



등록특허 10-2360244



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월09일
(11) 등록번호 10-2360244
(24) 등록일자 2022년02월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/04 (2006.01) *B01D 53/047* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01) *C01B 17/16* (2006.01)
C01B 21/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 53/0407 (2013.01)
B01D 53/0462 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7001818
- (22) 출원일자(국제) 2015년06월19일
심사청구일자 2020년06월11일
- (85) 번역문제출일자 2017년01월20일
- (65) 공개번호 10-2017-0021314
- (43) 공개일자 2017년02월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/036647
- (87) 국제공개번호 WO 2015/196049
국제공개일자 2015년12월23일
- (30) 우선권주장
P201430935 2014년06월20일 스페인(ES)

- (56) 선행기술조사문현
W02013156638 A1
KR1020080071548 A
KR1020170021314 A
W02014122344 A1

전체 청구항 수 : 총 36 항

심사관 : 김훈석

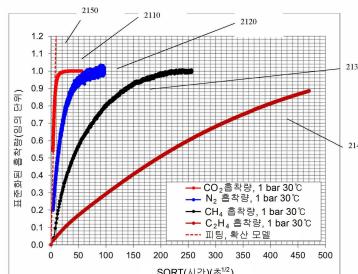
(54) 발명의 명칭 ITQ-55를 사용한 유체 분리 및 저장

(57) 요약

본 발명은, 이의 하소된 상태에서, 및 실란올의 존재에 의해 나타나는 그의 결정질 매트릭스 내 결합의 부재 하에, 하기 실험식을 갖는 제올라이트 특성의 미세다공성 결정질 물질(이는, ITQ-55로 표시됨) 및 이의 제조 방법에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

대 표 도



x ($M_{1/n}XO_2$): y YO_2 : g GeO_2 : $(1-g)$ SiO_2

상기 식에서,

M 은 H^+ , $+n$ 전하의 하나 이상의 무기 양이온, 또는 이 둘의 혼합물로부터 선택되고,

X 는 +3 산화 상태의 하나 이상의 화학적 원소이고,

Y 는 +4 산화 상태를 갖는 하나 이상의 화학적 원소이되, Si 는 아니고,

x 는 0 내지 0.2(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

y 는 0 내지 0.1(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

g 는 0 내지 0.5(양 끝값 포함) 범위의 값을 취한다.

본 발명은 또한, 유체 성분의 흡착, 유체 성분의 맴브레인 분리, 유체 성분의 저장 및 다양한 전환 반응의 촉매 작용을 위한, 제올라이트 성질의 결정질 물질의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01D 53/047 (2013.01)

B01D 53/228 (2013.01)

B01D 53/229 (2013.01)

B01D 71/028 (2013.01)

B01J 20/18 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 29/70 (2013.01)

C01B 17/167 (2013.01)

C01B 21/0466 (2013.01)

(72) 발명자

파우어 샤란지트 에스

미국 뉴저지주 08865 월립스버그 헤이즈 웨이 36

라비코비치 피터 아이

미국 뉴저지주 08540 프린스톤 엑세터 코트 15

왕 위

미국 펜실베니아주 18036 쿠퍼스버그 밸리 포지 드 라이브 6057

코르마 카노스 아벨리노

스페인 이-46022 발렌시아 다니엘 발라시아르트 뉴 6 프타 46

발렌시아 발렌시아 수잔나

스페인 이-46019 발렌시아 산 비센테 데 파울 뉴 25 프타 12

레이 가르시아 폐르난도

스페인 이-46022 발렌시아 플라자 프로페소르 산티아고 그리솔리아 8

칸틴 산쓰 안젤

스페인 이-46184 발렌시아 산 안토니오 데 베나케베 아베니다 베나케베 뉴 73

팔로미노 로카 미구엘

스페인 발렌시아 이-46130 마싸마그렐 호세 마리아 이즈키에르도 소로 뉴 50

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 유체 성분 및 제 2 유체 성분을 포함하는 투입 유체 스트림을 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출시켜 배제 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계로서, 상기 배제 생성물 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비가 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 작은, 단계;

상기 배제 생성물 유체 스트림을 수집하는 단계;

흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계로서, 상기 흡착된 생성물 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비가 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 큰, 단계; 및

상기 흡착된 생성물 스트림을 수집하는 단계

를 포함하되,

상기 제올라이트 ITQ-55는, 가교 원자들에 의해 연결된 사면체(T) 원자들의 골격 구조를 갖고,

상기 사면체 원자는, 하기 표에 기술되는 방식으로, 가장 가까운 T 원자들을 연결함으로써 정의되는, 유체 분리 방법:

ITQ-55 사면체 원자들의 상호연결	
T 원자	연결되는 곳
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54

T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67

청구항 2

제 1 유체 성분 및 제 2 유체 성분을 포함하는 투입 유체 스트림을 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출시켜 배제 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계로서, 상기 배제 생성물 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비가 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 작은, 단계;

상기 배제 생성물 유체 스트림을 수집하는 단계;

흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계로서, 상기 흡착된 생성물 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비가 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 큰, 단계; 및

상기 흡착된 생성물 스트림을 수집하는 단계

를 포함하되,

합성된 그대로의 상기 제올라이트 ITQ-55는, 적어도 하기 2θ 각도 값($^{\circ}$) 및 상대 강도(I/I_0)를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는, 유체 분리 방법:

$2\theta ({}^{\circ}) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

상기 식에서,

I_0 은, 100의 값으로 지정된, 가장 강한 피크로부터의 강도이고,

w는 0 내지 20%의 약한 상대 강도이고,

m은 20 내지 40%의 평균 상대 강도이고,

f는 40 내지 60%의 강한 상대 강도이고,

mf는 60 내지 100%의 매우 강한 상대 강도이다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제올라이트 ITQ-55가, 하소된 상태에서, 및 실란올의 존재에 의해 나타나는 그의 결정질 매트릭스 내 결합의 부재 하에, 하기 실험식을 갖는, 유체 분리 방법:

x ($M_{1/n}XO_2$): y YO_2 : g GeO_2 : (1-g) SiO_2

상기 식에서,

M은 H^+ , +n 전하의 하나 이상의 무기 양이온, 또는 이 둘의 혼합물로부터 선택되고,

X는 +3 산화 상태의 하나 이상의 화학적 원소이고,

Y는 +4 산화 상태를 갖는 하나 이상의 화학적 원소이되, Si는 아니고,

x는 0 내지 0.2(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

y는 0 내지 0.1(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

g는 0 내지 0.5(양 끝값 포함) 범위의 값을 취한다.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

x가 본질적으로 0의 값을 취하고,

y가 본질적으로 0의 값을 취하고,

g가 본질적으로 0의 값을 취하는, 유체 분리 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

a) x가 0 초과의 값을 취하거나,

b) y가 0 초과의 값을 취하거나,

c) g가 0 초과의 값을 취하거나, 또는

d) 이들의 조합인, 유체 분리 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계가, i) 상기 흡착제의 온도 또는 압력 중 적어도 하나를 변경하거나, ii) 제 3 성분을 포함하는 유체 스트림을 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출시키며, 상기 제 3 성분의 적어도 일부를 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 흡착시키거나, 또는 iii) 이들의 조합을 포함하는, 유체 분리 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 투입 유체 스트림을 흡착제에 노출시키는 단계가, 상기 투입 유체 스트림을 변동(swing) 흡착 용기 내에서 흡착제에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 분리 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 투입 유체 스트림을 흡착제에 노출시키는 단계가, 상기 투입 유체 스트림을 압력 변동 흡착 조건, 온도 변동 흡착 조건, 급속 사이클 압력 변동 흡착 조건, 또는 이들의 조합 하에 상기 흡착제에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 분리 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 투입 유체 스트림이 천연 가스를 포함하는, 유체 분리 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 투입 유체 스트림이, 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 5 psia(0.03 MPa) 내지 5000 psia(35 MPa), 임의적으로 250 psia(1.7 MPa) 이상, 또는 500 psia(3.4 MPa) 이상, 또는 1000 psia(6.9 MPa) 이상의 압력에서 노출되는, 유체 분리 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 투입 유체 스트림이 상기 흡착제에 -18°C 내지 399°C, 또는 316°C 이하, 또는 260°C 이하의 온도에서 노출되는, 유체 분리 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 N₂, H₂O, CO₂, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 N₂ 및 H₂O 중 적어도 하나이거나, 상기 제 1 유체 성분이 N₂인, 유체 분리 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 제 2 유체 성분이 CH₄, CH₄보다 더 큰 분자량을 갖는 탄화수소, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 투입 유체 스트림이, 상기 제 1 성분을 상기 제 2 성분으로부터 역학적 분리하기에 효과적인 조건에서 상기 흡착제에 노출되거나; 상기 투입 유체 스트림이, 상기 제 1 성분을 상기 제 2 성분으로부터 평형 분리하기에 효과적인 조건에서 상기 흡착제에 노출되거나; 또는 이들의 조합인, 유체 분리 방법.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 흡착제가, 20 Å 초과 1 μm 미만의 직경을 갖는 기공에서 20% 미만의 개방 기공 부피를 갖는, 유체 분리 방법.

청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 유체 성분이 메탄, 에탄, 메탄올, 다이메틸 에터, 3개 이상의 중원자(heavy atom)를 함유하는 유기화합물, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 CO, CO₂, H₂, H₂O, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 CO₂이고, 상기 제 2 유체 성분이 CH₄이고, 상기 투입 유체 스트림이 임의적으로 천연 가스를 포함하는, 유체 분리 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 에틸렌, 아세틸렌, 폼알데하이드, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 21

제 17 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 H_2S , NH_3 , SO_2 , N_2O , NO , NO_2 , 산화 황, 또는 이들의 조합물이거나, 상기 제 1 유체 성분이 비활성 기체, 할로겐 분자, 할로겐 하이드라이드, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 22

제 17 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 N_2 이고,

상기 투입 유체 스트림이 임의적으로 상기 흡착제에 223 K 내지 523 K의 온도에서 노출되는, 유체 분리 방법.

청구항 23

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 메탄, 에틸렌, 에탄, 메탄올, 다이메틸 에터, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 24

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 유체 성분이 질소이고, 상기 제 1 유체 성분이 수소, 비활성 기체, 산소, 산화 질소, CO_2 , CO, 할로겐 분자, 할로겐 하이드라이드, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 CO_2 이고, 상기 투입 유체 스트림이 임의적으로 연도(flu) 기체를 포함하거나,

상기 제 1 유체 성분이 O_2 이고, 상기 투입 유체 스트림이 공기를 포함하는, 유체 분리 방법.

청구항 26

제 24 항에 있어서,

상기 할로겐 분자 또는 상기 할로겐 하이드라이드가 할로겐으로서 F, Cl, Br, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 유체 분리 방법.

청구항 27

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 CO_2 이고,

상기 제 2 유체 성분이 하나 이상의 탄화수소를 포함하고,

상기 하나 이상의 탄화수소가 임의적으로 메탄, 에탄, 에틸렌, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 28

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 에틸렌이고, 상기 제 2 유체 성분이 에탄, 메탄, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 29

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 산화 질소이고, 상기 제 2 유체 성분이 산화 황인, 유체 분리 방법.

청구항 30

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 H₂이고, 상기 제 2 유체 성분이 산화 질소, 산화 황, 탄화수소, 산화 탄소, H₂S, NH₃, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 31

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 H₂O이고, 상기 제 2 유체 성분이 H₂인, 유체 분리 방법.

청구항 32

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 He, Ne, Ar, Kr, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 33

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 메탄올, 다이메틸 에터, 또는 이들의 조합물이거나,

상기 제 2 유체 성분이 메탄올, 다이메틸 에터, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 34

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유체 성분이 아세틸렌이고,

상기 제 2 유체 성분이 에틸렌, 메탄, 에탄, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

청구항 35

제 1 항에 있어서,

합성된 그대로의 상기 제올라이트 ITQ-55가, 적어도 하기 2θ 각도 값(°) 및 상대 강도(I/I₀)를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는, 유체 분리 방법:

$2\theta (\circ) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

상기 식에서,

I_0 은, 100의 값으로 지정된, 가장 강한 피크로부터의 강도이고,

w는 0 내지 20%의 약한 상대 강도이고,

m은 20 내지 40%의 평균 상대 강도이고,

f는 40 내지 60%의 강한 상대 강도이고,

mf는 60 내지 100%의 매우 강한 상대 강도이다.

청구항 36

제 2 항에 있어서,

상기 ITQ-55가, 가교 원자들에 의해 연결된 사면체(T) 원자들의 골격 구조를 갖고,

상기 사면체 원자가, 하기 표에 기술되는 방식으로, 가장 가까운 T 원자들을 연결함으로써 정의되는, 유체 분리 방법:

ITQ-55 사면체 원자들의 상호연결	
T 원자	연결되는 곳
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54

T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 기상 또는 액상의 유기 및 무기 화합물의 변환 공정, 특히 흡착 및 분리를 위한, 흡착제, 촉매 또는 촉매 성분으로서 유용한 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질의 기술 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

제올라이트는, 이의 모든 꼭지점을 공유하여, 문자 치수의 채널 및/또는 공극을 함유하는 3차원 구조를 제공하는, 3차원 구조 T04 사면체의 매트릭스로 형성된 미세다공성 결정질 물질이다. 이는 다양한 조성을 가지며, T는 일반적으로, 형식적 +3 또는 +4의 산화 상태를 갖는 원자, 예컨대 Si, Ge, Ti, Al, B, 또는 Ga를 나타낸다. 상기 T 원자 중 몇몇이 +4 미만의 산화 상태를 갖는 경우, 형성된 결정질 매트릭스는, 유기 또는 무기 양이온이 채널 또는 공극 내에 존재함으로써 보상되는 음 전하를 제공한다. 상기 채널 및 공극은 또한 유기 분자 및 H₂O를 함유할 수 있으며, 이에 따라, 상기 제올라이트의 화학 조성은, 일반적인 방식으로, 하기 실증식으로 나타낼

수 있다:

[0003] x ($M_{1/n}XO_2$): y YO_2 : z R: w H_2O

[0004] 상기 식에서,

[0005] M은, 1개 또는 여러 개의, +n 전하의 유기 또는 무기 양이온이고,

[0006] X는 1개 또는 여러 개의 3가 원소이고,

[0007] Y는 1개 또는 여러 개의 4가 원소, 일반적으로 Si이고,

[0008] R은 1개 또는 여러 개의 유기 성분이다.

[0009] 합성후 처리에 의해, M, X, Y 및 R의 성질 및 x, y, z, 및 w의 값이 변할 수 있지만, 제올라이트(합성 직후 또는 하소 후)의 화학적 조성은 각각의 제올라이트 및 이의 제조 방법에 대한 특이적 범위를 갖는다.

[0010] 채널 및 특정 공극의 시스템을 갖는 각각의 제올라이트의 결정질 구조는 X-선의 특징적 회절 패턴을 제공하며, 이는, 제올라이트들을 서로 구분할 수 있도록 해준다.

[0011] 다수의 제올라이트가, 구조 유도제로서 작용하는 유기 분자의 존재 하에 합성되었다. 구조 유도제(SDA)로서 작용하는 유기 분자는 일반적으로 이의 조성 내에 질소를 함유하며, 이는 반응 매질에서 안정한 유기 양이온을 제공할 수 있다.

[0012] 상기 제올라이트 합성 동안의 전구체 화학종의 동원은 하이드록실 기, 및 동일한 SDA의 하이드록사이드(예를 들면, 제올라이트 ZSM-5의 경우, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드)로서 도입될 수 있는 염기성 매질의 존재 하에 수행될 수 있다. 플루오라이드 이온 역시 제올라이트의 합성에서 동원제(mobilizing agent)로서 작용할 수 있으며, 예를 들어 유럽 특허 제 T0-337479 호에서는, 제올라이트 ZSM-5 합성을 위한 실리카의 동원제로서, 낮은 pH에서 H_2O 중의 HF의 사용이 기술되었다.

발명의 내용

[0013] 본 발명은, "제올라이트 ITQ-55"로 확인되는, 제올라이트 성질의 새로운 미세다공성 결정성 물질, 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

[0014] ITQ-55(인스티튜토 데 테크놀로지아 큐미카(INSTITUTO DE TECNOLOGIA QUIMICA) 번호 55)는, 가교 원자에 의해 연결된 사면체 원자의 골격을 갖는 새로운 결정질 미세다공성 물질이며, 상기 사면체 원자 골격은, 이의 골격 내에서 사면체로 배위된 원자들 간의 상호연결로 한정된다. ITQ-55는 공기 중의 하소에 안정하며, 탄화수소를 흡수하고, 탄화수소 전환에 대해 촉매적으로 활성이다.

[0015] 하소된 형태 및 하소 없이 합성된 형태의 상기 물질은, 다른 널리 공지된 제올라이트성 물질과 달라서 이에 따라 상기 물질의 특징이 되는 X-선 회절 패턴을 가진다.

[0016] 다양한 양태에서, 상기 물질은, 유체 성분의 선택적 흡착에 기초한 분리에 사용하기에 적합하다. 다양한 양태에서, 상기 물질은 유체 성분들의 멤브레인 분리에 사용하기에 적합하다. 다양한 양태에서, 상기 물질은 유체 성분의 저장에 사용하기에 적합하다. 다양한 양태에서, 상기 물질은 유기 화합물 및/또는 합성가스(syn기체)의 전환 반응을 촉진하는데 사용하기에 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은, 실시예 2에 따라 수득된, 합성된 그대로의 순수하게 규산질인 ITQ-55 물질의 가장 특징적인 피크의 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

도 2는, 하소된 상태의 실시예 2의 물질의 가장 특징적인 피크의 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

도 3은, 실시예 4에 따라 수득된, 합성된 그대로의 ITQ-55 물질(이의 조성 내에 Al 및 Si 포함)의 가장 특징적인 피크의 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

도 4는, 실시예 2에 따라 수득된, 하소된 형태의 ITQ-55 물질 중의 CO_2 흡착 선택도 대 메탄 흡착 선택도를 나타낸다. 상기 선택도는, 순수한 기체의 등온선으로부터 출발하여 수득된 흡착 용량의 비로서 표현된다.

도 5는, 사면체 원자만을 나타내는 ITQ-55의 골격 구조를 나타낸다.

도 6은, 미세다공성 흡착제로부터 직접 형성되고 복수개의 평행한 채널을 함유하는 단일체(monolith) 형태의 평행 채널 접촉기(접촉기)의 하나의 실시양태를 나타낸다.

도 7은, 도 6의 단일체의 종축을 따르는 단면도이다.

도 8은, 중간기공 및 거대기공의 일부를 점유하는 차단제와 함께 흡착 층의 자세한 구조를 나타내는, 도 7의 단일체의 단면도의 확대된 부분을 나타낸다.

도 9는, 코팅된 단일체 형태(이때 흡착제 층은 채널 벽 상에 코팅됨)의 평행한 채널 접촉기의 하나의 실시양태의 또 다른 묘사이다.

도 10은, 평행한 라미네이트 시트로부터 제조된 평행한 접촉기의 하나의 실시양태를 나타낸다.

도 11은, 측정 값에 의해 결정되고 모의실험에 의해 결정된 ITQ-55의 단위 셀 크기를 보여준다.

도 12는, ITQ-55의 단위 셀 내의 최소 개구(또는 기공) 크기와 관련된 문자 동역학적 모의실험으로부터의 추가적 결과를 보여준다.

도 13은, 저압에서의 ITQ-55 결정에 대한 28°C에서의 흡착 등온선을 보여준다.

도 14는, 30°C에서, 확장된 압력 범위에 대한 CO₂ 및 N₂의 흡착 등온선을 보여준다.

도 15는, CO₂ 및 N₂에 대한 흡착의 등량-흡착(isosteric) 열을 보여준다.

도 16은, 5°C 및 25°C에서, N₂(mol)/ITQ-55(kg)의 평형 적재량을 보여준다.

도 17은, 제올라이트 5A 대비 ITQ-55의 H₂O 평형 적재량을 보여준다.

도 18은, C₂H₄, Ar, Kr, 및 CH₄에 대한 28°C에서의 흡착 등온선을 보여준다.

도 19는, 1 bara(101 kPa) 및 28°C에서 메탄 및 텁렌의 평형 흡착 비교를 보여준다.

도 20은, 10 bar(약 1 MPaa) 및 -10°C에서의 H₂ 및 28°C에서의 CH₄의 흡착 등온선을 보여준다.

도 21은, 1 bar(101 kPa) 및 30°C에서 CO₂, N₂, CH₄, 및 C₂H₄에 대한 시간의 제곱근의 함수로서의 흡착을 보여준다.

도 22는, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, 및 C₂H₄에 대한 시간의 함수로서의 흡착량에 관한 추가 데이터를 보여준다.

도 23a 및 23b는, ITQ-55 결정의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 보여준다.

도 24 및 25는, ITQ-55 시료에 대한 CH₄ 및 CO₂(도 24) 및 N₂(도 25)의 주파수 반응과 함께 역학적 연구를 보여준다.

도 26은, 에탄 및 에틸렌에 대한 확산 시간 상수의 온도 의존성을 보여준다.

도 27은, ITQ-55 중의 CO₂에 대한 ZLC 결과를 보여준다.

도 28은, ITQ-55 상의 아세틸렌에 대한 계산된 흡착 등온선을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은, 먼저, 하소된 상태에서, 및 실란올의 존재에 의해 나타나는 그의 결정질 매트릭스 내 결합의 부재 하에, 하기 실험식을 갖는 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질에 관한 것이며:

[0019] x (M_{1/n}XO₂): y YO₂: g GeO₂: (1-g) SiO₂

[0020] [상기 식에서,

[0021] M은 H⁺, +n 전하의 하나 이상의 무기 양이온, 또는 이 둘의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는, H⁺; +n 전하의, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 이들의 조합물로부터 선택되는 하나 이상의 무기 양이온; 및 이 둘의 혼합

물로부터 선택되고,

[0022] X는, 바람직하게는 Al, Ga, B, Fe, Cr 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, +3 산화 상태의 하나 이상의 화학적 원소이고,

[0023] Y는, Si가 아닌, 바람직하게는 Ti, Sn, Zr, V 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, +4 산화 상태를 갖는 하나 이상의 화학적 원소이고,

[0024] x는 0 내지 0.2(양 끝값 포함) 범위의 값, 바람직하게는 0.1 미만을 취하고,

[0025] y는 0 내지 0.1(양 끝값 포함) 범위의 값, 바람직하게는 0.05 미만을 취하고,

[0026] g는 0 내지 0.5(양 끝값 포함) 범위의 값, 바람직하게는 0.33 미만을 취한다],

[0027] 합성된 그대로의 상기 물질이 적어도, 하기 표 1에 제시되는 2θ 각도 값($^{\circ}$) 및 상대 강도(I/I_0)를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖기 때문에, I_0 은, 100의 값으로 지정된, 가장 높은 피크의 강도이다:

[0028] [표 1]

$2\theta ({}^{\circ}) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

[0029]

상기 식에서,

[0030] w는 0 내지 20%의 약한 상대 강도이고,

[0031] m은 20 내지 40%의 평균 상대 강도이고,

[0032] f는 40 내지 60%의 강한 상대 강도이고,

[0033] mf는 60 내지 100%의 매우 강한 상대 강도이다.

[0034] 본 발명에 따른 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질은, 이의 내부에 점유된 유기 화합물을 제거하기 위해 하소된 후, 적어도, 하기 표 2에 제시되는 2θ 각도 값(${}^{\circ}$) 및 상대 강도(I/I_0)를 갖는 X-선 회절 패턴을 가진다:

[0036]

[표 2]

$2\theta (\circ) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
6.2	w
7.8	w
8.0	w
9.8	mf
10.0	m
10.3	w
12.3	w
13.4	w
13.7	w
15.0	w
15.2	w
16.8	w
18.1	w
20.1	w
21.3	w
23.5	w
23.9	w
26.8	w

[0037]

[0038]

상기 식에서, w, m, f 및 mf는 전술된 의미를 가진다.

[0039]

본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)은, 하소된 상태에서, 및 실란올의 존재에 의해 나타나는 그의 결정질 매트릭스 내 결합의 부재 하에, 하기 실험식을 가지며:

[0040]

$x (M_{1/n}XO_2)$: $y YO_2$: $g GeO_2$: $(1-g) SiO_2$

[0041]

[상기 식에서,

[0042]

M은 H^+ ; $+n$ 전하의, 바람직하게는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 이들의 조합물의 하나 이상의 무기 양이온; 및 이 둘의 조합물로부터 선택되고,

[0043]

X는, Al, Ga, B, Fe, Cr 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, +3 산화 상태의 하나 이상의 화학적 원소이고,

[0044]

Y는, Si가 아닌, Ti, Sn, V, Zr 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, +4 산화 상태의 하나 이상의 화학적 원소이고,

[0045]

x는 0 내지 0.1(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

[0046]

y는 0 내지 0.05(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

[0047]

g는 0 내지 0.33(양 끝값 포함) 범위의 값을 취한다],

[0048]

합성된 그대로의 상기 물질은, 적어도, 전술된 2θ 각도 값($^\circ$) 및 상대 강도(표 1)를 갖는 X-선 회절 패턴을 가지며, 하소된 상태의 상기 물질은, 적어도, 전술된 2θ 각도 값($^\circ$) 및 상대 강도(표 2)를 갖는 X-선 회절 패턴을 가진다.

[0049]

본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)은 순수한 실리카 물질이며, 즉, 전술된 일반식에서 "x", "y" 및 "g"가 0의 값을 취한다.

[0050]

본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)은, 전술된 일반식에서 "x"는 0이고, "y"는 0이고, "g"는 0이 아닐 수 있는 물질이다.

[0051]

본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)은, 이의 일반식에서,

- [0052] X가 Al, Ga, B, Fe, Cr, 및 이들의 조합물로부터 선택되고,
- [0053] y가 0의 값을 취하고,
- [0054] g가 0의 값을 취하는,
- [0055] 물질이다.
- [0056] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)은, 이의 일반식에서,
- [0057] Y가 Ti, Zr, Sn, 및 이들의 조합물,
- [0058] x가 0의 값을 취하고,
- [0059] g가 0의 값을 취할 수 있는,
- [0060] 물질이다.
- [0061] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)은, 이의 일반식에서,
- [0062] X가 Al, Ga, B, Fe, Cr, 및 이들의 조합물이고,
- [0063] Y가 Ti, Zr, Sn, 및 이들의 조합물이고,
- [0064] g가 0의 값을 취하는,
- [0065] 물질이다.
- [0066] 하나의 특정 실시양태에서, 상기 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)은, 이의 일반식에서,
- [0067] X가 Al, Ga, B, Fe, Cr, 및 이들의 조합물이고,
- [0068] y가 0의 값을 취하고,
- [0069] g가, 0이 아닌 0.33 미만의 값을 취하는,
- [0070] 물질이다.
- [0071] 또 다른 특정 실시양태는, 이의 일반식에서,
- [0072] Y가 Ti, Zr, Sn, 및 이들의 조합물이고,
- [0073] x가 0의 값을 취하고,
- [0074] g가, 0이 아닌 0.33 미만의 값을 취하는,
- [0075] 상기 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)을 기술한다.
- [0076] 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 제올라이트 성질의 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)은, 이의 일반식에서,
- [0077] X가 Al, Ga, B, Fe, Cr, 및 이들의 조합물이고,
- [0078] Y가 Ti, Zr 또는 Sn이고,
- [0079] g가, 0이 아닌 0.33 미만의 값을 취하는,
- [0080] 인 물질이다.
- [0081] 상기 ITQ-55 물질의 X-선 회절 패턴은, $1/8^\circ$ 의 고정된 발산 슬릿을 사용하고 Cu의 K α 복사선을 사용하는 분말 방법에 의해 수득되었다. 상기 제올라이트 시료 ITQ-55에 대해 단일 또는 특별 라인으로서 열거된 회절 데이터는, 특정 조건 하에, 예를 들면, 분해되거나 부분적으로 분해된 라인으로서 결정학적 변화의 차이가 나타날 수 있는, 다중 중첩 반사로부터 형성될 수 있음을 유념해야 한다. 일반적으로, 상기 결정학적 변화는, 구조 변화가 일어나지 않고, 상기 단위 셀의 파라미터의 작은 변화 및/또는 상기 단위 셀의 대칭성의 변화를 포함할 수 있다. 따라서, 상기 피크의 위치, 폭 및 상대 강도는, 상기 물질의 화학적 조성에 대한 특정 측정치뿐만 아니라, 수화 정도 및 결정 크기에 의존한다.

[0082] 특히, 상기 매트릭스가 산화 규소로 독점적으로 구성되고, 플루오라이드 음이온의 존재 하에, 구조 유도체로서 4급 양이온 다이암모늄 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -옥타메틸로-옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄을 사용하여 합성되는 경우, 합성된 그대로의 상기 ITQ-55 제올라이트는 도 1에 도시된 것과 같은 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 이 도표는, 하기 표 3에 제시되는 2θ 각도 (값°) 및 상대 강도(I/I_0)를 특징으로 하며, 이때 w, m, f 및 mf는 표 1에서와 같은 의미를 가진다.

[0083]

[표 3]

$2\theta (\text{ }^\circ) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
5.78	w
7.68	w
8.91	w
9.31	mf
9.93	w
10.14	w
13.23	m
13.42	w
14.70	w
15.06	m
15.40	w
15.52	w
16.55	w
16.84	w
17.05	w
17.40	m
17.73	m
18.02	w
18.60	w
19.93	m
20.56	m
21.17	f
21.47	m
21.56	f
22.01	f
22.51	w
22.88	w
23.14	mf
24.05	w
24.42	m
24.62	w
25.28	w
25.49	w
26.61	w
26.95	m
27.95	w
28.24	w
28.59	w
28.93	w
29.21	w
29.68	w

[0084]

[0085]

내부에 내포된 유기 화합물을 제거하기 위해 800°C 에서 하소된 후의 상기 ITQ-55 시료의 X-선 회절 패턴이 도 2에 도시된다. 이 회절패턴은, 하기 표 4에 제시되는 2θ 각도 (값°) 및 상대 강도(I/I_0)를 특징으로 하며, 이 때 w, m, f 및 mf는 표 1에서와 같은 의미를 가진다. 합성된 그대로의 제올라이트 ITQ-55와 하소된 상태의 제올라이트 ITQ-55에 대응하는 X-선 회절패턴 비교는, 상기 물질이 열적으로 안정함을 보여준다.

[0086]

[표 4]

$2\theta (^{\circ}) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
6.18	w
7.80	w
7.98	w
9.82	mf
10.02	m
10.29	w
12.31	w
13.35	w
13.68	w
14.98	w
15.22	w
15.52	w
16.82	w
18.09	w
18.43	w
20.06	w
20.81	w
21.34	w
21.67	w
23.45	w
23.92	w
24.39	w
24.99	w
26.80	w
27.48	w
27.91	w
28.43	w
29.61	w

[0087]

[0088]

임의의 다공성 결정질 물질과 마찬가지로, ITQ-55의 구조는, 이의 X-선 회절 패턴뿐만 아니라 이의 골격 구조, 즉, 이의 골격 내에서 사면체로 배위된 원자들 간의 상호연결에 의해 정의된다. 특히, ITQ-55는, 가교 원자들에 의해 연결된 사면체(T) 원자들의 골격 구조를 갖고, 이때 상기 사면체 원자 골격은, 하기 표 5에 제시되는 방식으로, 가장 가까운 사면체(T) 원자들을 연결함으로써 정의된다.

[0089]

[표 5]

ITQ-55 사면체 원자들의 상호연결	
T 원자	연결되는 곳
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54

[0090]

T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67

[0091]

[0092] 사면체 원자는, 비제한적으로, 리튬, 베릴륨, 봉소, 마그네슘, 알루미늄, 규소, 인, 티타늄, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄, 갈륨, 게르마늄, 비소, 인듐, 주석 및 안티몬 중 하나 이상을 비롯해, 사면체 배위를 가질 수 있는 것이다.

[0093]

본 발명의 합성 다공성 결정질 물질(ITQ-55)은, 사면체로 배위된 원자들의 8원 고리를 포함하는 독특한 1차원 채널 시스템을 갖는 결정질 상이다.

[0094]

또한, 상기 표 5에서와 같이 사면체 원자들의 상호연결에 의해 ITQ-55의 구조를 기술하기 위해서, 이는, 상기 물질의 모든 구조 요소를 포함하는 최소한의 반복 단위인 이의 단위 셀로 정의될 수 있다. ITQ-55의 기공 구조는, 직쇄 10원 고리 채널의 방향 아래로 도 5(이는, 사면체 원자만 보여줌)에 도시되어 있다. 도 5에는, 박스로 이의 한계가 정의되는 단일 단위 셀이 존재한다. 하기 표 6은, 상기 단위 셀에서 각각의 사면체 원자의 전형적인 위치(\AA 단위)를 열거한다. 각각의 사면체 원자는 가교 원자(이 역시, 인접한 사면체 원자에 결합됨)에 결합된다. 사면체 원자는, 비제한적으로, 리튬, 베릴륨, 봉소, 마그네슘, 알루미늄, 규소, 인, 티타늄, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 지르코늄, 갈륨, 게르마늄, 비소, 인듐, 주석 및 안티몬 중 하나 이상을 비롯해, 사면체 배위를 가질 수 있는 것이다. 가교 원자는 2개의 사면체 원자를 연결할 수 있는 원자이며, 그

예는, 비제한적으로, 산소, 질소, 불소, 황, 셀레늄, 및 탄소 원자를 포함한다.

[0095]

[표 6]

ITQ-55 구조에 대한 사면체 (T) 원자의 위치 (값들(Å 단위)은 근사치이며, 전형적임; T 가 규소이고 가교 원자가 산소인 경우)			
원자	x(Å)	y(Å)	z(Å)
T01	12.759	8.224	8.934
T02	14.059	11.794	0.998
T03	11.771	10.088	13.568
T04	12.623	11.812	5.674
T05	16.530	11.780	2.714
T06	15.245	8.218	7.129
T07	13.401	8.226	11.857
T08	15.507	10.720	5.364
T09	11.679	11.813	2.804
T10	1.566	1.554	8.934
T11	2.866	5.124	0.998
T12	0.577	3.418	13.568
T13	1.430	5.141	5.674
T14	5.337	5.109	2.714
T15	4.051	1.548	7.129
T16	2.208	1.556	11.857
T17	4.314	4.050	5.364
T18	0.486	5.143	2.804
T19	8.980	8.224	5.550
T20	7.680	11.794	13.487
T21	9.968	10.088	0.917
T22	9.116	11.812	8.811
T23	5.209	11.780	11.770
T24	6.495	8.218	7.355
T25	8.338	8.226	2.627
T26	6.232	10.720	9.121
T27	10.060	11.813	11.680
T28	20.173	1.554	5.550
T29	18.873	5.124	13.487
T30	21.162	3.418	0.917
T31	20.309	5.141	8.811
T32	16.403	5.109	11.770
T33	17.688	1.548	7.355
T34	19.532	1.556	2.627

[0096]

T35	17.426	4.050	9.121
T36	21.253	5.143	11.680
T37	8.980	5.116	5.550
T38	7.680	1.546	13.487
T39	9.968	3.252	0.917
T40	9.116	1.529	8.811
T41	5.209	1.561	11.770
T42	6.495	5.123	7.355
T43	8.338	5.115	2.627
T44	6.232	2.620	9.121
T45	10.060	1.527	11.680
T46	20.173	11.786	5.550
T47	18.873	8.216	13.487
T48	21.162	9.923	0.917
T49	20.309	8.199	8.811
T50	16.403	8.231	11.770
T51	17.688	11.793	7.355
T52	19.532	11.785	2.627
T53	17.426	9.290	9.121
T54	21.253	8.198	11.680
T55	12.759	5.116	8.934
T56	14.059	1.546	0.998
T57	11.771	3.252	13.568
T58	12.623	1.529	5.674
T59	16.530	1.561	2.714
T60	15.245	5.123	7.129
T61	13.401	5.115	11.857
T62	15.507	2.620	5.364
T63	11.679	1.527	2.804
T64	1.566	11.786	8.934
T65	2.866	8.216	0.998
T66	0.577	9.923	13.568
T67	1.430	8.199	5.674
T68	5.337	8.231	2.714
T69	4.051	11.793	7.129
T70	2.208	11.785	11.857
T71	4.314	9.290	5.364
T72	0.486	8.198	2.804
T73	10.870	9.915	7.242
T74	22.063	3.244	7.242
T75	10.870	3.426	7.242
T76	22.063	10.096	7.242

[0097]

[0098] 산소의 경우, 가교 산소가 또한 수소 원자에 연결되어 하이드록실 기(-OH-)를 형성하는 것도 가능하다. 탄소의 경우, 탄소가 또한 2개의 수소 원자에 연결되어 메틸렌 기(-CH₂-)를 형성하는 것도 가능하다. 예를 들어, 가교 메틸렌 기는 지르코늄 디아포스포네이트(MIL-57) 중에 존재한다. 문헌[C. Serre, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* 12, p. 2367 (2002)]을 참조한다. 질소의 경우, 질소 가교 원자가 이미다졸레이트 음이온의 일부인 것도 가능하다. 예를 들어, 가교 이미다졸레이트 기는 아연(II) 이미다졸레이트 제올라이트-유형 화합물인, Zn(mim)₂ · 2H₂O, Zn(eim)₂ · H₂O, 및 Zn(eim/mim)₂ · 1.25H₂O 중에 존재한다. 문헌[X-C. Huang, Y-Y. Lin, J-P. Zhang, X-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, p. 1557-1559 (2006)]을 참조한다. 가교 황 및 셀레늄 원자는 UCR-20-23 계열의 미세다공성 물질에서 발견되었다. 문헌[N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* 298, p. 2366 (2002)]을 참조한다. 가교 불소 원자는, ABW 구조 유형을 갖는 리튬 하이드라지늄 플루오로베릴레이트에서 발견되었다. 문헌[M. R. Anderson, I. D. Brown, S. Vilminot, *Acta Cryst.* B29, p. 2626 (1973)]을 참조한다. 사면체 원자는 다른 결정 힘(예를 들어, 무기 또는 유기 화학종의 존재)으로 인해, 또는 사면체 및 가교 원자의

선택에 의해 약간 움직일 수 있기 때문에, $\pm 1.0 \text{ \AA}$ 범위는, x 좌표 위치에 대해 제공된 것이고, $\pm 0.5 \text{ \AA}$ 범위는 y 및 z 좌표 위치에 대해 제공된 것이다.

