m²/g이었으며, DIN 66131에 따라 77 K에서의 질소 흡착을 통하여 결정한 다중점 BET 비표면적은 442 m²/g이었다. DIN 66133에 따라 Hg 포로시메트리에 따라 결정한 전체 침입체적은 4.9 ml/g(밀리리터/그램)이었으며, 각각의 전체 기공 면적은 104.6 m²/g이었다. XRD를 통하여 결정한 정도는 80%였고, 평균 결정자 크기는 31 nm였다. 상기 재료의 XRD를 도 1에 나타낸다.
- [0514] 실시예 3: B-MWW 제올라이트 재료의 제조
- [0515] 3.1 탈이온수 22.050 kg 및 피페리딘 8.515 kg을 교반 탱크에서 혼합하였다. 5.076 kg의 봉산을 교반 하에 첨가하고, 교반을 30분 동안 계속하였다. 그 후, 4.900 kg의 건식 실리카 (에어로실(Aerosil)[®] 200)를 첨가하고, 교반을 2시간 동안 계속하였다. 교반 속도는 150 r.p.m.이었다. 후속적으로, 생성된 혼탁액을 2시간 내에 170°C의 온도로 가열하고, 이 온도에서 120 시간 동안 유지하였다. 압력 증가치는 8.9바였다.
- [0516] 합성 후, 혼탁액을 흡입 필터를 사용하여 여과하였다. 필터 케이크를 탈이온수로 세척하였으며, 여과액의 pH는 8.5였다. 이렇게 세척한 필터 케이크를 6 m³/h의 유량으로 가해지는 질소에 24시간 동안 쳐함으로써 상기 필터 케이크를 100°C에서 건조시켰다. 그 후, 수득된 필터 케이크를 2시간 동안 추가로 건조시키고, 600°C에서 10시간 동안 하소시켰다.
- [0517] 수득된 B-MWW는, 각각의 경우에 원소로서 그리고 B-MWW의 총 중량을 기준으로 계산된, 2.2 중량%의 B 함량, 41 중량%의 Si 함량, 및 0.2 중량% 미만의 C 함량 (TOC (전체 유기 탄소))을 가졌다. 수득된 B-MWW의 XRD를 도 2에 나타내며, SEM 사진(이차 전자)을 도 3에 나타낸다.
- [0518] 3.2 비커 내에서 203.1 g의 봉산을 340.6 g의 피페리딘 및 588.0 g의 물 중에 용해시켰다. 상기 혼합물을 20분 동안 교반시켰다. 그 후, 교반 하에서, 490.0 g의 암모니아 안정화 콜로이드성 실리카 (루독스[®] AS 40)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 1시간 동안 교반시켰다. 그 후, 액체 젤을 오토클레이브 내로 패스하였다. 오토클레이

브에서, 젤을 1시간 내에 170°C의 온도로 가열하고, 이 온도에서 120시간 동안 유지하였다. 백색 혼탁액을 수득하였다.

[0520] 상기 혼탁액을 여과시키고, 탈이온수로 세척하였다. 세척된 필터 케이크를 100°C에서 16시간 동안 건조시켰다. 그 후 상기 온도를 2°C/분의 온도 속도로 600°C로 증가시키고, 공기 중에서 이 600°C의 온도에서 10시간 동안 하소를 수행하였다.

[0521] 수득된 B-MWW는 1.3 중량%의 B 함량 및 42 중량%의 Si 함량을 가졌다.

[0522] 3.3 비커 내에서 181.3.1 g의 봉산을 304.1 g의 피페리딘 및 525.0 g의 물 중에 용해시켰다. 상기 혼합물을 20분 동안 교반시켰다. 그 후, 교반 하에서, 437.5 g의 암모니아 안정화 콜로이드성 실리카 (루독스® AS 40)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 1시간 동안 교반시켰다. 그 후, 액체 젤을 오토클레이브 내로 페스하였다. 오토클레이브에서, 젤을 1시간 내에 170°C의 온도로 가열하고, 이 온도에서 120시간 동안 유지하였다. 백색 혼탁액을 수득하였다.

