



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월15일
(11) 등록번호 10-2166191
(24) 등록일자 2020년10월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 37/02 (2006.01) C01B 39/12 (2006.01)
C01B 39/40 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 37/02 (2013.01)
C01B 39/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7016273
(22) 출원일자(국제) 2013년11월22일
심사청구일자 2018년11월20일
- (85) 번역문제출일자 2015년06월18일
(65) 공개번호 10-2015-0100677
(43) 공개일자 2015년09월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/071456
(87) 국제공개번호 WO 2014/099262
국제공개일자 2014년06월26일
- (30) 우선권주장
61/740,908 2012년12월21일 미국(US)
13155722.5 2013년02월19일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020100088813 A*
US20120027673 A1*
W02001049607 A1
EP00514715 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
미국 텍사스주 77520-2101 베이타운 베이웨이 드
라이브 5200
- (72) 발명자
버튼 알렌 더블유
미국 뉴저지주 08886 스튜어츠빌 페어뷰 서클
1238
클리워드 크리스틴 이
미국 뉴저지주 08809 클린톤 오스틴 힐 로드 5
아페워키 모배
미국 뉴저지주 08865 필립스버그 카일 드라이브
24
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 13 항

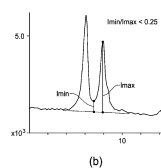
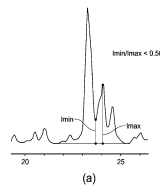
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 소결정 ZSM-5, 이의 합성 및 용도

(57) 요약

본 발명은 ZSM-5의 골격 구조를 갖는 분자체로서, $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과외의 외부 표면적(질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정됨) 및 고유의 X-선 회절 패턴을 갖는 결정체를 포함하는 분자체에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 39/40 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

X-선 회절 패턴을 갖고, ZSM-5의 골격 구조를 갖는 결정성 분자체로서, 적어도 하기 특징:

(i) $I_{\max A}$ 의 배경 초과 강도(intensity above background)를 갖고 $8.90(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 제 1 피크로서, $7.96(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 제 2 피크와 교차하여, $I_{\min A}/I_{\max A}$ 비가 0.33 초과이도록 하는 $I_{\min A}$ 의 배경 초과 강도를 갖는 국지적 최소값을 형성하는 제 1 피크; 및

(ii) $24.0(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 제 3 피크

를 갖고, 이때 상기 제 3 피크가 $I_{\max B}$ 의 배경 초과 강도를 갖고, $23.2(\pm 0.20)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 제 4 피크와 교차하여, 상기 제 3 피크와 상기 제 4 피크의 교차가, $I_{\min B}/I_{\max B}$ 비가 0.90 초과이도록 하는 $I_{\min B}$ 의 배경 초과 강도를 갖는 국지적 최소값을 형성하는, 분자체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정된 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과외의 외부 표면적을 갖는 결정성을 포함하는 분자체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

제 3 피크가 $I_{\max B}$ 의 배경 초과 강도를 갖고, $23.2(\pm 0.20)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 제 4 피크와 교차하여, 상기 제 3 피크와 상기 제 4 피크의 교차점에서 변곡점을 나타내는 복합 피크를 형성하는, 분자체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

$I_{\min A}/I_{\max A}$ 비가 0.40 이상인, 분자체.

청구항 6

삭제

청구항 7

ZSM-5의 골격 구조를 갖는 분자체로서,

질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정된 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과외의 외부 표면적; 및 $23.2(\pm 0.20)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 복합 피크와 교차하여, $I_{\min B}/I_{\max B}$ 비가 0.90 초과이도록 하는 $I_{\min B}$ 의 배경 초과 강도를 갖는 국지적 최소값을 형성하는, $I_{\max B}$ 의 배경 초과 강도를 갖고 $24.0(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 복합 피크를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는 결정성을 포함하는 분자체.

청구항 8

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서,

질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정된 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과외의 외부 표면적을 갖는 결정을 포함하는 분자체.

청구항 9

ZSM-5의 골격 구조를 갖는 분자체로서,

질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정된 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과외의 외부 표면적, 및 21.5 내지 26° 의 2-세타 범위에서 단일 확산 복합 특징부를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는 결정을 포함하는 분자체.

청구항 10

제 1 항, 제 7 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정된 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과외의 외부 표면적을 갖는 결정을 포함하는 분자체.

청구항 11

제 1 항, 제 7 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정된, 내부 표면적보다 큰 외부 표면적을 갖는 결정을 포함하는 분자체.

청구항 12

제 1 항, 제 7 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정된 $550 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과외의 총 표면적을 갖는 결정을 포함하는 분자체.

청구항 13

제 1 항, 제 7 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

n 이 20 이상이고 X 가 3가 원소이고 Y 가 4가 원소인 $X_2O_3 \cdot (n)YO_2$ 의 몰 관계를 포함하는 조성을 갖는 분자체.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

X 가 알루미늄을 포함하고, Y 가 규소 및/또는 게르마늄을 포함하는, 분자체.

청구항 15

공급원료를 유기 화합물 전환 조건에서 제 1 항, 제 7 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 분자체 물질의 활성 형태를 포함하는 촉매와 접촉시켜 전환 생성물을 형성하는 단계를 포함하는, 유기 화합물을 포함하는 공급원료를 전환 생성물로 전환시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소결정 ZSM-5, 이의 합성, 및 이의 흡착제 및 유기 전환 반응용 촉매로서의 용도에 관한 것이다.

[0002] 우선권

[0003] 본원은 2012년 12월 21일자로 출원된 미국 가출원 제 61/740,908 호(이의 개시내용 전체가 본원에 참고로 인용됨)를 우선권 주장한다.

배경 기술

- [0004] 결정성 ZSM-5, 및 구조 지향제(structure directing agent)로서 테트라프로필암모늄 양이온을 사용하는 이의 통상적인 제조는 미국 특허 제 3,702,886 호 및 미국 재발행 특허 제 29,948 호에 개시되어 있으며, 이들의 전체 개시내용을 본원에 참고로 인용한다. 통상적인 ZSM-5는, 다른 공지의 결정성 물질과 구별되는 특징적인 X-선 회절 패턴을 가지며 다양한 유기 전환 반응에 유용한 고기능성 촉매이다.
- [0005] 제올라이트 상에서의 몇몇 산-촉매작용되는 반응의 경우, 제올라이트를 감소된 결정 크기 및 이에 따라 증가된 외부 표면적으로 사용함으로써 반응물 및/또는 생성물 분자의 확산 길이를 감소시키는 것이 유리하다. 이는, 제올라이트의 형태 선택적 영향을 감소시키는 효과를 갖지만, 강한 작용만을 필요로 하는 반응의 경우, 이는 중요하지 않을 수 있다.
- [0006] 소결정 ZSM-5의 예는 미국 특허 제 5,240,892 호에 개시되어 있으며, 여기에서는 ZSM-5가 약 0.05 μm 이상, 바람직하게는 약 0.1 μm 이상의 제 1 및 제 2 주요 치수 및 약 0.02 μm 미만, 바람직하게는 약 0.01 μm 미만의 작은 제 3 치수를 갖는 소판(platelet) 형태이다. ZSM-5는 3.0 중량% 이상의 메시틸렌 흡수능을 가지며, 유기 지향제 부재 하에 또는 지향제로서 프로필아민을 사용하여, 실리카 공급원으로서 침전 실리카를 사용하여 제조된다.
- [0007] 또한, 문헌[*Chem. Mater.* 21(2009) 641-654]에서 세라노(D. Serrano) 등은 테트라프로필암모늄(TPA) 이온 및 페닐아미노프로필트라이메톡시실란의 이중 템플레이트(dual template)를 사용하여 5 내지 10 nm 정도로 작은 ZSM-5 결정을 합성하는 것을 개시한다. 이 방법에서는, 제올라이트 결정화 개시 전에 단기간 동안 합성 겔을 예열한 후 실란화제가 도입된다. 세라노 등의 도 1은 결정화된 생성물의 개략도를 보여주고 도 2는 생성물의 TEM 이미지를 도시한다. 이 TEM 이미지는 매우 작은 입자를 보여주지만, 이 작업으로부터의 생성물의 분말 XRD에서 피크는 5 내지 10 nm 결정에 대해 예상되는 것만큼 넓지는 않다.
- [0008] 류(Ryoo) 및 공동연구자들은 문헌["Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived, catalysts", *Nature* 461, 246-249(10 September 2009)]에서, 22개 탄소 원자 알킬 쇠 및 6개 탄소 원자 메틸렌 쇠에 의해 이격된 2개의 4급 암모늄 기로 구성된 단일 템플레이트제를 사용하여 단일 단위 셀 두께 버전의 ZSM-5를 합성하는 것을 보고하였다. 여기서는, 4급 암모늄 기들이 단일 단위 셀 나노시트 내에 위치되며, 이들은 서로 긴 알킬 쇠에 의해 이격되어 있다. 류 등의 도 3은 단일 단위 셀 두께인 단일 아멜라(amellar) 및 다중 아멜라 버전의 ZSM-5 결정의 개략도를 도시한다.
- [0009] 많은 나노결정성 생성물의 단리에서 공통의 문제는, 이들의 응집체가 너무 작아서 생성물을 간단한 여과 기법에 의해서가 아니라 원심분리에 의해 수집해야만 한다는 점이다. 따라서, 대량생산하는 것은 가공하기가 어렵다.
- [0010] 본 발명에 따르면, 새로운 초소결정(ultra-small crystal) 형태의 ZSM-5가 제조될 수 있음을 발견하였다. 이 초소결정 형태의 ZSM-5는 고유의 분말 XRD 패턴을 가지며 본원에서는 EMM-20으로도 지칭된다. EMM-20은 넓은 범위의 Si/Al 비(10까지 무제한)에 걸쳐 제조될 수 있으며, 일반적으로 고도로 응집된 형태로 제조되어 표준 여과 기법에 의해 수집될 수 있게 한다. EMM-20은, 강한 산 작용 및 큰 표면적이 중요한 반응에서 촉매로서 유용할 수 있다.

발명의 내용

- [0011] 하나의 양태에서, 본 발명은, 적어도 하기 특징을 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는 분자체이다:
- [0012] (i) $8.90(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-세타(theta)에서 최대값을 갖는 제 1 피크(이는 I_{max_A} 의 배경 초과 강도를 갖고, $7.96(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 제 2 피크와 교차하여, $I_{\text{min}_A}/I_{\text{max}_A}$ 비가 0.33 초과이도록 하는 I_{min_A} 의 배경 초과 강도를 갖는 국지적 최소값을 형성함); 및
- [0013] (ii) $24.0(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 제 3 피크.
- [0014] 하나의 실시양태에서, 제 3 피크는 I_{max_B} 의 배경 초과 강도를 갖고, $23.2(\pm 0.20)^\circ$ 의 2-세타에서 최대값을 갖는 제 4 피크와 교차하여, 제 3 피크와 제 4 피크의 교차가 변곡점(inflexion point)을 나타내거나, $I_{\text{min}_B}/I_{\text{max}_B}$ 비가 0.90 초과이도록 하는 I_{min_B} 의 배경 초과 강도를 갖는 국지적 최소값을 형성한다.