[0099] ITQ-55의 완전한 구조는, 완전히 연결된 3차원 골격 내에서 상기 정의된 바와 같이 복수개의 단위 셀을 연결함으로써 만들어진다. 하나의 단위 셀 내에서 상기 사면체 원자들은 이의 모든 인접 단위 셀 내에서 특정 사면체 원자에 연결된다. 표 5는 제시된 ITQ-55 단위 셀에 대한 모든 사면체 원자의 연결을 열거하고 있지만, 상기 연결은, 동일한 단위 셀 내의 특정 원자에 대한 것이 아니라 인접 단위 셀에 대한 것일 수 있다. 표 5에 열거된 모든 연결은, 상기 연결이 동일한 단위 셀 내에 존재하느냐 인접 단위 셀 내에 존재하느냐에 관계없이, 가장 가까운 사면체(T) 원자에 대한 것이 되도록 하는 것이다.

[0100] 표 6에 제시된 카테시안(Cartesian) 좌표가 이상화 구조에서 사면체 원자의 위치를 정확하게 반영할 수 있지만, 진정한 구조는, 상기 표 5에 도시된 바와 같이 골격 원자들 간의 연결성에 의해 더 정확하게 기술될 수 있다.

[0101] 이러한 연결성을 기술하는 다른 방법은, 문헌[W.M. Meier and H.J. Moeck, in the *Journal of Solid State Chemistry* 27, p. 349 (1979)]에 의해 미세다공성 골격에 적용되는 바와 같은 배위 순서를 사용하는 것이다. 미세다공성 골격에서, 각각의 사면체 원자(N_0 , T-원자)는 가교 원자(전형적으로 산소)를 통해 $N_1 = 4$ 주변 T-원자에 연결된다. 이어서, 상기 주변 T-원자는 다음 셀 내의 N_2 T-원자에 연결된다. 두번째 셀 내의 N_2 원자는 세번째 셀 내의 N_3 T-원자에 연결된다. 예를 들어, T-원자가 4원 고리에 존재하는 경우, 4번째 셀에서 N_0 원자는 두번째에는 계산에 넣지 않도록, 각각의 T-원자는 한번만 계산에 넣는다. 이러한 방법론을 사용하면, T-원자의 4-연결된 네트의 각각의 유일한 T-원자에 대해 결정될 수 있다. 하기는, 각각의 셀에 대한 T-원자의 최대 개수를 열거하는 것이다.

[0102] $N_0 = 1$

[0103] $N_1 \leq 4$

[0104] $N_2 \leq 12$

[0105] $N_3 \leq 36$

[0106] $N_k \leq 4 \cdot 3^{k-1}$

[0107] [표 7]

ITQ-55 구조에 대한 배위 순서												
원자	배위 순서											
T1	4	10	20	36	54	73	100	135	181	224		
T2	4	9	17	30	53	81	102	123	161	209		
T3	4	10	20	34	52	76	104	133	165	203		
T4	4	11	21	32	49	76	108	141	173	210		
T5	4	12	22	34	46	74	108	144	174	212		
T6	4	10	18	32	56	82	103	128	170	217		
T7	4	10	20	34	54	81	106	134	176	222		
T8	4	10	21	36	54	74	98	131	172	217		
T9	4	11	19	33	57	79	103	136	172	217		
T10	4	9	17	31	51	75	104	133	165	206		

[0108]

[0109] 제시된 구조에 대한 배위 순서를 결정하는 하나의 방법은, 컴퓨터 프로그램 제오티사이즈(zeoTsites)를 이용하여 골격 원자의 원자 좌표로부터 결정하는 것이다(문헌[G. Sastre, J.D. Gale, *Microporous and mesoporous Materials* 43, p. 27 (2001)] 참조).

[0110]

ITQ-55 구조에 대한 배위 순서가 하기 표 7에 제시된다. 표 5에 열거된 바와 같은 T-원자 연결성은 T-원자만에 대한 것이다. 가교 원자, 예컨대 산소는 일반적으로 T-원자를 연결한다. 대부분의 T-원자는 가교 원자를 통해 다른 T-원자에 연결되지만, 골격 구조를 갖는 물질의 특정 결정 내에서는, 다수의 T-원자가 서로 연결되지 못하

는 것도 가능할 것으로 여겨진다. 이러한 비-연결성의 이유는, 상기 결정의 모서리에 위치하는 T-원자에 의한 것뿐만 아니라, 상기 결정 내의 공공(vacancy)에 의해 유발되는 결함에 의한 것을 포함한다. 표 5 및 표 7에 열거된 골격은 이의 조성, 단위 셀 치수 또는 공간 기 대칭에 의해 어떠한 방식으로도 제한되지 않는다.

[0111] 상기 이상화된 구조는 4-배위 T-원자만 함유하지만, 특정 조건 하에서는 일부 골격 원자가 5- 또는 6-배위일 수 있다. 이는, 예를 들어, 상기 물질의 조성이 주로 황 및 알루미늄 T-원자를 함유하는 경우 수화 조건 하에 일어날 수 있다. 이것이 일어나는 경우, T-원자가 또한 물 분자(-OH₂) 또는 하이드록실 기(-OH)의 1개 또는 2개의 산소 원자에 배위될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 분자체 AlPO₄-34는, 문헌[A. Tuel et al. in *J. Phys. Chem. B* 104, p. 5697 (2000)]에 기술된 바와 같이, 수화시 일부 알루미늄 T-원자의 배위를 4-배위로부터 5- 및 6-배위로 역-변환시키는 것으로 공지되어 있다. 상기 물질이 불소의 존재 하에 제조되어, 문헌[H. Koller in *J. Am. Chem Soc.* 121, p. 3368 (1999)]에 기술된 바와 같은 5-배위 T-원자를 갖는 물질을 형성하는 경우, 일부 골격 T-원자는 플루오라이드 원자(-F)에 배위될 수 있다.

[0112] 본 발명의 제 2 양태는, 상기 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)을 합성하는 방법에 관한 것이다.

[0113] 본 발명에 따르면, 상기 미세다공성 결정질 물질(ITQ-55)을 합성하는 방법은, 적어도, 1개 또는 수개의 SiO₂ 공급원; 1개 또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원; 하이드록사이드 음이온, 플루오라이드 음이온 및 이들의 조합물로부터 선택되는 음이온의 하나 이상의 공급원; 및 물을 포함하는 반응 혼합물을 포함할 수 있으며, 이 혼합물은 80 내지 200°C의 온도에서의 가열을 거치며, 상기 반응 혼합물은 하기 범위의 조성(물 비 면에서)을 갖는다:

[0114] $R^+/SiO_2 = 0.01\text{--}1.0,$

[0115] $OH^-/SiO_2 = 0\text{--}3.0,$

[0116] $F^-/SiO_2 = 0\text{--}3.0,$

[0117] $(F^- + OH^-)/SiO_2 = 0.01\text{--}3.0, \text{ 및}$

[0118] $H_2O/SiO_2 = 1\text{--}50.$

[0119] 상기 방법의 추가의 특정 실시양태에 따르면, 상기 반응 혼합물은 또한, 하나 이상의 GeO₂ 공급원을 포함할 수 있으며, 상기 반응 혼합물은 하기 범위의 조성(물 비 면에서)을 갖는다:

[0120] $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ 내지 } 0.5,$

[0121] $R^+/(SiO_2 + GeO_2) = 0.01\text{--}1.0,$

[0122] $F^-/(SiO_2 + GeO_2) = 0.0\text{--}3.0,$

[0123] $OH^-/(SiO_2 + GeO_2) = 0.0\text{--}3.0,$

[0124] $(F^- + OH^-)/(SiO_2 + GeO_2) = 0.01\text{--}3.0, \text{ 및}$

[0125] $H_2O/(SiO_2 + GeO_2) = 1\text{--}50.$

[0126] 본 발명의 하나의 추가적인 특정 실시양태에 따르면, 상기 음이온은 바람직하게는 플루오라이드이고, 상기 반응 혼합물은 하기 범위의 조성(물 비 면에서)을 가진다:

[0127] $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ 내지 } 0.5,$

[0128] $R^+/(SiO_2 + GeO_2) = 0.01\text{--}1.0,$

[0129] $F^-/(SiO_2 + GeO_2) = 0.01\text{--}3.0, \text{ 및}$

[0130] $H_2O/(SiO_2 + GeO_2) = 1-50.$

[0131] 상기 방법의 또 다른 추가적인 특정 실시양태에 따르면, 상기 음이온은 바람직하게는 하이드록사이드이고, 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0132] $GeO_2/SiO_2 = 0$ 내지 0.5,

[0133] $R^+/(SiO_2 + GeO_2) = 0.01-1.0,$

[0134] $OH^-/(SiO_2 + GeO_2) = 0.01-3.0,$ 및

[0135] $H_2O/(SiO_2 + GeO_2) = 1-50.$

[0136] 상기 방법의 하나의 추가적인 특정 실시양태에 따르면, 상기 반응 혼합물은 또한, 하나 이상의 3가 원소(X)의 하나 이상의 공급원을 포함할 수 있다.

[0137] 하나의 특정 실시양태에서, 상기 반응 혼합물은 독점적으로, 1개 또는 수개의 SiO_2 공급원, 1개 또는 수개의 3가 원소(X)의 하나 이상의 공급원; 1개 또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원; 하이드록사이드 음이온, 플루오라이드 음이온 및 이들의 조합물로부터 선택되는 음이온의 하나 이상의 공급원; 및 물을 포함하며, 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0138] $R^+/SiO_2 = 0.01-1.0,$

[0139] $X_2O_3/SiO_2 = 0-0.1(0$ 값 제외),

[0140] $OH^-/SiO_2 = 0-3.0,$

[0141] $F^-/SiO_2 = 0-3.0,$

[0142] $(OH^- + F^-)/SiO_2 = 0.0-3.0(0$ 값 제외), 및

[0143] $H_2O/SiO_2 = 1-50.$

[0144] 상기 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물에 하나 이상의 GeO_2 공급원을 가하는 경우, 이의 조성은 몰 비 면에서 하기 범위일 것이다:

[0145] $GeO_2/SiO_2 = 0$ 내지 0.5(0 값 제외),

[0146] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01-1.0,$

[0147] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0-0.1(0$ 값 제외),

[0148] $OH^-/(SiO_2+GeO_2) = 0-3.0,$

[0149] $F^-/(SiO_2+GeO_2) = 0-3.0,$

[0150] $(OH^- + F^-)/(SiO_2+GeO_2)=0.0-3.0(0$ 값 제외), 및

[0151] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$

[0152] 또 다른 특정 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물은 독점적으로, 1개 또는 수개의 SiO_2 공급원, 1개 또는 수개의 3가 원소(X)의 하나 이상의 공급원, 1개 또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원, 1개 또는 수개의 하이드록사이드 음이온 공급원, 및 물을 포함하며, 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0153] $R^+/SiO_2 = 0.01\text{--}1.0,$

[0154] $X_2O_3/SiO_2 = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0155] $OH^-/SiO_2 = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0156] $H_2O/SiO_2 = 1\text{--}50.$

[0157] 상기 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물에 하나 이상의 GeO_2 공급원을 가하는 경우, 이의 조성은 몰 비 면에서 하기 범위일 것이다:

[0158] $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ 내지 } 0.5(0 \text{ 값 제외}),$

[0159] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01\text{--}1.0,$

[0160] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0161] $OH^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0162] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1\text{--}50.$

[0163] 특정 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물은 독점적으로, 1개 또는 수개의 SiO_2 공급원, 1개 또는 수개의 3가 원소(X)의 하나 이상의 공급원, 1개 또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원, 1개 또는 수개의 플루오라이드 음이온 공급원, 및 물을 포함하며, 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0164] $R^+/SiO_2 = 0.01\text{--}1.0,$

[0165] $X_2O_3/SiO_2 = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0166] $F^-/SiO_2 = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0167] $H_2O/SiO_2 = 1\text{--}50.$

[0168] 상기 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물에 하나 이상의 GeO_2 공급원을 가하는 경우, 이의 조성은 몰 비 면에서 하기 범위일 것이다:

[0169] $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ 내지 } 0.5(0 \text{ 값 제외})$

[0170] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01\text{--}1.0,$

[0171] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0172] $F^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0173] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1\text{--}50.$

[0174] 또 다른 바람직한 실시양태에 따라, 전술된 방법에서, 상기 반응 혼합물은 또한, Si 및 Ge가 아닌, 다른 4가 원소(Y)의 하나 이상의 공급원을 포함할 수 있다.

[0175] 하나의 특정 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물은 독점적으로, 1개 또는 수개의 SiO_2 공급원; 1개 또는 수개의 4가 원소(Y)의 하나 이상의 공급원; 1개 또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원; 하이드록사이드 음이온, 플루오라이드 음이온 및 이들의 조합물로부터 선택되는 음이온의 하나 이상의 공급원; 및 물을 포함하며, 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0176] $R^+/SiO_2 = 0.01\text{--}1.0$,

[0177] $YO_2/SiO_2 = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외})$,

[0178] $OH^-/SiO_2 = 0\text{--}3.0$,

[0179] $F^-/SiO_2 = 0\text{--}3.0$,

[0180] $(OH^- + F^-)/SiO_2 = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0181] $H_2O/SiO_2 = 1\text{--}50$.

[0182] 상기 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물에 하나 이상의 GeO_2 공급원을 가하는 경우, 이의 조성은 몰 비 면에서 하기 범위일 것이다:

[0183] $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ 내지 } 0.5(0 \text{ 값 제외})$,

[0184] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01\text{--}1.0$,

[0185] $YO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외})$,

[0186] $OH^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0$,

[0187] $F^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0$,

[0188] $(OH^- + F^-)/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0189] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1\text{--}50$.

[0190] 상기 방법의 또 다른 특정 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물은 독점적으로, 1개 또는 수개의 SiO_2 공급원, 1개 또는 수개의 4가 원소(Y)의 하나 이상의 공급원, 1개 또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원, 1개 또는 수개의 하이드록사이드 음이온 공급원, 및 물을 포함하며, 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0191] $R^+/SiO_2 = 0.01\text{--}1.0$,

[0192] $YO_2/SiO_2 = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외})$,

[0193] $OH^-/SiO_2 = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0194] $H_2O/SiO_2 = 1\text{--}50$.

[0195] 상기 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물에 하나 이상의 GeO_2 공급원을 가하는 경우, 이의 조성은 몰 비 면에서 하기 범위일 것이다:

[0196] $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ 내지 } 0.5(0 \text{ 값 제외})$

[0197] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01\text{--}1.0$,

[0198] $YO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외})$,

[0199] $OH^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0200] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$

[0201] 상기 방법의 또다른 특정 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물은 독점적으로, 1개 또는 수개의 SiO_2 공급원, 1개 또는 수개의 4가 원소(Y)의 하나 이상의 공급원, 1개 또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원, 1개 또는 수개의 플루오라이드 음이온 공급원, 및 물을 포함하며, 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0202] $R^+/SiO_2 = 0.01-1.0,$

[0203] $YO_2/SiO_2 = 0-0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0204] $F^-/SiO_2 = 0-3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0205] $H_2O/SiO_2 = 1-50.$

[0206] 상기 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물에 하나 이상의 GeO_2 공급원을 가하는 경우, 이의 조성은 몰 비 면에서 하기 범위일 것이다:

[0207] $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ 내지 } 0.5(0 \text{ 값 제외}),$

[0208] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01-1.0,$

[0209] $YO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0-0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0210] $F^-/(SiO_2+GeO_2) = 0-3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0211] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1-50.$

[0212] 전술된 방법의 또다른 특정 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물은 수개의 3가 원소(X)의 1개 또는 수개의 공급원뿐만 아니라, 1개 또는 수개의 4가 원소의 1개 또는 수개의 공급원을 포함할 수 있다.

[0213] 하나의 특정 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물은 독점적으로, 1개 또는 수개의 SiO_2 공급원; 1개 또는 수개의 3가 원소(X)의 하나 이상의 공급원; 1개 또는 수개의 4가 원소(Y)의 하나 이상의 공급원; 및/또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원; 하이드록사이드 음이온, 플루오라이드 음이온 및 이들의 조합물로부터 선택되는 음이온의 하나 이상의 공급원; 및 물을 포함하며, 상기 반응 혼합물은 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0214] $R^+/SiO_2 = 0.01-1.0,$

[0215] $X_2O_3/SiO_2 = 0-0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0216] $YO_2/SiO_2 = 0-0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0217] $OH^-/SiO_2 = 0-3.0,$

[0218] $F^-/SiO_2 = 0-3.0,$

[0219] $(OH^- + F^-)/SiO_2 = 0-3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0220] $H_2O/SiO_2 = 1-50.$

[0221] 상기 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물에 하나 이상의 GeO_2 공급원을 가하는 경우, 이의 조성은 몰 비 면에서 하기 범위일 것이다:

[0222] $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ 내지 } 0.5(0 \text{ 값 제외}),$

[0223] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01\text{--}1.0,$

[0224] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0225] $YO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0226] $OH^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0,$

[0227] $F^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0,$

[0228] $(OH^- + F^-)/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0229] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1\text{--}50.$

[0230] 또 다른 특정 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물은 독점적으로, 1개 또는 수개의 SiO_2 공급원, 1개 또는 수개의 3가 원소(X)의 하나 이상의 공급원, 1개 또는 수개의 4가 원소(Y)의 하나 이상의 공급원, 1개 또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원, 1개 또는 수개의 하이드록사이드 음이온 공급원, 및 물을 포함하며, 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0231] $R^+/SiO_2 = 0.01\text{--}1.0,$

[0232] $X_2O_3/SiO_2 = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0233] $YO_2/SiO_2 = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0234] $OH^-/SiO_2 = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0235] $H_2O/SiO_2 = 1\text{--}50.$

[0236] 상기 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물에 하나 이상의 GeO_2 공급원을 가하는 경우, 이의 조성은 몰 비 면에서 하기 범위일 것이다:

[0237] $GeO_2/SiO_2 = 0 \text{ 내지 } 0.5(0 \text{ 값 제외}),$

[0238] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01\text{--}1.0,$

[0239] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0240] $YO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0241] $OH^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0(0 \text{ 값 제외}), \text{ 및}$

[0242] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1\text{--}50.$

[0243] 또 다른 특정 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물은 독점적으로, 1개 또는 수개의 SiO_2 공급원, 1개 또는 수개의 3가 원소(X)의 하나 이상의 공급원, 1개 또는 수개의 4가 원소(Y)의 하나 이상의 공급원, 1개 또는 수개의 유기 양이온(R) 공급원, 1개 또는 수개의 플루오라이드 음이온 공급원, 및 물을 포함하며, 하기 범위의 조성(몰 비 면에서)을 갖는 반응 혼합물을 가진다:

[0244] $R^+/SiO_2 = 0.01\text{--}1.0,$

[0245] $X_2O_3/SiO_2 = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0246] $YO_2/SiO_2 = 0\text{--}0.1(0 \text{ 값 제외}),$

[0247] $F^-/SiO_2 = 0\text{--}3.0$ (0 값 제외), 및

[0248] $H_2O/SiO_2 = 1\text{--}50$.

[0249] 상기 실시양태에 따라, 상기 반응 혼합물에 하나 이상의 GeO_2 공급원을 가하는 경우, 이의 조성은 물 비 면에서 하기 범위일 것이다:

[0250] $GeO_2/SiO_2 = 0$ 내지 0.5(0 값 제외),

[0251] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01\text{--}1.0$,

[0252] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1$ (0 값 제외),

[0253] $YO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1$ (0 값 제외),

[0254] $F^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0$ (0 값 제외), 및

[0255] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1\text{--}50$.

[0256] 전술된 방법에 따라, 상기 반응 혼합물은 또한, H⁺; 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 이들의 조합물로부터 선택되는, +n 전하의 하나 이상의 무기 양이온; 및 이 둘의 혼합물로부터 선택되는, +n 전하의 무기 양이온 공급원을 포함할 수 있다.

[0257] 전술된 방법의 바람직한 실시양태에 따라, 상기 양이온 R은 N², N², N², N⁵, N⁵, N⁵, 3a, 6a-옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄일 수 있다. 일반적인 방식으로, 상기 반응 혼합물은 물 비 면에서 하기 범위의 조성을 가질 수 있다고 말할 수 있다:

[0258] $GeO_2/SiO_2 = 0$ 내지 0.5,

[0259] $R^+/(SiO_2+GeO_2) = 0.01\text{--}1.0$,

[0260] $M^{+n}/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}1.0$,

[0261] $OH^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0$,

[0262] $F^-/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3.0$,

[0263] $(F^-+OH^-)/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}3$,

[0264] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1$,

[0265] $YO_2/(SiO_2+GeO_2) = 0\text{--}0.1$, 및

[0266] $H_2O/(SiO_2+GeO_2) = 1\text{--}50$.

[0267] 하나의 특정 실시양태에 따라, ITQ-55 물질을 제공하는 상기 반응 혼합물의 조성은, 일반적인 방식으로, 물 비 면에서 제시되는 매개변수들의 값을 갖는 하기 일반식으로 대표될 수 있다:

[0268] r $R_{1/p}(OH)$: s $M_{1/n}OH$: t X_2O_3 : u YO_2 : v F^- : g GeO_2 : (1-g) SiO_2 : w H_2O

[0269] 상기 식에서, M은 +n 전하의 1개 또는 수개의 무기 양이온, 바람직하게는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이고; X는 1개 또는 수개의 3가 원소, 바람직하게는 Al, B, Ga, Fe, Cr 또는 이들의 혼합물이고; Y는, Si가 아닌, 1개 또는 수개의 4가 원소, 바람직하게는 Zr, Ti, Sn, V 또는 이들의 혼합물이고; R은 하나 이상의 유기 양이온이고, 바람직하게는 N², N², N², N⁵, N⁵, N⁵, 3a, 6a-옥타메틸로-옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄이고; p는 양이온의 전하 또는 양이온들의 평균 전하이고; F는 하나 이상의 플루오라이드 이온 공급원, 바람직하게는 HF,

NH_4F , 또는 이 둘의 혼합물이고; g , r , s , t , u , v 및 w 값은 하기 범위에서 변한다:

[0270] $g = 0\text{--}0.5$, 바람직하게는 $0\text{--}0.33$,

[0271] $r = \text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0.01\text{--}1.0$, 바람직하게는 $0.1\text{--}1.0$,

[0272] $s = \text{M}_{1/n}\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0\text{--}1.0$, 바람직하게는 $0\text{--}0.2$,

[0273] $t = \text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0\text{--}0.1$, 바람직하게는 $0\text{--}0.05$,

[0274] $u = \text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0\text{--}0.1$, 바람직하게는 $0\text{--}0.05$,

[0275] $v = \text{F}/\text{SiO}_2 = 0\text{--}3.0$, 바람직하게는 $0\text{--}2.0$,

[0276] $w = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1\text{--}50$, 바람직하게는 $1\text{--}20$.

[0277] 상기 혼합물의 성분들은 상이한 공급원으로부터 유래할 수 있으며, 이에 따라, 시간 및 결정화 조건이 변할 수 있다.

[0278] 바람직하게는, 상기 혼합물의 열처리를 110 내지 200°C 의 온도에서 수행한다. 상기 반응 혼합물의 열처리는 정적으로 또는 상기 혼합물의 교반 하에 수행할 수 있다. 결정화가 끝나면, 고체 생성물을 여과 또는 원심분리에 의해 분리하고, 건조한다. 후속적으로, 350°C 초과, 바람직하게는 400 내지 1300°C , 더욱 바람직하게는 600 내지 1000°C 의 온도에서 하소하여, 상기 제올라이트에 내포된 유기 잔류물을 분해시키고, 이를 배출시켜, 제올라이트 채널을 깨끗하게 한다.

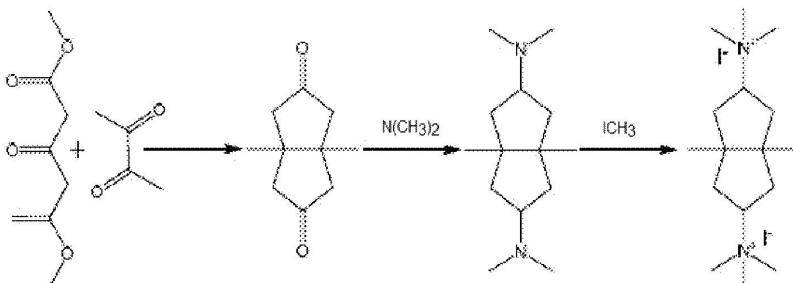
[0279] SiO_2 공급원은, 예를 들어, 테트라에틸오르쏘실리케이트, 콜로이드성 실리카, 비결정질 실리카 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[0280] 플루오라이드 음이온은 전구체 화학종의 동원제로서 사용될 수 있다. 플루오라이드 이온 공급원은 바람직하게는 HF , NH_4F 또는 이 둘의 혼합물이다.

[0281] R로 표시되는 유기 양이온(들)은, 바람직하게는 또 다른 염(예를 들면, 할라이드)의 하이드록사이드 형태 및 하이드록사이드 혼합물 형태, 및 또 다른 염 형태로 상기 반응 혼합물에 첨가되며, 부가적으로 말하자면, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 이 둘의 혼합물의 공급원(M)은 하이드록사이드 형태 또는 염 형태로 첨가될 수 있다.

[0282] 바람직한 방식에서, 상기 유기 양이온 R은 $\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^5,\text{N}^5,\text{N}^5,3\text{a},6\text{a}-\text{옥타메틸}-\text{옥타하이드로펜탈렌}-2,5\text{-다이암모늄}$ 이고, 바람직하게는, 또 다른 염의 하이드록사이드 및 하이드록사이드 혼합물 및 또 다른 염, 바람직하게는 할라이드로부터 선택되는 형태로 첨가된다.

[0283] 유기 양이온 $\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^5,\text{N}^5,\text{N}^5,3\text{a},6\text{a}-\text{옥타메틸로}-\text{옥타하이드로펜탈렌}-2,5\text{-다이암모늄}$ 은 하기 개요에 제시되는 공정에 따라 합성된다:



[0284]

[0285] 상기 공정에서는, 알돌 축합 반응을 수행하고, 이어서 다이메틸 1,3-아세톤다이카복실레이트와 2,3-부타노다이온의 탈카복실화 반응을 수행하여, 대응 다이케톤인 $3\text{a},6\text{a}-\text{다이메틸테트라하이드로펜탈렌}-2,5(1\text{H},3\text{H})-\text{다이온}$ 을 수득한다. 상기 다이케톤을, 다이메틸아민의 존재 하에 환원제로서 나트륨 시아노보로하이드라이드를 사용하는 환원성 아미노화 반응에 의해 대응 다이아민으로 전환시켜, 다이아민인 $\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^5,\text{N}^5,3\text{a},6\text{a}-\text{헥사메틸옥타하이드로}$

펜탈렌-2,5-다이아민을 수득한다. 후속적으로, 상기 다이아민을 메틸 요오다이드로 4급화시켜, N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a - 옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄 다이요오다이드의 염을 수득한다.

- [0286] 상기 다이알킬암모늄 다이요오다이드의 염을 물에 용해시키고, 하이드록사이드 형태의 음이온 교환 수지를 사용하여 이의 하이드록사이드 형태로 교환시킨다.
- [0287] 상기 방법의 하나의 특정 실시양태에 따라, 결정화 촉진제로서, 본 발명으로부터의 미세다공성 결정질 물질 (ITQ-55)의 반응 혼합물에 첨가되는 양은, 첨가되는 무기 옥사이드의 총합에 대해 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10 중량%의 양이다.
- [0288] 또한, 본 발명에 의해 제조되는 물질은 널리 공지된 기술에 따라 펠릿화될 수 있다.
- [0289] 본 발명은 또한, 전술된 방법에 따라 수득되는, 전술된 미세다공성 결정질 물질의 용도에 관한 것이다.
- [0290] 본 발명의 물질은, 유기 화합물의 전환 공정에서 촉매 또는 촉매 성분으로서, 또는 유기 화합물의 흡착 및 분리 공정에서의 흡착제로서 사용될 수 있다.
- [0291] 전술된 공정에 사용하기 위해서, ITQ-55는 이의 내부에 유기 물질이 없는 하소된 형태인 것이 바람직하다.
- [0292] 상기 촉매 용도에 사용되는 ITQ-55 물질은 이의 산성 형태이고/이거나, 적절한 양이온(예컨대, H⁺, 및/또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란탄족 및 이들의 조합물로부터 선택되는, +n 전하의 무기 양이온)으로 이온교환될 수 있다.
- [0293] 흡착/분리 공정에 사용되는 ITQ-55 물질은 이의 순수한 규산질 형태일 수 있으며, 즉, 이의 조성 내에 규소 및 산소 이외의 원소는 함유하지 않는다.
- [0294] 흡착/분리 공정에 사용되는 ITQ-55 물질은 실리카-게르마니아 형태일 수 있으며, 즉, 이의 조성 내에 규소, 게르마늄 및 산소 이외의 원소는 함유하지 않는다.
- [0295] ITQ-55 물질은, 기체들을 함유하는 스트림 중에서 탄화수소(바람직하게는, 메탄, 에탄, 에틸렌 및 이들의 조합물)의 존재 하에 CO₂의 선택적 흡착제로서 뿐만 아니라, 분말 또는 펠릿화된 형태 또는 맴브레인 형태의 흡착제로서 사용하기에 특히 적합하다.
- [0296] 하나의 특정 실시양태에 따라, ITQ-55 물질은 CO₂와 메탄의 분리에 사용될 수 있다.
- [0297] 하나의 특정 실시양태에 따라, ITQ-55 물질은 CO₂와 에탄의 분리에 사용될 수 있다.
- [0298] 하나의 특정 실시양태에 따라, ITQ-55 물질은 CO₂와 에틸렌의 분리에 사용될 수 있다.
- [0299] 또 다른 특정 실시양태에 따라, ITQ-55 물질은 상기 기체들을 함유하는 탄소수 1 또는 2의 탄화수소의 흡착 공정에서의 분리뿐만 아니라, 분말 또는 펠릿화된 형태 또는 맴브레인 형태의 흡착제로서 사용하기에 특히 적합하다.
- [0300] 하나의 특정 실시양태에 따라, ITQ-55 물질은 에탄의 존재 하에 에틸렌의 선택적 흡착제로서 사용된다.
- [0301] 또 다른 특정 실시양태에 따라, ITQ-55 물질은 메탄의 존재 하에 에틸렌의 선택적 흡착제로서 사용된다.
- [0302] 본원 명세서 및 첨부된 청구범위 전반에 걸쳐, 용어 "포함하다" 및 이의 변형은 다른 기술적 특징, 첨가제, 성분 또는 단계를 배제하지 않는다. 당업자는 본원 명세서로부터 및 본 발명의 실시로부터 본 발명의 다른 목적, 이점 및 특징을 부분적으로 알게 될 것이다.
- [0303] 분리 공정 및 사용 방법 개요
- [0304] 본 논의에서, "유체"는, 기체 또는 액체(기체 및 액체 둘 다의 혼합물 포함)로서 정의된다. 본 논의에서, "주위 조건"은, 일반적으로 약 1 기압(약 101 kPa)의 압력 및 약 20°C의 온도를 지칭한다.
- [0305] 다양한 양태에서, 유체 스트림(예컨대, 기체 스트림, 액체 스트림, 또는 기체와 액체의 혼합물에 대응하는 스트림)의 성분들을 흡착 및/또는 분리하기 위해, 본원에 기술된 바와 같은 제올라이트 ITQ-55에 대응하는 분자체를 사용하는 방법이 제공된다. 상기 제올라이트 ITQ-55는 다양한 소분자 및/또는 비활성 기체를 분리하는데 적합할 수 있다. 일부 온도에서, 제올라이트 ITQ-55에 대응하는 분자체는, 메탄 및 하나 이상의 메틸 기를 함유하는 다른 화합물의 흡착을 감소시키거나, 최소화하거나, 심지어 실질적으로 제거하면서, 다양한 소분자를 흡착하

는데 적합할 수 있다. 예를 들어, 제올라이트 ITQ-55는 메탄으로부터 H₂, N₂, 또는 CO₂ 를 분리하기 위한 분리를 수행하기에 적합할 수 있다. 또한, 투입 기체의 조성 및 분리 공정 동안의 온도 및 압력에 따라, 다른 다양한 유형의 유체 분리를 수행할 수 있다.

[0306] 제올라이트 ITQ-55의 기공 구조는 8원 고리 채널을 포함한다. 상기 8원 고리 채널은 주위 온도에서 5.9 Å x 2.1 Å의 기공 네트워크 내에 최소 기공 채널 크기를 포함한다. 상기 최소 기공 채널 크기는, 상기 기공 네트워크에 도입되고/되거나 이를 통과할 수 있는 화합물의 유형을 제한할 수 있다. 그러나, 상기 최소 크기를 제공하는 8원 고리는 가요성을 갖는 것으로 생각된다. 이러한 가요성은, 예를 들면 열 변동으로 인해 및/또는 승압에서 유도되는 변동으로 인해 상기 8원 고리가 변형되도록 할 수 있으며, 이는, 상기 기공 채널의 크기 내에 잠재적이고 일시적인 변화를 유발할 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 상기 기공 채널의 크기를 한정하는 8원 고리의 가요성은, 온도 및/또는 압력에 기초하여 다양한 화합물의 분리를 추가로 조절하도록 할 수 있다.

[0307] 추가적으로 또는 대안적으로, 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조에 사용되는 ITQ-55 결정의 입자 크기는, 분리를 수행하는 상기 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조의 능력에 영향을 줄 수 있다. 하나의 예로서, ITQ-55 결정의 입자 크기는, 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조의 표면 및/또는 내부에 존재하는 "무용 공간(dead space)"의 양에 영향을 줄 수 있다. 수학적으로, 유사한 크기의 경질 구의 수집의 충진(packing) 밀도는 상기 구의 반경에 의존적이다. 경질 구의 수집의 경우, 평균 반경이 더 클 수록, 경질 구들 간의 공간 또는 간격의 크기가 더 커진다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 유사한 크기의 ITQ-55 결정의 수집의 경우, 결정의 밀집 충전 이후의 공극 또는 무용 공간의 크기는 평균 입자 크기와 관련될 수 있다고 생각된다. 더 작은 입자 크기를 가지면, 이러한 무용 공간을 감소시킬 수 있으며, 이에 따라, 분리를 위해 유체 성분을 수용하기 위한 기공 표면적이 증가된다.

[0308] 추가적으로 또는 대안적으로, 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조에 사용되는 ITQ-55 결정의 조성은 흡착제 구조 또는 분리를 수행하기 위한 멤브레인 구조의 능력에 영향을 줄 수 있다. 몇몇 양태에서, ITQ-55는, 주로 규소 및 산소로 구성된 골격 구조를 갖도록 합성될 수 있다. 다른 양태에서는, ITQ-55 구조 내의 골격 원자의 일부가, 다른 원소로 대체될 수 있다. 예를 들어, 상기 골격 구조 내의 규소의 일부는 원소 주기율표의 다른 군으로부터 원자(예컨대, Al, P, 또는 B)로 대체될 수 있다. 또 다른 예로서, 상기 골격 내의 규소의 일부는 원소 주기율표의 다른 열로부터의 원자(예컨대, Ge 또는 P)로 대체될 수 있다. 이러한 조성 변화는 상기 결정 구조 내의 기공의 크기를 변형시키고/시키거나, 흡착을 위한 하나 이상의 잠재적 성분 대비 ITQ-55의 친화력을 변형시킬 수 있다. 기공 크기 및/또는 친화력의 이러한 변형은, 하나 이상의 유형의 분리에 대한 선택도(예컨대, 역학적 선택도)를 잠재적으로 개선할 수 있다.

[0309] 제올라이트 ITQ-55는 다양한 방식으로 유체 스트림(예를 들어, 기체 스트림) 중의 성분들을 분리하는데 사용될 수 있다. 몇몇 양태에서, 제올라이트 ITQ-55는 멤브레인 구조를 형성하는데 사용되어, 상기 멤브레인의 각각의 면 상에 유체의 투과물 및 미투과물 부분을 형성함으로써, 유체 성분의 분리가 수행되도록 할 수 있다. 제올라이트 ITQ-55는, 예를 들어, 유체 성분이 상기 멤브레인을 통과하도록 하기 위해 다양한 선택도를 가짐으로써, 이러한 멤브레인 분리를 도울 수 있다.

[0310] 다른 양태에서, 제올라이트 ITQ-55는 분리 용기 내에 흡착제 구조를 형성하는데 사용되어, 유체 스트림의 나머지는 분리 용기로부터 배출되도록 하면서 흡착제 구조 내에 유체 스트림의 일부를 흡착함으로써, 유체 성분의 분리가 수행되도록 할 수 있다. 상기 흡착제 구조가 제올라이트 ITQ-55로 구성될 수 있거나, 상기 제올라이트 ITQ-55가 흡착제 구조의 일부로서 코팅을 형성하여, 분자가 하위 구조로 들어가기 위해 ITQ-55 결정의 기공을 통과할 수 있도록 할 수 있다. 제올라이트 ITQ-55는, 예를 들어, 유체 성분이 흡착제 구조에 도입되도록 다양한 선택도를 가짐으로써, 이러한 흡착제 구조를 사용하여 분리를 수행하는 것을 도울 수 있다.