[0523] 상기 혼탁액을 여과시키고, 탈이온수로 세척하였다. 세척된 필터 케이크를 100°C에서 16시간 동안 건조시켰다. 그 후 상기 온도를 2°C/분의 온도 속도로 600°C로 증가시키고, 공기 중에서 이 600°C의 온도에서 10시간 동안 하소를 수행하였다.

[0524] 수득된 B-MWW는 1.3 중량%의 B 함량 및 42 중량%의 Si 함량을 가졌다. 수득된 B-MWW의 XRD를 도 4에 나타내며, SEM 사진(이차 전자)을 도 5에 나타낸다.

실시예 4: B-MWW 제올라이트 재료의 탈붕소화

[0526] 4.1 탈이온수 1000 g 중의, 실시예 3.1에 따라 수득된 재료 100 g의 혼탁액을 교반 하에 2시간 동안 환류시켰다. 그 후, 교반을 중단하고, 혼탁액을 여과시켰다. 수득된 고형물로부터 샘플을 취하고, 120°C에서 건조시켰다. 상기 샘플에 있어서, B 함량을 결정하였다. 남아있는 고형물을 1000 g의 탈이온수 중에 혼탁시키고, 100°C에서 1시간 동안 가열하였다. 이 공정을 총 4회 반복하였다. 마지막으로 수득된 고형물을 100°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 마지막으로 수득된 고형물 및 샘플의 B 함량을 하기 표에 나타낸다:

시간 / h (환류 하에 100°C에서 가열함)	B 함량 (단위 중량%, 원소로서 및 고형물의 총 중량을 기준으로 계산함)
0	2.0
1	결정되지 않음
2	0.37
3	0.18
4	0.13
5	0.12

[0527]

[0528] 4.2 탈이온수 4,980.0 g 중의, 실시예 3.2로부터 수득된 B-MWW 166 g의 혼탁액을 160 r.p.m.에서 교반 하에 100°C에서 20시간 동안 환류시켰다. 백색 혼탁액을 여과시키고, 탈이온수로 세척하였다. 수득된 고형물을 100°C에서 16시간 동안 건조시켰다. 수득된 고형물의 원소로서 계산된 B 함량은 0.05 중량% 미만이었으며, 원소로서 계산된 Si 함량은 44 중량%였다.

[0529] 4.3 메탄을 900.0 g 중의, 실시예 3.2로부터 수득된 B-MWW 30.0 g의 혼탁액을 200 r.p.m.에서 교반 하에 64°C에서 20시간 동안 환류시켰다. 백색 혼탁액을 여과시키고, 탈이온수로 세척하였다. 수득된 고형물을 100°C에서 16시간 동안 건조시켰다. 고형물의 원소로서 계산된 B 함량은 0.39 중량%였으며, 원소로서 계산된 Si 함량은 42 중량%였다.

[0530] 4.2에 따라 물을 이용하여 탈붕소화한 것과 비교하여, 탈붕소화된 재료의 더 높은 B 함량이 관찰되었다. 그럼에도 불구하고, 1가 알코올, 즉, 메탄올로 이루어진 액체 용매 시스템은 B-MWW 제올라이트 재료의 B 함량을 상당히 감소시키는 데 사용될 수 있으며 따라서 B-MWW 제올라이트 재료의 탈붕소화에 사용될 수 있음을 알 수 있다.

비교예

[0532] 실시예 3.3으로부터 수득된 B-MWW 제올라이트 재료를 종래 기술의 교시를 이용하여 탈붕소화시켰으며, 즉, 질산을 함유하는 액체 용매 시스템을 탈붕소화제로 이용하였다. 이 B-MWW 제올라이트 재료는 실시예 3.2로부터 수득된 B-MWW 제올라이트 재료와 실질적으로 동일하며, 따라서, 이 비교예에 따른 결과는 실시예 4.2에 따른 탈붕소

화의 결과와 용이하게 비교될 수 있다.