- [0015] 추가의 양태에서, 본 발명은, ZSM-5의 골격 구조를 갖고, $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과와 외부 표면적(질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정됨), 및 $24.0(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-췌타에서 최대값을 갖는 복합 피크(이는 I_{max_B} 의 배경 초과 강도를 갖고, $23.2(\pm 0.20)^\circ$ 의 2-췌타에서 최대값을 갖는 복합 피크와 교차하여, $I_{\text{min}_B}/I_{\text{max}_B}$ 비가 0.90 초과이도록 하는 I_{min_B} 의 배경 초과 강도를 갖는 국지적 최소값을 형성함)를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는 분자체이다.
- [0016] 또 하나의 양태에서, 본 발명은, ZSM-5의 골격 구조를 갖고, $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과와 외부 표면적(질소 물리흡착에 대한 t-플롯 방법에 의해 측정됨), 및 21.5 내지 26 범위 $^\circ$ 의 2-췌타에서 단일 확산 복합 특징부를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는 분자체이다.
- [0017] 하나의 실시양태에서, 상기 결정은 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과와 외부 표면적 및 $525 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과와 총 표면적을 갖는다. 일부 경우, 상기 결정은 그의 내부 표면적보다 큰 외부 표면적을 갖는다.
- [0018] 하나의 실시양태에서, 상기 분자체는 $\text{X}_2\text{O}_3:(n)\text{YO}_2$ 의 몰 관계(이때, n은 약 20 이상이고, X는 3가 원소, 예를 들면 알루미늄이고, Y는 4가 원소, 예를 들면 규소 및/또는 게르마늄임)를 포함하는 조성을 갖는다.
- [0019] 다른 양태에서, 본 발명은 유기 화합물을 포함하는 공급원료를 전환 생성물로 전환시키는 방법이며, 상기 방법은 상기 공급원료를 유기 화합물 전환 조건에서 본원에 기술된 분자체 물질의 활성 형태를 포함하는 촉매와 접촉시키는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1의 (a) 및 (b)는, 미국 특허 제 5,240,892 호에 따라 제조된 통상적인 ZSM-5 생성물의 X-선 패턴의 19 내지 26° 의 2-췌타 영역 및 5 내지 12° 의 2-췌타 영역을 각각 도시한다.
- 도 2는 3일간 결정화(상부 패턴), 3일 22시간 결정화(중간 패턴) 및 4일간 결정화(하부 패턴) 후의 실시예 2의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 비교한다.
- 도 3은 4일간 결정화 후 하소 전(상부 패턴) 및 하소 후(하부 패턴)의 실시예 2의 생성물의 X-선 회절 패턴을 비교한다.
- 도 4는 실시예 2의 합성시 생성물의 주사 전자 현미경(SEM)을 제공한다.
- 도 5는 실시예 3의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 도시한다.
- 도 6은 24시간 동안 결정화(하부 패턴) 및 30시간 동안 결정화(상부 패턴) 후의 실시예 4의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 비교한다.
- 도 7은 1일간 결정화(상부 패턴), 2일간 결정화(중간 패턴) 및 6일간 결정화(하부 패턴) 후의 실시예 5의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 비교한다.
- 도 8은 실시예 6의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 비교한다.
- 도 9는, 사전-용해된 혼중 알루미늄으로 제조된 실시예 6의 4차 실험 생성물의 ^{27}Al MAS NMR을 도시한다.
- 도 10은 실시예 6의 4차 실험 생성물의 SEM 이미지를 제공한다.
- 도 11은 실시예 6의 4차 실험 생성물의 박편 시편(microtomed specimen)의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 도시한다.
- 도 12는 실시예 6의 4차 실험 생성물의 샘플의 결정학적 모서리(crystallographic edge)의 각각에 대한 결정 치수의 분포를 보여주는 막대 그래프이다.
- 도 13의 (a) 내지 (e)는 각각 실시예 7 내지 11의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 도시한다.
- 도 14의 (a) 내지 (f)는 각각 실시예 12 내지 17의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 도시한다.
- 도 15의 (a) 내지 (e)는 각각 실시예 19 내지 23의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 도시한다.

도 16은 실시예 22의 합성시 생성물의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 제공한다.

도 17은 실시예 22의 생성물의 ^{27}Al MAS NMR을 도시한다.

도 18은 실시예 23의 생성물의 SEM 이미지를 제공한다.

도 19는 실시예 23의 생성물의 ^{27}Al MAS NMR을 도시한다.

도 20의 (a) 내지 (c)는 실시예 24 내지 26의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 도시하고, 도 20의 (d) 및 (e)는 실시예 27의 합성시 및 하소시 생성물의 X-선 회절 패턴을 도시한다.

도 21은 실시예 24의 생성물의 SEM 이미지를 도시한다.

도 22의 (a) 내지 (c)는 각각 실시예 28, 29 및 31의 합성시 생성물의 X-선 회절 패턴을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본원에는, 고유의 X-선 회절 패턴을 나타내어 EMM-20으로 명명된 ZSM-5의 새로운 초소결정 형태가 기술된다.

[0022] 예를 들면, 미국 특허 제 3,702,886 호 및 미국 재발행 특허 제 29,948 호에 개시된 바와 같이 테트라프로필암모늄 양이온의 존재 하에, 통상적으로 합성될 때, ZSM-5의 전형적인 제조는 하기 표 1에 요약한 특성 라인을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는다.

표 1

[0023]

평면간 d-간격(Å)	2-세타($^{\circ}$)	상대 강도(100 x I/I ₀)
11.10±0.25	7.98±0.17	s-vs
9.85±0.30	9.03±0.28	m-vs
6.70±0.10	13.22±0.20	w
6.34±0.10	14.06±0.22	w
5.98±0.10	14.81±0.25	w
5.57±0.10	15.91±0.29	w
5.00±0.10	17.74±0.36	w
4.36±0.10	20.38±0.48	w
4.25±0.08	20.90±0.40	w
4.08±0.05	21.79±0.27	w
3.85±0.07	23.08±0.46	m-vs
3.71±0.05	23.99±0.33	w-m
3.62±0.04	24.59±0.27	w
3.04±0.03	29.39±0.30	w
2.99±0.02	29.89±0.21	w

[0024] 여기에 보고된 X-선 회절 데이터는, 구리 K-알파 복사선을 사용하여, 게르마늄 고체 상태 검출기가 구비된, 엑셀레이터(Xcelerator) 멀티채널 검출기를 갖는 파넬리티컬 엑스퍼트 프로(Panalytical X'Pert Pro) 회절 시스템으로 수집하였다. 상기 회절 데이터는, 0.02° 의 2-세타(이때, 세타는 브래그(Bragg) 각도임)에서 스텝-스캐닝하고 각 스텝마다 2초의 유효 카운팅 시간을 사용하여 기록되었다. 평면간 간격(d-간격)은 옹스트롬 단위로 산출되었고, 라인의 상대 강도 I/I₀는 배경 위의 피크 강도 대 최강 라인 강도의 비이다. 상기 강도는 로렌츠(Lorentz) 및 편광 효과에 대해 보정되지 않은 것이다. 상기 상대 강도는 부호 vs=매우 강함(75 내지 100), s=강함(50 내지 74), m=중간(25 내지 49) 및 w=약함(0 내지 24)으로 주어진다.

[0025] 제올라이트의 X-선 패턴에서 특정 라인은 제올라이트 결정의 관련 치수가 감소함에 따라 넓어지는 경향이 있어서 인접 라인들이 중첩되기 시작하여 단지 부분적으로 분리된 피크 또는 분리되지 않은 넓은 피크로서 나타날 수 있음은 공지되어 있다. 본원에 기술된 ZSM-5의 특정 실시양태에서, 이러한 라인 넓어짐은 X-선 패턴의 21.5 내지 26° 의 2-세타 범위(4.13 내지 3.42 Å 범위의 d-간격)에서 단일 확산 복합 특징부만 존재하게 한다. 그러한 경우, $24.0 \pm 0.30^{\circ}$ 의 2-세타 부근의 복합 피크의 최대값 및 $24.4 \pm 0.30^{\circ}$ 의 2-세타 부근의 복합 피크의 최대값은 숄더(shoulder)로서 나타나거나 $23.2(\pm 0.20)^{\circ}$ 의 2-세타 부근의 최대값을 갖는 큰 확산 복합 피크의 일부를 형성한다.

[0026] 전형적인(보다 큰 결정자(crystallite)) ZSM-5 샘플의 분말 X-선 패턴에서, 23.2° 의 2-췌타 부근의 최대값을 갖는 복합 피크 및 24.0° 의 2-췌타 부근의 복합 피크는 교차하여 명백히 가시적인 국지적 최소값을 형성할 것이다(도 1의 (a) 참조). 이러한 전형적인 ZSM-5 제조에서, 이 국지적 최소값의 상대적 배경-공제 강도(relative background-subtracted intensity)(I_{\min})의 상기 24.0° 의 2-췌타 부근의 복합 피크의 상대적 배경-공제 강도(I_{\max})에 대한 비율은 제올라이트의 합성시 및 하소시 형태 둘다에서 0.40 미만일 것이다. 본 초소결정 물질의 하나의 실시양태에서, 상기 국지적 최소값은 여전히, 24.0° 의 2-췌타 부근의 복합 피크와 명백히 구별되지만(예를 들면, 실시예 2의 도 3 참조), 이 예에서 I_{\min}/I_{\max} 비는 0.90 초과이다. 다른 실시양태에서, 상기 결정은 매우 작게 되어, 피크가 매우 심하게 넓어져서 24.0° 부근의 피크 최대값이 $23.2(\pm 0.20)^\circ$ 의 2-췌타 부근의 최대값을 갖는 큰 확산 복합 피크의 변곡점으로서 보이거나(예를 들면, 도 7의 하부 패턴 참조) 또는 국지적 최대치 또는 변곡점이 $24.0(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-췌타 부근의 복합 피크와 구별되지 않는다(도 8의 상부 패턴 참조). 이들 극한적인 경우에서, I_{\min}/I_{\max} 비는 1.0에 근접한다.

[0027] 유사하게, 전형적인 ZSM-5 제조에서, $7.96(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-췌타 부근의 최대값을 갖는 복합 피크 및 $8.90(\pm 0.30)^\circ$ 의 2-췌타 부근의 최대값을 갖는 복합 피크는 교차하여 명백히 가시적인 국지적 최소값을 형성하며(도 1의 (b) 참조), 여기서 이 국지적 최소값의 상대적 배경-공제 강도(I_{\min})의 상기 8.90° 의 2-췌타 부근의 복합 피크의 상대적 배경-공제 강도(I_{\max})에 대한 비율은 제올라이트의 합성시 형태 및 하소시 형태 둘다에서 0.20 미만일 것이다. 대조적으로, 실시예 2에서 제조된 본 초소결정 물질(도 3의 X-선 패턴 참조)에서 I_{\min}/I_{\max} 비는 0.33 초과이다. 다른 실시양태(초소결정을 가짐)에서, I_{\min}/I_{\max} 비는 0.40 이상일 것이다. 바람직한 배향 효과가 존재할 수 있는 경우, X-선 패턴에 대한 그의 영향을 최소화하기 위해 주의하여야 함을 명심하여야 한다.

[0028] 본 발명의 초소결정 실시양태에서, ZSM-5 결정은 전형적으로 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 일부 경우 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 심지어 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과와 외부 표면적 및 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 일부 경우 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 심지어 $650 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과와 총 표면적을 갖는다. 하나의 실시양태에서, 상기 ZSM-5 결정은 그의 내부 표면적보다 큰 외부 표면적을 갖는다. 본원에 주어진 모든 표면적 값은 t-플롯 방법을 사용하여 질소 물리흡착 데이터로부터 결정된다. 이 방법의 상세 내용은 문헌[Lippens, B.C. and deBoer, J.H., "Studies on pore systems in catalysts: V. The t method", J. Catal., 4, 319(1965)]에서 찾을 수 있으며, 이의 전체 내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0029] 그러한 초소결정 물질의 경우 그 물질을 ZSM-5 구조를 갖는 것으로 동정하기에 X-선 회절은 충분하지 않을 수 있으며, 그러한 경우 다른 분석 방법, 예를 들면 고분리능 투과 전자 현미경법 및 전자 회절법이 그 물질을 ZSM-5로서 동정하는데 필요할 수도 있다.