[0311] 또 다른 양태에서, 제올라이트 ITQ-55는, 유체를 위한 저장 구조(예컨대, 저장 용기 내의 저장 구조)의 일부로서 사용될 수 있다. 몇몇 양태에서, 상기 저장 구조는 흡착제 구조와 유사할 수 있다. 그러나, 상기 저장 구조는, 상기 저장 구조에 도입되는 기체(또는 더 일반적으로, 유체)가 연장된 시간 동안 보유될 수 있도록, 상이한 방식으로 사용될 수 있다. 상기 저장 구조가 제올라이트 ITQ-55로 구성될 수 있거나, 상기 제올라이트 ITQ-55가 저장 구조를 위한 코팅을 형성하여, 분자가 저장 구조로 들어가기 위해 ITQ-55 결정의 기공을 통과할 수 있도록 할 수 있다. 상기 제올라이트 ITQ-55는, 예를 들어, 유체 성분이 저장 구조에 도입되도록 다양한 선택도를 가짐으로써, 이러한 저장 구조를 사용하여 유체 성분을 저장하는 것을 도울 수 있다. 제올라이트 ITQ-55는 또한 잠재적으로, 더 높은 온도에서는 더 크고 낮은 온도에서는 더 작은 기공 네트워크를 통한 전달 속도

를 가짐으로써, 상기 저장 구조를 사용하여 유체를 저장하는 것을 도울 수 있다. ITQ-55의 기공 내의 전달 또는 이동 속도의 차이는, ITQ-55의 최소 기공 크기를 한정하는 8원 고리의 가요성 특성에 의해 개선될 수 있다.

[0312] 유체 성분의 분리

구조의 표면의 일부로서 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 멤브레인 구조, 흡착제 구조, 저장 구조, 또는 다른 다공성 구조에 유체 스트림이 노출되면, 유체 스트림 중의 성분들의 선택적 분리는, 유체 스트림 중의 하나 이상의 성분이 충분히 작은 역학적 직경을 갖는 경우에 일어날 수 있다.

일부 유체 분리는, 하나의 성분은 제올라이트 ITQ-55의 기공에 도입되기에 충분히 작은 역학적 직경을 갖고, 제2 성분은 노출 조건 하에 상기 기공 네트워크에 도입되기에 너무 큰다는 것에 기초하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 말단 메틸 기를 갖는 탄화수소(예컨대, 메탄) 및/또는 탄소수 3 이상의 다른 탄화수소는, 전형적인 주위 조건(예컨대, 약 20°C 및 약 0.1 MPaa)에서, ITQ-55의 기공 네트워크에 도입되고/되거나 통과하기에 너무 큰 역학적 직경을 갖는 것으로 결정되었다. 이는, 상기 기공 네트워크에 도입되고/되거나 이를 통과할 수 있는 더 작은 역학적 직경을 갖는 화합물(예컨대, H₂ 또는 N₂)과 대조적이다. 이러한 유형의 상황에서는, ITQ-55 층 내로 도입되는 탄화수소의 양이, ITQ-55 층 내의 단절(discontinuity)(예컨대, 결정 또는 그레인 경계에서의 중간 기공 또는 거대 기공)에 도입되는 탄화수소에 실질적으로 제한될 수 있기 때문에, 높은 정도의 선택도로 분리가 수행될 수 있다.

다른 유형의 분리는, ITQ-55의 기공 네트워크에 도입되고/되거나 통과하기에 충분히 작은 역학적 직경을 갖는 2개(또는 그 이상)의 유체 성분들 간의, 제올라이트 ITQ-55에 의한 흡착량 차이에 의존할 수 있다. 이러한 상황에서, 투입 유체 스트림 중의 성분들의 분리는, 성분들의 역학적 분리 또는 평형 분리에 기초하여 수행될 수 있다. 분리의 성질은, 예를 들어 성분들의 상대적 역학적 직경 및/또는 ITQ-55에 대한 성분들의 상대적 친화도에 기초할 수 있다.

분자의 역학적 직경 및/또는 친화도와 제올라이트의 기공 네트워크의 크기 간의 관계가 관련될 수 있는 방법의 하나의 예는, 유체 스트림으로부터의 성분들의 선택적 흡착에서이다. 평형 제어된 흡착 공정에서는, 대부분의 선택도가 흡착제의 평형 흡착 특성에 의해 부여되며, 흡착제의 미세기공 또는 자유 부피 내의 제1 유체 성분의 경쟁적 흡착 등온선은 제2 성분에 비해 선호되지 않는다. 역학적으로 제어된 공정에서는, 대부분의 선택도가 흡착제의 확산 특성, 및 미세기공 및 자유 부피 내의 이송 확산 계수에 의해 부여된다. 몇몇 역학적으로 제어된 공정에서는, 더 높은 확산도를 갖는 성분이 더 낮은 확산도를 갖는 성분에 비해 우선적으로 흡착될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 흡착되는 경쟁 성분의 ITQ-55에 대한 상대적 친화력이, 확산도에 기초하여 예상되는 선택도 대비 성분들의 분리를 위한 선택도를 바꿀 수 있는 인자가 될 수 있다. 또한, 미세다공성 흡착제를 사용하는 역학적으로 제어된 공정에서는, 확산 선택도가, 흡착제의 미세기공 내의 확산 차이 및/또는 흡착제를 구성하는 결정 또는 입자에서 선택적 확산 표면 저항으로부터 유래할 수 있다.

달리 언급되지 않는 한, 본원에서 용어 "흡착제 선택도"는, 공급 스트림 중의 성분들의 몰 농도, 및 공정 사이클(예컨대, 변동 흡착 공정 사이클)의 흡착 단계 동안 특정 시스템 조작 조건 및 공급 스트림 조성 하에 특정 흡착제에 의해 흡착되는 각각의 성분의 총 몰 수의 2원(쌍별) 비교에 기초한다. 성분 A, 성분 B뿐만 아니라 추가적 성분을 함유하는 공급물의 경우, 성분 B보다 성분 A에 대해 더 큰 "선택도"를 갖는 흡착제는, 공정 사이클의 흡착 단계가 끝날 무렵에, 비 $U_B[(\text{흡착제 중의 B의 총 몰}) / (\text{공급물 중의 B의 몰 농도})]$ 보다 더 큰 비 $U_A[(\text{흡착제 중의 A의 총 몰}) / (\text{공급물 중의 A의 몰 농도})]$ 를 가질 것이며, 이때 U_A 는 "성분 A의 흡착량"이고, U_B 는 "성분 B의 흡착량"이다. 따라서, 성분 A/성분 B의 선택도가 1 초과인 흡착제의 경우, 선택도 = U_A/U_B (이때, $U_A > U_B$)이다. 공급물 중의 상이한 성분들의 비교에서, 공급물 중의 이의 몰 농도에 대한 흡착제에 흡인되는 총 몰의 가장 작은 비를 갖는 성분이 변동 흡착 공정에서 "가장 경질" 성분으로서 지칭될 수 있으며, 공급물 중의 이의 몰 농도에 대한 흡착제에 흡인되는 총 몰의 가장 큰 비를 갖는 성분이 "가장 중질" 성분으로서 지칭될 수 있다. 이는, 흡착 단계 도중에 나오는 스트림 중의 가장 경질 성분의 몰 농도가 공급물 중의 가장 경질 성분의 몰 농도보다 더 크다는 것을 의미한다.

몇몇 양태에서, 흡착제의 선택도는, 추가적으로 또는 대안적으로, 2개 이상의 유체 성분에 대한 "역학적 선택도"에 기초하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본원에서 용어 "역학적 선택도"는, 2개의 상이한 화학종에 대한 단일 성분 확산 계수($D, \text{ m}^2/\text{sec}$ 단위)의 비로서 정의된다. 이러한 단일 성분 확산 계수는, 제시된 순수한 기체 성분에 대해 측정된 이송 확산 계수로도 공지되어 있다. 따라서, 예를 들어, 성분 B와 관련하여 성분 A에

대한 특정 흡착제의 역학적 선택도는 D_A/D_B 일 것이다. 물질의 단일 성분 확산 계수는, 흡수 물질 분야에 널리 공지된 시험으로 결정될 수 있다. 역학적 확산 계수를 측정하는 바람직한 방법은, 문헌[Reyes et al. in "Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids", J. Phys. Chem. B. 101, pages 614-622, 1997]에 기술된 주파수 반응 기술을 사용하는 것이다.

[0319] 다른 양태에서, 상기 흡착제의 선택도는, 추가적으로 또는 대안적으로, 2개 이상의 유체 성분에 대한 "평형 선택도"에 기초하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본원에서 용어 "평형 선택도"는, 제시된 순수한 성분을 위한 제시된 흡착제에 대한 흡착량 등온선의, 단일 성분의 흡착제 내로의 흡착량($\mu\text{mol/g}$ 단위) 대 압력(torr 단위)의 선형 부분에서의 기울기 또는 "헨리 체제(Henry's regime)" 면에서 정의된다. 본원에서 이러한 선의 기울기는 헨리 상수, "평형 흡착량 기울기" 또는 "H"로 지칭된다. "평형 선택도"는, 특정 흡착제에 대한 공급물 중의 상이한 성분들의 헨리 상수의 2원(또는 쌍별) 비교 면에서 정의된다. 따라서, 예를 들어, 성분 B 대비 성분 A에 대한 특정 흡착제의 평형 선택도는 H_A/H_B 일 것이다.

[0320] 분자(또는 원자)의 역학적 직경, ITQ-55에 대한 분자(또는 원자)의 친화도, 및 제올라이트의 기공 네트워크의 크기 간의 관계가 관련이 있을 수 있는 방법의 또다른 예는, 맴브레인을 사용하여 유체 스트림으로부터 성분들을 선택적으로 분리하는 것에서이다. 맴브레인 분리는 주로 맴브레인의 역학적 선택도에 기초하여 수행될 수 있다. 흡착제와 달리, 맴브레인을 통과하여 투과물을 형성하는 임의의 유체 성분은 주기적으로 또는 연속적으로 제거될 수 있다. 예를 들어, 맴브레인의 투과물 쪽은 스윕(sweep) 스트림에 노출될 수 있다. 이는, 미투과물 쪽으로부터 투과물 쪽으로의 유체 성분의 이송이 증가되거나 최대화되도록, 맴브레인의 투과물 쪽 상에 성분의 실질적인 농도가 축적되는 것을 방지할 수 있다.

[0321] 달리 언급되지 않는 한, 본원에서 용어 "맴브레인 선택도"는, 공급 스트림 중의 성분들의 몰 농도와, 맴브레인 분리 동안 특정 시스템 조작 조건 및 공급 스트림 조성 하에 맴브레인을 통과하여 투과물을 형성하는 성분들의 총 몰 수의 2원(또는 쌍별) 비교에 기초한다. 성분 A 및 성분 B뿐만 아니라 추가적 성분을 함유하는 공급물의 경우, 성분 B보다 성분 A에 대해 더 큰 "선택도"를 갖는 맴브레인은, 맴브레인 분리 도중의 다양한 시간에서 및/또는 맴브레인 분리가 끝날 무렵에, 비 X_B =(투과물 중의 B의 몰 농도)/(공급물 중의 B의 몰 농도)보다 큰 비 X_A =(투과물 중의 A의 몰 농도)/(공급물 중의 A의 몰 농도)를 가질 것이다. 따라서, 성분 A/성분 B의 선택도가 1보다 큰 맴브레인의 경우, 선택도는, 선택도= X_A/X_B (이때, $X_A > X_B$)로서 정의될 수 있다.

[0322] 분자(또는 원자)의 역학적 직경, ITQ-55에 대한 분자(또는 원자)의 친화도, 및 제올라이트의 기공 네트워크의 크기 간의 관계가 관련이 있을 수 있는 방법의 또다른 예는 유체 성분의 저장에서이다. 저장 상황에서, 저장을 위한 유체 성분이 상기 유체 성분의 실질적으로 순수한 스트림의 일부로서 저장(흡착제) 구조에 노출되는 경우, 성분의 역학적 직경 및/또는 ITQ-55에 대한 성분의 상대적 친화력은, 상기 성분이 기공 네트워크로 도입될 수 있는 한 덜 중요할 수 있다. 그러나, 저장을 위한 유체 성분이 다성분 스트림의 일부로서 도입되는 경우, 저장 구조를 적재하는 능력은 목적하는 성분에 대한 저장 구조의 선택도(역학적 또는 평형)에 의존할 수 있다. 추가적으로, 저장 기간 동안, 저장 구조에 대한 저장 조건을 변경하는 능력은, 예를 들면 저장 기간 동안 저장 구조에서 배출되는 성분의 능력을 감소시키거나 최소화함으로써, 저장 구조 내에 유체 성분을 보유하는데 유익할 수 있다.

[0323] 제올라이트 ITQ-55의 기공 네트워크 내의 최소 8원 고리 크기에 기초하여, 주위 조건(즉, 20°C 및 0.1 MPaa)에서 상기 제올라이트를 사용하여 흡착되고/되거나 분리될 수 있는 유체 성분은, 비교적 작은 역학적 직경(예컨대, 약 0.40 nm 이하, 또는 약 0.38 nm 이하의 역학적 직경)을 갖는 성분에 대응할 수 있다. 하기 분자(및 비활성 기체 원자) 목록은, 제올라이트 ITQ-55를 사용하여 흡착되고/되거나 분리될 수 있는 성분들의 목록을 제공한다. 하기 목록이 완전한 것으로 의도되는 것은 아니다. 이러한 목록은 대략적으로, 열거된 성분에 대한 역학적 직경의 사전 결정된 값에 기초한다. 상기 사전 결정된 값은 구형 분자라는 추정에 기초한다. 결과적으로, 하기 목록에 도시되는 순서는 실제 역학적 선택도에 반드시 대응하지 않을 수 있다. 예를 들어, H₂O 및 H₂의 역학적 직경에 대한 문헌 값은 유사하지만, 하기 목록에서 도시되는 바와 같이, H₂O는 종종 더 작은 역학적 직경을 가진다. 그러나, 실제로, H₂는, 몇몇 흡착 및/또는 분리 조건 하에, 흡착에 대해 역학적으로 선호될 수 있다.

[0324] 하기 분자 및 원자는 일반적으로 역학적 직경에서 메탄 미만이다: He, H₂O, H₂, Ne, N₂O, NO, HCl, Cl₂, CO₂, C₂H₂, Ar, NO₂, O₂, Br₂, HBr, NH₃, H₂S, SO₂, CS₂, Kr, N₂, CO. 상기 목록에 더하여, (구형 분자 가정 하에) 메

탄보다 더 큰 겉보기(apparent) 역학적 직경을 갖는 에틸렌 및 품알데하이드가 또한 제올라이트 ITQ-55에 의해 흡수되고/되거나 분리될 수 있음에 주목한다. 에틸렌 및 품알데하이드는 실질적으로 평면 분자이며, 따라서 구형 분자 가정이 덜 적절함에 주목한다. 유사하게, 아세틸렌과 같은 분자는 구형 분자 가정에 의해 덜 잘 묘사된다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 메탄의 역학적 직경은, 메탄 분자의 대략적인 구 형태로 인해(사면체 대칭에 기초하여), 메탄의 임의의 축을 따라 0.38 nm 또는 0.40 nm 정도인 것으로 생각된다. 반대로, 아세틸렌, 에틸렌 및 품알데하이드와 같은 분자의 역학적 직경은, 분자의 방향에 따라 다를 것으로 생각된다. 따라서, (구형 분자 가정 하에) 에틸렌 및 품알데하이드의 겉보기 역학적 직경이 메탄보다 클 수 있지만, 적절히 배향된 에틸렌 또는 품알데하이드 분자는 더 작은 역학적 단면으로 존재할 수 있으며, 이는, 상기 분자가 ITQ-55 기공 네트워크에 도입되도록 할 수 있다.

[0325] 몇몇 양태에서, 제올라이트 ITQ-55를 성분들의 흡착 및/또는 분리에 사용하는 것이 바람직할 수 있으며, 이때 상기 제올라이트 ITQ-55는 성분들 간에 충분한 선택도를 제공할 수 있다. 예를 들어, ITQ-55를 사용하면, 흡착 또는 멤브레인을 통한 분리의 경우, 약 5 이상, 또는 약 10 이상, 또는 약 20 이상, 또는 약 30 이상의, 제 2 유체 성분 대비 제 1 유체 성분에 대한 선택도를 제공할 수 있다.

[0326] (흡착 또는 멤브레인 분리를 통해) 수행될 수 있는 분리의 예는, 비제한적으로, 하기를 포함한다:

[0327] a) 탄화수소, 알코올, 및/또는 3개 이상의 (비-수소) 중원자를 갖는 다른 유기 화합물로부터 CO₂ 및/또는 CO 분리, 예를 들면 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 천연 가스, 연도 기체, 천연 가스 액체, 또는 이들의 조합물로부터 CO₂ 및/또는 CO 분리. ITQ-55에 의한 탄화수소의 낮은 또는 최소 흡착으로 인해, 상기 분리는, 탄화수소의 흡착을 실질적으로 최소화하기에 충분한 정도로 온도가 낮은 한, 임의의 편리한 조건 하에 수행될 수 있다.

[0328] b) 질소로부터 CO₂ 및/또는 CO 분리. 임의적으로, 상기 분리는, 0°C 미만(또는 실질적으로 미만)의 온도 및 저압 내지 중간 압력에서 수행되어, 역학적 분리 조건 또는 평형 분리 조건 하에 상기 분리의 선택도를 개선할 수 있다.

[0329] c) 3개 이상의 (비-수소) 중원자를 갖는 다른 유기 화합물로부터 에틸렌, 품알데하이드, 및/또는 아세틸렌 분리. ITQ-55에 의한 더 큰 탄화수소 및/또는 유기 화합물의 낮은 또는 최소 흡착으로 인해, 상기 분리는, 더 큰 탄화수소 및/또는 유기 화합물의 흡착을 실질적으로 최소화하기에 온도가 충분히 낮은 한, 임의의 편리한 조건 하에 수행될 수 있다.

[0330] d) 에틸렌, 메탄, 및/또는 에탄으로부터 아세틸렌 분리.

[0331] e) 연도 기체로부터 NO₂ 및/또는 SO₂ 분리. 연도 기체는 다양한 탄화수소를 함유할 수 있다. ITQ-55에 의한 탄화수소의 낮은 또는 최소 흡착으로 인해, 상기 분리는, 탄화수소의 흡착을 실질적으로 최소화하기에 온도가 충분히 낮은 한, 임의의 편리한 조건 하에 수행될 수 있다.

[0332] f) SO₂로부터 NO₂ 분리. 상기 분리는 임의적으로 주위 온도 이상에서 역학적 분리 또는 평형 분리로서 수행될 수 있다. 다르게는, 상기 분리는 주위 온도 미만에서 수행될 수 있다.

[0333] g) 다른 성분들로부터 HCl, HBr, Cl₂, 및/또는 Br₂ 분리.

[0334] h) 메탄, 천연 가스, 천연 가스 액체(C₂₊), 다른 탄화수소, 및/또는 3개 이상의 중원자(즉, 수소 외의 원자)를 갖는 다른 유기 화합물로부터 N₂ 분리. ITQ-55에 의한 탄화수소의 낮은 또는 최소 흡착으로 인해, 상기 분리는, 탄화수소의 흡착을 실질적으로 최소화하기에 온도가 충분히 낮은 한, 임의의 편리한 조건 하에 수행될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 분리는 역학적 선택도에 기초하여 임의의 편리한 조건에서 수행될 수 있다. 이는, 통상적인 방법이 흔히 극저온 조건에서의 분리를 포함하기 때문에, 탄화수소 또는 유기 화합물로부터 N₂를 분리하는 통상적인 방법과 상반되는 것일 수 있다. 천연 가스로부터 N₂, H₂S, 및/또는 CO₂를 분리하는 것은, 상기 천연 가스를 액화시키기 이전, 상기 천연 가스를 액화시킨 이후, 또는 이들의 조합에서 수행될 수 있음에 주목한다.

[0335] i) N₂ 또는 공기로부터 O₂ 분리. 상기 분리는 임의적으로 주위 온도 이상에서 역학적 분리 또는 평형 분리로서, 또는 임의적으로 주위 온도 미만에서 수행될 수 있다. 몇몇 양태에서, 상기 분리 조건은, 통상적인 방법이 흔히 극저온 조건에서의 분리를 포함하기 때문에, N₂ 또는 공기로부터 O₂를 분리하는 통상적인 방법과 상반될 수

있다.

[0336] j) 합성가스 분리. 하나의 예는, 다른 합성가스 성분(예컨대, CO, CO₂, 및 H₂)으로부터 메탄을 분리하는 것이며, 이는, ITQ-55에 의한 메탄의 감소된 또는 최소화된 흡착으로 인해 촉진될 수 있다. 또 다른 예는, 다른 합성가스 성분들로부터 H₂를 분리하는 것이며, 이는, H₂의 작은 역학적 직경으로 인해, 임의적으로 역학적 분리로서 수행될 수 있다. 임의적으로, 물을 합성가스로부터 분리하여(예컨대, 온도를 낮추어 물을 액체로서 분리함으로써), H₂ 생성물 스트림 형성에 대한 선택도를 증가시킬 수 있다.

[0337] k) 메탄 및/또는 다른 화합물로부터 CO 분리. ITQ-55에 의한 탄화수소의 낮은 또는 최소 흡착으로 인해, 전형적인 탄화수소 및/또는 유기 화합물로부터의 분리는, 탄화수소의 흡착을 실질적으로 최소화하기에 온도가 충분히 낮은 한, 임의의 편리한 조건 하에 수행될 수 있다.

[0338] l) 물, 탄화수소, N₂, CO₂, NH₃, CO, 다른 기체 성분, 또는 이들의 조합물로부터 H₂ 분리.

[0339] m) 물, 탄화수소, 천연 가스, N₂, CO₂, CO, 다른 기체 성분, 또는 이들의 조합물로부터 He 분리.

[0340] n) 공기 및/또는 다른 기체 성분으로부터 Ne, Ar, 및/또는 Kr 분리.

[0341] o) 더 큰 역학적 직경 및/또는 ITQ-55에 대한 더 낮은 친화력을 갖는 성분으로부터 NH₃ 분리.

[0342] p) 천연 가스 공급 스트림 중의 메탄 및 다른 더 고분자량 탄화수소로부터 CO₂ 분리.

[0343] q) 천연 가스 공급 스트림 중의 메탄 및 다른 더 고분자량 탄화수소로부터 H₂O 분리.

[0344] r) 천연 가스 공급 스트림 중의 메탄 및 다른 더 고분자량 탄화수소로부터 N₂ 분리.

[0345] s) 천연 가스 공급 스트림 중의 메탄 및 다른 더 고분자량 탄화수소로부터 H₂O, N₂, 또는 이들의 조합물 분리.

[0346] t) 천연 가스 공급 스트림 중의 메탄 및 다른 더 고분자량 탄화수소로부터 H₂S 분리.

[0347] u) 더 큰 역학적 직경을 갖는 성분으로부터 CS₂ 및/또는 COS 분리.

[0348] v) 더 고분자량 탄화수소 및 유기 화합물로부터 메탄을 및/또는 다이메틸 에터 분리.

[0349] w) 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 및/또는 폼알데하이드로부터 메탄을 및/또는 다이메틸 에터 분리.

[0350] x) 더 고분자량 탄화수소 및 유기 화합물로부터 메탄 또는 에탄 분리.

[0351] y) 메탄 및/또는 다른 더 고분자량 탄화수소 및/또는 다른 3개 이상의 (비-수소) 중원자를 갖는 다른 유기 화합물로부터 H₂S 및/또는 H₂O 분리.

흡착제 분리(변동 처리 포함)

[0353] 기체 분리(또는 다른 유체 분리)는 다양한 산업에서 중요하며, 전형적으로, 혼합물의 덜 쉽게 흡착되는 성분 대비 더 쉽게 흡착되는 성분을 우선적으로 흡착하는 흡착제 위쪽으로 기체들의 혼합물을 유동시킴으로써 달성될 수 있다. 변동 흡착은 상업적으로 가치있는 분리 기술, 예컨대 압력 변동 흡착(PSA) 또는 온도 변동 흡착(TSA)의 하나의 예다. PSA 공정은, 압력 하에, 유체가 미세다공성 흡착제 물질의 기공 구조 내에 또는 중합체성 물질의 자유 부피 내에 흡착되는 경향이 있다는 사실에 의존한다. 압력이 높을 수록, 더 많은 유체가 흡착된다. 압력을 감소되면, 유체는 방출되거나 탈착된다. PSA 공정은 혼합물 중의 유체들을 분리하는데 사용될 수 있으며, 그 이유는, 상이한 유체들은 흡착제의 미세기공 또는 자유 부피를 상이한 정도로 충전하는 경향이 있기 때문이다. 예를 들어, 기체 혼합물(예컨대, 천연 가스)이 압력 하에, 메탄보다 질소로 더 많이 충전되는 중합체성 또는 미세다공성 흡착제를 함유하는 용기를 통과하는 경우, 질소의 일부 또는 전부는 흡착제 층 내에 머물 것이며, 상기 용기로부터 나오는 기체는 메탄이 풍부할 것이다. 흡착제 층이 이의 질소 흡착 능력의 끝에 도달한 경우, 이는, 압력을 감소시켜 흡착된 질소를 방충함으로써 재생될 수 있다. 이어서, 이는 또 다른 사이클을 위해 준비된다.

[0354] 또 다른 중요한 유체 분리 기술은 온도 변동 흡착(TSA)이다. TSA 공정 역시, 압력 하에, 유체가 미세다공성 흡착제 물질의 기공 구조 내에 또는 중합체성 물질의 자유 부피 내에 흡착되는 경향이 있다는 사실에 의존한다.

흡착제의 온도를 증가시키면, 유체가 방출되거나 탈착된다. 유체 혼합물 중의 성분들 중 하나 이상의 선택적으로 취하는 흡착제와 함께 사용되는 경우, 흡착제 층의 온도를 주기적으로 변동시킴으로써, TSA 공정을 사용하여 혼합물 중의 유체들을 분리할 수 있다.

[0355] 흡착된 생성물 스트림을 형성하기 위한 압력 및/또는 온도 변동에 더하여, 흡착제를 대체 유체 스트림에 노출시킴으로써, 흡착된 생성물 스트림의 형성을 촉진할 수 있다. 투입 스트림으로부터의 성분을 선택적으로 흡착함으로써 분리를 수행한 후, 선택적으로 흡착된 성분은, 흡착에 대해 더 큰 친화력을 갖는 또 다른 유체 성분으로 상기 선택적으로 흡착된 성분을 대체함으로써 적어도 부분적으로 탈착될 수 있다. 이러한 추가적 유체 성분은 대체 유체 성분으로 지칭될 수 있다. 임의적으로, 상기 대체 유체 성분은, 예를 들면 응축 및/또는 상 분리에 의해, 상기 선택적으로 흡착된 성분으로부터 용이하게 분리될 수 있다.

[0356] PSA 시스템을 위한 흡착제는, 큰 표면적으로 인해 선택된 일반적으로 매우 다공성인 물질이다. 전형적인 흡착제는 활성탄, 실리카겔, 알루미나 및 제올라이트이다. 몇몇 경우, 중합체성 물질이 흡착제 물질로서 사용될 수 있다. 미세다공성 물질의 내부 표면 상에 흡착되는 유체가 단지 하나의 층 또는 많아야 수 개의 분자 두께로 이루어질 수 있지만, 수백 m^2/g 의 표면적은 흡착제 중량의 상당한 부분의 기체 흡착을 가능하게 한다. 흡착제의 미세기공 또는 개방 부피를 선택적으로 충전하는 분자 화학종은 전형적으로 "중질" 성분으로 지칭되며, 흡착제의 미세기공 또는 개방 부피를 선택적으로 충전하지 않는 분자 화학종은 일반적으로 "경질" 성분으로 지칭된다.

[0357] 다양한 유형의 변동 흡착이 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 상기 변동 흡착 공정의 비제한적인 예는 열 변동 흡착(TSA) 및 다양한 유형의 압력 변동 흡착 공정, 예컨대 통상적인 압력 변동 흡착(PSA), 및 분압 변동 또는 대체 퍼지 흡착(PPSA) 기술을 포함한다. 상기 변동 흡착 공정은 신속한 사이클로 수행될 수 있으며, 이 경우, 이는, 신속 사이클 열 변동 흡착(RCTSA), 신속 사이클 압력 변동 흡착(RCPSA), 및 신속 사이클 분압 변동 또는 대체 퍼지 흡착(RCPPSA) 기술로서 지칭된다. 용어 "변동 흡착 공정"은, 모든 상기 공정(즉, TSA, PSA, PPSA, RCTSA, RCPSA, 및 RCPPSA)(이들 공정의 조합 포함)을 포함하는 것이다. 상기 공정은, 기체 혼합물이 고체 흡착제 물질과 효과적으로 접촉하는 것을 필요로 한다.

[0358] 임의의 적합한 흡착제 접촉기, 예컨대 통상적인 흡착제 접촉기가 본 발명의 실시에 사용될 수 있지만, 몇몇 양태에서, 구조화된 평행 채널 접촉기가 사용될 수 있다. 평행 채널 접촉기(흡착제 또는 다른 활성 물질이 상부에 보유되는 고정된 표면 포함)의 구조는 이전의 통상적인 기체 분리 방법(예컨대, 흡착제 비드 또는 압출된 흡착제 입자를 함유하는 용기)에 비해 상당한 이점을 제공할 수 있다. 평행 채널 접촉기를 사용하면, 변동 흡착 공정에서 달성되는 경질 성분(즉, 우선적으로 흡수되지 않는 성분)의 총 회수율은 공정 내로 도입되는 경질 성분의 함량의 약 80 부피% 초과, 또는 약 85 부피% 초과, 또는 약 90 부피% 초과, 또는 약 95 부피% 초과일 수 있다. 경질 성분의 회수율은, [생성물 스트림 중의 경질 성분의 시간-평균 몰 유속]/[공급 스트림 중의 경질 성분의 시간-평균 몰 유속]으로서 정의된다. 유사하게, 중질 성분(즉, 우선적으로 흡착되는 성분)의 회수율은, [생성물 스트림 중의 중질 성분의 시간-평균 몰 유속]/[공급 스트림 중의 중질 성분의 시간-평균 몰 유속]으로서 정의된다.

[0359] 채널(종종, "유동 채널", "유체 유동 채널", 또는 "기체 유동 채널"로도 지칭됨)은, 기체 또는 다른 유체가 통과하여 유동하도록 하는, 접촉기 내의 경로이다. 일반적으로, 유동 채널은, 비교적 높은 표면적과 커플링된 비교적 낮은 유체 저항을 제공한다. 유동 채널 길이는, 적어도 유체 속도, 및 표면적 대 채널 부피 비의 함수인 물질 전달 대역을 제공한다. 상기 채널은 바람직하게는 상기 채널 내의 압력 강하를 최소화하도록 구성된다. 다수의 실시양태에서, 제 2 말단에서 배출된 후 분획들이 재조합될 때까지, 접촉기의 제 1 말단에서 채널로 도입되는 유체 유동 분획은, 상기 제 1 말단에서 또 다른 채널로 도입되는 임의의 다른 유체 분획과 연통되지 않는다. 실질적으로 모든 채널이 충분히 사용되고, 물질 전달 대역이 실질적으로 균등하게 포함되도록, 채널 균일성이 존재하는 것이 중요한다. 과도한 채널 불일치성이 존재하는 경우, 생산성 및 기체/유체 순도가 둘 다 악화될 것이다. 하나의 유동 채널이 인접 유동 채널보다 더 큰 경우, 조기(premature) 생성물 파과(break through)가 발생할 수 있으며, 이는, 허용가능하지 않은 순도 수준까지 생성물 기체의 순도 감소를 유발한다. 더욱이, 약 50 사이클/min(cpm) 초과의 사이클 빈도에서 조작되는 장치는, 더 낮은 사이클/min에서 조작되는 장치에 비해 더 큰 유동 채널 균일성 및 더 낮은 압력 강하를 필요로 한다. 또한, 층을 가로질러 너무 많은 압력 강하가 발생하는 경우, 이어서 더 높은 사이클 빈도(예컨대, 대략 100 cpm 초과)는 용이하게 달성되지 못한다.

[0360] 평행 채널 접촉기의 치수 및 기하학적 형태는, 변동 흡착 공정 장비에 사용하기에 적합한 임의의 치수 또는 기하학적 형태일 수 있다. 기하학적 형태의 비제한적인 예는, 단일체(monolith)의 하나의 말단으로부터 다른 말

단으로 연장되는 복수개의 실질적으로 평행 채널; 복수개의 관형 부재; 각각의 시트 사이에 스페이서를 갖거나 갖지 않는 흡착제 시트의 적층된 층; 다층 나선형 둘; 중공 섬유들의 다발뿐만 아니라 실질적으로 평행 고체 섬유들의 다발을 갖는 다양한 형태의 단일체를 포함한다. 흡착제는 상기 기하학적 형태 상에 코팅될 수 있거나, 또는 상기 형태는, 많은 경우, 흡착제 물질 및 적합한 결합제로부터 직접 형성될 수 있다. 흡착제/결합제로부터 직접 형성된 기하학적 형태의 예는, 단일체 내로의 제올라이트/중합체 복합체의 압출일 것이다. 흡착제로부터 직접 형성된 기하학적 형태의 또 다른 예는 제올라이트/중합체 복합체로부터 제조된 압출 또는 스핀(spun) 중공 섬유일 것이다. 흡착제로 코팅된 기하학적 형태의 예는, 미세다공성의 저 중간 기공 흡착제 필름(예컨대, 제올라이트 필름)으로 코팅된, 박형의 편평한 강(steed) 시트일 것이다. 이렇게 직접 형성되거나 코팅된 흡착제 층은 다중 층 또는 동일하거나 상이한 흡착제 물질로 스스로 구조화될 수 있다. 다중 흡착제 시트 구조는 미국 특허 출원 공개 제 2006/0169142 호에서 교시하고 있으며, 상기 출원을 본원에 참고로 인용한다.

[0361]

유동 채널의 치수는 유동 채널을 따라 압력 강하를 고려함으로써 계산될 수 있다. 유동 채널이 약 5 내지 약 1,000 μm , 바람직하게는 약 50 내지 약 250 μm 의 채널 간격을 갖는 것이 바람직하다. 몇몇 RCPSA 용도에서, 유동 채널은 흡착제 시트들이 함께 라미네이션될 때 형성된다. 전형적으로, RCPSA 용도를 위한 흡착제 라미네이트는 약 0.5 cm 내지 약 10 m, 더욱 전형적으로 약 10 cm 내지 약 1 m의 유동 채널 길이, 및 약 50 내지 약 250 μm 의 채널 간격을 가진다. 상기 채널은, 스페이서, 또는 스페이서로서 기능하는 메쉬를 포함할 수 있다. 라미네이션된 흡착제의 경우, 흡착제 라미네이트들 사이의 분리를 한정하는 구조 또는 물질인 스페이서가 사용될 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 유형의 스페이서의 비제한적인 예는, 치수적으로 정확한, 플라스틱, 금속, 유리 또는 탄소 메쉬; 플라스틱 필름 또는 금속 호일; 플라스틱, 금속, 유리, 세라믹 또는 탄소 섬유 및 실; 세라믹 주상(pillar); 플라스틱, 유리, 세라믹 또는 금속 구 또는 디스크; 또는 이들의 조합물로 구성된 것이다. 흡착제 라미네이트는 약 150 cpm 이상까지의 PSA 사이를 빈도로 조작되는 장치에 사용되었다. 유동 채널 길이는 사이클 속도와 관련될 수 있다. 더 낮은 사이클 속도(예컨대, 약 20 내지 약 40 cpm)에서는, 유동 채널 길이가 1 m 이상, 심지어 약 10 m 이하일 수 있다. 약 40 cpm 초과의 사이클 속도의 경우, 유동 채널 길이는 전형적으로 감소되며, 약 10 cm 내지 약 1 m로 변할 수 있다. 더 느린 사이클 PSA 공정의 경우, 더 긴 유동 채널 길이가 사용될 수 있다. 신속 사이클 TSA 공정은 신속 사이클 PSA 공정보다 더 느린 경향이 있으며, 이렇게 더 긴 유동 채널 길이가 또한 TSA 공정과 함께 사용될 수 있다.

[0362]

다양한 양태에서, 흡착제 접촉기는 매우 낮은 부피 분율의 개방된 중간 기공 및 거대 기공을 함유할 수 있다. 예를 들어, 흡착제 접촉기, 예컨대 구조화된 층 흡착제 접촉기는, 중간 기공 및 거대 기공 크기 범위에서 개방된 기공 내에 20 부피% 미만, 또는 약 15 부피% 미만, 또는 약 10 부피% 미만, 또는 약 5 부피% 미만의 이의 기공 부피를 포함할 수 있다. (본원에서) 중간 기공은, IUPAC에 의해, 20 내지 500 Å 크기 범위의 크기를 갖는 기공인 것으로 정의된다. 본원에서 거대 기공은, 약 500 Å 초과 약 1 μm 미만의 크기를 갖는 기공인 것으로 정의된다. 접촉기 내에서 투입 기체(또는 유체) 스트림이 접촉기에 노출되도록 하는 유동 채널은 전형적으로 크기가 1 μm 보다 더 클 수 있으며, 따라서 거대 기공 부피의 일부로 간주될 수 없음에 주목한다. 개방된 기공은, 차단제에 의해 점유되지 않고 본질적으로 비선택적으로 기체 혼합물의 성분에 의해 점유될 수 있는 중간 기공 및 거대 기공으로 정의된다. 후술되는 상이한 시험 방법을 사용하여, 접촉기의 구조에 따라, 접촉기 내의 개방된 기공의 부피 분율을 측정할 수 있다.