[0533] 4500 mL의 6 mol/L 질산(수용액) 중의, 실시예 3.3으로부터 수득된 B-MWW 150 g의 혼탁액을 200 r.p.m.에서 교반 하에 100°C에서 20시간 동안 환류시켰다. 백색 혼탁액을 여과시키고, 탈이온수로 세척하였다. 수득된 고형물을 100°C에서 16시간 동안 건조시켰다. 수득된 고형물의 원소로서 계산된 B 함량은 0.09 중량%였으며, 원소로서 계산된 Si 함량은 40 중량%였다.

[0534] 따라서, 동일한 조건 하에서 (탈붕소화 시간: 20시간; 탈붕소화 온도: 100°C; 탈붕소화 교반 속도: 200 r.p.m., 건조 시간: 16시간; 건조 온도: 100°C), 액체 용매 시스템으로서 물을 이용한 본 발명의 탈붕소화는 종래 기술에 따라 탈붕소화된 재료 (0.09 중량%)보다 더 낮은 B 함량 (0.05 중량% 미만)을 갖는 탈붕소화된 재료를 생성함이 밝혀졌다.

실시예 5: B-MWW 제올라이트 재료의 탈붕소화

5.1 B-MWW 재료(골격 구조 MWW의 제올라이트 재료)의 제조

[0537] 480 kg의 탈이온수를 용기 내에 제공하였다. 70 rpm(분당 회전수)에서의 교반 하에서, 166 kg의 붕산을 실온에서 물 중에 혼탁시켰다. 상기 혼탁액을 실온에서 추가로 3시간 동안 교반시켰다. 후속적으로, 278 kg의 피페리딘을 첨가하고, 상기 혼합물을 추가로 1시간 동안 교반시켰다. 생성된 용액에 400 kg의 루독스[®] AS-40을 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 추가로 1시간 동안 70 rpm에서 교반시켰다. 마지막으로 수득한 혼합물을 결정화 용기로 옮기고, 자생 압력 하에서 그리고 교반(50 rpm) 하에서 5시간 내에 170°C로 가열하였다. 170°C의 온도를 120시간 동안 실질적으로 일정하게 유지하였다. 이 120시간 동안, 상기 혼합물을 50 rpm에서 교반시켰다. 후속적으로, 상기 혼합물을 50 내지 60°C의 온도로 냉각시켰다. B-MWW 전구체를 함유하는 수성 혼탁액은, pH-민감성 전극을 이용한 측정을 통하여 결정할 경우 11.3의 pH를 가졌다. 상기 혼탁액으로부터, B-MWW 전구체를 여과에 의해 분리하였다. 그 후, 세척수의 전도도가 700 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 필터 케이크를 실온에서 탈이온수로 세척하였다.

[0538] 그 후 필터 케이크를 물과 혼합하여 고형물 함량이 15 중량%인 혼탁액을 수득하였다. 이 혼탁액을 하기 스프레이 건조 조건을 이용하여 스프레이 타워에서 스프레이 건조시켰다:

[0539] 건조 가스, 노즐 가스: 기술적 질소

[0540] 건조 가스의 온도:

[0541] - 스프레이 타워의 온도(유입): 235°C

[0542] - 스프레이 타워의 온도(유출): 140°C

[0543] 노즐:

[0544] - 상부 구성요소 노즐: 공급자: 게리그; 크기 0

[0545] - 노즐 가스 온도: 실온

[0546] - 노즐 가스 압력: 1바

[0547] 작동 모드: 질소 스트레이트

[0548] 사용한 장치: 1개의 노즐을 갖춘 스프레이 타워

[0549] 구성: 스프레이 타워 - 필터 - 스크러버

[0550] 가스 유량: 1,500 kg/h

[0551] 필터 재료: 노멕스[®] 니들 웨л트 20 m²

[0552] 가요성 튜브 펌프를 통한 투입: SP VF 15 (공급자: 베르더)