[0030] 본원에 기술된 ZSM-5 물질은 $X_2O_3:(n)YO_2$ 의 몰 관계(이때, n은 약 20 이상이고, X는 3가 원소, 예를 들면 알루미늄이고, Y는 4가 원소, 예를 들면 규소 및/또는 게르마늄임)를 포함하는 조성을 갖는다.

[0031] 본원에 기술된 ZSM-5 결정은 물, 알칼리 또는 알칼리토 금속(M), 하이드록사이드 이온, 4가 원소 Y, 임의적으로 3가 원소 X의 옥사이드, 및 1,4-비스(N-펜틸피롤리디늄)부탄 2가 양이온(dication), 1,5-비스(N-펜틸피롤리디늄)펜탄 2가 양이온 및 1,6-비스(N-펜틸피롤리디늄)헥산 2가 양이온 중 하나 이상으로부터 선택된 구조 지향제(Q)의 공급원들을 포함하는 합성 혼합물로부터 제조될 수 있으며, 상기 합성 혼합물은 옥사이드의 몰비 면에서 하기 범위 내의 조성을 갖는다:

반응물	유용한 범위	바람직한 범위
YO_2/X_2O_3	20 이상	24 이상
H_2O/YO_2	10 내지 60	20 내지 50
OH^-/YO_2	0.2 내지 0.6	0.25 내지 0.50
M/YO_2	0.05 내지 0.40	0.1 내지 0.40
Q/YO_2	0.05 내지 0.20	0.05 내지 0.20

[0032]

[0033] 4가 원소 Y의 적합한 공급원은 선택된 원소 Y에 달려 있지만, 바람직한 실시양태에서 Y는 규소 및/또는 게르마늄이며, 실리카, 혼중 실리카, 침전 실리카, 알칼리금속 실리케이트, 테트라알킬 오쏘실리케이트 및 게르마늄 옥사이드의 콜로이드성 현탁액을 포함한다. 존재한다면, 3가 원소 X는 보통 알루미늄이며, 알루미늄의 적합한 공급원은 수화된 알루미나 및 수용성 알루미늄 염, 예를 들면 알루미늄 니트레이트를 포함한다. 알루미늄과 규소의 조합된 공급원은 클레이 또는 처리된 클레이, 예를 들면 메타카올린을 포함할 수 있다. 다른 조합된 X 및

Y 공급원, 예를 들면 알루미늄실리케이트 제올라이트, 예를 들면 제올라이트 Y를 또한 사용할 수도 있다.

- [0034] 적합한 Q 공급원은 관련 다이-4급 암모늄 화합물의 하이드록사이드 및/또는 염이다. 상기 화합물 자체가 신규하다고 여겨지지만, 이들은 N-펜틸피롤리딘과 1,4-다이브로모부탄, 1,5-다이브로모펜탄 또는 1,6-다이브로모헥산의 반응에 의해 쉽게 합성될 수 있다.
- [0035] 일부 실시양태에서, 상기 합성 혼합물은 또한 사전 합성으로부터의 분자체 물질, 예를 들면 ZSM-5의 씨드를 바람직하게는 합성 혼합물의 0.01 중량 ppm 내지 10,000 중량 ppm, 예를 들면 100 중량 ppm 내지 5,000 중량 ppm의 양으로 사용할 수 있다.
- [0036] 상기 합성 혼합물로부터의 ZSM-5의 결정화는 적합한 반응기 용기, 예를 들면 폴리프로필렌 자(jar) 또는 테플론 라이닝되거나 스테인레스 강 재료의 오토클레이브에서 정적 또는 교반되는 조건 하에서 약 80 내지 약 200℃의 온도에서, 사용된 온도에서 결정화가 일어나기에 충분한 시간, 예를 들면 약 1 내지 약 21일 동안 수행될 수 있다. 이후, 상기 액체로부터 결정을 분리하고 회수한다.
- [0037] 원한다면, 상기 물질의 X_2O_3/YO_2 의 몰비에 따라, 합성시의 ZSM-5 중의 임의의 알칼리 또는 알칼리토 금속 양이온을 당분야에 널리 공지된 기법에 따라 다른 양이온과의 이온 교환에 의해 대체할 수 있다. 바람직한 대체 양이온은 금속 이온, 수소 이온, 수소 전구체, 예를 들면 암모늄 이온, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 양이온은, 특정 탄화수소 전환 반응에 대한 촉매 활성을 조절하는 것이다. 이는 수소, 희토 금속 및 원소주기율표의 2 내지 15족 금속을 포함한다. 본원에 사용된 주기율표 족에 대한 번호부여 체계는 문헌[Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985)]에 개시된 바와 같다.
- [0038] 합성된 ZSM-5는 또한, 그의 합성에 사용된 유기 지향제 Q의 일부 또는 전부를 제거하기 위한 처리로 처리될 수 있다. 이것은 편리하게는, 합성된 물질을 약 370℃ 이상의 온도에서 1분 이상 일반적으로는 20시간 이하 동안 가열하는 열처리에 의해 수행된다. 대기압 미만의 압력이 상기 열처리에 사용될 수 있지만 대기압이 편의상 바람직하다. 열처리는 약 925℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 달리, 유기 지향제 Q는 오존 처리에 의해 제거될 수 있다(예를 들면, 문헌[Parikh et al., Microporous and Mesoporous Materials 76(2004) 17-22] 참조). 유기-비합유(organic-free) 생성물, 특히 그의 금속, 수소 및 암모늄 형태가 특히 특정 유기(예를 들면, 탄화수소) 전환 반응의 촉매작용에 유용하다.
- [0039] 본 분자체는, 수소화-탈수소화 기능이 수행되는 수소화 성분, 예를 들면 몰리브덴, 레늄, 니켈, 코발트, 크롬, 망간 또는 귀금속, 예를 들면 백금 또는 팔라듐과 친밀히(intimately) 배합될 수 있다. 그러한 성분은 (1) 공결정화에 의해, (2) IIIA 족 원소, 예를 들면 알루미늄이 구조 내에 존재하는 정도로 조성물 내로 이온교환되어, (3) 함침되어, 또는 (4) 물리적으로 친밀히 혼합되어, 조성물 내에 존재할 수 있다. 그러한 성분은, 예를 들면, 백금의 경우, 실리케이트를 백금 금속-함유 이온을 함유하는 용액으로 처리하는 것과 같이 하여, 함침되거나 상부에 존재할 수 있다. 따라서, 이 목적에 적합한 백금 화합물은 클로로백금산, 백금 클로라이드 및 백금 아민 착체를 함유하는 다양한 화합물을 포함한다.
- [0040] 본 분자체는, 흡착제로서 또는 촉매로서 사용시, 적어도 부분적으로 탈수되어야 한다. 이것은, 공기, 질소 등과 같은 대기 중에서 대기압, 대기압 미만 또는 대기압 초과 압력에서 30분 내지 48시간 동안 200 내지 약 370℃ 범위의 온도로 가열함으로써 수행될 수 있다. 탈수는 또한, 단지 진공 중에 ZSM-5를 위치시킴으로써 실온에서 수행될 수도 있으며, 충분한 정도의 탈수를 얻기 위해서는 더 긴 시간이 필요하다.
- [0041] 본원에 기술된 ZSM-5는, 흡착제로서, 또는 특히 그의 알루미늄실리케이트 형태에서는 현재 상업적/공업적 중요성을 지닌 다양한 유기 화합물 전환 공정을 촉진하는 촉매로서 사용될 수 있다. 본 ZSM-5에 의해 효과적으로 촉매작용되는 화학적 전환 공정의 예는 높은 산 활성 및 큰 표면적이 중요한 공정들이다.
- [0042] 많은 촉매의 경우에서와 같이, 본 ZSM-5에는 유기 전환 공정에 사용되는 온도 및 다른 조건에 견디는 다른 물질을 혼입시키는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 물질은 활성 및 비활성 물질, 및 합성 또는 천연 제올라이트, 뿐만 아니라 무기 물질, 예를 들면 클레이, 실리카 및/또는 금속 옥사이드, 예를 들면 알루미늄을 포함한다. 후자는 천연적인 것이거나, 실리카 및 금속 옥사이드의 혼합물을 비롯한 젤라틴성 침전물 또는 젤 형태일 수 있다. 본 ZSM-5와 함께(즉, 신규 결정의 합성 중에 존재하거나 그와 조합되어) 활성인 물질을 사용하는 것은, 특정 유기 전환 공정에서 촉매의 전환율 및/또는 선택성을 변화시키는 경향이 있다. 비활성 물질은 적합하게는 희석제로 작용하여 주어진 공정에서 전환 정도를 제어하여, 반응 속도를 제어하기 위한 다른 수단을 사용하지 않고도 생성물이 경제적이고 주문한 방식으로 수득될 수 있도록 한다. 이 물질은 천연 클레이, 예를 들면 벤토나이트 및 카올린 내로 혼입되어, 상업적 운전 조건 하에서 촉매의 파쇄 강도(crush strength)를 개선할 수 있

다. 상기 물질, 즉 클레이, 옥사이드 등은 촉매에 대한 결합체로서 기능한다. 우수한 파쇄 강도를 갖는 촉매를 제공하는 것이 바람직한데, 그 이유는 상업적으로 사용시 촉매가 분말-유사 물질로 부서지는 것을 방지하는데 바람직하기 때문이다. 이들 클레이 및/또는 옥사이드 결합체는 촉매의 파쇄 강도 개선용으로만 보통 사용되어 왔다.

[0043] 본 ZSM-5와 복합체화될 수 있는 천연 클레이는 몬모릴로나이트 및 카올린 족을 포함하며, 이들 족은 수벤토나이트, 및 딕시(Dixie), 맥나미(McNamee), 조지아(Georgia) 및 플로리다(Florida) 클레이 등으로 보통 공지된 카올린을 포함하며, 이들의 주요 미네랄 성분은 할로이사이트, 카올리나이트, 딕카이트, 나크라이트 또는 아나옥사이트이다. 그러한 클레이는 원래 채광된 원광 상태로 사용될 수 있고, 또는 초기에 하소, 산 처리, 또는 화학적 개질 공정으로 처리될 수 있다. ZSM-5와의 복합체화에 유용한 결합체는 또한 무기 옥사이드, 예를 들면 실리카, 지르코니아, 티타니아, 마그네시아, 베릴리아, 알루미늄 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0044] 상기 물질 이외에, 본 ZSM-5는 다공성 매트릭스 물질, 예를 들면 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아, 뿐만 아니라 3원 조성물, 예를 들면 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아와 복합체화될 수 있다.

[0045] ZSM-5 및 무기 옥사이드 매트릭스의 상대적인 비율은 넓게 변할 수 있으며, ZSM-5 함량은 복합체의 약 1 내지 약 90 중량% 범위이고, 더 일반적으로는, 특히 복합체가 비드 형태로 제조될 때, 복합체의 약 2 내지 약 80 중량% 범위이다.

[0046] 본 발명을 이하 실시예 및 첨부 도면을 참조로 더 자세히 설명한다.