[0363]

접촉기의 개방된 중간 기공 및 거대 기공의 부피 분율을 결정하기 위한 바람직한 시험이 하기에 정의되며, 이는, 접촉기에 의해 흡착되는 응축가능한 증기의 등온선 분석을 포함한다. 시험 온도에서 약 0.1 torr 초과의 증기압을 갖는 액체는, 응축가능한 증기를 생성하는데 사용될 수 있는 물질이다. 약 20°C에서, 물, 헥산, 트라이메틸벤젠, 틀루엔, 자일렌, 및 이소옥탄은, 응축가능한 증기로서 사용될 수 있는 충분히 높은 증기압을 가진다. 등온선의 흡착 분지점에서, 모세관 응축은 빈 미세기공, 중간 기공, 및 액체를 갖고 많이 비어있는 거대 기공 부피를 충전한다. 탈착 동안, 액체로 충전된 미세기공, 중간 기공, 및 거대 기공이 비워진다. 등온선의 흡착 및 탈착 분지점 사이에 이력현상(hysteresis)이 존재함은 널리 공지되어 있다. 흡착 등온선의 자세한 분석은 부분적으로, 당업자에 널리 공지되어 있는 켈빈(Kelvin) 방정식에 의존한다. 이러한 자세한 분석은, 구조화된 흡착제 내의 중간 기공 및 거대 기공의 부피 분율, 및 어느 정도까지, 개방된 중간 기공 및 거대 기공의 크기 분포의 측정을 제공한다.

[0364]

접촉기에 대한 개방 기공 부피는 전술된 시험 절차에 의해 결정되지만, 주사 전자 현미경을 사용하여, 시료 내의 중간 기공 및 거대 기공의 상대적 부피를 확인할 수 있다. 주사 전자 현미경을 사용하는 경우, 접촉기의 표면뿐만 아니라 단면도 이미지화되어야 한다.

[0365]

개방된 중간 기공 및 거대 기공 부피는, 임의적 차단제로 충전되지 않고 비-선택적이고 이에 따라 기체 혼합물

의 모든 성분에 의해 본질적으로 점유될 수 있는 모든 중간 기공 및 거대 기공의 부피 분율을 포함한다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 차단제의 비제한적인 예는 중합체; 미세다공성 물질; 고체 탄화수소; 및 개방된 중기공성 및 거대기공성 공간을 충전하지만 선택적 흡착제 내에서 미세기공 내로의 분자의 이송을 여전히 허용하는 액체를 포함한다. 차단제가 중합체 또는 액체인 경우, 차단제의 분자 크기는, 흡착제의 미세기공에 상당히 침투하지 않도록 충분히 크지만, 중간 기공 및 거대 기공을 충전하지 않도록 그다지 크지 않은 것이 바람직하다. 고체 차단제가 사용되는 경우, 고체의 입자 크기는 흡착제 내의 임의의 선택적 미세기공보다 더 크지만, 중간 및 거대 기공보다는 더 작다. 이로써, 차단제는, 흡착제 내에 존재할 수 있는 미세기공을 상당히 가리거나 충전하지 않고 중간 및 거대 기공 내로 피팅될 수 있다.

[0366] 차단제는, 흡착제의 개방된 중간 및 거대 기공의 부피 분율이 전술된 요건을 만족시키는 정도로, 흡착제의 개방된 중간 및 거대 기공을 충전한다. 차단제로서 사용될 수 있는 중합체의 비제한적인 예는 폴리이미드, 폴리설톤, 및 실리콘 고무를 포함한다. 차단제로서 사용될 수 있는 액체의 비제한적인 예는 아민, 방향족, 예컨대 1,3,5-트라이메틸벤젠; 분지되고 포화된 탄화수소, 예컨대 헵타메틸노난; 및 약 5 내지 약 60 범위의 탄소수를 갖는 액체 탄화수소를 포함한다. 액체 차단제가 사용되는 경우, 공급물 기체를 액체 차단제로 포화시키거나 거의 포화시키는 것이 유리하다. 고체 차단제의 비제한적인 예는 탄화수소, 예컨대 와스 및 10 내지 1000 범위의 탄소수를 갖는 것을 포함한다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 미세다공성 물질의 비제한적인 예는 미세다공성 탄소, 및 본 발명의 선택적 구조화된 흡착제보다 더 큰 기공 크기를 갖는 제올라이트를 포함한다. 차단제와 함께 배합된 흡착제의 예는, 액체로 충전되어 실질적으로 모든 공극이 액체로 충전된(즉, 층 내의 결과적인 층 거대 및 중간 다공도가 약 20% 미만임) 제올라이트 입자들 사이의 간극 내에 약 30%의 중기공성 및 거대기공성 부피를 갖는, 실리카 또는 알루미나 결합된 제올라이트 층이다. 몇몇 경우, 차단제는 연속적인 네트워크를 형성하며, 흡착제는, 차단제 내에 함입된 미세다공성 물질을 갖는 복합체 구조이다. 이러한 구조의 비제한적인 예는, 중합체가 연속적이고 복합체가 약 20 부피% 미만의 개방된 중간 기공 및 거대 기공을 갖는, 제올라이트/중합체 복합체이다.

[0367] 또한, 거대 기공을 충전하는 중기공성 물질을 사용하여 흡착제를 배합함으로써, 전체 기공 또는 개방 부피를 감소시키는 것도 가능하다. 이러한 구조의 예는, 결과적인 중간 기공 및 거대 기공 부피가 약 20 부피% 미만이 되도록, 중기공성 줄 겔로 충전된 약 30 부피%의 거대 기공을 갖는 흡착제일 것이다.

[0368] ITQ-55를 포함하는 흡착제 구조가 사용되는 공정의 예는 변동 흡착 공정이다. 변동 흡착 공정은 흡착 단계, 및 이어서, 흡착된 성분을 회수하기 위한 탈착 단계를 포함할 수 있다. 흡착 단계 동안, "중질" 성분은 선택적으로 흡착되고, 약하게 흡착된(즉, "경질") 성분은 상기 층을 통과하여, 생성물 기체를 형성한다. 2개 이상의 오염물을 동시에 제거하는 것도 가능하지만, 편의상, 선택적 흡착에 의해 제거되는 성분(들)은 단수로 지칭되며, 오염물 또는 중질 성분으로 지칭될 것이다. 변동 흡착 공정에서, 기체 혼합물은 제 1 용기 내의 제 1 흡착 층 위쪽을 통과하고, 경질 성분-풍부 생성물 스트림은, 오염물이 고갈된 상기 층으로부터 배출된다. 사전결정된 시간 이후에, 다르게는, 오염물 또는 중질 성분의 파과가 관찰되는 경우, 계속 정제하기 위해, 기체 혼합물의 유동이 제 2 용기 내의 제 2 흡착 층으로 스위칭된다. 상기 제 2 층은 흡착 서비스 중이며, 흡착된 오염물 또는 중질 성분은 압력 감소에 의해 상기 제 1 흡착 층으로부터 제거된다. 몇몇 실시양태에서, 상기 압력 감소는, 중질 성분의 탈착을 돋는 기체의 역 유동에 의해 달성된다. 상기 용기 내의 압력이 감소되면, 이전에 상기 층 내에 흡착된 중질 성분은 중질 성분-풍부 생성물 스트림으로 계속 탈착된다. 탈착이 완료되면, 흡착 층을 비활성 기체 스트림(예컨대, 질소) 또는 정제된 공정 기체 스트림으로 퍼지할 수 있다. 퍼지는 또한, 공정 공급 스트림보다 더 높은 온도의 퍼지 스트림을 사용하여 촉진될 수 있다.

[0369] 상기 제 2 층 내의 파과 이후, 및 흡착 서비스를 위해 다시 준비되도록 상기 제 1 층이 재생된 후, 기체 혼합물의 유동을 다시 상기 제 1 층으로 스위칭하고, 상기 제 2 층을 재생한다. 총 사이클 시간은, 제 1 사이클에서 기체 혼합물이 맨 처음 상기 제 1 층으로 도입되는 시간으로부터, 직후 사이클에서(즉, 상기 제 1 층의 단일 재생 이후) 기체 혼합물이 맨 처음 상기 제 1 층으로 도입되는 시간까지의 길이이다. 흡착 시간은 짧고 탈착 시간은 긴 경우, 상기 제 2 용기에 더하여, 제 3, 제 4, 제 5 용기를 사용하여, 사이클 시간을 증가시키는 역할을 할 수 있다.

[0370] 몇몇 양태에서, RCPSA 공정을 분리에 사용할 수 있다. RCPSA의 총 사이클 시간은 약 30 초 미만, 바람직하게는 약 15 초 미만, 더욱 바람직하게는 약 10 초 미만, 더더욱 바람직하게는 약 5 초 미만, 더더욱 바람직하게는 약 1 초 미만일 수 있다. 또한, 신속 사이클 압력 변동 흡착 유닛은 실질적으로 상이한 흡착제, 예컨대, 비제한적으로, 구조화된 물질, 예를 들면, 단일체, 라미네이트, 및 중공 섬유를 사용할 수 있다.

[0371]

흡착제 접촉기는 임의적으로, 압력 변동 흡착 공정의 흡착 단계 및 탈착 단계 둘 다 동안 접촉기의 흡착제의 가열 및 냉각을 제어하는 것을 돋기 위한 열용량(열 전달) 물질을 함유할 수 있다. 흡착 동안의 가열은, 흡착제에 도입되는 분자의 흡착열에 의해 유발된다. 임의적 열용량 물질은 또한, 탈착 단계 동안 접촉기의 냉각을 제어하는 것을 돋는다. 상기 열용량 물질은 접촉기의 유동 채널 내로 혼입되거나, 흡착제 자체 내로 혼입되거나, 유동 채널의 벽의 일부로서 혼입될 수 있다. 상기 열용량 물질이 흡착제 내로 혼입되는 경우, 이는, 흡착제 충전반에 걸쳐 분포된 고체 물질이거나, 충으로서 흡착제 내에 함유될 수 있다. 상기 열용량 물질이 유동 채널의 벽의 일부로서 혼입되는 경우, 흡착제가 탈착되거나 상기 벽 상에 형성된다. 임의의 적합한 물질이 본 발명의 실시에서 열용량 물질로서 사용될 수 있다. 이러한 물질의 비제한적인 예는 금속, 세라믹, 및 종합체를 포함한다. 바람직한 금속의 비제한적인 예는 강(steel) 합금, 구리, 및 알루미늄을 포함한다. 바람직한 세라믹의 비제한적인 예는 실리카, 알루미나, 및 지르코니아를 포함한다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 바람직한 중합체의 예는 폴리이미드이다. 흡착 단계 동안 온도 증가가 제한되는 정도에 따라, 사용되는 열용량 물질의 양은 접촉기의 미세다공성 흡착제의 질량의 약 0 내지 약 25배 범위일 수 있다. 접촉기 내의 열용량 물질의 양의 바람직한 범위는 접촉기의 미세다공성 흡착제의 질량의 약 0 내지 5배이다. 열용량 물질의 양의 더욱 바람직한 범위는 상기 미세다공성 흡착제 물질의 질량의 약 0 내지 2배, 가장 바람직하게는 상기 접촉기의 미세다공성 물질의 질량의 약 0 내지 1배일 것이다.

[0372]

변동 흡착 공정의 전체 흡착 속도는, 유동 채널로부터 흡착제 내로의 물질 전달 속도를 특징으로 한다. 흡착제의 대부분의 부피가 상기 공정에 이용되도록, 제거되는 화학종(즉, 중질 성분)의 물질 전달 속도가 충분히 높은 것이 바람직하다. 흡착제는 기체 스트림으로부터 중질 성분을 선택적으로 제거하기 때문에, 흡착제 충의 불충분한 사용은 경질 성분의 회수율을 낮추고/낮추거나, 경질 생성물 스트림의 순도를 감소시킬 수 있다. 본원에 기술된 흡착제 접촉기를 사용하면, 흡착제의 대부분의 부피(이는, 상기 미세다공성 범위일 수 있음)가 중질 성분의 흡착 및 탈착에 효과적으로 사용되도록, 중간 및 거대기공성의 낮은 부피 분율을 갖는 흡착제를 배합할 수 있다. 이렇게 하는 하나의 방법은, 실질적으로 균일한 두께의 흡착제를 갖는 것이며, 이때 흡착제 충의 두께는 중질 성분의 물질 전달 계수 및 공정의 흡착 및 탈착 단계의 시간에 의해 설정된다. 두께 균일성은 흡착제의 두께 측정 또는 이의 제조 방식으로부터 평가될 수 있다. 흡착제 두께의 표준 편차가 평균 두께의 약 25% 미만이 되도록, 흡착제가 균일한 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 흡착제 두께의 표준 편차가 평균 두께의 약 15% 미만이다. 흡착제 두께의 표준 편차가 평균 두께의 약 5% 미만인 것이 더더욱 바람직하다.

[0373]

물질 전달 속도 상수의 계산은 당업자에게 널리 공지되어 있으며, 표준 실험 데이터로부터 당업자가 유도할 수 있다. 문헌[D. M. Ruthven & C. Thaeron, Performance of a Parallel Passage Absorbent Contactor, Separation and Purification Technology 12 (1997) 43-60]은 물질 전달이 흡착제 두께, 채널 간격 및 공정의 사이를 시간에 의해 어떻게 영향을 받는지의 수많은 양태를 명시하고 있으며, 상기 문헌을 본원에 참고로 인용한다. 또한, 미국 특허 제 6,607,584 호(모레우(Moreau) 등)는, 제시된 흡착제의 상기 전달 속도 및 관련된 계수의 계산에 대한 세부사항 및 통상적인 PSA에 사용되는 표준 시험 조성물을 기술하고 있으며, 상기 특허를 또한 본원에 참고로 인용한다.

[0374]

도 6은, 미세다공성 흡착제 및 결합제로부터 직접 형성되고 복수개의 평행 유동 채널을 함유하는 단일체 형태의 평행 채널 접촉기를 도시한 것이다. 각종 다양한 단일체 형태가 압출 공정에 의해 직접 형성될 수 있다. 원통형 단일체(1)의 예가 도 6에 개략적으로 도시되어 있다. 원통형 단일체(1)는 복수개의 평행 유동 채널(3)을 포함한다. 상기 유동 채널(3)은, 제시된 접촉기의 모든 채널이 실질적으로 동일한 크기의 채널 간격을 갖는 한, 약 5 내지 약 1,000 μm , 바람직하게는 약 50 내지 약 250 μm 의 채널 간격을 가질 수 있다. 다양한 형태, 예컨대, 비제한적으로, 원형, 사각형, 삼각형 및 육각형의 채널이 형성될 수 있다. 채널들 사이의 공간은 흡착제(5)에 의해 점유된다. 도시된 바와 같이, 채널(3)은 단일체 부피의 약 25%를 점유하고, 흡착제(5)는 단일체 부피의 약 75%를 점유한다. 흡착제(5)는 단일체 부피의 약 50% 내지 약 98%를 점유할 수 있다. 흡착제의 유효 두께는, 하기 수학식 1과 같이, 흡착제(5) 및 채널 구조에 의해 점유되는 부피 분율로부터 정의될 수 있다.

[0375]

[수학식 1]

[0376]

흡착제의 유효 두께 = $1/2$ 채널 직경 \times (흡착제의 부피 분율)/(채널의 부피 분율)

[0377]

도 6의 단일체의 경우, 흡착제의 유효 두께는 공급물 채널의 직경의 약 1.5배일 것이다. 채널 직경이 약 50 내지 약 250 μm 범위이면, 흡착제 충의 두께는, 접촉기 전체가 흡착제로 구성되지 않은 경우, 약 25 내지 약 2,500 μm 범위인 것이 바람직하다. 50 μm 직경의 채널인 경우, 흡착제 충 두께의 바람직한 범위는 약 25 내지 약 300 μm 이고, 더욱 바람직한 범위는 약 50 내지 약 250 μm 이다. 도 7은, 흡착제(5) 및 결합제로부터 전

체적으로 형성된 유동 채널의 벽과 함께 단일체의 길이에 걸쳐 연장되는 공급물 채널(3)을 도시하는, 종축을 따르는 단면도이다. 도 7의 공급물 채널(3) 및 흡착제 층(5)의 작은 단면을 확대한 개략도가 도 8에 도시된다. 상기 흡착제 층은 미세다공성 흡착제, 또는 중합체성 입자(7); 방열판으로서 작용하는 고체 입자(열용량 물질)(9); 차단제(13); 및 개방된 중간 기공 및 미세기공(11)으로 구성된다. 도시된 바와 같이, 상기 미세다공성 흡착제 또는 중합체성 입자(7)는 흡착제 층 부피의 약 60%를 점유하고, 열용량 입자(9)는 상기 부피의 약 5%를 점유한다. 상기 조성을 사용하면, 공극비(voidage)(유동 채널)는 상기 미세다공성 흡착제 또는 중합체성 입자에 의해 점유된 부피의 약 55%이다. 미세다공성 흡착제(5) 또는 중합체성 입자(7)의 부피는 흡착제 층 부피의 약 25% 내지 흡착제 층 부피의 약 98% 범위일 수 있다. 실제로, 열을 제어하기 위해 사용되는 고체 입자(9)의 부피 분율은 흡착제 층 부피의 약 0% 내지 약 75%, 바람직하게는 약 5% 내지 약 75%, 더욱 바람직하게는 약 10% 내지 약 60% 범위일 것이다. 차단제(13)는, 흡착제 층(5) 내의 개방된 중간 기공 및 거대 기공(11)의 부피 분율이 약 20% 미만이 되도록, 일자들 사이의 공간 또는 공극의 목적하는 양을 충전한다.

[0378]

단일체가, 역학적 분리(주로 확산 제어식)에 의존하는 기체 분리 공정에서 사용되는 경우, 상기 미세다공성 흡착제 또는 중합체성 입자(7)가 실질적으로 동일한 크기인 것이 유리하다. 역학적으로 제어된 공정의 경우, 개별적인 미세다공성 흡착제 또는 중합체성 입자(7)의 부피의 표준 편차가, 평균 입자 부피의 100% 미만인 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 개별적인 미세다공성 흡착제 또는 중합체성 입자(7)의 부피의 표준 편차는 평균 입자 부피의 50% 미만이다. 제올라이트 흡착제의 입자 크기 분포는 입자를 합성하는데 사용되는 방법에 의해 제어될 수 있다. 또한, 사전-합성된 미세다공성 흡착제 입자를, 중력 침전 칼럼과 같은 방법을 사용하여 크기로 분리하는 것도 가능하다. 또한, 평형 제어된 분리에서, 균일한 크기의 미세다공성 흡착제 또는 중합체성 입자를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

[0379]

구조화된 미세다공성 흡착제로부터 단일체가 직접 형성될 수 있는 몇몇 방법이 존재한다. 예를 들어, 상기 미세다공성 흡착제가 제올라이트인 경우, 단일체는, 효과량의 고체 결합제, 제올라이트 및 흡착제, 고체 열 제어 입자, 및 중합체를 함유하는 수성 혼합물을 압출함으로써 제조될 수 있다. 고체 결합제는, 제올라이트와 고체 열 제어 입자를 함께 결합시키는데 사용되는 콜로이드성 크기의 실리카 또는 알루미나일 수 있다. 효과량의 고체 결합제는 전형적으로, 혼합물 중에 사용되는 제올라이트 및 고체 열 제어 입자의 부피의 약 0.5 내지 약 50% 범위일 것이다. 필요한 경우, 실리카 결합제 물질은, 후처리 단계에서 열수 합성 기술을 사용하여 제올라이트로 전환될 수 있으며, 이로써, 상기 물질은, 마감처리된 단일체 중에 항상 존재하지는 않는다. 레올로지를 제어하고 그린(green) 압출물 강도를 제공하기 위해, 중합체가 임의적으로 상기 혼합물에 첨가된다. 압출된 단일체는, 가마 내에서 이를 소성(firing)함으로써 경화되며, 이때 물이 증발되고, 중합체는 연소 제거되며, 이에 따라 목적하는 조성의 단일체가 수득된다. 단일체를 경화시킨 후, 흡착제 층(5)은 약 20 내지 약 40 부피%의 중간 기공 및 거대 기공을 가질 것이다. 사전결정된 양의 상기 기공은, 상기 논의된 바와 같이, 후속 단계에서, 예를 들면 진공 함침에 의해 차단제(13)로 충전될 수 있다.

[0380]

미세다공성 흡착제로부터 단일체가 직접 형성될 수 있는 또 다른 방법은, 중합체 및 미세다공성 흡착제 혼합물을 압출함에 의한 것이다. 압출 공정에 사용하기에 바람직한 미세다공성 흡착제는 탄소 분자체 및 제올라이트이다. 압출 공정에 적합한 중합체의 비제한적인 예는 에폭시, 열가소성 수지 및 경화성 중합체, 예컨대 첨가된 용매 없이 압출될 수 있는 실리콘 고무를 포함한다. 상기 중합체를 압출 공정에 사용하면, 결과적인 생성물은 바람직하게는 흡착제 층에서 중간 기공 및 거대 기공의 낮은 부피 분율을 가질 것이다.

[0381]

도 9는, 코팅된 단일체 형태의 평행 채널 접촉기(101)를 도시하는 것이며, 여기서 흡착제 층은 사전형성된 단일체의 유동 채널의 벽 상에 코팅된다. 도 9의 평행 채널 접촉기의 경우, 적합한 비-흡착제 고체 물질, 바람직하게는 금속 예컨대 강; 세라믹, 예컨대 코디어라이트(cordierite); 또는 탄소 물질로부터 단일체를 형성하는데 압출 공정이 사용된다. 용어 "비-흡착제 고체 물질"은, 평행 채널 접촉기를 위한 선택적 흡착제로서 사용되지 않는 고체 물질을 의미한다. 세라믹 또는 금속성 글레이즈(glaze) 또는 졸 겔 코팅(110)의 효과량 및 두께는 바람직하게는, 단일체의 채널 벽을 효과적으로 밀봉하도록 적용된다. 상기 글레이즈는 임의의 통상적인 방식으로 채널 벽을 슬러리 코팅하고, 이어서 가마 내에서 단일체를 소성함으로써 적용될 수 있다.

[0382]

또 다른 접근법은, 졸 겔을 채널 벽에 적용하고, 이어서 코팅을 조밀화하는 조건 하에 소성하는 것이다. 또한, 진공 및 압력 함침 기술을 사용하여 상기 글레이즈 또는 졸 겔을 채널 벽에 적용할 수 있다. 이러한 경우, 상기 글레이즈 또는 졸 겔은 단일체(117)의 기공 구조 내로 침투될 것이다. 모든 경우, 상기 글레이즈는, 채널을 통해 유동하는 기체가 단일체 바디 내로 용이하게 투과하지 못하도록 채널의 벽을 밀봉한다. 이어서, 흡착제 층(105)을 채널의 밀봉된 벽 상에 균일하게 적용한다. 흡착제 층(105)은 채널의 개구 또는 구멍을 감소시키고, 이에 따라, 변동 흡착 공정에 사용되는 유동 채널(103)은 코팅 안쪽에 남는 개방된 채널이다. 이러한 유동 채

널(103)은 상기 정의된 바와 같은 채널 간격을 가질 수 있다. 흡착제 층(105)은 임의의 적합한 방법에 의해 코팅 또는 층으로서 유동 채널 벽 상에 적용될 수 있다. 상기 방법의 비제한적인 예는 유체 상 코팅 기술, 예컨대 슬러리 코팅 및 슬립 코팅을 포함한다. 코팅 용액은 적어도 상기 미세다공성 흡착제 또는 중합체성 입자, 중점제, 예컨대 폴리비닐 알코올, 열 전달(열용량) 고체, 및 임의적으로 결합제를 포함할 수 있다. 열 전달 고체는 필요하지 않을 것이며, 그 이유는, 단일체(101)의 바디가 그 자체로 분리 공정 사이클의 상이한 단계에서 열을 저장 및 방출함으로써 열 전달 고체로서 기능할 수 있기 때문이다. 이러한 경우, 열은 흡착제 층(105)을 통해 및 단일체(101) 바디 내로 확산된다. 중점제, 예컨대 폴리비닐 알코올이 사용되는 경우, 이는 일반적으로, 코팅이 가마 내에서 경화되는 경우 연소 제거된다. 결합제, 예컨대 콜로이드성 실리카 또는 알루미나를 사용하여, 소성된 코팅의 기계적 강도를 증가시키는 것이 유리할 수 있다. 중간 기공 또는 거대 기공은 전형적으로, 경화된 코팅 부피의 약 20 내지 약 40%를 점유한다. 효과량의 차단제를 적용하여, 사용하기 위한 흡착제 층을 완성한다. 차단제의 "효과량"은, 결과적인 코팅이, 개방된 중간 기공 및 거대 기공 내에서 약 20% 미만의 이의 기공 부피를 함유하도록, 충분한 중간 기공 및 거대 기공을 점유하는데 필요한 양을 의미한다.

[0383]

열수 필름 형성 방법이 사용되는 경우, 사용되는 코팅 기술은, 제올라이트 멤브레인이 제조되는 방식과 매우 유사할 수 있다. 제올라이트 층을 성장시키는 방법의 예는 미국 특허 제 7,049,259 호에 교시되며, 상기 특허를 본원에 참고로 인용한다. 열수 합성에 의해 지지체 상에서 성장된 제올라이트 층은 흔히, 중간 기공 및 거대 기공 크기인 균열 및 그레인 경계를 가진다. 이들 기공의 부피는 흔히 필름 두께의 약 10 부피 미만이며, 흔히 균열들 사이에는 특징적인 거리 또는 간격이 존재한다. 따라서, 성장된 그대로의 필름은 흔히, 차단제를 사용할 필요 없이, 흡착제 층으로서 직접 사용될 수 있다.

[0384]

도 10은, 본 발명의 평행 채널 접촉기를 도시하는 것이며, 여기서 평행 채널은 흡착제 물질을 함유하는 라미네이션된 시트로부터 형성된다. 라미네이트, 시트들의 라미네이트, 또는 골판(corrugated) 시트들의 라미네이트가 PSA RCPSA, PPSA 또는 RCPPSA 공정에 사용될 수 있다. 시트들의 라미네이트는 당분야에 공지되어 있으며, 미국 특허 출원 공개 제 2006/0169142 A1 호 및 미국 특허 제 7,094,275 B2 호에 개시되어 있으며, 상기 출원 및 특허를 본원에 참고로 인용한다. 흡착제가 기하학적 구조, 또는 함께 라미네이션되는 기하학적 구조의 요소들 상에 코팅되는 경우, 흡착제는 임의의 적합한 액체 상 코팅 기술을 사용하여 적용될 수 있다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 액체 상 코팅 기술의 비제한적인 예는 슬러리 코팅, 침지 코팅, 슬립 코팅, 스펀 코팅, 열수 필름 형성 및 열수 성장을 포함한다. 라미네이트로부터 기하학적 구조가 형성되는 경우, 라미네이트는, 본 발명의 흡착제가 코팅될 수 있는 임의의 물질로부터 형성될 수 있다. 상기 코팅은 상기 물질의 라이네이션 이전 또는 이후에 수행될 수 있다. 모든 경우, 흡착제는, 접촉기의 기하학적 형태를 위해 사용되는 물질 상에 코팅된다. 상기 물질의 비제한적인 예는 유리 섬유, 밀링된 유리 섬유, 유리 섬유 천, 섬유 유리, 섬유 유리 스크림(scrim), 세라믹 섬유, 금속성 직조 와이어 메쉬, 팽창 금속, 엠보싱된 금속, 표면-처리된 물질, 예컨대 표면-처리된 금속, 금속 호일, 금속 메쉬, 탄소-섬유, 셀룰로스계 물질, 중합체성 물질, 중공 섬유, 금속 호일, 열 교화 표면, 및 이들 물질의 조합을 포함한다. 코팅된 지지체는 전형적으로 배향된 2개의 주 표면을 가지면, 이를 두 표면 중 하나 또는 둘 다가 흡착제 물질로 코팅될 수 있다. 코팅된 지지체가 중공 섬유로 구성된 경우, 상기 코팅은 섬유의 원주 근처에서 연장된다. 또한, 지지체 시트는 개별적인 사전-사이징된 시트일 수 있거나, 물질의 연속적인 시트로 제조될 수 있다. 기재 및 적용된 흡착제 또는 다른 물질(예컨대 견조제, 촉매 등)의 두께는, 전형적으로 약 10 μm 내지 약 2000 μm , 더욱 전형적으로 약 150 μm 내지 약 300 μm 범위이다.

[0385]

도 10은, 본 발명의 실시양태의 분해도를 예시하는 것이며, 이때 미세다공성 흡착제 필름(505)은, 바람직하게는 내부식성 금속(예컨대, 스테인레스 강)으로부터 제조된 편평한 금속 호일(509)의 양면의 각각 상에 존재한다. 흡착제 필름(505)을 갖는 개별적인 금속 호일(509)을 제조하여, 평행 채널 접촉기(501)를 형성한다. 채널 간격(503)이 사전결정된 크기가 되도록, 적절한 크기의 스페이서를 접촉기 제조 동안 금속 호일들 사이에 배치할 수 있다. 바람직하게는, 공급물 채널(503)의 부피의 대략 절반이, 시트들이 실질적으로 균일하게 이격되도록 하는 스페이서로 충전된다.

[0386]

금속성 메쉬 지지체는 높은 열용량의 바람직한 열 특성 및 전도도를 제공하며, 이는, PSA, RCPSA, PPSA 또는 RCPPSA 사이클을 "등온선화"하여, 단열 조건 하에 수행되는 공정을 열화시키는 온도 변화를 감소시킬 수 있다. 또한, 고도로 정확한 두께 치수 제어로 금속 호일을 제조한다. 상기 금속 호일은, 비제한적으로, 알루미늄, 강, 니켈, 스테인레스 강, 또는 이들의 합금으로 구성될 수 있다. 따라서, 필수적으로 우수한 부착성과 함께, 정확하게 제어된 두께의 박형 흡착제 층으로 금속 호일을 코팅하는 방법이 필요하다. 이를 수행하기 위한 한가지 방법은 열수 합성에 의한 것이다. 사용되는 코팅 절차는, 상기 논의된 바와 같이, 제올라이트 멤브레인이

제조되는 방식과 매우 유사할 수 있다. 지지체 상에서 열수 합성에 의해 성장된 제올라이트 층은, 중간 기공 및 미세기공인 균열을 가진다. 이를 기공의 부피는 흔히 필름 두께의 약 10 부피% 미만이며, 흔히 균열들 사이에 특징적인 거리가 존재한다. 금속 호일을 코팅하는 또 다른 방법은, 후막 코팅, 슬립 캐스팅 또는 닥터 블레이딩을 사용하는 것이다. 사전-제조된 제올라이트 입자, 결합제(예를 들어, 콜로이드성 실리카 또는 알루미나), 및 중점제(예컨대, 폴리비닐 알코올과 같은 중합체)의 수성 슬러리를, 예를 들어 금속 호일 상에 캐스팅하고, 소성하여 중합체를 제거하고, 결합제 및 제올라이트를 경화시킨다. 이어서, 소성 후, 생성물은, 전형적으로 약 30 내지 약 40 부피%의 공극을 함유하는, 금속 호일 상의 결합된 제올라이트 필름이다. 적합한 흡착제 층을 제조하기 위해, 후속 단계에서, 상기 결합된 제올라이트 필름을 중합체로 코팅하거나 상기 결합된 제올라이트 필름의 공극 내로 액체를 도입함으로써, 공극을 충전한다. 중합체 또는 액체로 공극을 충전한 후, 최종 생성물은, 본 발명의 낮은 중간기공도 및 미세기공도 요건을 갖는 흡착제 층일 것이다.

[0387]

사전-제조된 제올라이트 결정 또는 미세다공성 입자로 금속 호일을 코팅하는 또 다른 방법은 전기영동 침착(EPD)이다. EPD는, 균일한 두께의 고품질 코팅을 금속 기재에 적용하는 기술이다. 상기 방법을 사용하여, 전기 전도성 기재 상에 유기 및 무기 미립자 코팅을 적용할 수 있다. 사전-제조된 제올라이트 또는 미세다공성 입자를 함유하는 슬러리 조성물은, 예를 들어 "흡착제 라미네이트 구조"라는 제목의 보위에 키퍼(Bowie Keefer) 등의 캐나다 특허 출원 제 2,306,311 호에 기술된 방법을 사용함으로써, 강정 지지체 물질에 전기영동적으로 적용될 수 있으며, 상기 출원을 본원에 참고로 인용한다.

[0388]

몇몇 접촉기의 기하학적 형태는, 콜로이드성 결합제 물질을 사용하여 흡착제가 층 내의 채널 표면에 적용되거나, 전체 기하학적 형태가 흡착제 및 콜로이드성 결합제로 구성되고 복수개의 평행 채널을 함유하는 것을 필요로 할 것이다. 콜로이드성 결합제가 사용되는 경우, 콜로이드성 물질의 선택은 사용되는 특정 흡착제에 의존한다. 결합제로서 작용할 수 있고/있거나 겔을 형성하는 콜로이드성 물질이 바람직하다. 이러한 콜로이드성 물질은, 비제한적으로, 콜로이드성 실리카계 결합제, 콜로이드성 알루미나, 콜로이드성 지르코니아, 및 콜로이드성 물질들의 혼합물을 포함한다. "콜로이드성 실리카"는, 약 1 내지 약 100 nm 범위의 입자 크기를 갖는 개별적인 비결정질 이산화규소 입자의 안정한 분산액을 지칭한다. 적합한 콜로이드성 실리카 물질은 또한, 예를 들면 알루미나를 사용하는 표면 변경에 의해 표면 변경될 수 있다. 본원에 사용하기 적합한 또 다른 유형의 콜로이드성 결합제는 점토 물질, 예컨대 팔리고스카이트(애터필라이트로도 공지됨)(이는, 수화된 마그네슘 알루미늄 실리케이트임)를 포함한다. 또한, 무기 결합제는 비활성일 수 있다. 그러나, 제올라이트 흡착제와 함께 사용되는 특정 무기 결합제(예컨대, 점토)는, 제올라이트가 최소한의 비활성 물질과 자가 결합되도록, 동일 반응계 내에서 카울린 결합제로부터 제올라이트로 전환될 수 있다. 이러한 결합된 구조에서, 콜로이드성 입자들 간의 공극은 중간 기공 및을 형성하고, 흡착제 입자들 사이의 공극은 중간 기공 및/또는 거대 기공을 형성한다. 차단제를 적용하여, 흡착제가 본 발명의 개방 기공 부피 요건을 만족시키도록, 상기 결합된 층에서 대부분의 중간기공도 및 미세기공도를 충전할 수 있다. 라미네이션된 구조에서 활성탄 미립자를 결합시키는데 사용되는 유기 결합제를 열분해시켜, 유용한 탄소질 흡착제를 형성할 수 있다.

[0389]

몇몇 양태에서, 산업에서는 천연 가스 공급 스트림으로부터 특정 오염물을 분리할 수 있는 것이 가치있을 것이다. 제거되는 것에 대해 특히 관심있는 몇몇 오염물은, 물(H_2O), 질소(N_2) 및 이산화탄소(CO_2)이다. 본원에서 용어 "천연 가스" 또는 "천연 가스 공급 스트림"은, 웰헤드에서 추출되는 천연가스, 추가로 처리되는 천연가스 뿐만 아니라, 파이프라인, 산업, 상업 또는 주거 용도를 위한 천연가스를 포괄하는 것으로 의도된다.

[0390]

본원에서 특히 관심있는 것은, 천연가스를 파이프라인에 공급하는데 필요한 명세를 만족시키기 위해, 웰헤드에서(또는 일정량의 예비-처리 이후) 천연가스로부터 오염물을 제거하기 위한 ITQ-55 물질 또는 이의 중간체의 용도, 또는 이의 최종 산업, 상업 또는 주거 용도이다. 특히 관심있는 것은, 비교적 높은 천연 가스 웰 처리 압력 조건에서 하나 이상의 오염물(H_2O , N_2 , 및/또는 CO_2)을 제거하는 능력이다. 천연 가스(즉, 특히, 천연 가스의 메탄 및 더 고분자량 탄화수소 성분)로부터 H_2O 를 제거하는 것은, 물이 공정(예컨대, 천연 가스 스트림에서 탄화수소의 극저온 분리)에 해로운 경우 공정에서 천연 가스를 추가로 처리하는 능력뿐만 아니라, 천연 가스의 조성에 대한 특정 명세를 만족시키는 능력에 중요하다. 천연 가스(즉, 특히, 천연 가스의 메탄 및 더 고분자량 탄화수소 성분)로부터 N_2 를 제거하는 것은, 공정에서 천연 가스의 추가의 처리 이전에 상기 비활성 기체를 제거하는 것(이는 다시, 전체 처리 설비 용량 크기 요건을 감소시킴)뿐만 아니라, 천연 가스의 조성에 대한 특정 명세를 만족시키는 데 중요하다. 천연 가스(즉, 특히, 천연 가스의 메탄 및 더 고분자량 탄화수소 성분)로부터 CO_2 를 제거하는 것은, 공정에서 천연 가스의 추가의 처리 이전에 상기 비활성 기체를 제거하는 것(이는, 전체 처리 설비 용량 크기 요건을 감소시킴)뿐만 아니라, 천연 가스의 조성에 대한 특정 명세를 만족시키는 데 중요하

다.