[0553] 스프레이 타워는 길이가 2,650 mm이고 직경이 1,200 mm인, 수직 배열된 실린더로 이루어지며, 상기 실린더는 기저부에서 원뿔꼴로 좁아졌다. 코누스(conus)의 길이는 600 mm였다. 실린더의 헤드에 분무 수단(2구성요소 노즐)이 배열되어 있었다. 스프레이 건조시킨 재료를 스프레이 타워의 하류의 필터에서 건조 가스로부터 분리하고, 그 후 건조 가스를 스크러버에 통과시켰다. 혼탁액을 노즐의 내부 개구에 통과시키고, 노즐 가스를

개구를 둘러싸고 있는 링형 슬릿에 통과시켰다.

[0554] 그 후, 스프레이 건조된 재료를 600°C에서 10시간 동안 하소시켰다. 수득한 B-MWW의 원소로서 계산된 B 함량은 1.9 중량%이며, 원소로서 계산된 Si 함량은 41 중량%였다.

5.2 탈봉소화

[0556] 9 kg의 탈이온수 및 실시예 5.1에 따라 수득한 600 g의 스프레이 건조 재료를 250 r.p.m에서의 교반 하에 100°C에서 10시간 동안 환류시켰다. 생성된 탈봉소화된 제올라이트 재료를 여과에 의해 혼탁액으로부터 분리하고, 실온에서 8 ℥ 탈이온수로 세척하였다. 여과 후, 필터 케이크를 120°C의 온도에서 16시간 동안 건조시켰다. 수득한 B-MWW의 원소로서 계산된 B 함량은 0.07 중량% 미만이며, 원소로서 계산된 Si 함량은 42 중량%였다.

실시예 6: B-BEA 재료의 탈봉소화

6.1 B-BEA 재료(골격 구조 BEA의 제올라이트 재료)의 제조

[0559] 209 kg의 탈이온수를 용기 내에 제공하였다. 120 rpm(분당 회전수)에서의 교반 하에서, 355 kg의 테트라에틸암모늄 히드록시드를 첨가하고, 혼탁액을 실온에서 10분 동안 교반시켰다. 그 후, 61 kg의 붕산을 물 중에 혼탁시키고, 혼탁액을 실온에서 추가로 30분 동안 교반시켰다. 후속적으로, 555 kg의 루독스® AS-40을 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 추가로 1시간 동안 70 rpm에서 교반시켰다. 액체 젤은 pH 전극을 이용한 측정을 통하여 결정할 경우 11.8의 pH를 가졌다. 마지막으로 수득한 혼합물을 결정화 용기로 옮기고, 7.2바의 압력 하에서 그리고 교반(140 rpm) 하에서 6시간 내에 160°C로 가열하였다. 후속적으로, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 상기 혼합물을 6시간 내에 160°C로 다시 가열하고, 140 rpm에서 추가로 55시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 후속적으로, 상기 혼합물을 140 rpm에서의 교반 하에서 160°C의 온도에서 추가로 45시간 동안 가열하였다. 7800 kg의 탈이온수를 380 kg의 이 혼탁액에 첨가하였다. 상기 혼탁액을 70 rpm에서 교반시키고, 100 kg의 10 중량% HNO₃ 수용액을 첨가하였다. 이 혼탁액으로부터, BEA 골격 구조를 갖는 봉소 함유 제올라이트 재료를 여과에 의해 분리하였다. 그 후, 세척수의 전도도가 150 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 필터 케이크를 실온에서 탈이온수로 세척하였다.