[0047] **실시예 1: N-펜틸피롤리딘의 C4 다이쿼트(diquat)의 제조**

[0048] 하기 절차에 따라 펜탄알의 피롤리딘에 의한 환원성 아민화에 의해 N-펜틸피롤리딘을 먼저 제조한다.

[0049] 질소 기체 유동이 구비된 1L 흡인(suction) 플라스크에 500 mL의 테트라하이드로푸란(THF)을 넣었다. 31.9 g의 펜탄알(0.37 몰) 및 이어서 24.9 g의 피롤리딘(0.35 몰)을 상기 THF 내로 혼합시켰다. 질소 유동을 중단하고, 이어서 100 g의 나트륨 트리아세톡시보로하이드라이드 분말을 5 내지 10 g 씩 상기 용액에 가하였다. 상기 첨가 중에 격렬한 교반을 이용하여, 상기 분말이 상기 플라스크의 하부에서 뭉치지 않고 현탁액의 효과적인 혼합이 일어나도록 하였다. 상기 나트륨 트리아세톡시보로하이드라이드 분말의 각각의 첨가 후에는 적절한 시간을 두어 상기 분말의 다음 첨가 전에 균일한 슬러리가 형성되도록 하였다. 상기 분말 모두가 첨가되면, 질소 유동을 시작하였다. 2일 후에, 275 g의 24% 수산화 칼륨(KOH) 용액을 천천히 첨가하여 현탁액을 켄칭시킴으로써, 생성물을 마무리처리(work-up)하였다. 이어서, 생성된 용액으로부터 생성물을 펜탄으로 추출하였다. 이어서 유기 분획을 분리 깔때기로 수집하고 무수 황산 마그네슘으로 건조하였다. 이어서 감압 하에 THF 및 펜탄 용매의 회전 증발에 의해 아민 생성물을 분리하였다.

[0050] N-펜틸피롤리딘과 1,4-다이브로모부탄 간의 반응에 의해 C4 다이쿼트를 형성하였다. 125 mL 테플론 라이너의 내부에서 65 mL의 아세토니트릴에 20.0 g의 N-펜틸피롤리딘(0.14 몰)을 가하였다. 혼합물에 13.93 g의 1,4-다이브로모부탄(0.064 몰)을 가하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고 파르(Parr) 스틸 오토클레이브 내부에 밀봉하고 이어서 80°C에서 4일 동안 가열하였다. 이어서 여과에 의해 고체 침전물을 수집하고 아세톤으로 세척하였다. 아세톤 세척 후, 추가의 생성물의 여액 내에서 침전되었다. 이어서 합쳐진 고체를 에터로 세척하고 건조시켰다. 깨끗한 생성물의 총 수율은 18.8 g이었다. ^1H 및 ^{13}C NMR은 생성물이 순수함을 보여주었다. 이어서 다이브로마이드 염을 물에 용해시키고 다우엑스(Dowex) LC NG 하이드록사이드 교환 수지의 컬럼에 통과시킴으로써 상기 염을 하이드록사이드 형태로 이온교환시켰다. 수성 용액의 농도를, 표준 0.1 N 염산(HCl) 용액으로 적정하여 결정하였다.

[0051] 1,4-다이브로모부탄 대신에 1,5-다이브로모펜탄 및 1,6-다이브로모헥산을 각각 사용하여 유사한 방식으로 N-펜틸피롤리딘의 C5 및 C6 다이쿼트 염을 제조하였다.

[0052] **실시예 2: N-펜틸피롤리딘의 C4 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**

[0053] 본 합성은, (1,4-다이브로모부탄과 N-펜틸피롤리딘의 반응으로부터 제조된) N-펜틸피롤리딘의 C4 다이쿼트의 하이드록사이드-교환된 형태를 사용하여 수행되었다. 55.1 g의 상기 다이쿼트 용액($[\text{OH}^-] = 1.02 \text{ mmol/g}$)을 49.1 g의 1N KOH 및 22.4 g의 탈이온수와 혼합하였다. 1.59 g의 훈증 알루미늄을 가하고, 혼합물을 철저히 혼합하여

균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 현탁액 내로 41.6 g의 루독스(Ludox) AS-40 콜로이드성 실리카를 혼합하였다. 혼합물을 테플론 라이너 내부에 넣고 상부 교반기가 구비된 300 mL 용량의 파르 오토클레이브 내부에 밀봉하였다. 상기 상부 교반기는 150 rpm으로 설정되었다. 겔을 4시간에 걸쳐 160℃로 가열하였다. 3일 후, 상기 오토클레이브로부터 샘플을 제거하고(온라인), 분말 X-선 회절(XRD) 분석을 위해 마무리처리하였다. 생성물은 주로, 4.5°의 2-세타 주변에서 강한 피크를 갖는 적층된 상(phase)과 미량의 초소결정 ZSM-5였다. 이 시점에서 온도를 150℃로 낮추었다. 150℃에서 추가의 22시간 후에, 생성물은 소량의 상기 적층상 불순물을 갖는 초소결정 ZSM-5였다. 추가의 2시간 후에, 생성물은 순수한 ZSM-5였다. 도 2는 3일, 완료 2시간 전, 및 4일 후 완료시에 취해진 샘플링 시점 순서의 분말 XRD 패턴을 비교한다.

[0054] 상기 4일 합성의 생성물을 이어서 여과에 의해 회수하고 적어도 500 mL의 탈이온수로 세척하고 아세톤으로 세척하고 진공 오븐에서 60℃에서 밤새 건조하였다. 이어서, ZSM-5를, 머플 로(muffle furnace)에서, 질소 스트림 중에서 2시간에 걸쳐 주위 온도에서 400℃로 가열하고, 이 온도를 15분 동안 유지하고, 기체 스트림을 공기로 전환시키고, 2시간에 걸쳐 온도를 400℃에서 600℃로 증가시키고, 온도를 600℃에서 2시간 동안 유지한 다음, 로를 주위 조건으로 냉각함으로써 하소하였다. 도 3은 제조시 및 하소된 생성물의 분말 XRD 패턴을 비교한다.

[0055] 상기 4일 합성의 제조시 생성물의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지가 도 4에 도시되어 있으며, 이는 벌크 물질이 결정성임을 입증한다. 투과 전자 현미경법(TEM)은 상기 결정이 모서리 상에서 약 20 내지 60 nm의 판-유사 형태를 갖는 초소결정 1차 결정자 형태임을 보여준다. 이 결정의 박편 현미경 분석(microtomy)은, 상기 입자의 두께가 100 Å 미만임을 보여준다. 상기 결정자는, 약 1 μm의 평균 크기를 갖는 보다 큰 2차 입자로 응집된다.

[0056] 7.0 g의 제올라이트를 동등 질량의 질산 암모늄(7.0 g) 및 10배 질량의 탈이온수(70 g)를 함유하는 용액에 첨가함으로써, 상기 4일 합성의 소결된 생성물을 암모늄 형태로 이온교환시켰다. 폴리프로필렌 병에 슬러리를 넣고 스텝박스 내에서 98℃에서 밤새 가열하였다. 이어서 상기 제올라이트를 여과하여 300 mL 이상의 탈이온수로 세척하였다. 상기 제올라이트를 2시간에 걸쳐 주위 온도에서 500℃로 하소하고 그 온도를 4시간 동안 유지한 다음 로를 거의 주위 조건으로 냉각함으로써 상기 제올라이트를 산 형태로 전환시켰다. t-플롯 방법에 의한 질소 물리흡착 데이터의 분석은, 상기 제조물이 124 m²/g의 외부 표면적 및 0.13 cc/g의 미소기공 부피(318 m²/g의 내부 표면적)를 가짐을 보여주었다.

[0057] **실시예 3: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**

[0058] 본 합성은, (1,5-다이브로모펜탄과 N-펜틸피롤리딘의 반응으로부터 제조된) N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트의 하이드록사이드-교환된 형태를 사용하여 수행되었다. 87.2 g의 상기 다이쿼트 용액([OH⁻] = 0.58 mmol/g)을 44.03 g의 1N KOH와 혼합하였다. 1.05 g의 훈증 알루미늄을 가하고, 혼합물을 철저히 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 현탁액 내로 37.7 g의 루독스 AS-40 콜로이드성 실리카를 혼합하였다. 혼합물을 테플론 라이너 내부에 넣고 상부(overhead) 교반기가 구비된 300 mL 용량의 파르 오토클레이브 내부에 밀봉하였다. 상기 상부 교반기는 150 rpm으로 설정되었다. 겔을 4시간 동안에 걸쳐 160℃로 가열하였다. 24시간 후, 상기 오토클레이브로부터 샘플을 제거하고(온라인), 분말 X-선 회절(XRD) 분석을 위해 마무리처리하였다. 생성물은 순수한(XRD에 의함) 초소결정 ZSM-5였다. 도 5는 생성물의 분말 XRD를 도시한다.

[0059] **실시예 4: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**

[0060] 실시예 3에 사용된 다이쿼트 용액([OH⁻] = 0.58 mmol/g) 5.21 g을 2.63 g의 1N KOH와 혼합하였다. 0.063 g의 Spectra1 훈증 알루미늄(캐봇)를 가하고, 혼합물을 철저히 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 현탁액 내로 2.25 g의 루독스 AS-40 콜로이드성 실리카를 혼합하였다. 혼합물을 테플론 라이너 내부에 넣고 23 mL 용량의 파르 오토클레이브 내부에 밀봉하였다. 상기 오토클레이브를 로티세리(rotisserie)가 구비된 오븐 내부에서 150℃에서 두고 50 rpm으로 텀블링시켰다. 겔을 24시간 가열한 후, 제거하고 샘플링하였다. 이어서, 상기 오토클레이브를 다시 오븐에 넣고 추가의 6시간 동안 가열하였다. 가열한지 총 30시간 후에, 생성물은 약간의 잔류 무정형 물질을 갖는 초소결정 ZSM-5였다. 도 6은 상기 생성물의 분말 XRD를 도시한다.

[0061] **실시예 5: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**

[0062] 실시예 3을 반복하되, 합성 온도를 130℃로 유지하였다. 24시간 후, 반응물을 샘플링하였고, 생성물은 XRD에 의할 때 무정형이었다. 2일 후, 생성물은 여전히 주로 무정형이었고, 단지 약간의 ZSM-5가 나타났다. 이어서, 가열한지 총 6일 후에 다시 반응물을 샘플링하였다. 생성물의 XRD는, 생성물이 순수한 초소결정 ZSM-5임을 보여주었다. 도 7은 가열한지 1일, 2일 및 6일 후에 취한 샘플에 대한 분말 XRD를 도시한다.

[0063] 실시예 6: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0064] 실시예 3의 공정의 4 가지의 추가의 반복 실험을 수행하였다. 제 1 실험에서는 결정화를 160℃에서 66시간 동안 수행하였고, 제 2 및 제 3 실험에서는 결정화를 각각 150℃에서 30시간 동안 및 130℃에서 5일 동안 수행하였다. 제 4 실험에서는, 실리카를 가하기 전에 혼합물을 160℃에서 약 45분 동안 가열함으로써 혼중 알루미늄을 KOH/다이쿼트 용액에 사전용해시켰다. 이어서, 130℃에서 7일 동안 가열한 다음 150℃에서 6일 동안 가열함으로써 결정화를 수행하였다. 상기 결과는 도 8에 도시되어 있으며, 이는, 온도의 감소가, 분말 XRD 패턴에서 피크 확대로부터 추론되는 바와 같이, 상당히 감소된 결정 크기를 갖는 생성물을 낳음을 입증한다.