[0391]

천연 가스는 일반적으로 1,500 내지 7,000 psi(10.3 MPa 내지 48.3 MPa) 범위의 압력에서 생산되기 때문에, 상기 오염물의 제거가 비교적 높은 압력에서 천연 가스 웰헤드 근처에서 수행될 수 있는 것이 상당히 유리하며, 이때 천연 가스 공급 스트림은 300 psia(2.1 MPa) 초과, 500 psia(3.4 MPa) 초과, 또는 심지어 1000 psia(6.9 MPa) 초과, 예컨대 up 내지 약 2500 psia(약 17 MPa) 이상까지에서 분리 공정에 공급될 수 있다. PSA, PPSA, RCPSA, RCPPSA, 또는 TSA(또는 복합 사이클 공정, 예컨대 PSA/TSA, PPSA/TSA, RCPSA/TSA, 및 RCPPSA/TSA, 이때 각각의 공정으로부터 단계는 전체 사이클에서 합쳐짐) 사이클 조건 하에 상기 높은 압력 조건에서, 메탄 및 다른 더 고분자량 탄화수소로부터 상기 오염물을 확실히 및 효과적으로 분리하는 것을 조작할 수 있는 물질은 존재하더라도 적게 존재한다. 이러한 높은 압력에서 상기 분리를 수행하는 것의 몇몇 이점은, 더 작은 장비 크기(높은 압력에서 더 작은 기체 부피로 인해), 및 다른 처리 또는 파이프라인 이송에서 상기 다른 용도를 위해 결과적인 분리 생성물 스트림(들)을 재가압하는데 필요한 장비 및 에너지의 필요성 없이 또는 이의 필요성이 감소된 상태로, 상기 분리 공정으로부터의 생성물 스트림을 사용하는 능력을 포함한다.

[0392]

본원의 실시양태에서, ITQ-55 물질은 약 5 내지 약 5,000 psia(약 0.03 MPa 내지 약 35 MPa), 약 50 내지 약 3,000 psia(약 0.34 MPa 내지 약 21 MPa), 약 100 내지 약 2,000 psia(약 0.69 MPa 내지 약 14 MPa), 약 250 내지 약 1,500 psia(약 1.7 MPa 내지 약 10 MPa), 50 psia(0.34 MPa) 초과, 250 psia(1.7 MPa) 초과, 500 psia(3.4 MPa) 초과, 또는 1000 psia(6.9 MPa) 초과 범위의 천연 가스 공급 압력에서 PSA, PPSA, RCPSA, RCPPSA, TSA 또는 복합 사이클 조건에 사용될 수 있다. 실시양태에서, 천연 가스 공급 온도의 조작은 약 0 내지 약 750°F(약 -18°C 내지 약 399°C), 약 100 내지 약 600°F(약 38°C 내지 약 316°C), 또는 약 150 내지 약 500°F(약 66°C 내지 약 260°C)일 수 있다.

[0393]

도 17로부터 알 수 있는 바와 같이, 및 본원에 기술된 바와 같이, ITQ-55 물질은 더 높은 압력에서 물에 대해 기하급수적으로 증가하는 능력을 나타내지만, 상기 용도에 대해 고려되는 다른 물질(즉, 제올라이트 5A)은 더 높은 압력에서 물에 대해 매우 작은 증가만 갖는 것으로 나타났다. 본원에서 논의되는 바와 같이, ITQ-55는 각각의 상기 오염물(H_2O , N_2 , 및 CO_2)에 대해 매우 높은 흡착 친화력을 가지면서, 동시에, 메탄(CH_4) 또는 더 고분자량 탄화수소에 대해 매우 낮은 흡착을 나타낸다. ITQ-55 물질은 평형 또는 역학적 분리 체제로 이러한 관련된 변동 공정에 사용될 수 있다. 상기 공정에서, 실질적으로 순수한 실리카 형태의 ITQ-55가 사용될 수 있거나, 사용되는 ITQ-55가 약 10:1 내지 약 1000:1, 또는 약 50:1 내지 약 500:1의 Si/Al 비를 가질 수 있다.

[0394]

천연 가스 공급 스트림을 처리하는 몇몇 실시양태에서, 본원에 기술된 PSA, PPSA, RCPSA, RCPPSA, TSA 또는 복합 사이클 조건은, 선택도(U_A/U_B 로서 상기 정의됨; 이때 $U_A > U_B$)가 약 5 초과, 약 10 초과, 약 50 초과, 또는 심지어 약 100 초과이고, A는 H_2O 이고, B는 메탄 및 더 고분자량 탄화수소인 체제로 조작될 수 있다. 천연 가스 공급 스트림을 처리하는 다른 실시양태에서, 본원에 기술된 PSA, PPSA, RCPSA, RCPPSA, TSA 또는 복합 사이클 조건은, 선택도(U_A/U_B 로서 상기 정의됨; 이때 $U_A > U_B$)가 약 5 초과, 약 10 초과, 약 50 초과, 또는 심지어 약 100 초과이고, A는 N_2 이고 B는 메탄 및 더 고분자량 탄화수소인, 체제로 조작될 수 있다. 천연 가스 공급 스트림을 처리하는 또다른 실시양태에서, 본원에 기술된 PSA, PPSA, RCPSA, RCPPSA, TSA 또는 복합 사이클 조건은, 선택도(U_A/U_B 로서 상기 정의됨; 이때 $U_A > U_B$)가 약 5 초과, 약 10 초과, 약 50 초과, 또는 심지어 약 100 초과이고, A는 CO_2 이고 B는 메탄 및 더 고분자량 탄화수소인, 체제로 조작될 수 있다.

[0395]

멤브레인 분리

[0396]

몇몇 양태에서, 상기 제올라이트 ITQ-55는 멤브레인의 일부로서 사용될 수 있다. 멤브레인의 예는, 결정질 분자체의 인접한 입자를 포함하는 지지된 무기 층을 포함하는 층일 수 있다. 멤브레인의 또다른 예는 제올라이트 결정 입자의 자가-지지된 층일 수 있다. 상기 입자는 20 nm 내지 1 μm 범위 내의 평균 입자 크기를 갖는다. 상기 양태의 하나의 유형에서, 평균 입자 크기는 임의적으로 20 내지 500 nm 범위 내일 수 있으며, 이는 바람직하게는 20 내지 300 nm 범위, 가장 바람직하게는 20 내지 200 nm 범위 이내이다. 다르게는, 평균 입자 크기는 유리하게는, 상기 결정의 단위 셀의 5% 이상이 결정 표면에 존재하도록 하는 것일 수 있다. 임의적으로, 상기 입자는 20 내지 200 nm 범위 내의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0397]

상기 양태에서, 상기 층은 임의적으로, 상이한 물질의 스키으로 코팅된 분자체 입자를 포함할 수 있으며, 이는 전자 현미경에 의해 개별적인 입자들(이들은, 하기 기술되는 바와 같이 상호성장될 수 있음)로서 확인가능하다. 상기 층은, 적어도 활성화 이후에, 기계적으로 응집성이고 강성이다. 상기 강성 층 내에서 입자들 사이의 간극

내에는, 과잉의 비-분자체 기공이 존재할 수 있으며, 이는 개방되거나 부분적으로 개방되어 상기 층을 통한 또는 상기 층 내의 통과를 허용할 수 있거나, 완전히 밀봉되어 상기 입자 내의 기공을 통해서만 상기 층의 통과를 허용할 수 있다. 유리하게는, 입자 크기 분포는, 상기 입자의 95%가 상기 평균의 $\pm 33\%$ 이내의 크기를 갖고, 바람직하게는 상기 입자의 95%가 평균의 $\pm 15\%$ 이내이고, 바람직하게는 평균의 $+10\%$ 이고, 가장 바람직하게는 상기 입자의 95%가 상기 평균의 $\pm 7.5\%$ 이내가 되도록 하는 것이다.

[0398] 상기 층을 형성하는 분자체 물질의 입자 크기가 지지체로부터의 거리에 따라 연속적으로 또는 단계적으로 다를 수 있음이 이해될 것이다. 이러한 경우, 입자 크기 분포가 지지체로부터의 하나의 제시된 거리에서 정의된 한계 이내인 경우, 균일성에 대한 요건이 만족되지만, 유리하게는, 입자 크기 분포가 지지체로부터의 각각의 제시된 거리에서 정의된 한계 이내일 것이다. 작은 입자 크기 및 바람직하게는 균일한 크기 분포의 분자체 결정을 사용하는 것은, 필요한 경우 박형일 수 있지만 여전히 제어된 두께를 갖는 3차원 구조의 제조를 용이하게 한다.

[0399] 몇몇 양태에서, ITQ-55 입자들은 인접할 수 있으며, 즉, 전자 현미경(바람직하게는 고 분해능 현미경)으로 입증되는 바와 같이, 실질적으로 모든 입자가 하나 이상의 이의 이웃과 접촉하지만, 모든 입자가 이의 가장 가까운 모든 이웃들과 접촉할 필요는 없다. 몇몇 실시양태에서, 이러한 접촉은, 이웃하는 결정 입자들이 상호성장하도록 하는 것일 수 되되, 단, 상기 입자들은 개별적인 결정질 입자로서의 이들의 정체성을 유지한다. 유리하게는, 상기 층이 본질적으로 결정질 분자체 입자로 이루어지지 않은 경우, 결과적인 3차원 구조는 매트릭스-지지되기 보다는 그레이인-지지된다. 바람직한 실시양태에서, 상기 층 내의 입자는 밀접하게 충진된다.

[0400] 상기 층은 임의적으로, 상기 층을 통과하는 또는 상기 층 내로의 비-분자체 기공 구조를 제공하는, 입자들 간의 통로를 함유하도록 구성될 수 있다. 상기 층은 본질적으로 상기 입자로 이루어질 수 있거나; 상기 입자를 둘러싸지만 상기 입자 둘레의 모든 경로가 폐쇄되도록 완전히 또는 밀접하여 둘러싸지는 않는 느슨한 매트릭스로 칭해질 수 있는 또 다른 성분을 포함할 수 있다. 다르게는, 상기 층은, 상기 매트릭스가 상기 경로를 완전히 폐쇄하여 그 결과로 상기 층을 통한 또는 상기 층 내로의 경로만 상기 입자 자체가 통과하도록 제조될 수 있다. 본원에서 층의 지지체로 지칭되는 것은 연속적 및 비연속적 지지체를 둘 다 포함함이 이해될 것이다.

[0401] 본원명세서 전반에 걸쳐 "입자 크기"란, 입자의 최장 치수를 지칭하는 것이며, 입자 크기는 전자 현미경을 사용하여 직접 이미지화함으로써 측정되는 바와 같다. 입자 크기 분포는, 바람직하게는 격자 이미지에 대한 주사 또는 투과 전자 현미경 사진 이미지를 검사하고, 입자 크기에 대해 입자의 적절한 크기의 집단을 분석함으로써 결정될 수 있다.

[0402] 본 발명에 따른 지지된 층은 다수의 상이한 방식으로 제조될 수 있다. 하나의 선택권은, 혼합물의 비점에서 혼합물 중 실리카 공급원의 실질적으로 완전한 용해 및 상기 합성 혼합물로부터의 결정화를 수행하기에 충분한 비율로 실리카 공급원 및 유기 구조 유도체를 포함하는 수성 합성 혼합물을 제조함으로써 수득 가능한 콜로이드성 제올라이트 혼탁액을 지지체 상에 침착함으로써 층을 제조하는 것일 수 있다. 상기 합성 혼합물은 제올라이트 내에 다른 성분(들)(존재하는 경우)의 공급원을 함유할 것이다. 다른 양태에서, 흡착제 구조의 형성을 위한 전술된 기술 중 하나 이상이 또한 멤브레인 구조의 형성에 적합할 수 있다.

[0403] 상기 분자체 층의 두께는, 예를 들어 0.1 내지 20 μm , 또는 0.1 내지 15 μm , 또는 0.1 내지 2 μm 범위 이내일 수 있다. 유리하게는, 상기 층의 두께 및 상기 분자체의 입자 크기는, 상기 층 두께가 상기 입자 크기의 2 배 이상이어서 입자의 단층보다는 수개의 입자 두께의 층을 제공하도록 하는 것이다. 유리하게는, 상기 층은 실질적으로 핀홀이 없으며, 즉, 0.1 μm 를 초과하는 치수의 개구가 실질적으로 없다. 유리하게는, 표면적의 0.1% 이하, 바람직하게는 0.0001% 이하가 상기 개구로 점유된다.

[0404] 상기 층 지지체는 비-다공성 또는 바람직하게는 다공성일 수 있으며, 연속적이거나 미립자일 수 있다. 비-다공성 지지체의 예로서, 유리, 용융 석영, 실리카, 규소, 고밀도 세라믹, 예를 들어, 점토, 및 금속이 언급될 수 있다. 다공성 지지체의 예로서, 다공성 유리, 다공성 탄소, 다공성 세라믹, 소결된 다공성 금속, 예컨대 알파-알루미나, 티타니아, 알루미나/지르코니아 혼합물, 또는 코디어라이트가 언급될 수 있다. 상기 층과 접촉하는 표면에서, 상기 지지체는 상기 층 두께의 50배 이하의 치수의 기공을 가질 수 있지만, 바람직하게는 기공 치수는 층 두께에 필적한다.

[0405] 멤브레인 층을 형성하기 위한 또 다른 선택권은, 하이브리드 또는 복합체 층을 갖는 것일 수 있다. 하이브리드 멤브레인 층의 예는, 중합체(들) 및 중공 방사 섬유와 혼합된 제올라이트 ITQ-55의 입자일 수 있다. 임의적으로, 상기 섬유는 열적으로 탄소질 물질로 전환되어, ITQ-55 및 탄소 복합체 섬유로 구성된 층을 형성할 수

있다. 예로서, 중공 섬유 멤브레인은 중공 섬유 방사 공정을 통해 제조할 수 있다. 하나 이상의 중합체 용액을 보어(bore) 유체와 함께 환상 다이를 통해 수성 켄칭 욕 내로 압출할 수 있다. 임의적으로, 2개 이상의 중합체 용액을 공압출하여 복합체 섬유를 형성할 수 있다. 상기 중합체 용액 중 적어도 하나는 또한, ITQ-55가 중공 섬유 구조 내로 혼입되도록, ITQ-55 결정 입자를 포함할 수 있다. 초기(nascent) 섬유가 수성 켄칭 욕에 도입되는 경우, 용매는 섬유로부터 켄칭 욕 내로 확산되고, 물은 켄칭 욕으로부터 섬유 내로 확산되어, 상분리가 일어나도록 한다. 이러한 상 분리 공정 동안, 개방된 다공성 하위-구조가 형성될 수 있다. 이어서, 산업에서 공지된 바와 같은, 중공 섬유 모듈을 제조하기 위한 간단한 후속적인 표정 공정을 사용할 수 있다.

[0406] 상기 층은 분자체 물질로 본질적으로 이루어질 수 있고, 많은 용도를 위해 유리하게는 이로 이루어지거나, 분자체 물질과 삽입(intercalating) 물질(이 역시 무기임)의 복합체일 수 있다. 상기 삽입 물질은 상기 지지체의 물질일 수 있다. 상기 층이 복합체인 경우, 이는, 전술된 바와 같이, 분자체 부분에 의해 또는 분자체와 삽입 물질 둘 다에 의해 결합된 거대 기공 및/또는 미세기공을 함유할 수 있다. 상기 물질은, 분자체의 침착과 동시에 또는 그 이후에 지지체 상에 적용될 수 있으며, 예를 들어 콜-겔 공정 및 이어서 열 경화에 의해 적용될 수 있다. 적합한 물질은, 예를 들어, 무기 옥사이드, 예컨대, 실리카, 알루미나, 및 티타니아를 포함한다. 상기 삽입 물질은 유리하게는, 분자체 결정들이 인접하여 남아 있도록, 상기 층의 전체 물질의 충분히 낮은 비율 중에 존재한다.

[0407] 다공성 지지체 상에 결정질 분자체를 포함하는 층을 제조하는 방법의 또 다른 예에서, 상기 다공성 지지체를 사전-처리하여 이의 표면에 장벽 층을 형성하고, 100 nm 이하의 평균 입자 크기, 및 유리하게는 상기 입자의 95% 이상이 상기 평균의 ±15%, 바람직하게는 ±10%, 더욱 바람직하게는 ±7.5% 이내의 크기를 갖도록 하는 입자 크기 분포를 갖는 분자체 결정, 콜로이드성 실리카 및 임의적으로 유기 구조 유도체를 포함하는 콜로이드성 혼탁액을 포함하는 반응 혼합물을 상기 지지체에 적용하여, 지지된 분자체 층을 형성하고, 바람직한 경우 또는 필요한 경우, 생성 층을 활성화함으로써 상기 층을 형성할 수 있다. 상기 활성화는 주형(template)을 제거하며, 하소, 오존 처리, 플라즈마 처리 또는 화학적 추출, 예컨대 산 추출에 의해 달성될 수 있다. 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 형성된 지지된 층을 제공한다.

[0408] 상기 장벽 층은, 실리카 및 제올라이트 입자가 지지체 상에 두꺼운 겔 층을 형성하도록 하는 정도로, 지지체의 기공에 수성 반응 혼합물이 우선적으로 도입되는 것을 막는 기능을 한다. 상기 장벽 층은 일시적이거나 영구적일 수 있다. 일시적인 층으로서, 상기 반응 혼합물의 적용 동안 기공 내에 보유되고 상기 적용 및 임의의 후속 처리 이후에 용이하게 제거될 수 있는 함침 유체가 언급될 수 있다.

[0409] 스판 코팅은, 상기 양태 및 본 발명의 다른 양태에 따라 상기 반응 혼합물을 지지체에 적용하기 위한 또 다른 유리한 기술일 수 있다. 따라서, 함침 유체는, 상기 기술이 사용되는 경우, 방사 동안 기공 내에 보유되는 것이어야 한다. 따라서, 상기 유체를 선택하는데 회전 속도, 기공 크기 및 상기 유체의 물리적 특성이 고려되어야 한다. 상기 유체는 또한 상기 반응 혼합물과 혼화성이어야 하며, 예를 들어, 상기 반응 혼합물이 극성인 경우, 상기 장벽 유체 역시 극성이어야 한다. 상기 반응 혼합물은 유리하게는 수성 반응 혼합물이기 때문에, 유리하게는 물이 장벽 층으로서 사용된다. 침투를 개선하기 위해, 상기 유체 장벽을 감압 또는 승온에서 적용할 수 있다. 스판-코팅이 사용되는 경우, 상기 장벽 유체로 처리된 지지체는 유리하게는, 과잉의 표면 유체는 제거하지만 기공으로부터 유체를 제거하지는 않는 시간 및 속도로 방사된다. 처리 동안, 가장 바깥쪽 기공으로부터 유체의 이른(premature) 증발은, 액체 증기로 포화된 대기를 제공함으로써 방지될 수 있다.

[0410] 스판-코팅 동안, 상기 반응 혼합물의 점도 및 스판 속도는 코팅 두께를 제어할 수 있다. 유리하게는, 상기 혼합물을 먼저 고정(stationary) 지지체와 접촉시키고, 이어서, 짧은 접촉 시간 이후, 상기 지지체를 목적하는 속도로 회전시킨다. 회전 후, 유리하게는, 상기 지지된 층을 높은 습도 환경에 유지함으로써 실리카를 에이징하고, 후속적으로, 유리하게는 먼저 실온에서 및 이어서 오븐에서 건조한다.

[0411] 또 다른 선택권으로서, 다공성 지지체 상에 결정질 분자체를 포함하는 층을 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은, 100 nm 이하의 평균 입자 크기, 및 유리하게는, 상기 입자의 95% 이상이 상기 평균의 ±15%, 바람직하게는 ±10%, 더욱 바람직하게는 ±7.5% 이내의 크기를 갖도록 하는 입자 크기 분포를 갖는, 분자체 결정을 포함하는 콜로이드성 혼탁액을 침지-코팅에 의해 상기 지지체에 적용하는 단계, 상기 지지체 상에서 생성 겔을 건조하는 단계, 및 바람직한 경우 또는 필요한 경우, 생성 층을 활성화시키는 단계를 포함한다. 또 다른 선택권은 지지체 상에서 분자체 결정을 동일 반응계 내 합성하는 것을 포함할 수 있다.

[0412] 저장 용도

- [0413] 다양한 양태에서, 전술된 흡착제 구조는 또한 유체의 저장에 사용될 수 있다. 유체 또는 유체 성분의 흡착제 구조 내로의 초기 흡착은, 예를 들어 전술된 흡착 공정에 따라, 임의의 편리한 방식으로 수행될 수 있다. 임의적으로, 저장을 위한 유체의 흡착은, 흡착 동안 분리를 수행하는 것과 대조적으로, 실질적으로 단일 성분으로 구성된 투입 기체를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0414] 몇몇 양태에서, 유체가 흡착제 구조에 흡착된 후, 흡착제 구조를 흡착 동안 사용된 조건과 유사한 온도 및/또는 압력에서 유지할 수 있다. 다른 양태에서, 상기 온도 및/또는 압력 중 적어도 하나는, 흡착제 구조에 유체를 유지하는 것을 돋도록 변경될 수 있다. 예를 들어, 제 1 온도에서 유체를 흡착한 후, 흡착제 구조의 온도를 감소시켜, 흡착제 구조 내에 유체를 유지하는 것을 도울 수 있다.
- [0415] 흡착제 구조 내에 흡착된 유체를 유지하기 위한 조건은, 흡착된 성분의 성질에 부분적으로 의존할 수 있다. 예를 들어, 수소는 ITQ-55에 의해 용이하게 흡착될 수 있지만, 수소 역시 마찬가지로, 넓은 온도 범위에서 ITQ-55로부터 탈착될 수 있다. 흡착제 구조 내에 수소의 목적하는 저장량을 유지하기 위해, 흡착제 구조 바깥쪽의 수소가 흡착제 구조 안쪽의 수소와 평형이 되도록, 수소의 외부 압력이 필요할 수 있다. 이러한 상황은, 흡착제 구조에 메탄, 에틸렌, 메탄올, 에탄, 또는 또다른 탄화수소/유기 화합물을 저장하는 것과 대조적일 수 있다. 탄화수소 및 유기 화합물은, 더 낮은 온도 및/또는 압력에서 ITQ-55의 기공 구조 내로 도입되고/되거나 상기 구조 내에서 확산되는 능력이 제한될 수 있다. 결과적으로, 탄화수소 및/또는 유기 화합물의 양은, 흡착제 구조의 바깥쪽에 저장된 성분의 대응 평형량을 갖지 않고, ITQ-55에 기초한 흡착제 구조 내에 저장될 수 있다.
- [0416] 초기 흡착 단계 동안, 유체 성분이 흡착제 구조 내로 흡착될 수 있다. 흡착 동안의 조건은, 예를 들어, a) 약 325 K 이상, 또는 약 375 K 이상, 또는 약 425 K 이상, 또는 약 475 K 이상의 온도; b) 약 100 bar(10 MPaa) 이상, 또는 약 300 bar(30 MPaa) 이상, 또는 약 500 bar(50 MPaa) 이상, 또는 약 700 bar(70 MPaa) 이상의 압력; 또는 c) 이들의 조합을 포함할 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 승온 및/또는 승압은, 흡착제 구조 내로의 유기 성분의 증가된 적재량의 도입을 허용할 수 있다.
- [0417] 흡착제 구조의 적재 이후, 상기 온도 및/또는 압력이 감소될 수 있다. 흡착제 구조의 적재가 승압에서 수행되는 양태에서, 상기 압력은 약 100 bar(10 MPaa) 이하, 또는 약 10 bar(1 MPaa) 이하, 또는 약 2 bar(0.2 MPaa) 이하, 또는 약 1 bar(0.1 MPaa) 이하로 감소될 수 있다. 흡착제 구조의 적재가 승온에서 수행되는 양태에서, 상기 온도는 약 325 K 이하, 또는 약 300 K 이하, 또는 약 275 K 이하, 또는 약 250 K 이하, 또는 약 225 K 이하, 또는 약 200 K 이하로 감소될 수 있다. 적재 동안 온도 및 압력이 둘 다 증가되는 양태에서, 임의적으로 상기 온도가 먼저 감소되고, 이어서 상기 압력이 감소될 수 있다. 상기 온도 및/또는 압력이 감소된 후, 흡착된 성분의 일부 탈착이 일어날 수 있다. 그러나, 감소된 온도 및/또는 압력 조건에 기초하여, 상기 성분의 일부는 흡착제 구조 내에 역학적으로 포획된 채로 남을 수 있다. 이는, 흡착제의 바깥쪽 대기가 더이상 흡착된 성분을 함유하지 않을지라도, 흡착제 구조가 상기 흡착제 구조 내에 유체 성분의 양을 유지하도록 할 수 있다. 흡착제 내에 유지되는 적재량은, 흡착 동안 달성되는 적재량의 %, 예컨대 흡착 동안의 적재량의 약 10 중량% 이상, 또는 약 20 중량% 이상, 또는 약 30 중량% 이상, 또는 약 40 중량% 이상, 또는 약 50 중량% 이상, 또는 약 60 중량% 이상에 대응할 수 있다. 이어서, 흡착제 구조는 감소된 온도 및/또는 압력 조건 하에 임의적으로 이송될 수 있다.
- [0418] 목적하는 양의 시간 동안 저장한 후, 흡착제 구조로부터 흡착된 성분이 배출되도록, 상기 온도가 증가될 수 있다. 이는, 흡착된 성분(연료 및/또는 잠재적 반응물에 대응함)이 저장되고, 덜 심한 조건 하에 임의적으로 이송되도록 할 수 있다. 달리 말하면, 흡착제 구조에 흡착된 성분의 저장에 필요한 온도 및/또는 압력은, 흡착제 구조의 부재 하에, 흡착된 성분을 저장하는데 필요한 조건에 비해 감소될 수 있다. 저장 시간의 양은 임의의 편리한 양의 시간, 예컨대 하루 이상, 또는 한달 이상, 및 1년까지 또는 그 이상일 수 있다.
- [0419] 촉매작용 공정 및 사용 방법
- [0420] 분리에 더하여, 제올라이트 ITQ-55는 또한 다양한 반응을 위한 촉매로서 사용하기에 적합할 수 있다. 몇몇 양태에서, ITQ-55는, 일반적으로 가장 큰 고리 크기로서 8원 고리를 갖는 제올라이트에 의해 촉진될 수 있는 반응의 촉매작용에 적합할 수 있다. 예를 들어, 임의적으로 암모니아의 존재 하에, 산화질소의 선택적 접촉 환원은, 8원 고리 제올라이트를 사용하여 촉진될 수 있는 반응이다.
- [0421] 제올라이트 ITQ-55의 적합한 촉매 용도의 다른 예는 잠재적으로, 비제한적으로, (a) 일반적으로, 원소 주기율표의 6족 및 8 내지 10족으로부터 선택되는 수소화 성분의 존재 하에 중질 석유 잔사 공급원료, 환형 원료 및 다른 가수소분해물 전하 원료의 가수소분해; (b) 177°C 초과에서 비등하는 탄화수소 공급원료, 예컨대 라피네이트

및 윤활유 기제로부터 직쇄 파라핀을 선택적으로 제거하기 위한 탈랍, 예컨대 이성질체화 탈랍; (c) 일반적으로 대 기공 분해(cracking) 촉매, 예컨대 제올라이트 Y의 존재 하에, 탄화수소 공급원료, 예컨대 나프타, 기체 오일 및 잔사 오일의 접촉 분해; (d) 연료(즉, 가솔린 또는 가솔린 배합 원료) 및 화합물 둘 다에 유용한 중질 올레핀을 위한 매질을 제조하기 위한, 약 2 내지 21개, 바람직하게는 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 분지쇄 올레핀의 올리고머화; (e) 이소-올레핀을 제조하기 위한, 올레핀, 특히 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 올레핀, 및 특히 노말 부텐의 이성질체화; (f) 저급 알칸(예컨대, 메탄)을 고급 탄화수소(예컨대, 에틸렌 및 벤젠)로 개선(upgrading); (g) 다이알킬방향족 탄화수소(예컨대, 자일렌)를 제조하기 위한 알킬방향족 탄화수소(예컨대, 톨루엔)의 불균등화; (h) 에틸벤젠 및 큐멘을 제조하기 위한 올레핀(예컨대, 에틸렌 및 프로필렌)을 사용한 방향족 탄화수소(예컨대, 벤젠)의 알킬화; (i) 다이알킬방향족 탄화수소(예컨대, 자일렌)의 이성질체화, (j) 산화질소의 접촉 환원, (k) 모노알킬아민 및 다이알킬아민의 합성, (l) 메탄올에서 다이메틸 에터로의 전환, (m) 메탄올(및/또는 다른 산소화물)에서 올레핀으로의 전환, 및 (n) 메탄올(및/또는 다른 산소화물)에서 방향족으로의 전환을 포함할 수 있다.

[0422]

상기 반응 유형 중 적어도 일부의 경우, 제올라이트 ITQ-55에 의한 반응의 효과적인 촉매작용은, 상기 제올라이트의 기공 구조 내로 하나 이상의 반응물의 적어도 부분적인 도입을 포함할 수 있다. 제올라이트 ITQ-55의 기공 구조는 8원 고리 채널을 포함한다. 상기 8원 고리 채널은 주위 온도에서 $5.9 \text{ \AA} \times 2.1 \text{ \AA}$ 의 기공 네트워크 내에 최소 기공 채널 크기를 포함한다. 이러한 최소 기공 채널 크기는, 기공 네트워크에 효과적으로 도입되고/되거나 이를 통과할 수 있는 화합물의 유형을 제한할 수 있다. 그러나, 상기 최소 크기를 제공하는 8원 고리는 또한 가요성을 갖는 것으로 생각된다. 이러한 가용성은, 예를 들어 열 변동으로 인해 및/또는 승압에서 유도되는 변동으로 인해 상기 8원 고리를 변형시킬 수 있으며, 이는, 기공 채널의 크기의 잠재적이고 일시적인 증가를 유발할 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 기공 채널의 크기를 한정하는 8원 고리의 가용성은, 온도 및/또는 압력에 기초하여 다양한 반응의 촉매작용을 추가로 조절하도록 할 수 있는 것으로 생각된다.

[0423]

추가적으로 또는 대안적으로, 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조에 사용되는 ITQ-55 결정의 입자 크기는 촉매작용을 수행하는 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조의 능력에 영향을 줄 수 있다. 하나의 예로서, ITQ-55 결정의 입자 크기는, 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조의 표면에서 및/또는 이의 내부 내에 존재하는 "무용 공간"의 양에 영향을 줄 수 있다. 수학적으로, 유사한 크기의 경질 구 수집의 충진 밀도는 상기 구의 반경에 의존한다. 경질 구 수집의 경우, 이의 평균 반경이 더 클수록, 경질 구들 사이의 공간 또는 간격의 크기가 더 커진다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 유사한 크기의 ITQ-55 결정의 수집의 경우, 결정의 밀집 충진 이후에 형성되는 공극 또는 무용 공간의 크기는 평균 입자 크기와 관련되는 것으로 생각된다. 더 작은 입자 크기를 갖는 것은 이러한 무용 공간을 감소시켜, 촉매작용을 위한 유체 성분을 수용하기 위한 증가된 기공 표면을 제공할 수 있다.

[0424]

추가적으로 또는 대안적으로, 사용되는 ITQ-55 결정의 조성은 촉매의 촉매작용 특성에 영향을 줄 수 있다. 몇몇 양태에서, ITQ-55는, 주로 규소 및 산소로 구성되는 골격 구조를 갖도록 합성될 수 있다. 다른 양태에서, ITQ-55 구조에서 골격 원자의 일부는 다른 원소로 대체될 수 있다. 예를 들어, 상기 골격 구조에서 규소의 일부는, 원소 주기율표의 다른 족으로부터의 원자, 예컨대 Al, P, 및/또는 B로 대체될 수 있다. 하나의 양태에서, 상기 골격 구조에서 규소의 일부는 Al로 대체될 수 있다. 또 다른 예로서, 상기 골격 구조에서 규소의 일부는, 원소 주기율표의 다른 족으로부터의 원자, 예컨대 Ge 또는 P로 대체될 수 있다. 이러한 조성 변화는, 결정 구조 내에서 기공의 크기를 변경하고/하거나, 하나 이상의 잠재적 반응물에 대한 ITQ-55의 친화력을 변경할 수 있으며, 이는, 반응을 촉진시키는 능력에 영향을 줄 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 이러한 조성 변화는 또한, ITQ-55 결정의 특성, 예컨대 결정의 산도를 변화시킬 수 있으며, 이는 또한 촉매 활성에 영향을 줄 수 있다.

[0425]

ITQ-55 결정은, 촉매로서 사용되는 경우, 임의의 편리한 방법에 의해 촉매 내로 혼입될 수 있다. 몇몇 양태에서, 압출된 촉매 입자는 편리한 촉매 형태일 수 있다. 이러한 압출된 촉매 입자는 상기 제올라이트 결정뿐만 아니라 임의적 결합제를 포함할 수 있다. 임의적으로, 촉매 금속을, 예를 들어 함침에 의해 상기 촉매 입자에 첨가할 수 있다. 임의적 결합제를 포함하는 촉매 입자의 경우, 임의적 결합제는 임의의 편리한 양, 예컨대 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 더욱 전형적으로 약 30 중량% 내지 약 70 중량%로 존재할 수 있다. 적합한 결합제는, 비제한적으로, 금속 산화물, 예컨대 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 지르코니아, 티타니아, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 적합한 촉매 금속은, 비제한적으로, 전이 금속을 포함할 수 있다. 적합한 전이 금속의 예는 VI족 금속(Mo, W), VIII족 금속(Co, Ni, Pt, Pd, Fe, Ir), 및 이들의 조합물을 포함한다. 이러한

촉매 금속은 촉매 입자의 중량 대비 약 0.1 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 몇몇 양태에서, ITQ-55 결정을 포함하는 촉매 입자(예를 들어, 지지된 촉매 입자)는 추가로, 하나 이상의 추가적 제올라이트, 예컨대 MFI 골격 구조를 갖는 분자체(예컨대, ZSM-5), FAU 골격 구조를 갖는 분자체(예컨대, 제올라이트 Y), 또는 임의의 다른 편리한 골격 구조에 기초한 분자체를 포함할 수 있다.

[0426] 다른 양태에서, 상기 제올라이트 결정을 포함하고/하거나 이로 구성된 단일체 또는 다른 거대 구조가 사용될 수 있다. 예를 들어, 임의의 전술된 흡착제 및/또는 멤브레인 구조가 몇몇 촉매작용 용도에 적합할 수 있다. 임의적으로, 상기 구조는 또한 다른 촉매 금속, 예컨대 상기 구조의 표면 상에 함침된 다른 촉매 금속을 포함할 수 있다.

[0427] 특정 예로서, 제올라이트 ITQ-55는 산소화물에서 하나 이상의 올레핀, 특히 에틸렌 및 프로필렌으로의 접촉 전환에 유용할 수 있다. 본원에서 용어 "산소화물"은, 비제한적으로, 지방족 알코올, 에터, 카보닐 화합물(알데하이드, 케톤, 카복실산, 카보네이트 등), 헤테로원자-함유 화합물(예컨대, 할라이드, 머캅탄, 설파이드, 아민), 및 이들의 혼합물을 포함하는 것으로 정의된다. 이러한 지방족 잔기는 일반적으로 약 1 내지 약 10 탄소 원자, 예컨대 약 1 내지 약 4 탄소 원자를 함유할 것이다.

[0428] 대표적인 산소화물은 저급 칙체 또는 분자체 지방족 알코올, 이들의 불포화된 대응물 및 이들의 질소, 할로겐 및 황 유사체를 포함한다. 적합한 산소화물 화합물의 예는 메탄올; 에탄올; n-프로판올; 이소프로판올; C₄-C₁₀ 알코올; 메틸 에틸 에터; 다이메틸 에터; 다이-이소프로필 에터; 메틸 머캅탄; 메틸 설파이드; 메틸 아민; 에틸 머캅탄; 다이-에틸 설파이드; 다이-에틸 아민; 에틸 클로라이드; 품알데하이드; 다이-메틸 카보네이트; 다이-메틸 케톤; 아세트산; 약 3 내지 약 10 탄소 원자 범위를 포함하는 n-알킬 기를 갖는, n-알킬 아민, n-알킬 할라이드, n-알킬 설파이드; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 적합한 산소화물 화합물은 메탄올, 다이메틸 에터, 또는 이들의 혼합물, 가장 바람직하게는 메탄올이다. 본원에서 용어 "산소화물"은, 공급물로서 사용되는 유기 물질만 지시한다. 반응 대역으로의 공급물의 전체 주입물은 추가의 화합물, 예컨대 희석제를 포함할 수 있다.

[0429] 산소화물 전환 공정에서, 유기 산소화물, 및 임의적으로, 하나 이상의 희석제를 포함하는 공급원료는 증기 상으로, 목적하는 올레핀을 생성하기에 효과적인 공정 조건에서 본 발명의 분자체를 포함하는 촉매와 반응 대역 내에서 접촉한다. 다르게는, 상기 공정은 액상 또는 혼합된 증기/액상으로 수행될 수 있다. 상기 공정이 액상 또는 혼합된 증기/액상으로 수행되는 경우, 상이한 전환 속도 및 공급원료-대-생성물의 선택도는 촉매 및 반응 조건에 의존할 것이다.