[0560] 이렇게 수득한 필터 케이크 640 kg을 물 중에 혼탁시켜 고형물 함량이 35 중량%인 혼탁액을 수득하였다. 이 혼탁액을 하기 스프레이 건조 조건을 이용하여 스프레이 타워에서 스프레이 건조시켰다:

[0561] 건조 가스, 노즐 가스: 기술적 질소

[0562] 건조 가스의 온도:

- 스프레이 타워의 온도(유입): 235°C

- 스프레이 타워의 온도(유출): 140°C

[0565] 노즐:

- 상부 구성요소 노즐: 공급자: 게리그; 크기 0

- 노즐 가스 온도: 실온

- 노즐 가스 압력: 1바

[0569] 작동 모드: 질소 스트레이트

[0570] 사용한 장치: 1개의 노즐을 갖춘 스프레이 타워

[0571] 구성: 스프레이 타워 - 필터 - 스크러버

[0572] 가스 유량: 1,500 kg/h

[0573] 필터 재료: 노멕스® 니들 펠트 20 m²

[0574] 가요성 퓨브 펌프를 통한 투입: SP VF 15 (공급자: 베르더)

[0575] 스프레이 타워는 길이가 2,650 mm이고 직경이 1,200 mm인, 수직 배열된 실린더로 이루어지며, 상기 실린더는 기저부에서 원뿔꼴로 좁아졌다. 코누스(conus)의 길이는 600 mm였다. 실린더의 헤드에 분무 수단(2구성요소 노즐)이 배열되어 있었다. 스프레이 건조시킨 재료를 스프레이 타워의 하류의 필터에서 건조 가스로부터

분리하고, 그 후 건조 가스를 스크러버에 통과시켰다. 혼탁액을 노즐의 내부 개구에 통과시키고, 노즐 가스를 개구를 둘러싸고 있는 링형 슬릿에 통과시켰다.

[0576] 그 후, 스프레이 건조된 재료를 500°C에서 5시간 동안 하소시켰다. 수득한 고형물의 원소로서 계산된 B 함량은 1.5 중량%이며, 원소로서 계산된 Si 함량은 43 중량%였다.

6.2 탈붕소화

[0578] 840 kg의 탈이온수를 환류 응축기가 갖추어진 용기 내에 제공하였다. 40 rpm에서의 교반 하에서, 6.1에 따라 수득한 스프레이 건조 재료 28 kg을 이용하였다. 후속적으로, 상기 용기를 닫고, 환류 응축기를 작동시켰다. 교반 속도를 70 rpm으로 증가시켰다. 70 rpm에서의 교반 하에서, 상기 용기의 내용물을 1시간 내에 100°C로 가열하고, 이 온도에서 20시간 동안 유지하였다. 그 후, 상기 용기의 내용물을 50°C 미만의 온도로 냉각시켰다.

[0579] 생성된 골격 구조형 BEA의 탈붕소화된 제올라이트 재료를 2.5바의 질소 압력 하에서 여과에 의해 혼탁액으로부터 분리하고, 실온에서 탈이온수로 4회 세척하였다. 여과 후, 필터 케이크를 질소 스트림에서 6시간 동안 건조시켰다. 그 후, 필터 케이크를 물과 혼합하여 고형물 함량이 40 중량%인 혼탁액을 수득하였다. 이에 따라 혼탁액을 6.1에 기술된 조건 하에서 스프레이 건조시켰다.

[0580] 그 후, 스프레이 건조된 재료를 550°C에서 5시간 동안 하소시켰다(가열 증분(ramp): 2 K/분). 수득한 고형물의 원소로서 계산된 B 함량은 0.03 중량% 미만이며, 원소로서 계산된 Si 함량은 45 중량%였다.

실시예 7: B-CHA 제올라이트 재료의 탈붕소화

7.1 B-CHA 재료(골격 구조 CHA의 제올라이트 재료)의 제조

[0583] 1414 g의 탈이온수의 합성 혼합물을 기재로 하여, 용기 내에 203.8 g의 25 중량%의 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액, 765.7 g의 13.26 중량%의 트리메틸-1-아다만틸암모늄 히드록시드 수용액, 31.0 g의 붕산, 999.6 g의 루독스® AS40, 및 20 g의 시드 재료를 제공하고, 200 r.p.m에서의 교반 하에서 160°C의 온도에서 72시간 동안 열수 조건 하에서 B-CHA 제올라이트를 합성하였다. 사용한 오토클레이브에서, 압력은 5바였다. 합성 절차의 마지막에, 합성 혼합물의 pH는 11.8이었다.