[0065] 제 4 실험의 생성물을 실시예 1에서와 같이 하소하고 질소 물리흡착 측정 실험하였다. t-플롯 방법에 의한 데이터의 분석은 생성물이 247 m²/g의 내부 표면적(0.107 cc/g의 미소기공 부피) 및 370 m²/g의 외부 표면적을 가짐을 보여주었다. 상기 제 4 실험의 생성물의 ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼은 도 9에 제공되어 있으며, 이는 하소된 생성물이 95% 초과와 사면체 알루미늄을 가짐을 보여준다. 대조적으로, 혼중 알루미늄의 사전-용해없이 상기 합성으로부터 수득된 생성물(실시예 4 참조)은 단지 약 10%의 사면체 알루미늄을 함유한다.

[0066] 제 4 실험의 생성물의 SEM 이미지가 도 10에 도시되어 있다. 도 11의 (a) 및 (b)에 도시된 TEM 이미지는, 결정의 대부분이 길이가 길어져 일반적으로 30 nm 미만의 길이 및 10 nm 미만의 폭을 갖는다. 다른 TEM 이미지(도 11의 (c))는, 도 11의 (a) 및 (b)에 도시된 것보다 더 짧은 길이(10 내지 20 nm)를 갖는 보다 동위적인(isotropical) 형상의 결정을 보여준다. 평균 및 중간 결정 길이는 각각 15 nm 및 14 nm였고, 평균 및 중간 폭은 각각 8.2 nm 및 8.0 nm였다.

[0067] 도 11의 (d)는 제 4 실험의 생성물의 샘플의 박편 시편의 TEM 이미지를 보여준다. 박편 시편 현미경 분석된 결정의 이미지는 결정의 두께를 나타내며, 여기서 결정의 치수는 주로 5 내지 7 nm이다. 평균 및 중간 두께는 각각 6.4 nm 및 6.0 nm였다. 도 12에서 막대 그래프는 결정학적 모서리 각각에 대한 결정 치수의 분포를 도시한다.

[0068] 실시예 7: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0069] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트의 하이드록사이드 용액([OH] = 0.58 mmol/g) 5.21 g을 2.63 g의 1N KOH와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 상기 용액 내로 0.063 g의 SpectraAl 혼중 알루미늄(캐봇)을 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 약 45분 동안 가열하여 알루미늄의 대부분을 용해시켰다. 이어서, 상기 반응기를 냉각하고, 상기 현탁액 내로 2.25 g의 루독스 AS-40을 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 8일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부흐너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조 가열함으로써 단리하였다. 도 13의 (a)는 상기 생성물의 분말 XRD를 도시한다.

[0070] 실시예 8: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0071] 실시예 7의 공정을 반복하되, 그 제조로부터의 씨드 0.04 g을 첨가하고 겔을 총 8일 대신 6일 동안 가열하였다. 도 13의 (b)에 도시되어 있는 분말 XRD는 생성물이 미량 수준의 MCM-68을 갖는 초소결정 ZSM-5인 것과 일치한다.

[0072] 실시예 9: N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0073] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트의 하이드록사이드 용액([OH] = 0.86 mmol/g) 3.51 g을 2.63 g의 1N KOH와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 상기 용액 내로 0.063 g의 SpectraAl 혼중 알루미늄(캐봇)을 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 약 45분 동안 가열하여 알루미늄의 대부분을 용해시켰다. 이어서, 상기 반응기를 냉각하고, 상기 현탁액 내로 2.25 g의 루독스 AS-40을 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 125℃에서 9일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부흐너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조 가열함으로써 단리하였다. 도 13의 (c)는 상기 생성물의 분말 XRD를 도시한다.

- [0074] 제올라이트를, 머플 로 내부에서, 질소 대기 중에서 4℃/분으로 주위 온도에서 400℃로 가열하고, 이어서 공기 중에서 4℃/분으로 600℃로 가열하고, 공기 중에서 600℃를 2시간 동안 유지하였다. 샘플을 주위 온도로 냉각한 후, 제올라이트를 10배 질량의 물에 첨가하고 동일 질량의 질산 암모늄을 가함으로써 암모늄-교환시켰다. 상기 암모늄-교환은 스팀 박스 중에서 98 내지 99℃의 온도에서 밤새 수행되었다. 이어서 제올라이트를 여과하고 탈이온수로 완전히 여과하여 과잉의 염을 제거하였다. 이어서, 제올라이트를 500℃로 하소시켜 제올라이트의 완전 산성 형태를 수득하였다. 질소 물리흡착의 t-플롯 방법에 의한 분석은, 샘플이 222 m²/g의 외부 표면적 및 0.14 cc/g의 미세기공 부피(326 m²/g의 내부 표면적)를 가짐을 보여준다.
- [0075] **실시예 10: N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**
- [0076] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.86 mmol/g) 3.51 g을 0.15 g의 50% KOH와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 상기 용액 내로 0.063 g의 SpectraI 혼중 알루미늄(캐봇)을 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 약 45분 동안 가열하여 알루미늄의 대부분을 용해시켰다. 이어서, 상기 반응기를 냉각하고, 상기 현탁액 내로 2.25 g의 루독스 AS-40을 혼합하였다. 실시예 7의 씨드 0.04 g을 첨가하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 125℃에서 14일 동안, 이어서 140℃에서 추가의 4일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부호너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 단리하였다. 상기 생성물의 분말 XRD는 도 13의 (d)에 도시되어 있다.
- [0077] **실시예 11: N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**
- [0078] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.86 mmol/g) 3.51 g을 2.63 g의 1N KOH와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 상기 용액 내로 0.097 g의 Alcoa-C31 알루미늄 삼수화물을 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 약 45분 동안 가열하여 알루미늄의 대부분을 용해시켰다. 이어서, 상기 반응기를 냉각하고, 상기 현탁액 내로 2.25 g의 루독스 AS-40을 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 140℃에서 7일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부호너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 단리하였다. 상기 생성물의 분말 XRD는 도 13의 (e)에 도시되어 있다.
- [0079] **실시예 12: N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트에 의한 보로실리케이트 ZSM-5의 합성**
- [0080] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.86 mmol/g) 3.51 g을 2.63 g의 1N KOH와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 이어서 0.046 g의 붕산을 상기 하이드록사이드 용액에 용해시켰다. 이어서 2.25 g의 루독스 AS-40을 가하고 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 정적 조건 하에 100℃에서 9일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부호너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 단리하였다. 상기 생성물의 분말 XRD는 도 14의 (a)에 도시되어 있다.
- [0081] **실시예 13: N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트에 의한 보로실리케이트 ZSM-5의 합성**
- [0082] 실시예 12의 공정을 반복하되, 텀블링 조건(50 rpm) 하에 125℃에서 6일 동안 가열하였다. 도 14의 (b)는 생성물의 분말 XRD를 도시한다.
- [0083] **실시예 14: N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트에 의한 전체 실리카 ZSM-5의 합성**
- [0084] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C6 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.86 mmol/g) 3.51 g을 2.63 g의 1N KOH와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 이어서 2.25 g의 루독스 AS-40을 상기 현탁액 내로 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 정적 조건 하에 100℃에서 4일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부호너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 단리하였다. 상기 생성물의 분말 XRD는 도 14의 (c)에 도시되어 있다.

- [0085] **실시예 15: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 전체 실리카 ZSM-5의 합성**
- [0086] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.61 mmol/g) 4.92 g을 2.63 g의 1N KOH와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 이어서 2.25 g의 루독스 AS-40을 상기 현탁액 내로 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 정적 조건 하에 100℃에서 5일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 원심분리하고 세 번 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 분리하였다. 상기 생성물의 분말 XRD는 도 14의 (d)에 도시되어 있다.
- [0087] **실시예 16: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 BZSM-5의 합성**
- [0088] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.61 mmol/g) 4.92 g을 2.63 g의 1N KOH와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 이어서 0.046 g의 붕산을 상기 하이드록사이드 용액에 용해시켰다. 이어서 2.25 g의 루독스 AS-40을 상기 현탁액 내로 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 125℃에서 13일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부호너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 분리하였다. 상기 생성물의 분말 XRD는 도 14의 (e)에 도시되어 있다.
- [0089] **실시예 17: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 BZSM-5의 합성**
- [0090] 실시예 16의 공정을 반복하되, 반응 혼합물을 140℃에서 11일 동안 가열하였다. 도 14의 (f)는 생성물의 분말 XRD 패턴을 도시한다.
- [0091] **실시예 18: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**
- [0092] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.61 mmol/g) 4.93 g을 2.63 g의 1N KOH와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 상기 용액 내로 0.063 g의 SpectraI 혼증 알루미늄(캐봇)을 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 약 45분 동안 가열하여 알루미늄의 대부분을 용해시켰다. 이어서, 상기 반응기를 냉각하고, 상기 현탁액 내로 2.25 g의 루독스 AS-40을 혼합하였다. 이어서 실시예 7로부터의 씨드 0.04 g을 가하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 175℃에서 3일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부호너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 분리하였다. 분말 XRD는 상기 생성물이 ZSM-5와 MCM-68의 혼합물임을 보여주었다.
- [0093] **실시예 19: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**
- [0094] 실시예 18의 공정을 반복하되, 단지 0.032 g의 혼증 알루미늄을 가하고 반응 혼합물을 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 9일 동안 가열하였다. 도 15의 (a)는 생성물의 분말 XRD를 도시한다.
- [0095] **실시예 20: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**
- [0096] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.76 mmol/g) 3.95 g을 2.63 g의 1N KOH 및 0.88 g의 탈이온수와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 상기 용액 내로 0.015 g의 SpectraI 혼증 알루미늄(캐봇)을 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 약 45분 동안 가열하여 알루미늄의 대부분을 용해시켰다. 이어서, 상기 반응기를 냉각하고, 상기 현탁액 내로 2.12 g의 루독스 AS-40을 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 110℃에서 11일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부호너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 분리하였다. 도 15의 (b)에 나타난 분말 XRD 패턴은 상기 생성물이 순수한 초소결정 ZSM-5인 것과 일치한다.
- [0097] **실시예 21: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**
- [0098] 125 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트의 하이드록사이드 용액([OH] = 0.76 mmol/g) 35.96 g을 23.91 g의 1N KOH 및 11.4 g의 탈이온수와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 상기 용액 내로 0.57 g의 SpectraI 혼증 알루미늄(캐봇)을 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다.

이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 125 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 약 45분 동안 가열하여 알루미늄의 대부분을 용해시켰다. 이어서, 상기 반응기를 냉각하고, 상기 현탁액 내로 20.45 g의 루독스 AS-40을 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 125 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 150℃에서 7일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부호너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수(약 1 L)로 완전히 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 분리하였다. 도 15의 (c)에 나타난 분말 XRD 패턴은 상기 생성물이 순수한 초소결정 ZSM-5인 것과 일치한다.

[0099] 실시예 22: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0100] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.76 mmol/g) 3.95 g을 2.63 g의 1N KOH 및 0.90 g의 탈이온수와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 이어서, 2.08 g의 루독스 AS-40 및 0.13 g의 메타카올린(누쉰(Nusheen))을 상기 용액과 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 140℃에서 3일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부호너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 분리하였다. 도 15의 (d)에 나타난 분말 XRD 패턴은, 상기 생성물이 메타카올린 반응물로부터의 아나타제 불순물(약 25.2°의 2-썬타에서의 피크)을 미량 수준으로 갖는 ZSM-5인 것과 일치한다. 상기 생성물의 SEM 이미지가 도 16에 도시되어 있다. 상기 생성물은 1 μm 크기 미만의 회전타원체형 다결정성 응집체로 구성되어 있다. 개개의 결정자들의 크기는 SEM 이미지의 분리능 내에서 분리될 수 없다. 가장 낮은 배율의 이미지에서는 몇 개의 플레이크가 관찰될 수 있으며, 이는 일부의 미반응 메타카올린으로 인한 것이다. 미반응된 메타카올린의 존재는 ²⁷A1 MAS NMR(도 17 참조)에 의해 입증되며, 이는 제조된 생성물의 알루미늄의 약 27%가 비-사면체(non-tetrahedral)임을 보여준다.