[0430] 메탄올 및 다이메틸 에터가 둘 다, 적어도 메탄과 유사한 역학적 직경을 가질 수 있음에 주목한다. 25°C 근처의 온도 및 0.1 MPaa 근처의 압력에서, 메탄올 및/또는 다이메틸 에터는, 제올라이트 ITQ-55의 기공 구조에 도입되는 능력이 제한될 수 있다. 그러나, 온도 및/또는 압력이 증가하면, 메탄올 및 다이메틸 에터는 ITQ-55의 기공 구조로 도입되는 능력이 증가하여, 산소화물에서 올레핀으로의 반응을 촉진하는 능력이 증가될 수 있다. 온도 및/또는 압력이 추가로 더 증가하면, 예서의 이러한 추가적 증가는 다른 산소화물, 예컨대 에탄올의 전환을 허용할 수 있다. 결과적으로, 산소화물에서 올레핀으로의 전환 동안의 온도 및/또는 압력의 변화는 상기 전환 반응의 조절을 허용할 수 있다.

[0431] 예로서, 메탄올 또는 다이메틸 에터의 초기 적재량이, 제 1 압력에서 ITQ-55를 포함하는 촉매 구조 및/또는 촉매 입자 내로 도입될 수 있다. 제 1 압력에서, 메탄올 및/또는 다이메틸 에터의 압력은 촉매 구조 및/또는 촉매 입자를 적재하기에 충분할 수 있다. 이어서, 상기 온도를 유지하면서 상기 압력이 감소될 수 있으며, 이때 메탄올 및/또는 다이메틸 에터는 ITQ-55 기공 구조 내에서 감소된 또는 최소량의 화산을 가진다. 이는, 증가된 수율로 에틸렌의 선택적 생성을 허용할 수 있는 제한된 기공 구조 내에 산소화물이 한정되도록 할 수 있다. 임의적으로, 메탄이 메탄올 및/또는 다이메틸 에터 대신, 적합한 산화제(예컨대, 물 또는 산소 분자)와 함께 사용될 수 있다.

[0432] 희석제(들)는, 존재하는 경우, 일반적으로 공급원료 또는 분자체 촉매 조성물과 비반응성이며, 전형적으로 공급 원료 중의 산소화물의 농도를 감소시키는데 사용된다. 의 비제한적인 예는 적합한 희석제 헬륨, 아르곤, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 물, 본질적으로 비반응성 파라핀(특히, 알칸, 예컨대 메탄, 에탄, 및 프로판), 본질적으로 비반응성 방향족 화합물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 희석제는 물 및 질소이며, 물이 특히 바람직하다. 희석제(들)는 총 공급 혼합물의 약 1 mol% 내지 약 99 mol%를 차지할 수 있다.

[0433] 산소화물 전환 공정에 사용되는 온도는 넓은 범위, 예컨대 약 200°C 내지 약 1000°C, 예를 들어, 약 250°C 내지

약 800°C, 예를 들면 약 250°C 내지 약 750°C, 편리하게는 약 300°C 내지 약 650°C, 전형적으로 약 350°C 내지 약 600°C, 특히 약 400°C 내지 약 600°C에 걸쳐 변할 수 있다.

[0434] 경질 올레핀 생성물은, 최적 양일 필요는 없지만, 넓은 범위의 압력, 예컨대 비제한적으로, 자생(autogenous) 압력 및 약 0.1 kPa 내지 약 10 MPaa 범위의 압력에서 형성될 것이다. 편리하게, 상기 압력은 약 7 kPa 내지 약 5 MPaa 범위, 예컨대 약 50 kPa 내지 약 1 MPaa 범위이다. 상기 압력은 희석제(존재하는 경우)를 배제한 것이며, 공급원료의 산소화물 화합물 및/또는 혼합물과 관련되기 때문에, 공급원료의 분압을 지칭한다. 압력의 하한 및 상한은 선택도, 전환, 코킹(coking) 속도, 및/또는 반응 속도에 반대로 영향을 미칠 수 있다. 그러나, 경질 올레핀, 예컨대 에틸렌이 여전히 형성될 수 있다.

[0435] 상기 공정은 목적하는 올레핀 생성물을 생성하기에 충분한 기간 동안 계속될 수 있다. 반응 시간은 수십 초에서 수 시간으로 변할 수 있다. 반응 시간은 대개, 반응 온도, 압력, 선택된 촉매, 중량 시공간 속도, 상(액체 또는 증기) 및 선택된 공정 설계 특성에 의해 결정된다.

[0436] 넓은 범위의 공급원료의 중량 시공간 속도(WHSV)를 산소화물 전환 공정에 사용할 수 있다. WHSV는, 시간 및 분자체 촉매(비활성 물질 및/또는 충전제 제외)의 총 반응 부피의 중량 당 공급물(희석제 제외)의 중량으로서 정의된다. WHSV는 일반적으로 약 0.01 hr^{-1} 내지 약 500 hr^{-1} 범위, 예컨대 약 0.5 hr^{-1} 내지 약 300 hr^{-1} 범위, 예를 들어, 약 0.1 hr^{-1} 내지 약 200 hr^{-1} 범위여야 한다.

[0437] 산소화물 전환 공정을 위한 반응기 시스템의 실시양태는, 모뎀(modem) 유체 접촉 분해기(catalytic cracker)와 유사하게, 연속 재생되는 순환식 유동층 반응기이다. 고정 층은 일반적으로 상기 공정에 바람직하지 않으며, 그 이유는, 산소화물에서 올레핀으로의 전환이 고도로 발열성이어서, 중간냉각기 또는 다른 냉각 장치를 갖는 수개의 단계를 필요로 하기 때문이다. 상기 반응은 또한, 낮은 압력의 저밀도 기체가 생성되기 때문에, 높은 압력 강하를 제공한다.

[0438] 상기와 같은 산소화물에서 올레핀으로의 공정에서의 촉매는 자주 재생되어야 하기 때문에, 반응기는 촉매의 일부의 용이한 제거를 허용해야 하며, 이때 촉매는 재생 매질, 예를 들면 산소를 포함하는 기체(예컨대, 공기)로 처리되어, 촉매로부터 코크를 연소시키며, 이는 촉매 활성을 회복한다. 재생기의 온도, 산소 분압, 및 체류 시간 조건은, 약 0.5 중량% 미만의, 재생된 촉매에 대한 코크 함량을 달성하도록 선택되어야 한다. 재생된 촉매의 적어도 일부는 반응기로 재순환되어야 한다.

[0439] 또다른 예로서, 메탄올(및/또는 다른 산소화물)에서 올레핀으로의 전환에 효과적인 촉매는 흔히, 메탄올 및/또는 다른 산소화물에서 방향족 화합물로의 전환에도 효과적이다. 메탄올로부터 방향족을 형성하기 위한 반응 조건은 흔히, 올레핀을 형성하기 위한 반응 조건과 유사하며, 방향족 형성은 종종, 더 높은 가혹도(severity) 쪽으로 진행되는 경향이 있는 조건에 의해 선호된다. 따라서, 몇몇 양태에서, 방향족 형성을 선호하는 조건은 더 낮은 WHSV 값, 더 높은 온도, 및/또는 더 높은 반응물 분압을 포함할 수 있다. 방향족 생성물은 일반적으로 C₆ 내지 C₁₁ 방향족을 포함할 수 있으며, C₆, C₇, 및/또는 C₈ 방향족이 흔히 바람직하다. 예를 들어, 바람직한 생성물은 벤젠(C₆), 톨루엔(C₇), 및/또는 자일렌(C₈)을 포함할 수 있다.

[0440] 본 발명은, 본 발명을 제한하지 않는 하기 실시예에 의해 예시된다.

실시예

실시예 1. N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄 다이하이드록사이드의 제조

[0443] 360.0 mL의 H₂O 중의 5.6 g NaHCO₃의 최근에 제조되고 완전히 혼합된 용액(pH=8)에, 48.2 mL(526.3 mmol)의 다이메틸 1,3-아세톤다이카복실레이트 및 이어서 23.0 mL(263.2 mmol)의 2,3-부타노다이온을 가했다. 이 혼합물을 72시간 동안 연속적인 교반 하에 두었다. 이 기간 이후에, 수득된 충분한 침전물을 진공 하에 여과하고, 빙욕 내에서 냉각하고, HCl(5%)로 pH=5로 산성화시켰다. 원(raw) 침전물을 CHCl₃로 3회 추출하고, 염수로 유기상들의 세트를 세척하고, 이들을 MgSO₄ 상에서 건조하였다. 이 혼합물을 접이식 필터를 통해 여과하고, 수득된 여액을 진공 하에 농축하고, 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0444] 생성 고체를 300.00 mL의 HCl(1M) 및 30.0 mL의 빙초산의 혼합물에 혼탁시키고, 이후 24시간 동안 가열 환류시켰다. 생성 혼합물을 먼저 실온으로 냉각하고, 이어서 빙욕 냉에서 냉각하고, 이어서 CH₂Cl₂로 5회 추출하고,

$MgSO_4$ 상에서 유기 상들의 세트를 건조하였다. 수득된 거친(rough) 침전물을 접이식 필터를 통해 여과하고, 진공 하에 농축하여, 32.7 g(75%)의 목적하는 다이케톤인 3a,6a-다이메틸테트라하이드로펜탈렌-2,5(1H,3H)-다이온을 수득하였다.

[0445] 상기 다이케톤을, 후술되는 방법에 의해 대응 다이아민으로 전환시켰다. 350.0 mL의, 메탄올 중 다이메틸아민의 1.0 M 용액을 빙욕 내에서 냉각하고, pH=7-8을 수득할 때까지, 여기에 MeOH 중 5 N HCl 용액을 적하하였다. 이어서, 16.7 g(100.7 mmol)의, 최소 가능량의 MeOH에 용해된 사전 제조된 다이케톤, 및 이어서 10.2 g(161.2 mmol)의 NaBH₃CN을 가했다. 온도를 실온으로 올리고, 72시간 동안 연속 교반 하에 두었다.

[0446] 가능한 과량의 NaBH₃CN을, pH=2에 도달할 때까지, MeOH 중 5 N HCl을 가하여 중화시키고, 형성된 HCN을, KOH 중의 포화된 용액이 될 때까지, N₂ 스트림으로 대체하였다. 이 혼합물을 진공 하에 부분적으로 농축하고, pH=12에 도달할 때까지, 거친 생성물을 KOH 용액(25%)으로 염기성화시키고, 이를 NaCl로 포화시켰다. 수득된 거친 생성물을 CH₂Cl₂로 3회 추출하고, 유기 상들의 세트를 MgSO₄ 상에서 건조하였다. 이를 진공 하에 농축하여, 21.4 g(95%)의 목적하는 다이아민인 N²,N²,N⁵,N⁵,3a,6a-헥사메틸옥타하이드로-펜탈렌-2,5-다이아민을 수득하였다.

[0447] 후속적으로, 상기 다이아민을 4급 다이암모늄 케톤으로 전환시켰다. 이를 위해, 21.6 g의 상기 수득된 다이아민을 100.0 mL의 MeOH에 용해시키고, 여기에, 보상 압력 깔때기를 사용하여 40.0 mL의 MeOH에 희석된 45.0 mL(722.8 mmol)의 CH₃I를 천천히 가했다. 거의 즉시, 황색을 띤 침전물이 나타났다. 이 혼합물을 72시간 동안 연속 교반 하에 두고, 이어서 45.0 mL(722.8 mmol)의 CH₃I를 가하고, 일주일이 될 때까지 연속 교반 하에 두었다. 수득된 침전물을 진공 하에 여과하고, 충분한 다이에틸 에터로 세척하여, 목적하는 요오다이드 형태의, 37.1 g의 4급 암모늄 염인 N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄 다이요오다이드를 수득하였다.

[0448] 여액을 진공 하에 농축하고, 수득된 점성 고체를 충분한 아세톤으로 세척하고, 여과한 후 새로운 침전물이 나타났으며, 이를 진공 하에 건조하여, 또다른 2.0 g의 암모늄 염(80%)을 수득하였다.

[0449] 하기 방법에 따라, 이온 교환 수지를 사용하여, 상기 양이온의 요오다이드를 하이드록사이드로 교환하였다: 20 g(44 mmol)의, 상기 양이온의 요오다이드(RI₂)를 물에 용해시켰다. 수득된 용액에 89 g의 다우엑스(Dowex) SBR 수지를 가하고, 다음 날까지 교반 하에 두었다. 후속적으로, 이를 여과하고, 중류수로 세척하여, N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-다이하이드록사이드의 용액을 수득하였다. 옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄 (R(OH)₂)을 HCl(수성)로 적정하고, 지시약으로서 폐놀프탈레인을 사용하여, 상기 교환에서 92% 초과의 효율을 수득하였다.

[0450] 최종 용액은 1000 g의 용액 당 0.47 당량의 하이드록사이드를 함유하였다.

실시예 2. 제올라이트 ITQ-55 제조

[0452] 6 g의, 콜로이드성 실리카의 40% 수성 용액(루독스(Ludox) ACE-40)을 42.5 g의 N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-옥타메틸옥타하이드로펜탈렌 2,5-다이암모늄 다이하이드록사이드-(R(OH)₂)(1000 g 중 0.47 당량의 하이드록사이드 함유)의 용액에 가했다. 이 혼합물을, 과잉의 물이 완전히 제거되고 제시된 최종 조성에 도달할 때까지, 교반 하에 증발시켰다. 최종적으로, 2.5 g의 물 중의 0.74 g의 암모늄 플루오라이드의 용액을 가했다. 이 젤의 조성은 다음과 같다:

[0453] SiO₂: 0.25 R(OH)₂: 0.5 NH₄F: 5 H₂O.

[0454] 수득된 혼합물을 폴리테트라플루오로에틸렌의 내부 슬리브를 구비한 오토클레이브에 도입하고, 회전 시스템을 구비한 전기로 내에서 150°C로 10일 동안 가온하였다. 여과시, 중류수로 세척시, 및 100°C에서 건조시 수득된 고체의 X-선 회절패턴을 도 1에 도시하며, 나타나는 가장 특징적인 피크의 목록을 하기 표 3에 제시한다. 공기 중에서 800°C로 3시간 동안 하소하여, 내포된 유기 화학종을 제거하였다. 하소된 제올라이트 ITQ-55의 X-선 회절 패턴을 도 2에 도시하고, 나타나는 가장 특징적인 피크의 목록을 하기 표 4에 제시하였으며, 상기 공정 동안 상기 물질은 안정한 것으로 나타났다.

[0455] 실시예 3. 제올라이트 ITQ-55 제조

[0456] 8 g의 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 40.8 g의 $\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^5,\text{N}^5,3\text{a},6\text{a}$ -옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄 다이하이드록사이드(R(OH)_2)(1000 g 중 0.47 당량의 하이드록사이드 함유)의 용액에 가했다. 이 혼합물을, TEOS의 가수분해로부터 생성된 에탄을 및 필요한 양의 물이 완전히 제거되고 제시된 최종 조성에 도달할 때까지, 교반 하에 증발시켰다. 최종적으로, 0.77 g의 불화수소산 용액(50 중량%의 HF)을 가했다. 이 젤의 조성은 하기와 같다:

[0457] SiO_2 : 0.25 R(OH)_2 : 0.5 HF: 5 H_2O .

[0458] 수득된 혼합물을 폴리테트라플루오로에틸렌의 내부 슬리브를 구비한 오토클래이브 내로 도입하고, 회전 시스템을 구비한 전기로 내에서 150°C로 10일 동안 가온하였다. 이를 여과하여 고체를 수득하고, 증류수로 세척하고, 100°C에서 건조하여, ITQ-55를 수득하였다.

[0459] 실시예 4. 제올라이트 ITQ-55 제조

[0460] 6 g의, 콜로이드성 실리카의 40% 수성 용액(루독스 ACE-40)을 42.5 g의 $\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^5,\text{N}^5,3\text{a},6\text{a}$ -옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄(R(OH)_2) 다이하이드록사이드(1000 g 당 0.47 당량의 하이드록사이드 함유) 용액에 가했다. 이후, 0.14 g의 알루미늄 하이드록사이드(57% Al_2O_3)를 가하고, 이 혼합물을, 과잉의 물이 완전히 제거되고 제시된 최종 조성에 도달할 때까지 교반 하에 증발시켰다. 최종적으로, 2.5 g의 물 중의 0.74 g의 암모늄 플루오라이드 용액을 가했다. 이 젤의 조성은 하기와 같다:

[0461] SiO_2 : 0.02 Al_2O_3 : 0.25 R(OH)_2 : 0.5 NH_4F : 5 H_2O .

[0462] 수득된 혼합물을 폴리테트라플루오로에틸렌의 내부 슬리브를 구비한 오토클래이브 내로 도입하고, 회전 시스템을 구비한 전기로 내에서 150°C로 10일 동안 가온하였다. 이를 여과하여 고체를 수득하고, 증류수로 세척하고, 100°C에서 건조하여, X-선 회절패턴을 수득하고, 이를 3에 도시하였으며, 이는 제올라이트 ITQ-55인 것으로 나타났다.

[0463] 실시예 5. 제올라이트 ITQ-55 제조

[0464] 0.087 g의 Ti 테트라에톡사이드(IV)(TEOTi)에 8 g의 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 가했다. 그 다음, 40.8 g의 $\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^5,\text{N}^5,3\text{a},6\text{a}$ -옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄 다이하이드록사이드(R(OH)_2)(1000 g 당 0.47 당량의 하이드록사이드 함유) 용액을 가했다. 이 혼합물을, TEOS 및 TEOTi의 가수분해로부터의 에탄을 및 필요한 양의 물이 완전히 제거되고 제시된 최종 조성에 도달할 때까지, 교반 하에 증발시켰다. 최종적으로, 0.77 g의 불화수소산 용액(50 중량%의 HF)을 가했다. 이 젤의 조성은 하기와 같다:

[0465] SiO_2 : 0.01 TiO_2 : 0.25 R(OH)_2 : 0.5 HF: 5 H_2O .

[0466] 수득된 혼합물을 폴리테트라플루오로에틸렌의 내부 슬리브를 구비한 오토클래이브 내로 도입하고, 회전 시스템을 구비한 전기로 내에서 150°C로 10일 동안 가온하였다. 이를 여과하여 고체를 수득하고, 증류수로 세척하고, 100°C에서 건조하여, ITQ-55를 수득하였다.

[0467] 실시예 6. 제올라이트 ITQ-55 제조

[0468] 6 g의, 콜로이드성 실리카의 40% 수성 용액(루독스 ACE-40)을 42.5 g의 $\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^5,\text{N}^5,3\text{a},6\text{a}$ -옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄 다이하이드록사이드(R(OH)_2)(1000 g 당 0.47 당량의 하이드록사이드 함유) 용액에 가했다. 그 다음, 0.1 g의 H_3BO_3 를 가하고, 이 혼합물을, 과잉의 물이 완전히 제거되고 제시된 최종 조성에 도달할 때까지, 교반 하에 증발시켰다. 최종적으로, 2.5 g의 물 중의 0.74 g의 암모늄 플루오라이드의 용액을 가했다. 이 젤의 조성은 하기와 같다:

[0469] SiO_2 : 0.02 B_2O_3 : 0.25 R(OH)_2 : 0.5 NH_4F : 5 H_2O .

[0470] 수득된 혼합물을 폴리테트라플루오로에틸렌의 내부 슬리브를 구비한 오토클래이브 내로 도입하고, 회전 시스템을 구비한 전기로 내에서 150°C로 10일 동안 가온하였다. 이를 여과하여 고체를 수득하고, 증류수로

세척하고, 100°C에서 건조하여, 제올라이트 ITQ-55를 수득하였다.

[0471] 실시예 7. 제올라이트 ITQ-55 제조

[0472] 8 g의 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)에, 36.6 g의 $N^2,N^2,N^5,N^5,3a,6a$ -옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄 다이하이드록사이드($R(OH)_2$)(1000 g 중 0.53 당량의 하이드록사이드 함유) 용액을 가했다. 그 다음, 0.0476 g의 H_3BO_3 를 가했다. 이 혼합물을, TEOS의 가수분해로부터 유래된 에탄올 및 필요한 양의 물이 완전히 제거되고 제시된 최종 조성에 도달할 때까지, 교반 하에 증발시켰다. 이 젤의 조성은 하기와 같다:

[0473] SiO_2 : 0.01 B_2O_3 : 0.25 $R(OH)_2$: 10 H_2O .

[0474] 수득된 혼합물을 폴리테트라플루오로에틸렌의 내부 슬리브를 구비한 오토클레이브 새로 도입하고, 회전 시스템을 구비한 전기로 내에서 150°C로 14일 동안 가온하였다. 이를 여과하여 고체를 수득하고, 중류수로 세척하고, 100°C에서 건조하여, ITQ-55를 수득하였다.

[0475] 실시예 8. 제올라이트 ITQ-55 제조

[0476] 8 g의 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)에, 36.3 g의 $N^2,N^2,N^5,N^5,3a,6a$ -옥타메틸옥타하이드로펜탈렌-2,5-다이암모늄 다이하이드록사이드($R(OH)_2$)(1000 g 중 0.532 당량의 하이드록사이드 함유) 용액을 가했다. 그 다음, 0.805 g의 GeO_2 를 가했다. 이 혼합물을, TEOS의 가수분해로부터 유래된 에탄올 및 필요한 양의 물이 완전히 제거되고 제시된 최종 조성에 도달할 때까지, 교반 하에 증발시켰다. 이 젤의 조성은 하기와 같다:

[0477] SiO_2 : 0.2 GeO_2 : 0.25 $R(OH)_2$: 10 H_2O .

[0478] 수득된 혼합물을 폴리테트라플루오로에틸렌의 내부 슬리브를 구비한 오토클레이브 새로 도입하고, 회전 시스템을 구비한 전기로 내에서 150°C로 10일 동안 가온하였다. 이를 여과하여 고체를 수득하고, 중류수로 세척하고, 100°C에서 건조하여, ITQ-55를 수득하였다.

[0479] 실시예 9. 30°C에서 실시예 2의 ITQ-55 물질의 CO_2 흡착

[0480] 30°C 및 9 bar에서 ITQ-55 물질(실시예 2에 따라 제조됨)의 CO_2 흡착 용량 측정은 2.96 mmol/g에 대응한다. 마찬가지로, 20회 흡착/탈착 사이클을 수행한 후 수득된 값은 2.95 mmol/g이었으며, 이는, 많은 수의 사이클 이후에도 ITQ-55 물질의 흡착 용량이 보존됨을 보여준다.

[0481] 실시예 10. 60°C에서 실시예 2의 ITQ-55 물질의 CO_2 흡착

[0482] 60°C 및 9 bar에서 ITQ-55 물질(실시예 2에 따라 제조됨)의 CO_2 흡착 용량 측정은 2.35 mmol/g에 대응한다.

[0483] 실시예 11. 60°C에서 실시예 2의 ITQ-55 물질의 메탄 흡착

[0484] 60°C 및 9 bar에서 24시간 동안 평형화시킨 후, 60°C 및 9 bar에서 ITQ-55 물질(실시예 2에 따라 제조됨)의 메탄 흡착 용량 측정은 0.22 mmol/g에 대응한다.

[0485] 실시예 12. 30°C에서 실시예 2의 ITQ-55 물질의 메탄 흡착

[0486] 30°C 및 9 bar에서 24시간 동안 평형화시킨 후, 30°C 및 9 bar에서 ITQ-55 물질(실시예 2에 따라 제조됨)의 메탄 흡착 용량 측정은 0.18 mmol/g에 대응한다. 상기 조건 하에 가장 낮은 흡착 용량은 실시예 5에서 관찰되었으며, 이는, 제올라이트 ITQ-55 기공을 통한 메탄의 확산 용량이 떨어졌음을 나타낸다.

[0487] 실시예 13. 실시예 2의 ITQ-55 물질의 CO_2 및 메탄 분리에서의 선택도 결정

[0488] 메탄 및 CO_2 분리에서의 선택도를, 동일한 압력 및 온도에서 순수한 CO_2 및 메탄 기체의 등온선의 흡착 값을 통해 고려하였다. 상기 분리 공정에서의 선택도는 상기 값을 사이의 비가 더 클수록, 더 우수할 것이다. 도 4에서, 상기 비의 변화가 상이한 온도에서의 기체 압력과 함께 도시된다.

[0489] 실시예 14. 실시예 2의 ITQ-55 물질의 30°C에서의 에탄 흡착

[0490] 30°C 및 9 bar에서 24시간 동안 평형화시킨 후, 30°C 및 9 bar에서 ITQ-55 물질(실시예 2에 따라 제조됨)의 에

탄 흡착 용량 측정은 0.14 mmol/g에 대응한다.

[0491] 실시예 15. 실시예 2의 ITQ-55 물질의 30°C에서의 에틸렌 흡착

30°C 및 9 bar에서 24시간 동안 평형화시킨 후, 30°C 및 9 bar에서 ITQ-55 물질(실시예 2에 따라 제조됨)의 에틸렌 흡착 용량 측정은 0.75 mmol/g에 대응한다.

[0493] 공정 실시예 1. 제올라이트 구조 변동의 모델링

ITQ-55의 기공 구조를 추가로 조사하기 위해, ITQ-55 구조의 분자 동역학 모의시험을 단위 셀에 대해 수행하였으며, 밀도 함수 이론을 사용하여 상기 단위 셀에서 원자들 간의 상호작용을 결정하였다. 반복적 셀 경계 조건을 사용하여, "무한" 격자를 효과적으로 수득하였다. 상기 분자 동역학 모의시험을 NPT 양상블(ensemble) 내에서 수행하여, 상기 단위 셀의 부피 변동을 허용하였다. 밀도 함수 이론을 사용하여, 22.58(a); 13.51(b); 및 14.74(c)의 최적화된 단위 셀 구조(Å 단위)를 계산하였다. 이는, X-선 회절에 의해 결정된 단위 셀 구조(이는, 22.39(a); 13.34(b); 14.5(c)임)에 필적한다. 가장 작은 기공 윈도우의 크기와 관련하여, 최적화된 구조에 대한 밀도 함수 이론에 의해 결정된 최소 크기 윈도우는 2.37 Å이었다. X-선 회절 데이터로부터 결정된 최소 기공 윈도우는 2.07 Å(최소)이었다. 이러한 최소 치수가, ITQ-55 기공 네트워크 내에 흡착되는 것으로 관찰된 몇몇 분자(예컨대, N₂ 및 CO₂)의 크기보다 실질적으로 더 작음에 주목한다.

[0495] 도 11은, 밀도 함수 이론이 잠재적 상호작용에 대해 사용된 경우, 분자 동역학 모의시험 동안 상기 단위 셀의 크기가 어떻게 변동되는지를 보여준다. 도 11에서, 선 1110, 1120, 및 1130은, X-선 회절 데이터로부터 결정되는 바와 같은, 상기 단위 셀의 a, b, 및 c 매개변수(Å 단위)를 각각 보여준다. 선 1112, 1122, 및 1132는, 밀도 함수 이론에 의해 결정되는 바와 같은, 최적화된 구조에 대한 상기 단위 셀의 a, b, 및 c 매개변수를 각각 보여준다. 선 1114, 1124, 및 1134는, 300 K의 온도에서 NPT 양상블 분자 동역학 상황 동안 변동되는 경우, 상기 단위 셀의 a, b, 및 c 매개변수를 각각 보여준다. 도 11에 도시된 바와 같이, 상기 단위 셀의 "c" 매개변수는, 최적화된 DFT 구조들 사이의 가장 큰 크기 변이 및 300 K에서 계산된 크기 변이를 보여준다.

[0496] 도 12는, 상기 단위 셀에서 최소 개구(또는 기공) 크기와 관련된 분자 동역학 모의실험으로부터의 추가적인 결과를 보여준다. 도 12는, 다양한 온도에서의 분자 동역학 모의실험 동안 상기 단위 셀 구조에서 가장 작은 8원고리의 대향 면 상의 산소 원자들 간의 거리 변화를 보여준다. 모의실험 온도는, 200 K(1210), 300 K(1220), 400 K(1230), 600 K(1240), 및 1100 K(1250)에 대응하였다. 도 12에서의 결과를 수득하기 위해 모의시험된 시간의 총량이 약 6 피코초에 대응함에 주목한다. 짧은 시간에도 불구하고, 최소 기공 거리의 크기는, 도 12에 도시된 바와 같이 상당히 다를 수 있다. 특히, 더 높은 온도에서는, 모의실험에 의해 계산된 가장 큰 최소 기공 거리가 3.6 Å에 접근하였으며, 이는, ITQ-55 기공 네트워크에 도입될 수 있는 것으로 생각되는 가장 큰 분자의 크기(예컨대 N₂)에 해당한다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 더 높은 온도에서의 모의실험 결과는, 몇몇 더 큰 분자는 도입될 수 있지만 컷오프 크기를 넘는 다른 분자는 배제되도록, ITQ-55 최소 크기 기공 채널이 확장되는 능력을 나타내는 경향이 있을 수 있다. 또한, 온도가 감소함에 따라, 최소 거리의 평균 크기가 증가하는 것(최대 피크의 위치에 의해 도시됨)으로 나타났지만, 평균 크기 극치의 변동 없음은 감소했음(더 좁은 분포)에 주목한다.

[0497] 공정 실시예 2. 흡착 특성

[0498] 도 13은, 주위 압력 근처의 압력에서, ITQ-55 결정의 28°C에서의 흡착 등온선을 보여준다. 도 13에서는, 흡착된 성분의 양(mmol)/ITQ-55(g)이 압력에 대해 도시된다. 도 13에 도시된 바와 같이, CO₂는 ITQ-55에 의해 용이하게 흡착된다. N₂ 및 Ar 역시 흡착되지만, 더 작은 양이다. 반면에, 28°C에서 메탄의 흡착은 실질적으로 관찰되지 않았다. 도 13에서의 등온선은, 더 큰 분자(예컨대, 메탄)로부터 CO₂, N₂, 또는 Ar의 분리에 적합할 수 있음을 보여주는 것으로 나타났다. 추가적으로, 도 13에서의 등온선은, N₂로부터 CO₂를 분리하는 것이 또한 실현가능할 수 있음을 암시한다.

[0499] 도 14는, 30°C에서, 확장된 범위의 압력에 대한 CO₂ 및 N₂의 흡착 등온선을 보여준다. 도 14에 도시된 바와 같이, 압력이 증가함에 따라, ITQ-55는, CO₂ 및 N₂ 흡착에 대한 상당한 용량을 갖는 것으로 보인다. 도 14에서의 데이터는, CO₂ 및 N₂를 포함하는 평형 분리가 선택도에서 제한될 수 있음을 암시한다.

[0500] 도 15는, CO₂ 및 N₂ 흡착의 등량-흡착 열을 보여준다. 도 15에 도시된 바와 같이, CO₂의 흡착 열은 N₂의 흡착

열 값의 약 2배인 것으로 보이며, 이때 흡착 열은 대부분, 흡착 이전의 양과 독립적이다.

[0501] 도 16은, 5°C 및 25°C에서 ITQ-55(kg) 당 N₂의 평형 적재량(mol)을 보여준다. 도 16에 도시된 바와 같이, ITQ-55는, 온도가 감소함에 따라 N₂에 대한 흡착 용량이 증가하는 것으로 보인다. ITQ-55에 의한 메탄 및 더 큰 탄화수소의 최소 흡착에 기초하여, 도 16은, ITQ-55이 주위 온도 근처 또는 주위 온도 미만에서 메탄(또는 더 큰 화합물)으로부터 N₂의 선택적 분리를 수행하기에 적합할 수 있음을 암시한다.

[0502] 도 17은, ITQ-55에 대한 H₂O의 평형 적재량을, 분리에 사용되는 통상적인 제올라이트인 제올라이트 5A와 비교하여 보여준다. 도 17에 도시된 바와 같이, ITQ-55는 통상적인 제올라이트에 비해 더 낮은 물 흡착 용량을 가진다. 이는, 2개의 다른 성분을 포함하는 분리 공정 동안(이때, 물은 기체 스트림 중의 미량 성분임) 물 흡착을 감소시키거나 최소화하는데 유리할 수 있다.

[0503] 도 18은, 28°C에서 C₂H₄, Ar, Kr, 및 CH₄에 대한 흡착 등온선을 보여준다. 도 13과 유사하게, 최소의 CH₄ 흡착이 관찰되거나, CH₄ 흡착이 관찰되지 않는다. 이는, 충분히 흡착되는 에틸렌과 대조적이며, ITQ-55가 메탄으로부터 에틸렌을 분리하는데 적합할 수 있음을 암시하는 것이다. Ar 및 Kr은 또한 메탄 및 더 큰 탄화수소로부터 분리될 수 있는 충분한 흡착을 나타낸다.

[0504] 도 19는, 1 bara(101 kPa) 및 28°C에서 메탄 및 에틸렌의 평형 흡착 비교를 보여준다. 도 19에 도시된 바와 같이, ITQ-55는 메탄 대비 에틸렌의 흡착에 대한 충분한 선택도를 가진다.

[0505] 도 20은, 10 bar(약 1 MPaa) 및 -10°C에서 H₂의 흡착 등온선 및 28°C에서 CH₄의 을 보여준다. 다른 비교와 유사하게, H₂는 CH₄보다 충분히 큰 양으로 흡착된다. 도 20의 데이터는, ITQ-55가 CH₄로부터 H₂의 역학적 분리에 적합할 수 있음을 암시한다.

[0506] ITQ-55는 CH₄의 최소 흡착만을 제공하지만, 역학적 관점에서, 일어나는 임의의 CH₄ 흡착은 에틸렌 흡착보다 더 빠른 것으로 보인다. 도 21은, 1 bar(101 kPa) 및 30°C에서 CO₂(2110), N₂(2120), CH₄(2130), 및 C₂H₄(2140)에 대한 시간의 제곱근의 함수로서의 흡착을 보여준다. 도 21 또한, CO₂ 흡착에 대한 확산 모델(2150)에 기초한 곡선 피팅을 보여준다. x-축은, 시간의 제곱근에 대한 확산의 전형적인 관계에 기초하여 선택된다. y-축은, 확산 속도를 용이하게 비교하도록 하기 위해, 흡착량에 대해 표준화된다. 도 21에 도시된 바와 같이, N₂ 및 CO₂는 CH₄보다 더 빨리 흡착되지만, 에틸렌은 실제로 더 느리게 흡착된다.

[0507] 하기 표 101은, 도 21에서 측정된 흡착량 값에 기초하여 계산된 확산도 값을 보여준다. 하기 표 101에서의 확산도 값은 60 μm의 ITQ-55 결정 크기에 대해 계산되었다. 이러한 확산도 값에 기초하여, 하기 표 101은 또한 역학적 선택도를 보여준다. 하기 표 101에 도시된 바와 같이, ITQ-55는, CH₄ 대비 CO₂에 대해 예상치못하게 높은 역학적 선택도를 나타낸다.

[표 101]

30°C에서 측정된, 도 23a 및 23b에 도시된 TQ-55의 60 μm 결정에서의 N₂, CO₂, CH₄, C₂H₄ 및 C₂H₆의 확산 시간 상수 D/R² [1/s], 및 이상적 역학적 선택도

N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂ /CH ₄ 역학적 선택도	N ₂ /CH ₄ 역학적 선택도	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ 역학적 선택도
2.4 x10 ⁻⁴	3.3 x10 ⁻³	<1.0x10 ⁻⁵	3.0 x10 ⁻⁷	<6.6 x10 ⁻⁹	>300	>20	>40

[0509] [0510] 도 22는, N₂(2210), CO₂(2220), CH₄(2230), C₂H₆(2240), 및 C₂H₄(2250)에 대한 시간의 함수로서의 흡착량과 관련된 추가 데이터를 보여준다. 도 22에서의 데이터는 700 mbar(70 kPa)에서의 흡착량에 대응하되, 예외적으로, N₂는 1000 mbar(101 kPa)에서의 흡착량이다. 도 22에 도시된 바와 같이, CH₄ 및 C₂H₆의 흡착은 매우 적거나 흡착이 일어나지 않는다. C₂H₄ 및 N₂는 둘 다 시간에 따라 느린 흡착을 보이며, C₂H₄의 더 상당한 적재량은 더 긴 기간에서 달성된다. CO₂의 흡착은 C₂H₄ 또는 N₂보다 더 빠르며, 이를 성분 대비 CO₂의 역학적 분리 수행 능력을

암시한다.

[0511] 평형 흡착 선택도를 또한 계산하였다. 하기 표 102는, 도 22에서 측정된 흡착 값에 기초하여 계산된 흡착량 값을 보여준다. CH_4 및 C_2H_6 가 둘 다 ITQ-55에 대해 매우 낮은 흡착을 나타냄에 주목한다. 흡착량 값에 기초하여, 하기 표 102는 또한 흡착 선택도를 보여준다. 하기 표 102에 도시되는 바와 같이, ITQ-55는 CH_4 대비 CO_2 에 대한 예상치 못하게 높은 흡착 선택도를 나타낸다.

[표 102]

30°C에서 측정된, ITQ-55의 N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 및 C_2H_6 에 대한 흡착 용량 및 이상적 흡착 선택도							
N_2 흡착량, mmol/g (압력)	CO_2 흡착량, mmol/g (압력)	CH_4 흡착량 *, mmol/g (압력)	C_2H_4 흡착량, mmol/g (압력)	C_2H_6 흡착량 *, mmol/g (압력)	CO_2/CH_4	N_2/CH_4	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$
0.16 (970 mbar)	0.94 (536 mbar)	0.015 (600 mbar)	0.4 (570 mbar)	0.08 (595 mbar)	62.7	10.7	5

[0513]

[0514] 도 28은, ITQ-55에 대한 아세틸렌의 계산된 흡착 등온선을 보여준다. 아세틸렌은 CO_2 와 유사한 역학적 직경을 갖는 것으로 생각되며, 따라서 ITQ-55의 기공 구조 내로 도입/확산될 수 있을 것으로 예상된다. 아세틸렌의 흡착을 조사하기 위해, ITQ-55 결정 표면의 아세틸렌 흡착에 대한 대 정준 몬테 카를로(Grand Canonical Monte Carlo) 모의실험을 수행하였다. 비교로서, 흡착 등온선을 계산하기 위해, CO_2 및 N_2 의 흡착에 대한 모의실험을 또한 수행하였다. 도 28에 도시된 바와 같이, 아세틸렌(C_2H_2)은 약 0 bar 내지 약 30 bar(3 MPaa)의 낮은 압력 범위에 대해 N_2 보다는 더 많은 양이지만 CO_2 보다는 더 적은 양으로 흡착되는 것으로 예측된다.