[0584] 결정화로부터 수득한 3,340 g의 혼탁액을 여과시키고, 세척수의 전도도가 50 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 853 g의 습윤 필터 케이크를 120°C에서 5시간 동안 건조시켰다. 수득한 고형물의 원소로서 계산된 B 함량은 1.1 중량%이고, 원소로서 계산된 Si 함량은 42 중량%였다.

7.2 탈붕소화

[0586] 750 g의 탈이온수를 환류 응축기가 갖추어진 용기 내에 제공하였다. 40 rpm에서의 교반 하에서, 7.1에 따라 수득한 건조 재료 50 kg을 이용하였다. 후속적으로, 상기 용기를 닫고, 환류 응축기를 작동시켰다. 교반 하에서, 상기 용기의 내용물을 1시간 내에 100°C로 가열하고, 이 온도에서 10시간 동안 유지하였다. 그 후, 상기 용기의 내용물을 50°C 미만의 온도로 냉각시켰다.

[0587] 생성된 골격 구조형 CHA의 탈붕소화된 제올라이트 재료를 여과에 의해 혼탁액으로부터 분리하고, 세척수의 전도도가 10 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 여과 후, 필터 케이크를 120°C에서 하룻밤 건조시켰다. 수득된 고형물의 원소로서 계산된 B 함량은 0.09 중량%였으며, 원소로서 계산된 Si 함량은 44 중량%였다.

[0588] 하소된 샘플(공기 하에서의 600°C에서의 건조 재료의 하소)의 XRD 패턴을 도 6에 나타낸다.

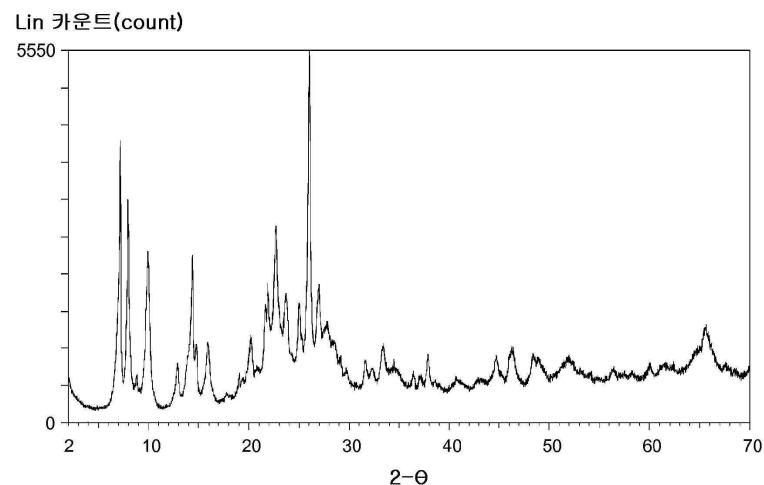
[인용된 종래 기술]

- EP 1 485 321 A1
- P. Wu et al., Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 154 (2004), pp. 2581-2588
- WO 02/057181 A2
- EP 1 490 300 A1
- P. Wu et al., Chemical Communications (2002), pp. 1026-1027
- L. Liu et al., Microporous and Mesoporous Materials vol. 94 (2006) pp. 304-312.