[0101] 실시예 23: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0102] 실시예 22의 공정을 반복하되, 단지 0.065 g의 메타카올린만을 사용하였고, 반응을 130℃에서 3일 동안 수행하였다. 도 15의 (e)에 도시된 생성물의 분말 XRD는 실시예 22로부터의 생성물의 것보다 다소 뾰족하다. 도 18은 생성물의 SEM 이미지를 도시한다. 생성물의 ²⁷A1 MAS NMR(도 19 참조)은, 메타카올린 반응물로부터의 알루미늄의 76%가 비-사면체 알루미늄으로서 생성물 내로 혼입됨을 보여준다.

[0103] 실시예 24: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0104] 실시예 22의 공정을 반복하되, 단지 0.033 g의 메타카올린만을 사용하였고, 반응을 130℃에서 3일 동안 수행하였다. 생성물의 분말 XRD(도 20의 (a) 참조)의 피크는 실시예 22로부터의 생성물의 것보다 다소 뾰족하다. 생성물의 SEM 이미지는 도 21에 도시되어 있다.

[0105] 실시예 25: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0106] 실시예 22의 공정을 반복하되, 반응을 130℃에서 4일 동안 수행하였다. 생성물의 분말 XRD는 도 20의 (b)에 도시되어 있다.

[0107] 실시예 26: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0108] 실시예 23의 공정을 반복하되, 반응을 120℃에서 3일 동안 수행하였다. 생성물의 분말 XRD(도 20의 (c) 참조)의 피크는 실시예 23의 생성물에 대한 것보다 더 넓다.

[0109] 실시예 27: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

[0110] 실시예 24의 공정을 반복하되, 반응을 120℃에서 3일 동안 수행하였다. 생성물의 분말 XRD(도 20의 (d) 참조)의 피크는 실시예 24의 생성물에 대한 것보다 더 넓다. 생성물을 실시예 9에 기술한 바와 같이 하소하였다. 도 20의 (e)는 하소된 물질의 분말 XRD 패턴을 도시한다.

[0111] 실시예 28: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

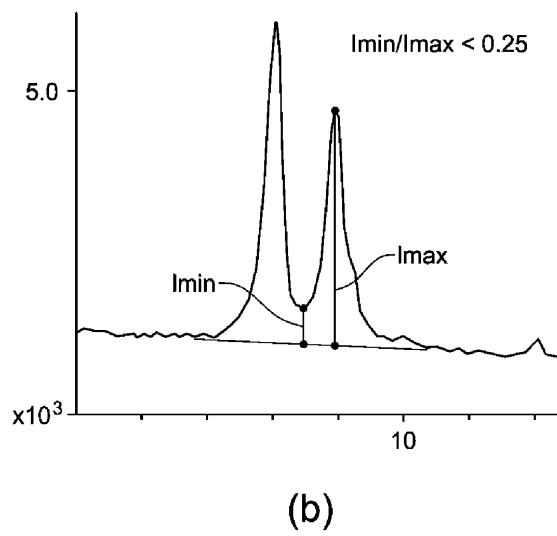
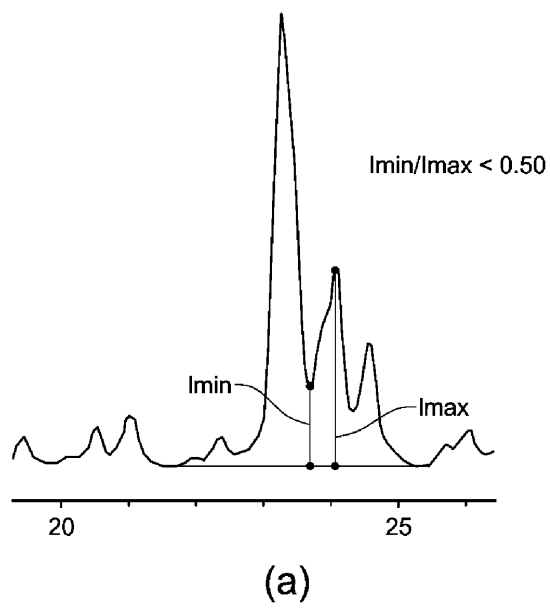
[0112] 실시예 23의 공정을 반복하되, 반응을 110℃에서 6일 동안 수행하였다. 도 22의 (a)는 생성물의 분말 XRD 패턴을 도시한다.

[0113] 실시예 29: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성

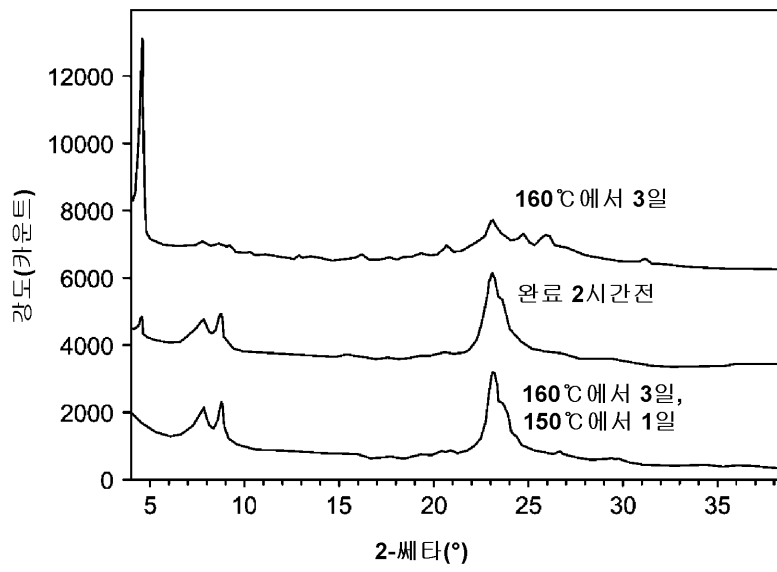
- [0114] 실시예 24의 공정을 반복하되, 반응을 110℃에서 6일 동안 수행하였다. 도 22의 (b)는 생성물의 분말 XRD 패턴을 도시한다.
- [0115] **실시예 30: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**
- [0116] 23 mL 스틸 파르 오토클레이브용 테플론 라이너 내부에서 N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트의 하이드록사이드 용액 ([OH] = 0.76 mmol/g) 3.95 g을 2.63 g의 1N KOH 및 0.90 g의 탈이온수와 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 상기 용액 내로 0.022 g의 SpectraAl 훈증 알루미나(캐봇)를 혼합하여 균일한 현탁액을 생성하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 160℃에서 약 30분 동안 가열하여 알루미나의 대부분을 용해시켰다. 이어서, 상기 반응기를 냉각하고, 용액 내로 2.05 g의 루독스 AS-40 및 0.092 g의 메타카올린을 혼합하였다. 이어서 상기 라이너의 뚜껑을 닫고, 23 mL 오토클레이브 내부에 밀봉하고, 대류 오븐 내부에서 텀블링 조건(약 50 rpm) 하에 130℃에서 22일 동안 가열하였다. 이어서, 고체를 부흐너 깔때기를 통해 여과하고 탈이온수로 세척하고 오븐에서 100℃에서 건조함으로써 분리하였다. 분말 XRD는 상기 생성물이 초소결정 ZSM-5임을 보여주었다.
- [0117] **실시예 31: N-펜틸피롤리딘의 C5 다이쿼트에 의한 ZSM-5의 합성**
- [0118] 실시예 30의 공정을 반복하되, 단지 0.015 g의 훈증 알루미나 및 0.097 g의 메타카올린만을 사용하였고, 반응을 15일 동안 수행하였다. 도 22의 (c)는 분말 XRD를 도시한다. 10 내지 15°의 2-췌타로부터의 넓은 험프(hump)는 분말 XRD 측정을 위해 사용된 플라스틱 샘플 홀더에 기인된 것이다.
- [0119] 본 발명을 특정 실시양태를 참조로 기술하고 설명하였지만, 당분야의 기술자들은 본 발명이 본원에 반드시 기술하지 않은 변형으로 개질됨을 이해할 것이다. 이러한 이유로, 본 발명의 진정한 범위를 결정할 목적을 위해서는 첨부된 청구범위만을 참조해야 한다.