[0515]

공정 실시예 3. 추가적 SEM 특성분석

[0516]

도 23s 및 23b는 ITQ-55 결정의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 보여준다. 상기 이미지는, 약 50 μm 내지 약 70 μm 의 크기를 갖는 큰 층상 결정을 보여준다.

[0517]

공정 실시예 4. 확산 특성

[0518]

도 24 및 25는, ITQ-55 시료의 CH_4 및 CO_2 (도 24) 및 N_2 (도 25)에 대한 주파수 반응성을 사용한 역학적 연구를 보여준다. 도 24는, 30°C 및 0.1 bar(10 kPa)의 압력에서의 CH_4 및 CO_2 에 대응한다. 도 24에서, CH_4 데이터에 대한 라인 피팅은 라인 2411에 대응하고, CO_2 데이터에 대한 라인 피팅은 라인 2421에 대응한다. 이 결과는, ITQ-55 상의 CH_4 가 He처럼 행동하며, 연구되는 주파수 범위에서 분명한 시각적 흡착은 없음을 보여준다. 도 23a 및 23b에 도시된 ITQ-55 시료의 60 μm 결정에서의 CO_2 확산 시간 상수는 0.003/s이다.

[0519]

도 25는, 1 bar(101 kPa)의 동일한 압력 하에 -70°C(2510), -20°C(2520), 30°C(2530)의 3가지 온도에서의 N_2 흡착에 대응한다. 비교를 위해, 30°C 및 1 bar에서의 He 흡착(2540)이 또한 도시된다. 낮은 주파수에서, 주파수 반응성 곡선은 평형 상태를 반영하는 평탄면(plateau)에 접근하며, 등온선 기울기는, N_2 및 헬륨 실험의 평탄면 간의 차이에 의해 정량화될 수 있다. 이러한 결과는, N_2 가 -70°C에서 더 느린 확산도로 더 많이 흡수됨을 보여준다. N_2 는 30°C에 비해 -70°C에서 약 3배 더 많은 용량을 가진다. 도 23a 및 23b에 도시된 ITQ-55 시료의 60 μm 결정에서의 N_2 확산 시간 상수는 30°C에서 0.0004/s이고, -20°C에서는 0.00028/s로 느려진다. 유사한 조건(30°C)에서 N_2 및 CO_2 의 확산도를 비교하면, 역학적 선택도는 약 8이다. 또한, N_2 및 CH_4/CO_2 분리의 경우 역학적 선택도가 더 크다.

[0520]

도 27은, ITQ-55에서 CO_2 에 대한 ZLC 결과를 보여준다. ZLC 실험은, 작은 크로마토그래피 칼럼 중에서 헬륨 중 10% CO_2 를 사용하여 수행하였다. 부분 적재량 실험을 사용한 실험 데이터(2721)를 ZLC 모델(2722)로 피팅하였으며, 완전 평형 실험(2711)은 동일한 매개변수를 사용하여 상기 모델(2712)로 예측하였다. 도 23a 및 23b에 도시된 ITQ-55 시료의 60 μm 결정에서의 확산 속도는 0.003 sec^{-1} 로서 정량화되었다.

[0521]

도 26에서, 에탄 및 에틸렌에 대한 확산 시간 상수의 온도 의존성을, 히텐 이소케마(Hiden Isochema)로부터 입 수가능한 HIDEN IMI 부피측정 기체 흡착 장치 상에서 수행된 단일-기체 흡착 실험으로부터 평가하였다. 먼저, 제올라이트 ITQ-55를 동적 진공 하에 300°C에서 4시간 동안 활성화시켜 수분 및 이전에 흡착된 화학종을 제거하고, 선택된 온도로 냉각하였다. 표적 기체를 1.1 bar에서 시료 셀 내에 도입하였다. 시료 셀 내의 점진적 압력 강하는 상기 제올라이트 상의 기체 흡착으로 설명되었다. 측정된 기체 흡착량 곡선을 사용하여, 확산 시간 상수를 산정하였다. 평형 적재량은 도 26에 도시된 조건에 도달하지 않았지만, 모의시험된 값을 사용하여 평형 적재량을 결정하였다. 이 절차를, 그 다음 온도에서 및/또는 그 다음 흡착물 기체에 대해 반복하였다. 도 26에 도시된 바와 같이, 확산 시간 상수의 온도 의존성은, 에틸렌 대비 에탄의 확산에 대해 더 높은 활성화 에너지를 나타낸다. 25°C 근처의 온도에서, 에틸렌은 약 50의 더 높은 역학적 선택도를 갖는 것으로 보인다. 도 26은, 온도가 증가함에 따라, 에탄 대비 에틸렌에 대한 역학적 선택도가 감소함을 보여준다.

[0522]

예측 실시예 1. 메탄, 천연 가스, 및 다른 탄화수소로부터 N₂의 분리

[0523]

하기는 예측 실시예이다. 천연 가스 공급원(deposit)은 흔히 전체 기체 조성의 일부로서 질소를 포함할 수 있다. 추가적으로, 천연 가스의 추출 동안, 질소는 웰 내로 도입되어 추출을 도울 수 있다. 이러한 공정은 종종, "질소 플로딩(flooding)"으로 지칭될 수 있다. 결과적으로, 천연 가스는 흔히 "오염물"로서 질소를 포함할 수 있다. 질소는 일반적으로 다수의 천연 가스 용도에 해롭지 않지만, 질소가 희석제로서 작용하여, 천연 가스 공급물의 열량 값(fuel value)을 감소시킬 수 있다. 따라서, 천연 가스 공급물 중의 질소 함량을 감소시키거나 최소화하는 것이 유리할 수 있다. 천연 가스는 전형적으로, 다양한 다른 작은(C₂ - C₄) 탄화수소와 함께 상당 부분의 메탄을 함유할 수 있음에 주목한다. 따라서, 천연 가스로부터 질소를 분리하는 것에 대해 본원에 기재된 기술이 또한, 메탄, 에탄, 및 3개 이상의 중원자를 함유하는 다른 유기 화합물로부터 질소를 분리하는데 더 일반적으로 적합할 수 있다. 이러한 기술은 또한 에틸렌 및/또는 아세틸렌으로부터 질소를 분리하는데 적합할 수 있지만, 그 선택도는 알칸 또는 알코올에 대한 선택도와 상이할 수 있다.

[0524]

질소는, 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제 및/또는 멤브레인을 사용하여 천연 가스(또는, 알칸/유기 화합물을 함유하는 다른 스트림)로부터 분리될 수 있다. 흡착은, 임의의 편리한 유형의 공정, 예컨대 변동 흡착 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 흡착에 의한 분리의 경우, 질소를 또한 함유하는 천연 가스(또는, 알칸/유기 화합물을 함유하는 다른 스트림)가 상기 흡착제 구조에 노출될 수 있다. 상기 흡착제 구조의 표면은, 상기 흡착제 구조로 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 상기 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결함 및/또는 결정들 사이의 결함은, 일부 유체가 ITQ-55를 통과하지 않고 흡착제 구조로 도입되게 할 수 있다. 이러한 결함으로 인해, 상기 흡착제 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있다.

[0525]

유사하게, 멤브레인을 통한 투과에 의한 분리의 경우, 질소를 또한 함유하는 천연 가스(또는, 알칸/유기 화합물을 함유하는 다른 스트림)가 멤브레인 구조에 노출될 수 있다. 상기 멤브레인 구조의 표면은, 상기 멤브레인 구조에 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 상기 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결함 내의 결함 및/또는 결정들 사이의 결함은, 상기 멤브레인 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있도록 할 수 있다.

[0526]

분리 공정 동안, 천연 가스(또는 다른 탄화수소 또는 유기 성분) 및 질소를 포함하는 유체가 흡착제 또는 멤브레인 구조에 노출될 수 있다. 역학적 직경 및/또는 ITQ-55에 대한 질소의 친화력에 기초하여, 질소는 메탄 또는 다른 유기 화합물 대비 흡착제 또는 멤브레인 구조에 우선적으로 도입될 수 있다. 이는, 흡착 또는 멤브레인을 통한 분리의 경우, 메탄 또는 다른 유기 화합물보다 약 5 이상, 또는 약 10 이상, 또는 약 20 이상, 또는 약 30 이상 높은, 질소에 대한 선택도를 가능하게 할 수 있다.

[0527]

임의적으로, 흡착 또는 멤브레인 분리는 300 K 미만, 예컨대 275 K 이하, 또는 250 K 이하, 또는 225 K 이하, 또는 200 K 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 이는, 분리를 수행하는 ITQ-55의 선택도를 개선할 뿐만 아니라, 잠재적으로, 질소를 보유하는 흡착제 구조의 용량을 증가시킬 수 있다. 임의적으로, 저온에서 분리를 수행하는 것은 또한, 유체가 흡착제 또는 멤브레인 구조에 노출되기 이전에 물이 유체로부터 응축되는 것을 허용하기에 유리할 수 있다. 임의적으로, 저온 분리는 임의의 편리한 압력, 예컨대 1000 bar(100 MPaa) 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 이러한 분리 조건에서, 분리되는 유체가 임의적으로 액체에 대응할 수 있음에 주목한다.

- [0528] 또 다른 선택권으로서, 상기 분리는 약 270 K 내지 약 375 K의 온도 및 약 700 bar(70 MPaa) 이하, 또는 약 500 bar(50 MPaa) 이하, 또는 약 300 bar(30 MPaa) 이하, 또는 약 100 bar(10 MPaa) 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 이러한 조건 하에, 메탄 또는 다른 유기 화합물의 도입이 감소되거나, 최소화되거나, 가능하게는 제거될 수 있다. 최소한의 메탄 또는 다른 유기 화합물이 상기 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조로 도입되는 것은, 높은 선택도로 분리를 수행하는 것을 촉진할 수 있다.
- [0529] 또 다른 선택권으로서, 상기 분리는 약 270 K 초과, 약 325 K 초과, 약 375 K 초과, 예컨대 약 600 K 이상 까지의 온도에서 수행될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 분리는 약 100 bar(10 MPaa) 초과, 약 300 bar(30 MPaa) 초과, 약 500 bar(50 MPaa) 초과, 약 700 bar(70 MPaa) 초과, 예컨대 up 내지 약 1500 bar(150 MPaa) 이상까지의 압력에서 수행될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 분리는 이 단락에서 인용된 온도 및 압력의 임의의 조합에서 수행될 수 있다. 이러한 조건 하에, 몇몇 메탄 또는 다른 유기 화합물은 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조로 도입될 수 있지만, 상기 분리는 전술된 선택도로 수행될 수 있다.
- [0530] 예측 실시예 2. 메탄, 천연 가스, 및 다른 탄화수소로부터 CO₂의 분리
- [0531] 하기는 예측 실시예이다. 천연 가스 공급원은 흔히 전체 기체 조성의 일부로서 CO₂를 포함할 수 있다. CO₂는 일반적으로 다수의 천연 가스 용도에 해롭지 않지만, CO₂ 희석제로서 작용하여, 천연 가스 공급물의 열량 값을 감소시킬 수 있다. 추가적으로, 몇몇 천연 가스 공급원의 경우, 오일 회수 증진 공정의 일부로서 CO₂를 탄화수소 저장소 내로 주입함으로 인해, CO₂가 존재할 수 있다. 따라서, 이는 천연 가스 공급물 중의 CO₂ 함량을 감소시키거나 최소화하기에 유리할 수 있다. 천연 가스는 전형적으로, 다양한 다른 작은(C₂ - C₄) 탄화수소와 함께 상당한 부분의 메탄을 함유할 수 있음에 주목한다. 따라서, 천연 가스로부터 CO₂를 분리하기 위해 본원에 개시된 기술은 메탄, 에탄, 및 3개 이상의 중원자를 함유하는 다른 유기 화합물로부터 질소를 분리하기에 더 일반적으로 적합할 수 있다. 상기 기술은 또한 에틸렌 및/또는 아세틸렌로부터 CO₂를 분리하기에 적합할 수 있지만, 이의 선택도는 알칸 또는 알코올에 대한 선택도와 상이할 수 있다.
- [0532] CO₂는, 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제 및/또는 멤브레인을 사용하여 천연 가스(또는, 알칸/유기 화합물을 함유하는 다른 스트림)로부터 분리될 수 있다. 흡착은, 임의의 편리한 유형의 공정, 예컨대 변동 흡착 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 흡착에 의한 분리의 경우, CO₂를 또한 함유하는 천연 가스(또는, 알칸/유기 화합물을 함유하는 다른 스트림)가 흡착제 구조에 노출될 수 있다. 상기 흡착제 구조의 표면은, 상기 흡착제 구조로 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결함 및/또는 결정들 사이의 결함은, 일부 유체가 ITQ-55를 통과하지 않고 상기 흡착제 구조에 도입되도록 할 수 있다. 표면 결함으로 인해, 멤브레인 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있다.
- [0533] 유사하게, 멤브레인을 통한 투과에 의한 분리의 경우, CO₂를 또한 포함하는 천연 가스(또는, 알칸/유기 화합물을 함유하는 다른 스트림)가 멤브레인 구조에 노출될 수 있다. 멤브레인 구조의 표면은, 멤브레인 구조로 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결함 및/또는 결정들 사이의 결함은, 일부 유체가 ITQ-55를 통과하지 않고 멤브레인 구조로 도입되도록 할 수 있다. 표면 결함으로 인해, 멤브레인 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있다.
- [0534] 분리 공정 동안, 천연 가스(또는 다른 탄화수소 또는 유기 성분) 및 CO₂를 포함하는 유체가 흡착제 또는 멤브레인 구조에 노출될 수 있다. 역학적 직경 및/또는 ITQ-55에 대한 질소의 친화력에 기초하여, CO₂는 메탄 또는 다른 유기 화합물 대비 흡착제 또는 멤브레인 구조에 우선적으로 도입될 수 있다. 이는, 흡착 또는 멤브레인을 통한 분리의 경우, 메탄 또는 다른 유기 화합물보다 약 5 이상, 또는 약 10 이상, 또는 약 20 이상, 또는 약 30 이상 높은, CO₂에 대한 선택도를 가능하게 할 수 있다.
- [0535] 임의적으로, 흡착 또는 멤브레인 분리는 300 K 미만, 예컨대 275 K 이하, 또는 250 K 이하, 또는 225 K 이하, 또는 200 K 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 이는, 분리를 수행하는 ITQ-55의 선택도를 개선할 뿐만 아니라,

잠재적으로, CO_2 를 보유하는 흡착제 구조의 용량을 증가시킬 수 있다. 임의적으로, 저온에서 분리를 수행하는 것은 또한, 유체가 흡착제 또는 맴브레인 구조에 노출되기 이전에, 물이 유체로부터 응축되도록 하는데 유리할 수 있다. 임의적으로, 저온 분리는 임의의 편리한 압력, 예컨대 1000 bar(100 MPaa) 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 분리 조건에서, 분리되는 유체는 임의적으로 액체에 대응할 수 있음에 주목한다.

[0536] 또다른 선택권으로서, 상기 분리는 약 270 K 내지 약 375 K의 온도 및 약 700 bar(70 MPaa) 이하, 또는 약 500 bar(50 MPaa) 이하, 또는 약 300 bar(30 MPaa) 이하, 또는 약 100 bar(10 MPaa) 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 조건 하에, 메탄 또는 다른 유기 화합물의 도입이 감소되거나, 최소화되거나, 가능하게는 제거될 수 있다. 최소한의 메탄 또는 다른 유기 화합물이 상기 흡착제 구조 또는 맴브레인 구조로 도입되는 것은 높은 선택도로 분리를 수행하는 것을 촉진할 수 있다.

[0537] 또다른 선택권으로서, 상기 분리는 약 270 K 초과, 약 325 K 초과, 약 375 K 초과, 예컨대 약 600 K 이상 까지의 온도에서 수행될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 분리는 약 100 bar(10 MPaa) 초과, 약 300 bar(30 MPaa) 초과, 약 500 bar(50 MPaa) 초과, 약 700 bar(70 MPaa) 초과, 예컨대 약 1500 bar(150 MPaa) 이상까지의 압력에서 수행될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 분리는 본 단락에 인용된 온도 및 압력 범위의 임의의 조합에서 수행될 수 있다. 상기 조건 하에, 일부 메탄 또는 다른 유기 화합물은 흡착제 구조 또는 맴브레인 구조로 도입될 수 있지만, 상기 분리는 전술된 바와 같은 선택도로 수행될 수 있다.

예측 실시예 3. 합성가스 분리

[0539] 하기는 예측 실시예이다. 합성가스 전형적으로 H_2 , CO , CO_2 , 및 H_2O 의 조합물을 함유하는 기체 혼합물을 지칭한다. 임의적으로, 합성가스는 종종 H_2 , CO , CO_2 , 및 H_2O 중 2종 이상, 또는 H_2 , CO , CO_2 , 및 H_2O 중 3종 이상을 지칭할 수 있다. 임의적으로, 합성가스 스트림은 또한 하나 이상의 다른 성분, 예컨대 N_2 , CH_4 , O_2 , 및/또는 다른 작은 탄화수소를 함유할 수 있다. 합성 가스의 적어도 일부 용도의 경우, H_2 , CO , CO_2 , 및 H_2O 이외의 성분의 함량을 감소시키거나 최소화하는 것이 유리할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 몇몇 양태에서 합성가스 스트림의 남아 있는 부분으로부터 하나 이상의 합성가스 성분을 분리하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 연료로 사용하기 위해 수소를 합성가스로부터 분리하거나, CO_2 가 사용되고/되거나 봉쇄되도록 CO_2 를 합성가스로부터 분리하는 것이 바람직할 수 있다.

[0540] 수소는, 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제 및/또는 맴브레인을 사용하여, 합성가스로부터(및 임의적으로, 합성가스 스트림에 존재하는 다른 성분, 예컨대 N_2 또는 CH_4 로부터) 분리될 수 있다. 흡착은, 임의의 편리한 유형의 공정, 예컨대 변동 흡착 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 흡착에 의한 분리의 경우, 합성가스 스트림이 흡착제 구조에 노출될 수 있다. 흡착제 구조의 표면은, 흡착제 구조로 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결합 및/또는 결정들 사이의 결합은, 일부 유체가 ITQ-55를 통과하지 않고 맴브레인 구조로 도입되도록 할 수 있다. 표면 결합으로 인해, 흡착제 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있다.

[0541] 유사하게, 맴브레인을 통한 투파에 의한 수소 분리의 경우, 합성가스 스트림이 맴브레인 구조에 노출될 수 있다. 맴브레인 구조의 표면은, 맴브레인 구조로 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결합 및/또는 결정들 사이의 결합은, 일부 유체가 ITQ-55를 통과하지 않고 맴브레인 구조로 도입되도록 할 수 있다. 표면 결합으로 인해, 맴브레인 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있다.

[0542] 분리 공정 동안, 합성가스를 포함하는 유체가 흡착제 또는 맴브레인 구조에 노출될 수 있다. 역학적 지경 및/또는 ITQ-55에 대한 수소의 친화력에 기초하여, 수소는 합성가스의 다른 성분에 비해 흡착제 또는 맴브레인 구조에 우선적으로 도입될 수 있다. 이는, 흡착 또는 맴브레인을 통한 분리의 경우, 다른 합성가스 성분보다 약 5 이상, 또는 약 10 이상, 또는 약 20 이상, 또는 약 30 이상 높은, 수소에 대한 선택도를 가능하게 할 수 있다.

[0543] 또다른 선택권은, 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제 및/또는 맴브레인을 사용하여 합성가스로부터 CO_2 를 분리하는 것일 수 있다. CO_2 농도가 증가된 생성물이, 흡착되지 않은 스트림의 일부가 될 수 있도록, CO_2 는 다른

합성가스 성분에 비해 우선적으로 흡착되지 않는 성분이 될 수 있다. 흡착은, 임의의 편리한 유형의 공정, 예컨대 변동 흡착 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 흡착에 의한 분리의 경우, 합성가스 스트림이 흡착제 구조에 노출될 수 있다. 흡착제 구조의 표면은, 흡착제 구조로 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결함 및/또는 결정들 사이의 결함은, 일부 유체가 ITQ-55를 통과하지 않고 상기 흡착제 구조에 도입되도록 할 수 있다. 표면 결함으로 인해, 흡착제 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있다.

[0544] 유사하게, 멤브레인을 사용하는 CO_2 분리의 경우, 합성가스 스트림이 멤브레인 구조에 노출될 수 있다. 다른 합성가스 성분이, ITQ-55로 구성된 멤브레인에 우선적으로 도입되는 경향이 있을 수 있기 때문에, CO_2 -풍부 스트림은 멤브레인 분리의 미투파물에 대응할 수 있다. 멤브레인 구조의 표면은, 멤브레인 구조로 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결함 및/또는 결정들 사이의 결함은, 일부 유체가 ITQ-55를 통과하지 않고 멤브레인 구조로 도입되도록 할 수 있다. 표면 결함으로 인해, 멤브레인 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있다.

[0545] 분리 공정 동안, 합성가스를 포함하는 유체가 흡착제 또는 멤브레인 구조에 노출될 수 있다. 역학적 직경 및/또는 ITQ-55에 대한 CO_2 의 친화력에 기초하여, CO_2 는, 합성가스의 다른 성분에 비해, 흡착제 또는 멤브레인 구조에 우선적으로 도입될 수 없다. 이는, 흡착 또는 멤브레인을 통한 분리의 경우, 다른 합성가스 성분보다 약 5 이상, 또는 약 10 이상, 또는 약 20 이상, 또는 약 30 이상 높은, CO_2 에 대한 선택도를 허용할 수 있다. 다른 비-합성가스 성분, 예컨대 N_2 또는 CH_4 를 추가로 함유하는 합성가스 스트림이 2개의 분리 단계로부터 이익을 얻을 수 있음에 주목한다. 제 1 단계는, 남아있는 합성가스 성분으로부터 CO_2 , N_2 , 및 CH_4 를 비흡착된 또는 미투파물 스트림으로서 분리할 수 있다. 이어서, 제 2 분리는, N_2 및/또는 CH_4 대비, ITQ-55에 대한 CO_2 의 증가된 친화력을 이용하여, 풍부한 흡착된 스트림 또는 투파물 스트림을 형성할 수 있다.

[0546] 임의적으로, 흡착 또는 멤브레인 분리를 300 K 미만, 예컨대 275 K 이하, 또는 250 K 이하, 또는 225 K 이하, 또는 200 K 이하의 온도에서 수행할 수 있다. 이는, 분리를 수행하는 ITQ-55의 선택도를 개선할 뿐만 아니라, 잠재적으로, 수소 및/또는 CO_2 를 보유하는 흡착제 구조의 용량을 증가시킬 수 있다. 임의적으로, 저온에서 분리를 수행하는 것은 또한, 유체가 흡착제 또는 멤브레인 구조에 노출되기 이전에, 물이 유체로부터 응축되도록 하는데 유리할 수 있다. 임의적으로, 저온 분리는 임의의 편리한 압력, 예컨대 1000 bar(100 MPaa) 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 분리 조건에서, 분리되는 유체는 임의적으로 액체에 대응할 수 있음에 주목한다.

[0547] 또 다른 선택권으로서, 상기 분리는 약 270 K 내지 약 375 K의 온도 및 약 700 bar(70 MPaa) 이하, 또는 약 500 bar(50 MPaa) 이하, 또는 약 300 bar(30 MPaa) 이하, 또는 약 100 bar(10 MPaa) 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 조건 하에, 메탄 또는 다른 유기 화합물의 도입이 감소되거나, 최소화되거나, 가능하게는 제거될 수 있다. 최소한의 메탄 또는 다른 유기 화합물이 상기 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조로 도입되는 것은 높은 선택도로 분리를 수행하는 것을 촉진할 수 있다.

[0548] 또 다른 선택권으로서, 상기 분리는 약 270 K 초과, 약 325 K 초과, 약 375 K 초과, 예컨대 약 600 K 이상 까지의 온도에서 수행될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 분리는 약 100 bar(10 MPaa) 초과, 약 300 bar(30 MPaa) 초과, 약 500 bar(50 MPaa) 초과, 약 700 bar(70 MPaa) 초과, 예컨대 약 1500 bar(150 MPaa) 이상까지의 압력에서 수행될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 분리는 본 단락에 인용된 온도 및 압력 범위의 임의의 조합에서 수행될 수 있다. 상기 조건 하에, 일부 메탄 또는 다른 유기 화합물은 흡착제 구조 또는 멤브레인 구조로 도입될 수 있지만, 상기 분리는 전술된 바와 같은 선택도로 수행될 수 있다.

예측 실시예 4. N_2 로부터 O_2 의 분리

[0550] 하기는 예측 실시예이다. 상업적으로 중요한 유형의 분리는, N_2 로부터 O_2 의 분리이다. 공기는 몇몇 반응의 경우 공급물로서 사용될 수 있지만, 다수의 상황에서, 공기 대비 산소가 풍부하거나 고갈된 스트림을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 공기의 출발 스트림을 사용하여 질소로부터 산소를 분리하는 것에 더하여, 상기 분리는 일반적으로, 산소 및 질소 둘 다를 함유하는 다른 스트림에 대해 수행될 수 있다.

- [0551] 질소는, 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제 및/또는 맴브레인을 사용하여 산소로부터 분리될 수 있다. 흡착은, 임의의 편리한 유형의 공정, 예컨대 변동 흡착 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 흡착에 의한 분리의 경우, 질소 및 산소를 함유하는 스트림이 흡착제 구조에 노출될 수 있다. 산소는 일반적으로 더 작은 역학적 직경 및/또는 ITQ-55에 대한 더 높은 친화력을 가질 수 있어서, 제올라이트 ITQ-55의 기공 구조에 우선적으로 도입될 수 있는 것으로 생각된다. 흡착제 구조의 표면은, 흡착제 구조로 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결합 및/또는 결정들 사이의 결합은, 일부 유체가 ITQ-55를 통과하지 않고 상기 흡착제 구조에 도입되도록 할 수 있다. 표면 결합으로 인해, 흡착제 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있다.
- [0552] 유사하게, 맴브레인을 통한 투파에 의한 분리의 경우, 질소 및 산소를 함유하는 스트림은 맴브레인 구조에 노출될 수 있다. 맴브레인 구조의 표면은, 맴브레인 구조로 도입되는 유체가 ITQ-55의 기공을 통과함으로써 도입될 수 있도록 하는 방식으로, 제올라이트 ITQ-55로 구성되고/되거나 이를 포함할 수 있다. 흡착제 구조에 따라, ITQ-55 결정 구조 내의 결합 및/또는 결정들 사이의 결합은, 일부 유체가 ITQ-55를 통과하지 않고 맴브레인 구조로 도입되도록 할 수 있다. 표면 결합으로 인해, 맴브레인 구조로 도입되는 유체의 100% 미만, 예컨대 약 90 부피% 이상, 또는 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 ITQ-55 결정을 통과할 수 있다.
- [0553] 분리 공정 동안, 질소 및 산소를 함유하는 유체가 흡착제 또는 맴브레인 구조에 노출될 수 있다. 역학적 직경 및/또는 ITQ-55에 대한 산소 및 질소의 상대적 친화도에 기초하여, 산소가 질소 대비 흡착제 또는 맴브레인 구조에 우선적으로 도입될 수 있는 것으로 생각된다. 이는, 흡착 또는 맴브레인을 통한 분리의 경우, 약 5 이상, 또는 약 10 이상, 또는 약 20 이상, 또는 약 30 이상 높은 산소 또는 질소에 대한 선택도(목적하는 산출물에 대응하는 생성물 스트림에 따라)를 허용할 수 있다.
- [0554] 임의적으로, 흡착 또는 맴브레인 분리를 300 K 미만, 예컨대 275 K 이하, 또는 250 K 이하, 또는 225 K 이하, 또는 200 K 이하의 온도에서 수행할 수 있다. 이는, 분리를 수행하는 ITQ-55의 선택도를 개선할 뿐만 아니라, 잠재적으로, 질소를 보유하는 흡착제 구조의 용량을 증가시킬 수 있다. 임의적으로, 저온에서 분리를 수행하는 것은 또한, 유체가 흡착제 또는 맴브레인 구조에 노출되기 이전에, 물이 유체로부터 응축되도록 하는데 유리할 수 있다. 임의적으로, 저온 분리는 임의의 편리한 압력, 예컨대 1000 bar(100 MPaa) 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 분리 조건에서, 분리되는 유체는 임의적으로 액체에 대응할 수 있음에 주목한다.
- [0555] 또다른 선택권으로서, 상기 분리는 약 270 K 내지 약 375 K의 온도 및 약 700 bar(70 MPaa) 이하, 또는 약 500 bar(50 MPaa) 이하, 또는 약 300 bar(30 MPaa) 이하, 또는 약 100 bar(10 MPaa) 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 조건 하에, 메탄 또는 다른 유기 화합물의 도입이 감소되거나, 최소화되거나, 가능하게는 제거될 수 있다. 최소한의 메탄 또는 다른 유기 화합물이 상기 흡착제 구조 또는 맴브레인 구조로 도입되는 것은 높은 선택도로 분리를 수행하는 것을 촉진할 수 있다.
- [0556] 또다른 선택권으로서, 상기 분리는 약 270 K 초과, 약 325 K 초과, 약 375 K 초과, 예컨대 약 600 K 이상 까지의 온도에서 수행될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 분리는 약 100 bar(10 MPaa) 초과, 약 300 bar(30 MPaa) 초과, 약 500 bar(50 MPaa) 초과, 약 700 bar(70 MPaa) 초과, 예컨대 약 1500 bar(150 MPaa) 이상까지의 압력에서 수행될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 분리는 본 단락에 인용된 온도 및 압력 범위의 임의의 조합에서 수행될 수 있다. 상기 조건 하에, 일부 메탄 또는 다른 유기 화합물을 흡착제 구조 또는 맴브레인 구조로 도입될 수 있지만, 상기 분리는 전술된 바와 같은 선택도로 수행될 수 있다.
- [0557] 예측 실시예 5. 탄화수소 및/또는 작은 유기 화합물의 저장
- [0558] 하기는 예측 실시예이다. 탄화수소의 저장 공정은 복수개의 성분을 함유하는 스트림을 사용하여 개시될 수 있지만, 명료하게 기술하기 위해, 본 예측 실시예는 단일 성분 스트림에 기초한 저장을 수행하는 것에 기초한다.
- [0559] 몇몇 양태에서, ITQ-55를 포함하는 흡착제 구조에 탄화수소를 저장하는 것은, 승온 및/또는 승압에서 초기에 ITQ-55에 흡착시킴으로써 수행될 수 있다. 저장에 적합한 화합물은, 비제한적으로, 메탄, 에탄, 에틸렌, 품알데하이드, 메탄올, 다이메틸 에터, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다.
- [0560] 초기 흡착 단계 동안, 유체 성분이 흡착제 구조에 흡착될 수 있다. 흡착 동안의 조건은, 예를 들어, a) 약 325 K 이상, 또는 약 375 K 이상, 또는 약 425 K 이상, 또는 약 475 K 이상의 온도; b) 약 100 bar(10 MPaa) 이상, 또는 약 300 bar(30 MPaa) 이상, 또는 약 500 bar(50 MPaa) 이상, 또는 약 700 bar(70 MPaa) 이상의 압력; 또는 c) 이들의 조합을 포함할 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 승온 및/또는 승압은 증

가된 적재량의 유기 성분이 흡착제 구조 내로 도입되는 것을 허용할 수 있다.

[0561] 흡착제 구조의 적재 이후, 상기 온도 및/또는 압력이 감소될 수 있다. 흡착제 구조의 적재가 승압에서 수행되는 양태에서, 상기 압력은 약 100 bar(10 MPaa) 이하, 또는 약 10 bar(1 MPaa) 이하, 또는 약 2 bar(0.2 MPaa) 이하, 또는 약 1 bar(0.1 MPaa) 이하로 감소될 수 있다. 흡착제 구조의 적재가 승온에서 수행되는 양태에서, 상기 온도는 약 325 K 이하, 또는 약 300 K 이하, 또는 약 275 K 이하, 또는 약 250 K 이하, 또는 약 225 K 이하, 또는 약 200 K 이하로 감소될 수 있다. 온도 및 압력이 둘 다 적재 도중에 증가되는 양태에서, 임의적으로 상기 온도가 먼저 감소되고, 이어서 압력이 감소될 수 있다. 상기 온도 및/또는 압력이 감소된 후, 흡착된 성분의 일부 탈착이 일어날 수 있다. 그러나, 감소된 온도 및/또는 압력 조건에 기초하여, 상기 성분의 일부가 흡착제 구조 내에 역학적으로 포획된 채로 남아 있을 수 있다. 이는, 흡착제의 바깥쪽 대기가 더이상 흡착된 성분을 함유할 수 없는 경우에도, 흡착제 구조가 상기 흡착제 구조 내에 일정 량의 유체 성분을 보유하는 것을 허용할 수 있다. 흡착제 내에 보유된 적재량은, 흡착 동안 달성되는 적재량의 %, 예컨대 흡착 동안의 적재량의 약 10 중량% 이상, 또는 약 20 중량% 이상, 또는 약 30 중량% 이상, 또는 약 40 중량% 이상, 또는 약 50 중량% 이상, 또는 약 60 중량% 이상에 대응할 수 있다. 이어서, 흡착제 구조는 임의적으로, 감소된 온도 및/또는 압력 조건 하에 이송될 수 있다.

[0562] 목적하는 양의 시간 동안 저장한 후, 상기 온도를 증가시켜, 흡착된 성분이 흡착제 구조로부터 배출되도록 할 수 있다. 이는, 연료 및/또는 잠재적 반응물에 대응하는 흡착된 성분이 저징되고, 덜 심한 조건 하에 임의적으로 이송되도록 할 수 있다. 달리 말하면, 흡착제 구조에 흡착된 성분의 저장에 필요한 온도 및/또는 압력은, 흡착제 구조의 부재 하에, 흡착된 성분을 저장하는데 필요한 조건 대비 감소될 수 있다.

추가의 분리 실시양태

[0564] 실시양태 1. 제 1 유체 성분 및 제 2 유체 성분을 포함하는 투입 유체 스트림을 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출시켜, 배제 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계(이때, 상기 배제 생성물 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비는 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 작음); 상기 배제 생성물 유체 스트림을 수집하는 단계; 흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계(이때, 상기 흡착된 생성물 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비는 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 큼); 및 상기 흡착된 생성물 스트림을 수집하는 단계를 포함하는 유체 분리 방법으로서, 이때 상기 제올라이트 ITQ-55는, 가교 원자들에 의해 연결된 사면체(T) 원자들의 골격 구조를 갖고, 상기 사면체 원자는, 하기 표에 기술되는 방식으로, 가장 가까운 T 원자들을 연결함으로써 한정되는, 유체 분리 방법:

ITQ-55 사면체 원자들의 상호연결	
T 원자	연결되는 곳
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54

[0565]

T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67

[0566]

실시양태 2. 제 1 유체 성분 및 제 2 유체 성분을 포함하는 투입 유체 스트림을 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출시켜, 배제 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계(이때, 상기 배제 생성물 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비는 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 작음); 상기 배제 생성물 유체 스트림을 수집하는 단계; 흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계(이때, 상기 흡착된 생성물 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비는 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 큼); 및 상기 흡착된 생성물 스트림을 수집하는 단계를 포함하는 유체 분리 방법으로서, 이때 합성된 그대로의 상기 제올라이트 ITQ-55는, 적어도 하기 2θ 각도 $\varphi(^{\circ})$ 및 상대 강도(I/I_0)를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는, 유체 분리 방법:

$2\theta (^{\circ}) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

[0568]

상기 식에서,

[0569] I_0 은, 100의 값으로 지정된, 가장 강한 피크로부터의 강도이고,

[0570] w 는 0 내지 20% 범위의 약한 상태 강도이고,

[0571] m 은 20 내지 40% 범위의 평균 상태 강도이고,

[0572] f 는 40 내지 60% 범위의 강한 상태 강도이고,

[0573] mf 는 60 내지 100% 범위의 매우 강한 상태 강도이다.

[0574] 실시양태 3. 제 1 또는 제 2 실시양태에 있어서, 상기 제올라이트 ITQ-55는 하소된 상태, 및 실란올의 존재에 의해 나타나는 이의 결정질 매트릭스 내 결합의 부재 하에, 하기 실험식을 갖는, 유체 분리 방법:

[0575] $x (M_{1/n}XO_2) : y YO_2 : g GeO_2 : (1-g)SiO_2$

[0576] 상기 식에서,

[0577] M 은 H^+ , $+n$ 전하의 하나 이상의 무기 양이온, 또는 이 둘의 혼합물로부터 선택되고,

[0578] X 는 +3 산화 상태의 하나 이상의 화학적 원소이고,

[0579] Y 는 +4 산화 상태를 갖는 하나 이상의 화학적 원소이되, Si는 아니고,

[0580] x 는 0 내지 0.2(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

[0581] y 는 0 내지 0.1(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

[0582] g 는 0 내지 0.5(양 끝값 포함) 범위의 값을 취한다.