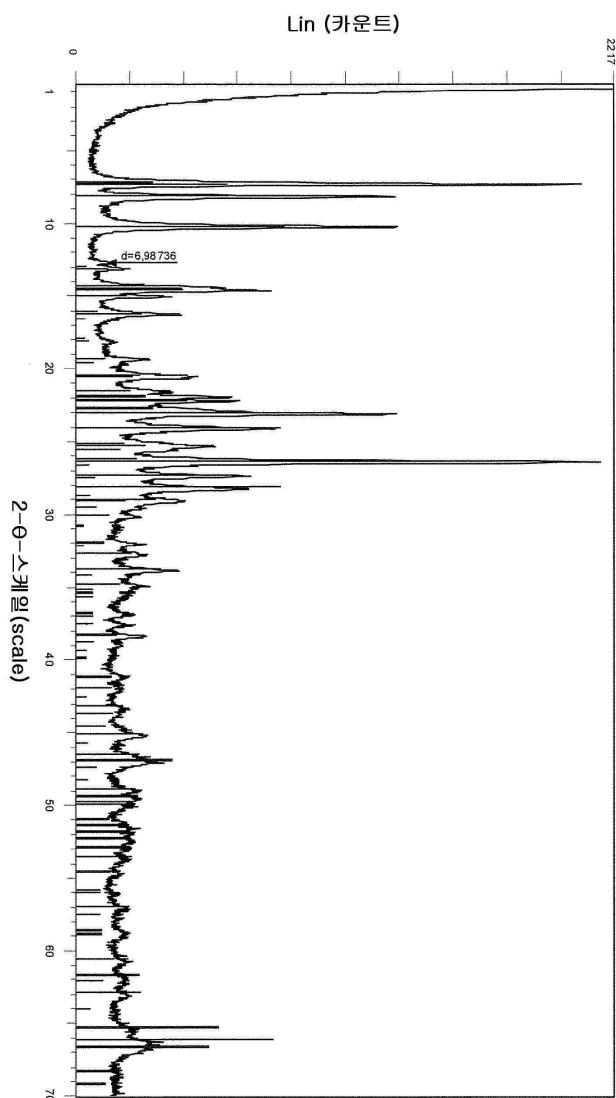
- [0596] - EP 1 324 948 A1
- [0597] - US 4,954,325
- [0598] - M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, Science, vol. 264 (1994) pp. 1910,
- [0599] - S.L. Lawton et al., Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 23 (1998) pp. 109.
- [0600] - P. Wu et al., Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology, Chemistry Letters (2000), pp. 774-775
- [0601] - WO 02/28774 A2