도면

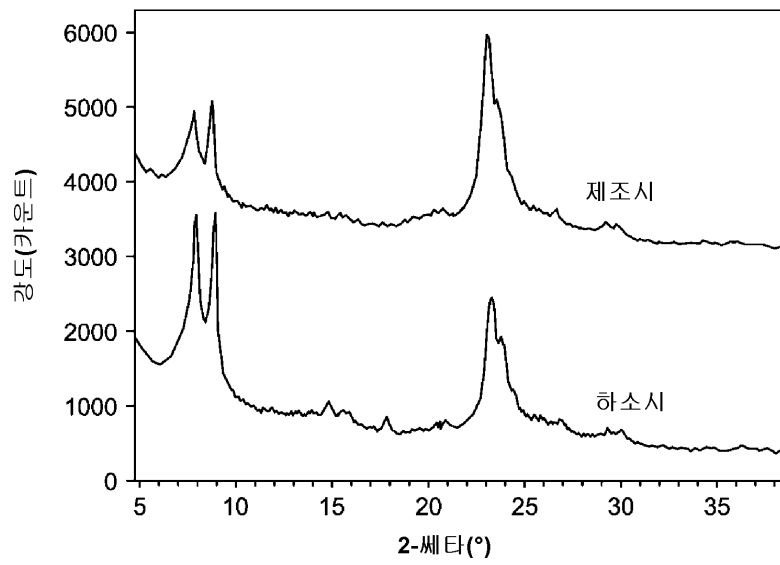
도면1



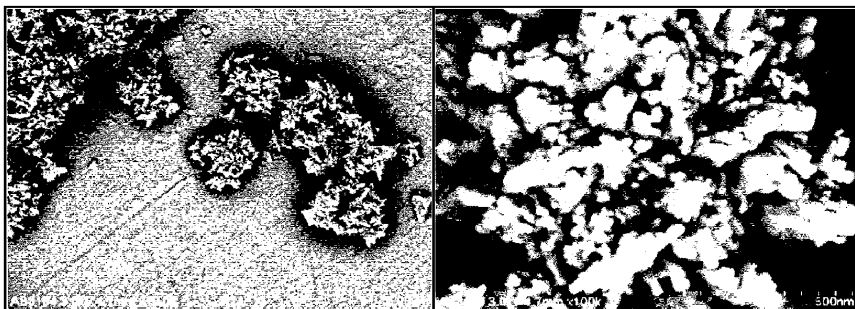
도면2



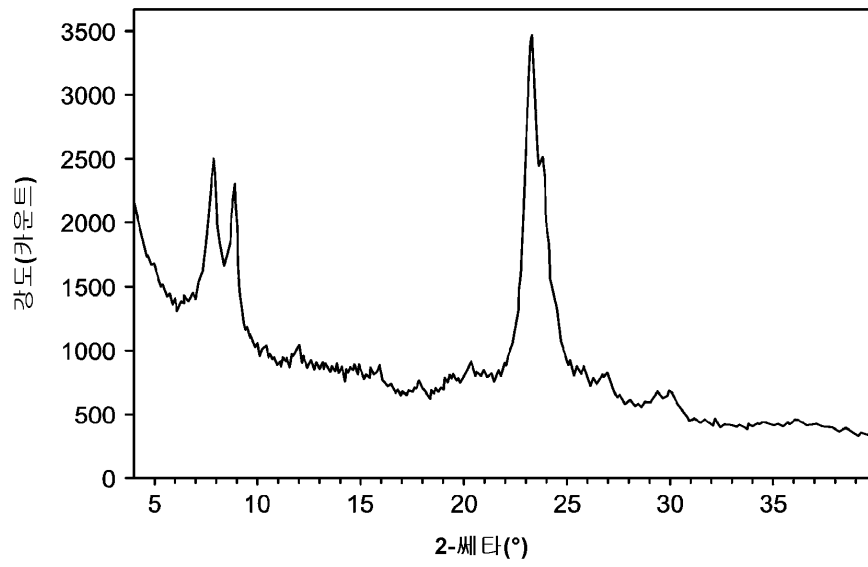
도면3



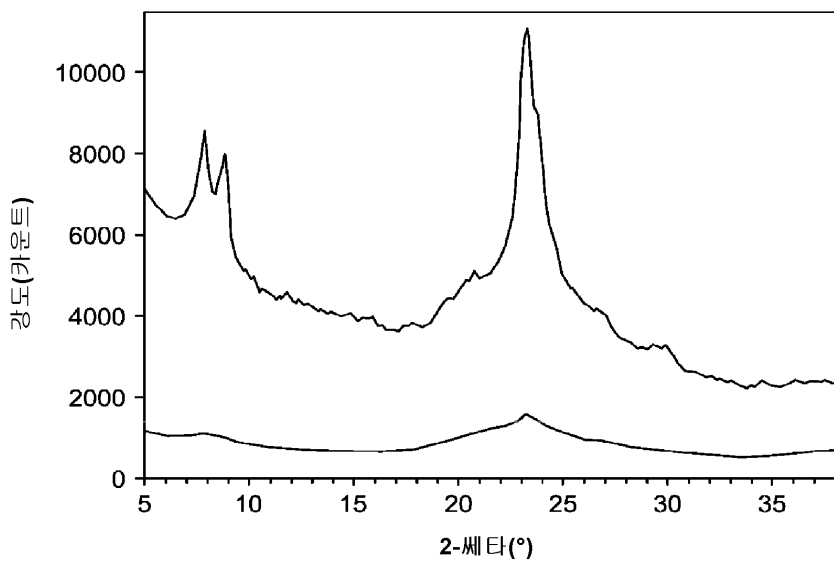
도면4



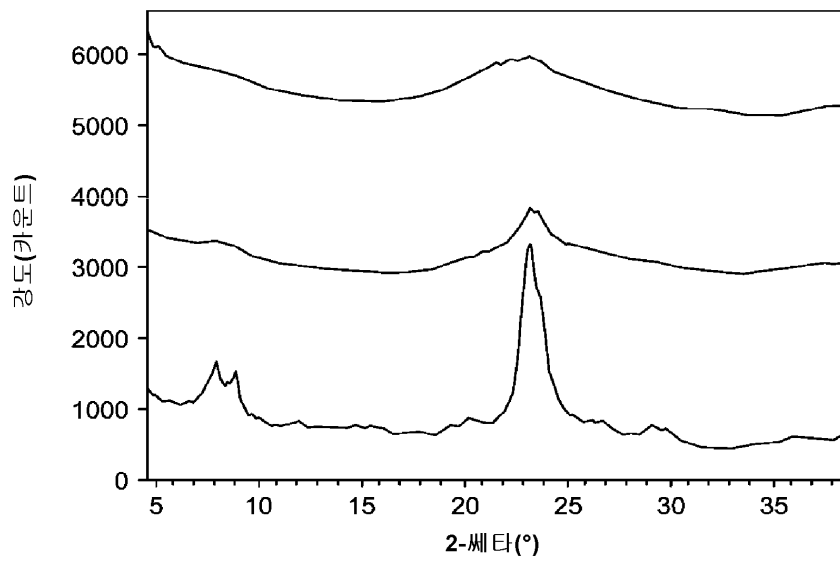
도면5



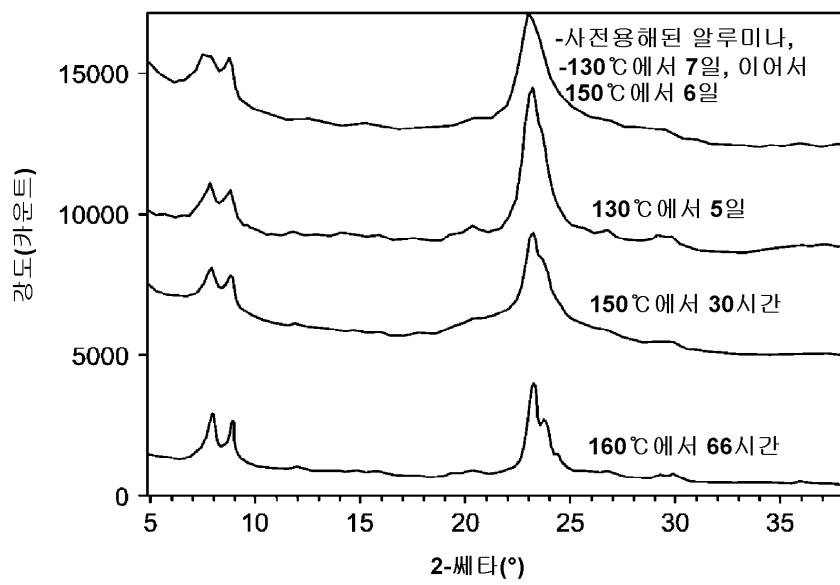
도면6



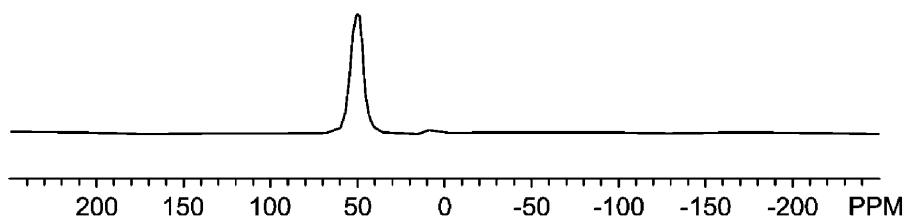
도면7



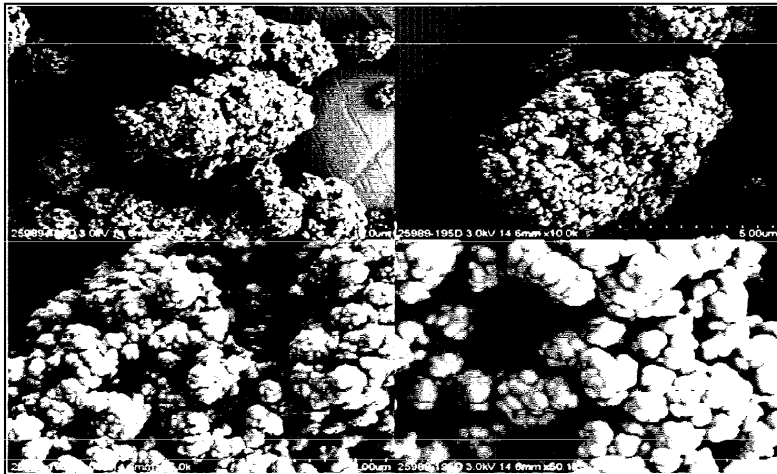
도면8



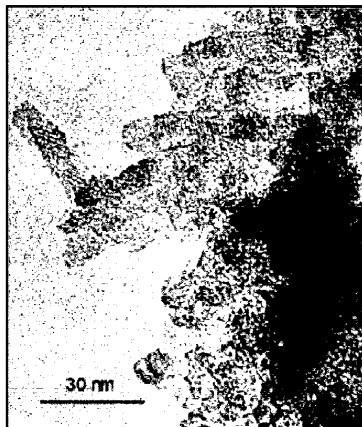
도면9



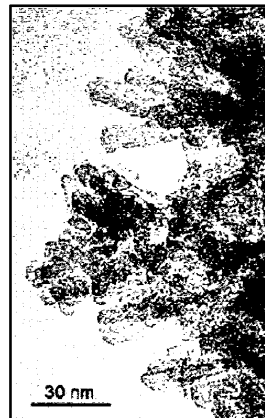
도면10



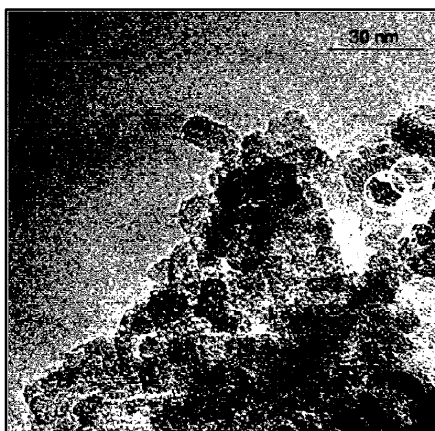
도면11



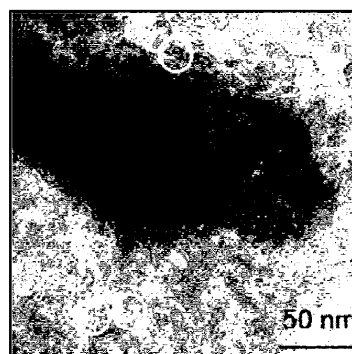
(a)



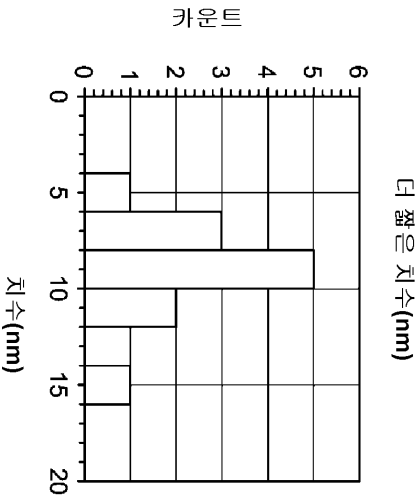
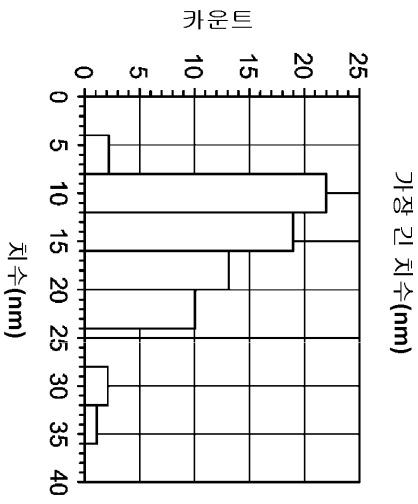
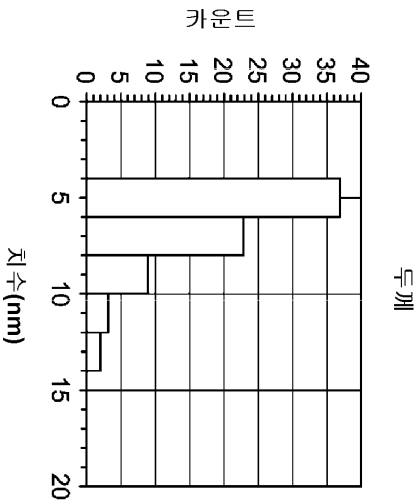
(b)