도면

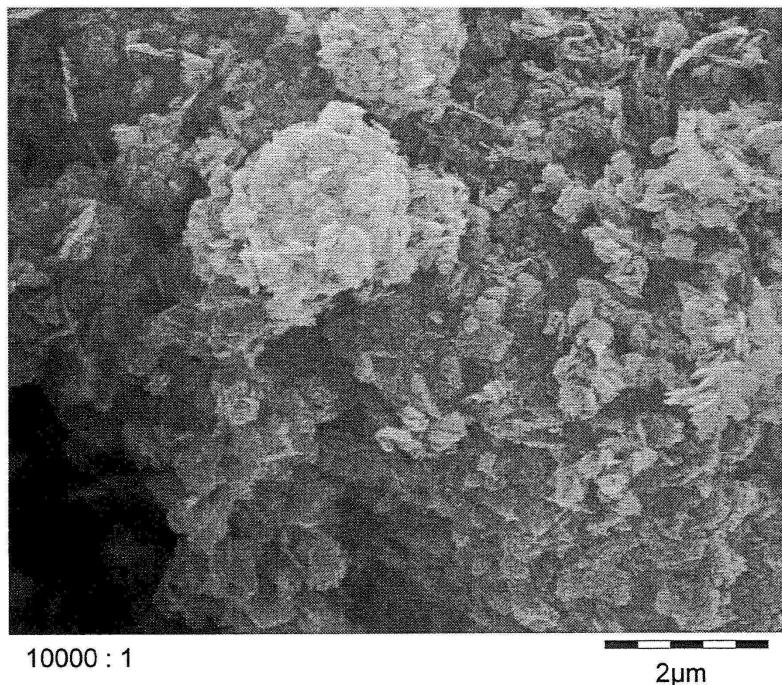
도면1



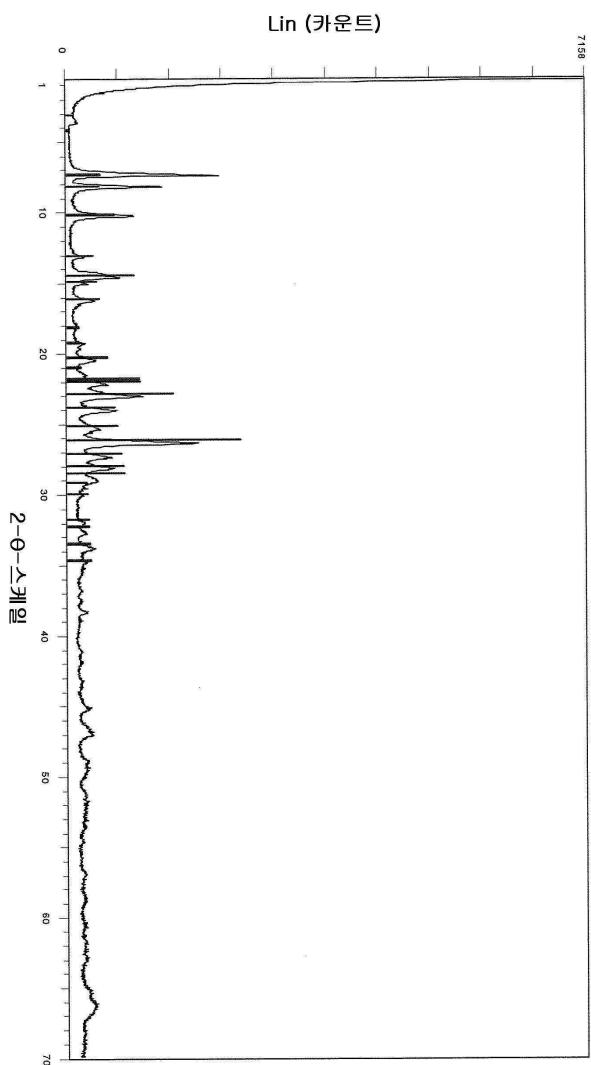
도면2



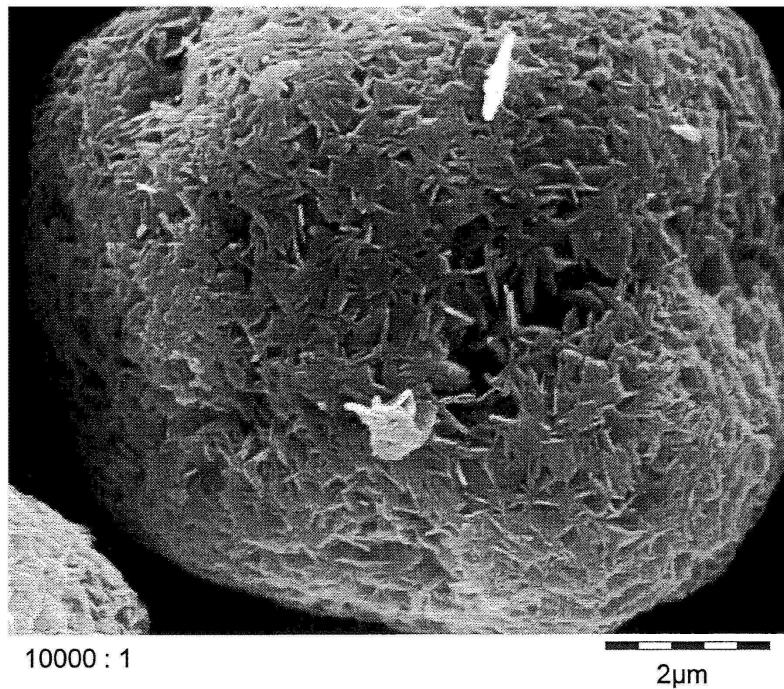
도면3



도면4



도면5



도면6