(c)

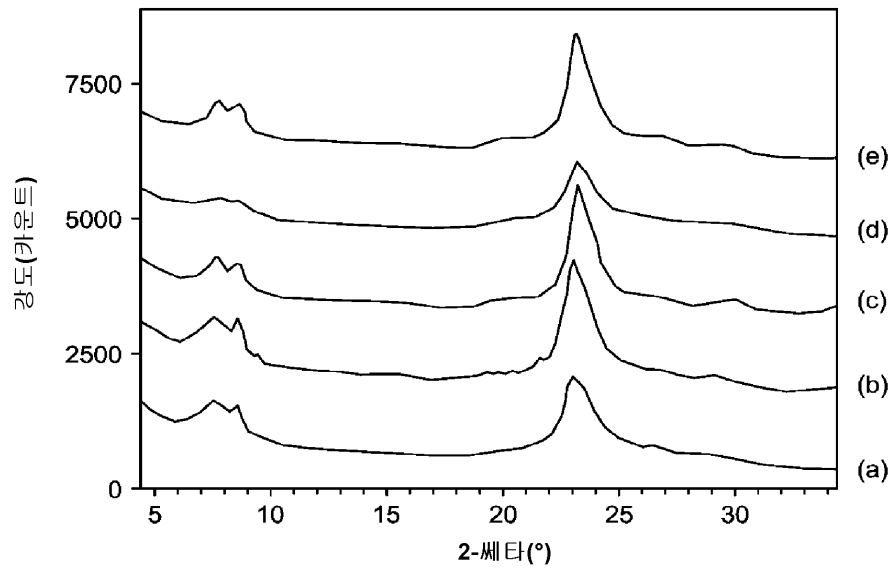


(d)

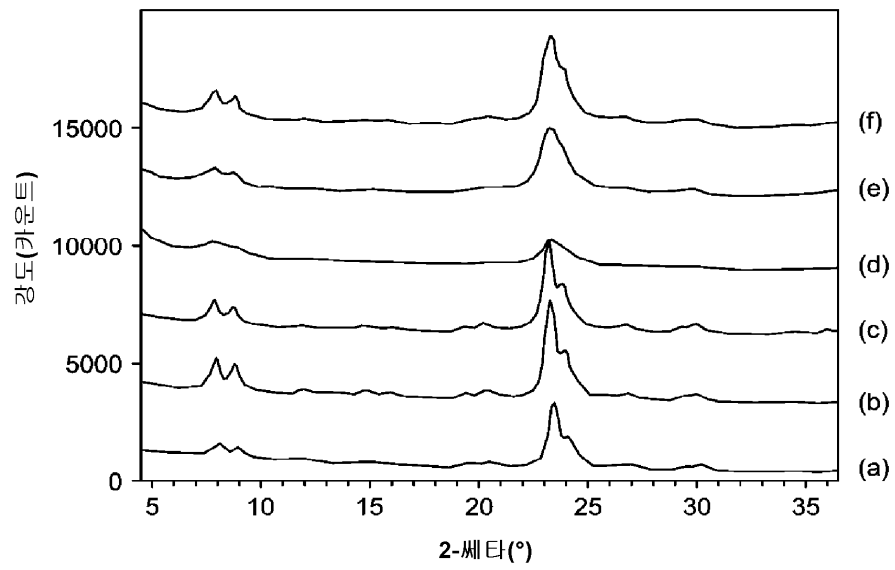


도면12

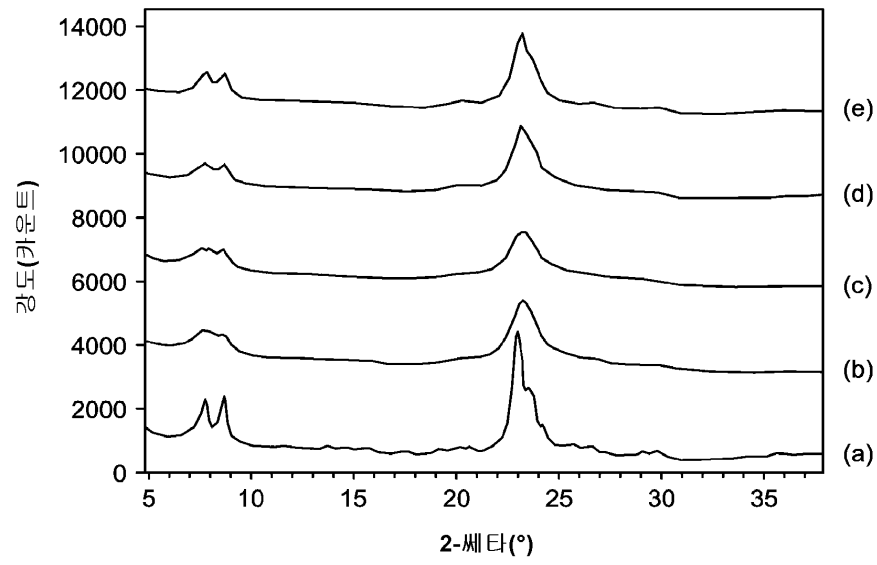
도면13



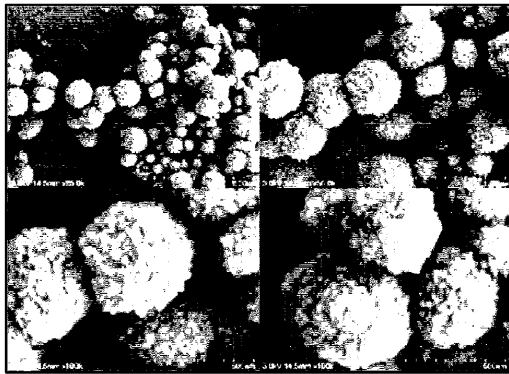
도면14



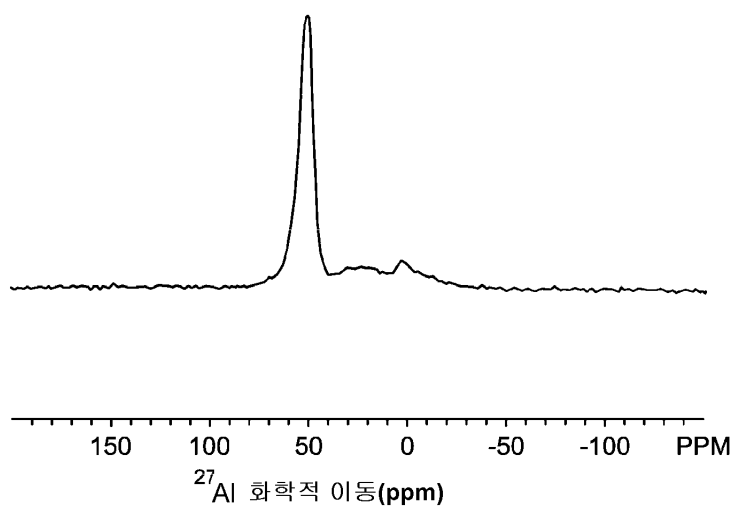
도면15



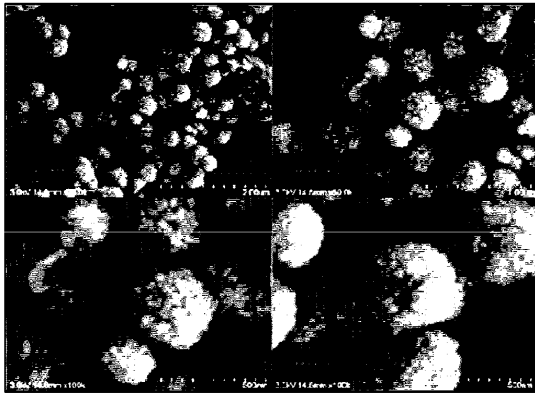
도면16



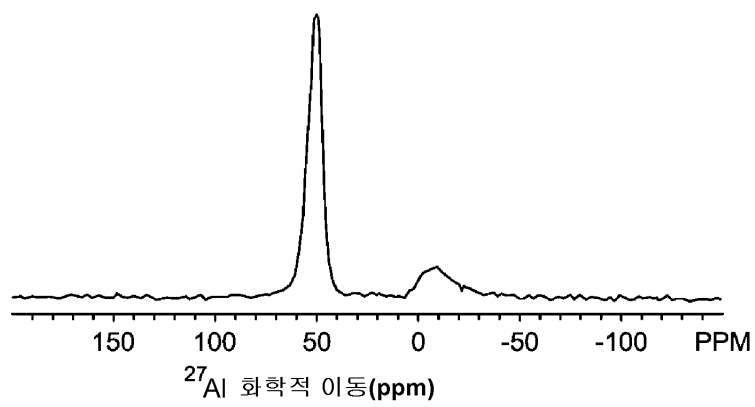
도면17



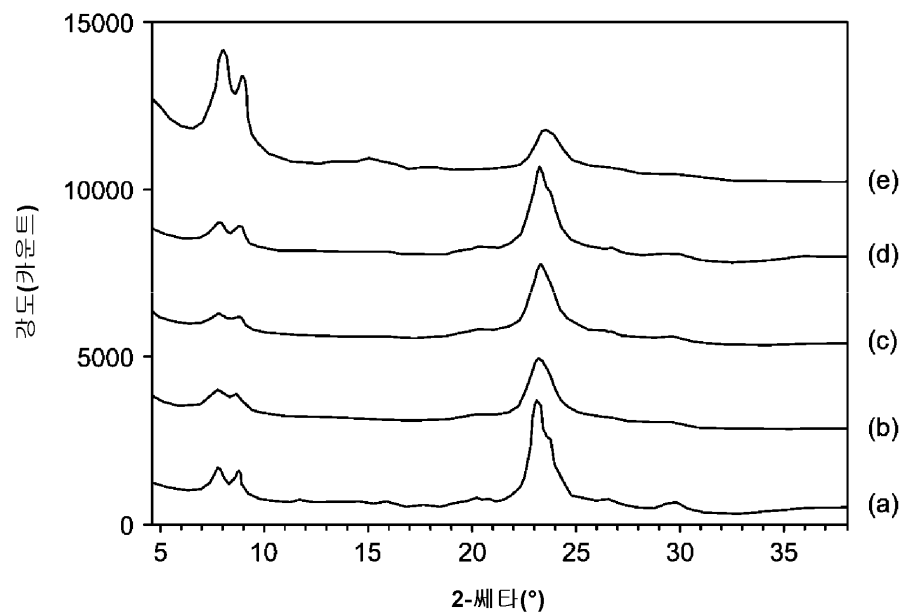
도면18



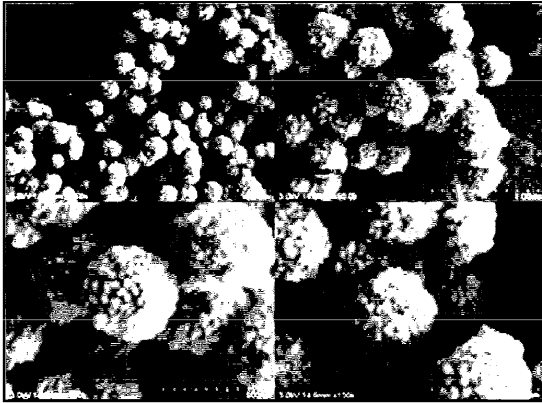
도면19



도면20



도면21



도면22