[0583] 실시양태 4. 실시양태 3에 있어서, x 가 본질적으로 0의 값을 취하고, y 가 본질적으로 0의 값을 취하고, g 가 본

질적으로 0의 값을 취하는, 유체 분리 방법,

- [0585] 실시양태 5. 실시양태 3에 있어서, a) x가 0보다 큰 값을 취하거나, b) y가 0보다 큰 값을 취하거나, c) g가 0보다 큰 값을 취하거나, d) 이들의 조합인, 유체 분리 방법.
- [0586] 실시양태 6. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계가, 흡착제의 온도 또는 압력 중 적어도 하나를 변경하는 것을 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0587] 실시양태 7. 실시양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계가, 제 3 성분을 포함하는 유체 스트림을 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출시키는 것을 포함하되, 상기 제 3 성분의 적어도 일부가, 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 의해 흡착되는, 유체 분리 방법.
- [0588] 실시양태 8. 실시양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 투입 유체 스트림을 흡착제에 노출시키는 단계가, 상기 투입 유체 스트림을 변동 흡착 용기 내에서 흡착제에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0589] 실시양태 9. 실시양태 8에 있어서, 상기 투입 유체 스트림을 흡착제에 노출시키는 단계가, 상기 투입 유체 스트림을 압력 변동 흡착 조건, 온도 변동 흡착 조건, 급속 사이클 압력 변동 흡착 조건, 또는 이들의 조합 하에 흡착제에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0590] 실시양태 10. 실시양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 투입 유체 스트림을 상기 제 2 성분으로부터 상기 제 1 성분의 역학적 분리를 수행하기에 효과적인 조건, 상기 제 2 성분으로부터 상기 제 1 성분의 평형 분리를 수행하기에 효과적인 조건, 또는 이들의 조합 하에 흡착제에 노출시키는, 유체 분리 방법.
- [0591] 실시양태 11. 실시양태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 흡착제가 약 20 Å 초과 약 1 μm 미만의 직경을 갖는 기공에서 약 20% 미만의 개방 기공 부피를 갖는, 유체 분리 방법.
- [0592] 실시양태 12. 제 1 유체 성분 및 제 2 유체 성분을 포함하는 투입 유체 스트림을 결정질 제올라이트 ITQ-55의 입자를 포함하는 멤브레인에 노출시켜, 투과 생성물 유체 스트림 및 배제 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계(이때, 상기 투과 생성물 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비가 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 크고, 상기 배제 생성물 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 작음)를 포함하는 유체 분리 방법으로서, 상기 사면체 원자가, 하기 표에 기술되는 방식으로, 가장 가까운 T 원자들을 연결함으로써 한정되는, 유체 분리 방법:

ITQ-55 사면체 원자들의 상호연결	
T 원자	연결되는 곳
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54

[0593]

T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67

[0594]

실시양태 13. 제 1 유체 성분 및 제 2 유체 성분을 포함하는 투입 유체 스트림을 결정질 제올라이트 ITQ-55의 입자를 포함하는 멤브레인에 노출시켜, 투과 생성물 유체 스트림 및 배제 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계 (이때, 상기 투과 생성물 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비가 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 크고, 상기 배제 생성물 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비가 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 유체 성분 대 상기 제 2 유체 성분의 몰 비보다 작음)를 포함하는 유체 분리 방법으로서, 이때 합성된 그대로의 상기 제올라이트 ITQ-55가 적어도 하기 2Θ 각도 γ (°) 및 상대 강도(I/I_0)를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는, 유체 분리 방법:

$2\theta (^{\circ}) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

[0596]

상기 식에서,

[0598]

 I_0 은, 100의 값으로 지정된, 가장 강한 피크로부터의 강도이고,

[0599]

w는 0 내지 20%의 약한 상태 강도이고,

[0600]

m은 20 내지 40%의 평균 상태 강도이고,

[0601]

f는 40 내지 60%의 강한 상태 강도이고,

[0602]

mf는 60 내지 100%의 매우 강한 상태 강도이다.

[0603]

실시양태 14. 실시양태 12 또는 13에 있어서, 상기 제올라이트 ITQ-55는, 하소된 상태에서, 및 실란올의 존재에 의해 나타나는 이의 결정질 매트릭스 내 결함의 부재 하에, 하기 실험식을 갖는, 유체 분리 방법:

[0604]

 $x(M_{1/n}XO_2) : yYO_2 : gGeO_2 : (1-g)SiO_2$

[0605]

상기 식에서,

[0606]

 M 은 H^+ , $+n$ 전하의 하나 이상의 무기 양이온, 또는 이 둘의 혼합물로부터 선택되고,

[0607]

X는 +3 산화 상태의 하나 이상의 화학적 원소이고,

[0608]

Y는 +4 산화 상태를 갖는 하나 이상의 화학적 원소이되, Si는 아니고,

[0609]

x는 0 내지 0.2(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

[0610]

y는 0 내지 0.1(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

[0611]

g는 0 내지 0.5(양 끝값 포함) 범위의 값을 취한다.

[0612]

실시양태 15. 실시양태 14에 있어서, x가 본질적으로 0의 값을 취하고, y가 본질적으로 0의 값을 취하고, g가

본질적으로 0의 값을 취하는, 유체 분리 방법.

- [0613] 실시양태 16. 실시양태 14에 있어서, a) x가 0보다 큰 값을 취하거나, b) y가 0보다 큰 값을 취하거나, c) g가 0보다 큰 값을 취하거나, d) 이들의 조합인, 유체 분리 방법.
- [0614] 실시양태 17. 실시양태 12 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 멤브레인이, 약 20 nm 내지 약 1 μm의 평균 입자 크기를 갖는 결정질 제올라이트 ITQ-55의 입자를 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0615] 실시양태 18. 실시양태 12 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 상기 결정질 제올라이트 ITQ-55의 입자가 입자의 인접한 층을 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0616] 실시양태 19. 실시양태 12 내지 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 결정질 제올라이트 ITQ-55의 입자가 지지체 상의 결정질 제올라이트 ITQ-55의 입자 층을 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0617] 실시양태 20. 실시양태 19에 있어서, 상기 지지체가 유리, 용융 석영, 실리카, 규소, 점토, 금속, 다공성 유리, 소결된 다공성 금속, 티타니아, 코디어라이트, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0618] 실시양태 21. 실시양태 19 또는 20에 있어서, 상기 결정질 제올라이트 ITQ-55의 입자의 지지된 층이 미립자 매트릭스 내에 결정질 제올라이트 ITQ-55의 입자를 포함하고, 이의 기공 구조는 입자를 사이, 결정들 사이, 및 입자와 결정 사이의 간극에 의해 정의되는, 유체 분리 방법.
- [0619] 실시양태 22. 실시양태 12 내지 21 중 어느 하나에 있어서, 상기 멤브레인이 하이브리드 층 및 복합체 층 중 적어도 하나를 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0620] 실시양태 23. 실시양태 12 내지 22 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법이 상기 멤브레인의 투과물 쪽을 스윕 스트림에 노출시키는 단계를 추가로 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0621] 실시양태 24. 실시양태 1 내지 23 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 2 유체 성분이 메탄, 에탄, 메탄올, 다이메틸 에터, 3개 이상의 중원자를 함유하는 유기 화합물, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0622] 실시양태 25. 실시양태 24에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 CO, CO₂, H₂, H₂O, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0623] 실시양태 26. 실시양태 25에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 CO₂이고, 상기 제 2 유체 성분이 CH₄인, 유체 분리 방법.
- [0624] 실시양태 27. 실시양태 26에 있어서, 상기 투입 유체 스트림이 천연 가스를 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0625] 실시양태 28. 실시양태 24에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 에틸렌, 아세틸렌, 품알데하이드, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0626] 실시양태 29. 실시양태 24에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 H₂S, NH₃, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0627] 실시양태 30. 실시양태 24에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 SO₂, N₂O, NO, NO₂, 산화황, 또는 이들의 조합물이고, 상기 투입 유체가 임의적으로 연도 기체를 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0628] 실시양태 31. 실시양태 24에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 N₂이고, 상기 투입 유체 스트림이 임의적으로 천연 가스 스트림을 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0629] 실시양태 32. 실시양태 31에 있어서, 상기 투입 유체 스트림이 약 223 K 내지 약 523 K, 임의적으로 약 270 K 이상의 온도에서 흡착제에 노출되는, 유체 분리 방법.
- [0630] 실시양태 33. 실시양태 24에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 비활성 기체, 할로겐 분자, 할로겐 하이드라이드, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0631] 실시양태 34. 실시양태 1 내지 33 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 메탄, 에틸렌, 에탄, 메탄올, 다이메틸 에터, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0632] 실시양태 35. 실시양태 1 내지 34 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 2 유체 성분이 질소이고, 상기 제 1 유체 성분이 수소, 비활성 기체, 산소, 산화 질소, CO₂, CO, 할로겐 분자, 할로겐 하이드라이드, 또는 이들의

조합물인, 유체 분리 방법.

- [0633] 실시양태 36. 실시양태 35에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 CO_2 인, 유체 분리 방법.
- [0634] 실시양태 37. 실시양태 36에 있어서, 상기 투입 유체 스트림이 연도 기체를 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0635] 실시양태 38. 실시양태 35에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 O_2 인, 유체 분리 방법.
- [0636] 실시양태 39. 실시양태 26에 있어서, 상기 투입 유체 스트림이 공기를 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0637] 실시양태 40. 실시양태 35에 있어서, 상기 할로겐 분자 또는 상기 할로겐 하이드라이드가 할로겐으로서 F, Cl, Br, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0638] 실시양태 41. 실시양태 1 내지 40 중 어느 하나에 있어, 상기 제 1 유체 성분이 CO_2 이고, 상기 제 2 유체 성분이 하나 이상의 탄화수소를 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0639] 실시양태 42. 실시양태 29에 있어서, 상기 하나 이상의 탄화수소가 메탄, 에탄, 에틸렌, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0640] 실시양태 43. 실시양태 1 내지 42 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 에틸렌이고, 상기 제 2 유체 성분이 에탄, 메탄, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0641] 실시양태 44. 실시양태 1 내지 43 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 산화 질소이고, 상기 제 2 유체 성분이 산화 황인, 유체 분리 방법.
- [0642] 실시양태 45. 실시양태 1 내지 44 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 H_2 이고, 상기 제 2 유체 성분이 산화 질소, 산화 황, 탄화수소, 산화 탄소, 또는 이들의 조합물이고, 상기 투입 유체 스트림이 임의적으로 합성가스를 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0643] 실시양태 46. 실시양태 1 내지 45 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 H_2 이고, 상기 제 2 유체 성분이 H_2S , NH_3 , 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0644] 실시양태 47. 실시양태 1 내지 46 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 H_2O 이고, 상기 제 2 유체 성분이 H_2 인, 유체 분리 방법.
- [0645] 실시양태 48. 실시양태 1 내지 47 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 He, Ne, Ar, 또는 Kr이고, 상기 제 2 유체 성분이 N_2 , H_2O , CO, CO_2 , 탄화수소, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0646] 실시양태 49. 실시양태 1 내지 48 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 메탄올, 다이메틸 에터, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0647] 실시양태 50. 실시양태 1 내지 49 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 2 유체 성분이 메탄올, 다이메틸 에터, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0648] 실시양태 51. 실시양태 1 내지 50 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 아세틸렌이고, 상기 제 2 유체 성분이 에틸렌, 메탄, 에탄, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0649] 실시양태 52. 실시양태 8 또는 9에 있어서, 상기 투입 유체 스트림이 천연 가스를 포함하는, 유체 분리 방법.
- [0650] 실시양태 53. 실시양태 52에 있어서, 상기 투입 유체 스트림이 약 5 psia(약 0.03 MPa) 내지 약 5000 psia(약 35 MPa), 임의적으로 약 250 psia(약 1.7 MPa) 이상, 또는 약 500 psia(약 3.4 MPa) 이상, 또는 약 1000 psia(약 6.9 MPa) 이상의 압력에서 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출되는, 유체 분리 방법.
- [0651] 실시양태 54. 실시양태 1 내지 53 중 어느 하나에 있어서, 상기 투입 유체 스트림이 약 -18°C 내지 약 399°C , 또는 약 316°C 이하, 또는 약 260°C 이하의 온도에서 상기 흡착제에 노출되는, 유체 분리 방법.
- [0652] 실시양태 55. 실시양태 52 내지 54 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 N_2 , H_2O , CO_2 , 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.
- [0653] 실시양태 56. 실시양태 52 내지 54 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 N_2 및 H_2O 중 적어도 하나인,

유체 분리 방법.

[0654] 실시양태 57. 실시양태 52 내지 54 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 N₂인, 유체 분리 방법.

[0655] 실시양태 58. 실시양태 52 내지 54 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 H₂O인, 유체 분리 방법.

[0656] 실시양태 59. 실시양태 52 내지 58 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 2 유체 성분이 CH₄, CH₄보다 더 고분자량의 탄화수소, 또는 이들의 조합물인, 유체 분리 방법.

[0657] 추가적 저장 실시양태

[0658] 실시양태 1. 제 1 유체 성분을 포함하는 투입 유체 스트림을 제 1 압력 및 제 1 온도에서 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출시키는 단계; 상기 흡착제를 제 2 압력 및 제 2 온도에서 저장 기간 동안 유지하는 단계; 상기 제 1 유체 성분을 포함하는 흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계; 및 상기 흡착된 생성물 스트림을 수집하는 단계를 포함하는, 유체 흡착 및 저장 방법으로서, 상기 제올라이트 ITQ-55가, 가교 원자들에 의해 연결된 사면체(T) 원자들의 골격 구조를 갖고, 상기 사면체 원자가, 하기 표에 기술되는 방식으로, 가장 가까운 T 원자들을 연결함으로써 한정되는, 유체 분리 방법:

ITQ-55 사면체 원자들의 상호연결	
T 원자	연결되는 곳
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54

[0659]

T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67

[0660]

[0661] 실시양태 2. 제 1 유체 성분을 포함하는 투입 유체 스트림을 제 1 압력 및 제 1 온도에서 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출시키는 단계; 상기 흡착제를 제 2 압력 및 제 2 온도에서 저장 기간 동안 유지하는 단계; 상기 제 1 유체 성분을 포함하는 흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계; 및 상기 흡착된 생성물 스트림을 수집하는 단계를 포함하는, 유체 흡착 및 저장 방법으로서, 합성된 그대로의 상기 제올라이트 ITQ-55가, 적어도 2θ 각도 ($^{\circ}$) 및 상대 강도(I/I_0)를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는, 유체 흡착 및 저장 방법:

$2\theta (^{\circ}) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

[0662]

상기 식에서,

[0664]

 I_0 은, 100의 값으로 지정된, 가장 강한 피크로부터의 강도이고,

[0665]

w는 0 내지 20%의 약한 상태 강도이고,

[0666]

m은 20 내지 40%의 평균 상태 강도이고,

[0667]

f는 40 내지 60%의 강한 상태 강도이고,

[0668]

mf는 60 내지 100%의 매우 강한 상태 강도이다.

[0669]

실시양태 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 상기 제올라이트 ITQ-55가,, 하소된 상태에서, 및 실란올의 존재에 의해 나타나는 이의 결정질 매트릭스 내 결함의 부재 하에, 하기 실험식을 갖는, 유체 흡착 및 저장 방법:

[0670]

 $x(M_{1/n}XO_2) : yYO_2 : gGeO_2 : (1-g)SiO_2$

[0671]

상기 식에서,

[0672]

 M 은 H^+ , $+n$ 전하의 하나 이상의 무기 양이온, 또는 이 둘의 혼합물로부터 선택되고,

[0673]

X는 +3 산화 상태의 하나 이상의 화학적 원소이고,

[0674]

Y는 +4 산화 상태를 갖는 하나 이상의 화학적 원소이되, Si는 아니고,

[0675]

x는 0 내지 0.2(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

[0676]

y는 0 내지 0.1(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,

[0677]

g는 0 내지 0.5(양 끝값 포함) 범위의 값을 취한다.

[0678]

실시양태 4. 실시양태 3에 있어서, x가 본질적으로 0의 값을 취하고, y가 본질적으로 0의 값을 취하고, g가 본

질적으로 0의 값을 취하는, 유체 흡착 및 저장 방법.

- [0679] 실시양태 5. 실시양태 3에 있어서, a) x가 0보다 큰 값을 취하거나, b) y가 0보다 큰 값을 취하거나, c) g가 0보다 큰 값을 취하거나, d) 이들의 조합인, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0680] 실시양태 6. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 투입 유체 스트림을 흡착제에 노출시키는 단계가, 상기 투입 유체 스트림을 변동 흡착 용기 내에서 흡착제에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0681] 실시양태 7. 실시양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 온도 및 상기 제 2 온도가 동일하거나, 상기 제 1 압력 및 상기 제 2 압력이 동일하거나, 또는 이들의 조합인, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0682] 실시양태 8. 실시양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계가, 상기 흡착제의 상기 제 2 온도를 변경하는 것을 포함하는, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0683] 실시양태 9. 실시양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 흡착된 생성물 유체 스트림을 형성하는 단계가, 제 3 성분을 포함하는 유체 스트림을 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 노출시키는 것을 포함하되, 상기 제 3 성분의 적어도 일부가, 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 흡착제에 의해 흡착되는, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0684] 실시양태 10. 실시양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 흡착제가, 약 20 Å 초과 약 1 μm 미만의 직경을 갖는 기공에서 약 20% 미만의 개방 기공 부피를 갖는, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0685] 실시양태 11. 실시양태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 흡착제를 제 2 압력 및 제 2 온도에서 저장 기간 동안 유지하는 단계가, 상기 흡착제를 약 0.1 MPaa 이하의 상기 제 1 유체 성분의 분압을 갖는 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0686] 실시양태 12. 실시양태 1 내지 11 중 어느 하나에 있어, 상기 투입 유체 스트림이 추가로 제 2 성분을 포함하고, 상기 흡착된 생성물 스트림 중의 상기 제 1 성분 대 상기 제 2 성분의 몰 비가 상기 투입 유체 스트림 중의 상기 제 1 성분 대 상기 제 2 성분의 몰 비보다 큰, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0687] 실시양태 13. 실시양태 12에 있어서, 상기 제 2 유체 성분이 메탄, 에탄, 메탄올, 다이메틸 에터, 3개 이상의 중원자를 함유하는 유기 화합물, 또는 이들의 조합물인, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0688] 실시양태 14. 실시양태 12에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 H₂이고, 상기 제 2 유체 성분이 산화 질소, 산화 횡, 탄화수소, 산화 탄소, 또는 이들의 조합물이고, 상기 투입 유체 스트림이 임의적으로 합성가스를 포함하는, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0689] 실시양태 15. 실시양태 12에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 H₂ and 상기 제 2 유체 성분이 H₂S, NH₃, 또는 이들의 조합물인, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0690] 실시양태 16. 실시양태 1 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 CO₂, H₂, 또는 이들의 조합물인, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0691] 실시양태 17. 실시양태 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 에틸렌, 아세틸렌, 품알데하이드, 또는 이들의 조합물인, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0692] 실시양태 18. 실시양태 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 비활성 기체, 할로겐 분자, 할로겐 하이드라이드, 또는 이들의 조합물인, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0693] 실시양태 19. 실시양태 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 유체 성분이 메탄, 에틸렌, 에탄, 메탄올, 다이메틸 에터, 또는 이들의 조합물인, 유체 흡착 및 저장 방법.
- [0694] 추가적인 촉매작용 실시양태
- [0695] 실시양태 1. 유기 화합물을 포함하는 투입 유체 스트림을 효과적인 전환 조건 하에 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 촉매에 노출시켜, 전환된 유기 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 유기 화합물 전환 방법으로서, 상기 전환이, 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 촉매에 의해 촉진되고, 상기 사면체 원자가, 하기 표에 기술되는 방식으로, 가장 가까운 T 원자들을 연결함으로써 한정되는, 유기 화합물 전환 방법:

ITQ-55 사면체 원자들의 상호연결	
T 원자	연결되는 곳
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54

[0696]

T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67

[0697]

실시양태 2. 유기 화합물을 포함하는 투입 유체 스트림을 효과적인 전환 조건 하에 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 촉매에 노출시켜, 전환된 유기 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 유기 화합물 전환 방법으로서, 상기 전환이, 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 촉매에 의해 촉진되고, 합성된 그대로의 상기 제올라이트 ITQ-55가, 적어도 하기 2θ 각도 $(^\circ)$ 및 상태 강도(I/I_0)를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는, 유기 화합물 전환 방법:

$2\theta (\circ) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

[0699]

상기 식에서,

[0700] I_0 은, 100의 값으로 지정된, 가장 강한 피크로부터의 강도이고,[0701] w 는 0 내지 20%의 약한 상태 강도이고,[0702] m 은 20 내지 40%의 평균 상태 강도이고,[0703] f 는 40 내지 60%의 강한 상태 강도이고,[0704] mf 는 60 내지 100%의 매우 강한 상태 강도이다.

[0705] 실시양태 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 상기 제올라이트 ITQ-55가,, 하소된 상태에서, 및 실란올의 존재에 의해 나타나는 이의 결정질 매트릭스 내 결함의 부재 하에, 하기 실험식을 갖는, 유기 화합물 전환 방법:

[0706] $x (M_{1/n}XO_2) : y YO_2 : g GeO_2 : (1-g)SiO_2$

상기 식에서,

[0707] M 은 H^+ , $+n$ 전하의 하나 이상의 무기 양이온, 또는 이 둘의 혼합물로부터 선택되고,[0708] X 는 +3 산화 상태의 하나 이상의 화학적 원소이고,[0709] Y 는 +4 산화 상태를 갖는 하나 이상의 화학적 원소이되, Si는 아니고,[0710] x 는 0 내지 0.2(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,[0711] y 는 0 내지 0.1(양 끝값 포함) 범위의 값을 취하고,[0712] g 는 0 내지 0.5(양 끝값 포함) 범위의 값을 취한다.[0713] 실시양태 4. 실시양태 3에 있어서, x 가 본질적으로 0의 값을 취하고, y 가 본질적으로 0의 값을 취하고, g 가 본

질적으로 0의 값을 취하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0716] 실시양태 5. 실시양태 3에 있어서, X가 Al, Ga, B, Fe, Cr, 및 이들의 조합물로부터 선택되고, y가 0의 값을 취하고, g가 0의 값을 취하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0717] 실시양태 6. 실시양태 5에 있어서, 상기 제올라이트 ITQ-55가 Si, O, 및 Al을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0718] 실시양태 7. 실시양태 6에 있어서, Si 대 Al의 비가 약 10 : 1 내지 약 1000 : 1, 임의적으로 약 100 이상 : 1 인, 유기 화합물 전환 방법.

[0719] 실시양태 8. 실시양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 투입 유체 스트림을 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 촉매에 노출시키는 단계가, 상기 투입 유체 스트림을 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 촉매 입자에 노출시키는 것을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0720] 실시양태 9. 실시양태 8에 있어서, 상기 투입 유체 스트림이, 유동 층 반응기 또는 라이저(riser) 반응기 내에서 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 촉매 입자에 노출되는, 유기 화합물 전환 방법.

[0721] 실시양태 10. 실시양태 8 또는 9에 있어서, 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 촉매 입자가 추가로 지지체를 포함하고, 상기 지지체가 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 지르코니아, 티타니아, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0722] 실시양태 11. 실시양태 8 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매 입자가 VI족 금속, VIII족 금속, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0723] 실시양태 12. 실시양태 8 또는 11에 있어서, 상기 촉매 입자가 추가로, 제올라이트 ITQ-55와 상이한 골격 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0724] 실시양태 13. 실시양태 12에 있어서, 상기 제올라이트 ITQ-55와 상이한 골격 구조를 갖는 제올라이트가, MFI 또는 FAU의 골격 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0725] 실시양태 14. 실시양태 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 전환된 유기 화합물이 상기 유기 화합물보다 더 고분자량을 갖거나, 상기 전환된 유기 화합물이 상기 유기 화합물보다 더 작은 분자량을 갖는, 유기 화합물 전환 방법.

[0726] 실시양태 15. 실시양태 1 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기 화합물이 메탄올, 메탄, 다이메틸 에터, 에틸렌, 아세틸렌, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0727] 실시양태 16. 실시양태 15에 있어서, 상기 투입 공급물이 추가로 O₂, H₂O, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0728] 실시양태 17. 실시양태 15 또는 16에 있어서, 상기 전환된 유기 화합물이 에틸렌을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0729] 실시양태 18. 실시양태 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기 화합물이 메탄올을 포함하고, 상기 전환된 유기 화합물이 다이메틸 에터를 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0730] 실시양태 19. 실시양태 1 내지 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기 화합물이 메탄올을 포함하고, 상기 전환된 유기 화합물이 올레핀을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0731] 실시양태 20. 실시양태 1 내지 19 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기 화합물이 메탄올을 포함하고, 상기 전환된 유기 화합물이 C₆ - C₁₁ 방향족을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0732] 실시양태 21. 실시양태 1 내지 20 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기 화합물이 메탄을 포함하고, 상기 전환된 유기 화합물이 알코올, 올레핀, C₆ - C₁₁ 방향족, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0733] 실시양태 22. 실시양태 1 내지 21 중 어느 하나에 있어서, 상기 투입 공급물이 수소의 존재 하에 ITQ-55를 포함하는 촉매에 노출되는, 유기 화합물 전환 방법.

[0734] 실시양태 23. 실시양태 22에 있어서, 상기 유기 화합물 황-함유 화합물을 포함하고, 상기 전환된 유기 화합물이 탈황된 유기 화합물을 포함하는, 유기 화합물 전환 방법.

[0735] 실시양태 24. 실시양태 1 내지 23 중 어느 하나에 있어서, 상기 투입 유체를 상기 제올라이트 ITQ-55를 포함하는 촉매에 노출시키는 단계가, 상기 투입 유체를 제 1 온도 및 제 1 압력을 포함하는 조건에서 상기 촉매에 노출시키는 것; 및 상기 조건을 제 2 온도 및 제 2 압력으로 변경하여, 상기 투입 유체가 제 2 온도 및 제 2 압력에서 상기 촉매에 노출되도록 하는 것을 포함하고, 이때 상기 제 2 온도 및 상기 제 2 압력에서 상기 유기 화합물의 확산 속도는 상기 제 1 온도 및 상기 제 1 압력에서의 확산 속도의 약 50% 이하, 또는 약 40% 이하, 또는 약 30% 이하, 또는 약 20% 이하, 또는 약 10% 이하인, 유기 화합물 전환 방법.

[0736] 실시양태 25. 실시양태 24에 있어서, 상기 제 2 온도가 상기 제 1 온도와 동일한, 유기 화합물 전환 방법.

[0737] 실시양태 26. 실시양태 24에 있어서, 상기 제 2 온도가 상기 제 1 온도보다 낮은, 유기 화합물 전환 방법.

[0738] 실시양태 27. 실시양태 24 내지 26 중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 압력이 약 100 bar(10 MPaa) 이상이고, 상기 제 2 압력이 약 50 bar(5 MPaa) 이하인, 유기 화합물 전환 방법.

추가적인 통상적 실시양태

[0740] 하기 실시양태는, 전술된 임의의 추가적인 분리 실시양태, 추가적인 저장 실시양태, 또는 추가적인 촉매작용 실시양태와 조합되기에 적합하다.

[0741] 실시양태 1. 상기 추가적인 분리 실시양태, 추가적인 저장 실시양태, 및/또는 추가적인 촉매작용 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 합성된 그대로의 상기 제올라이트 ITQ-55가, 적어도 하기 2θ 각도 값($^{\circ}$) 및 상대 강도 (I/I_0)를 갖는 X-선 회절 패턴을 갖는, 유체 분리 방법:

$2\theta ({}^{\circ}) \pm 0.5$	강도 (I/I_0)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

[0742]

[0743] 상기 식에서,

[0744] I_0 은, 100의 값으로 지정된, 가장 강한 피크로부터의 강도이고,

[0745] w는 0 내지 20%의 약한 상대 강도이고,

[0746] m은 20 내지 40%의 평균 상대 강도이고,

[0747] f는 40 내지 60%의 강한 상대 강도이고,

[0748] mf는 60 내지 100%의 매우 강한 상대 강도이다.

[0749] 실시양태 2. 실시양태 1에 있어서, 상기 ITQ-55는, 가교 원자들에 의해 연결된 사면체(T) 원자들의 콜격 구조를 갖고, 상기 사면체 원자는, 하기 표에 기술되는 방식으로, 가장 가까운 T 원자들을 연결함으로써 한정되는, 유체 분리 방법:

ITQ-55 사면체 원자들의 상호연결	
T 원자	연결되는 곳
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54

[0750]

T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67

[0751]

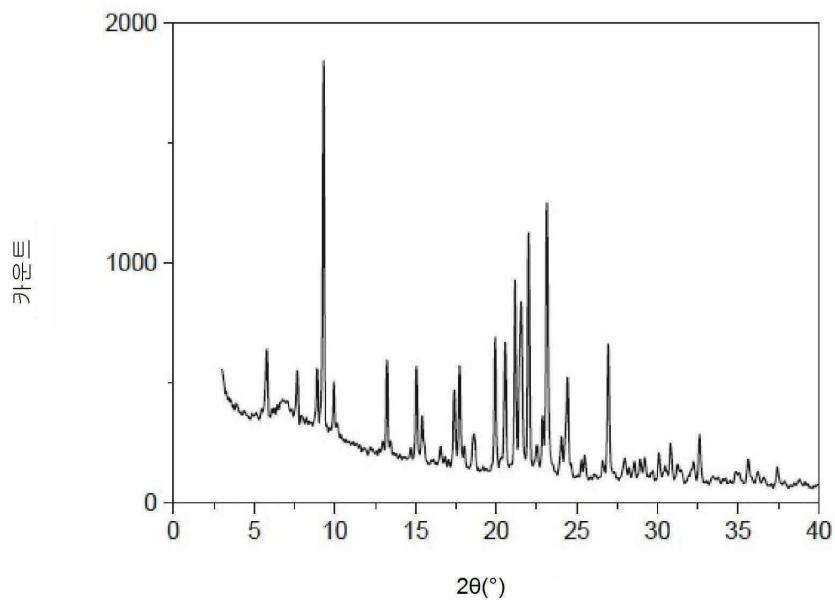
수치 하한 및 수치 상한이 본원에 열거되는 경우, 임의의 하한으로부터 임의의 상한까지의 범위가 고려된다. 본 발명의 예시적 실시양태가 특정 경우에 대해 기술되었지만, 다양한 다른 변형이 당업자에게 자명할 것이며, 당업자는 본 발명의 진의 및 범주로부터 벗어나지 않고 이를 용이하게 수행할 수 있다. 따라서, 첨부된 청구범위는 본원에 개시된 실시예 및 명세서에 제한되지 않으며, 본 발명과 관련된 당업자에 의해 균등물로서 간주되고 본 발명에 속하는 특허가능한 신규성의 모든 특징을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0753]

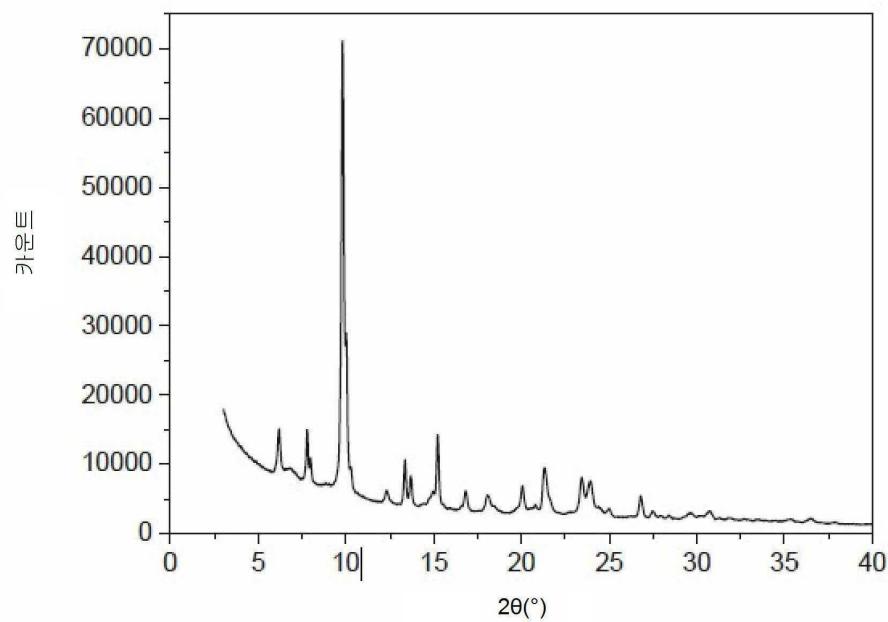
본 발명이 다수의 실시양태 및 특정 실시예를 참조하여 전술되었다. 당업자는 전술된 발명의 상세한 내용에 비추어 수많은 변형을 생각해낼 것이다. 이러한 모든 분명한 변형은 첨부된 청구범위의 의도된 모든 범주 이내이다.

도면

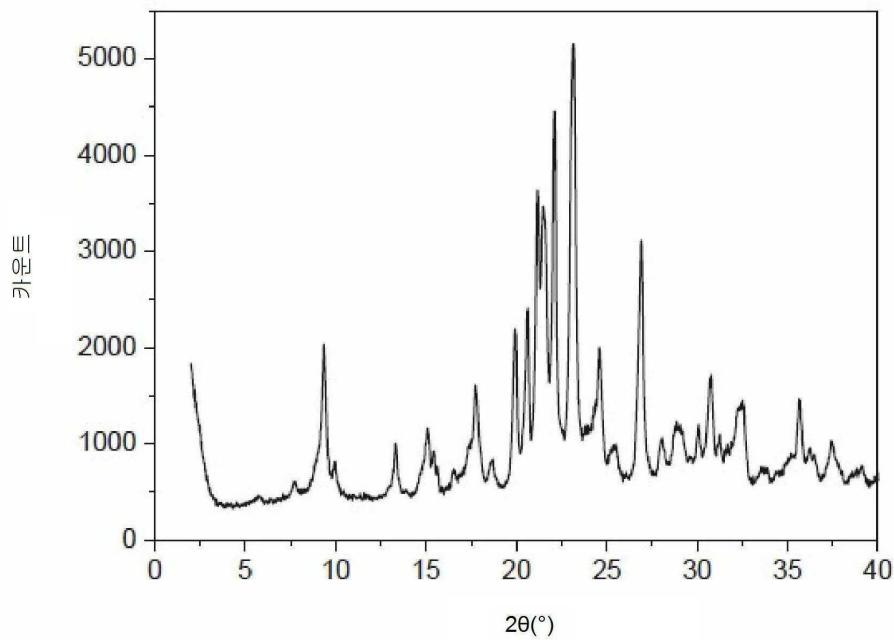
도면1



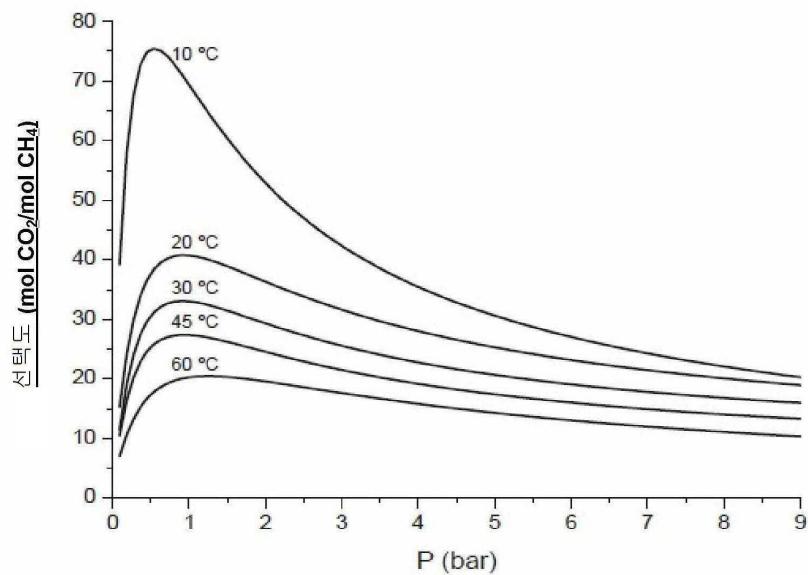
도면2



도면3

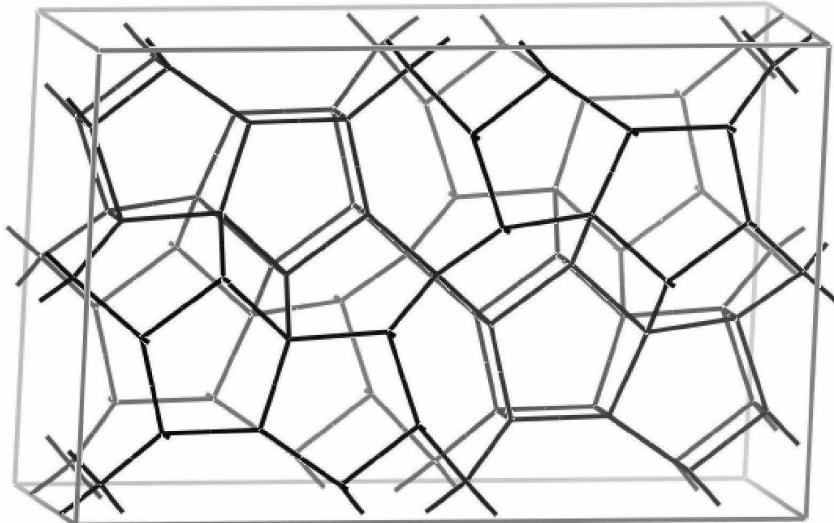


도면4

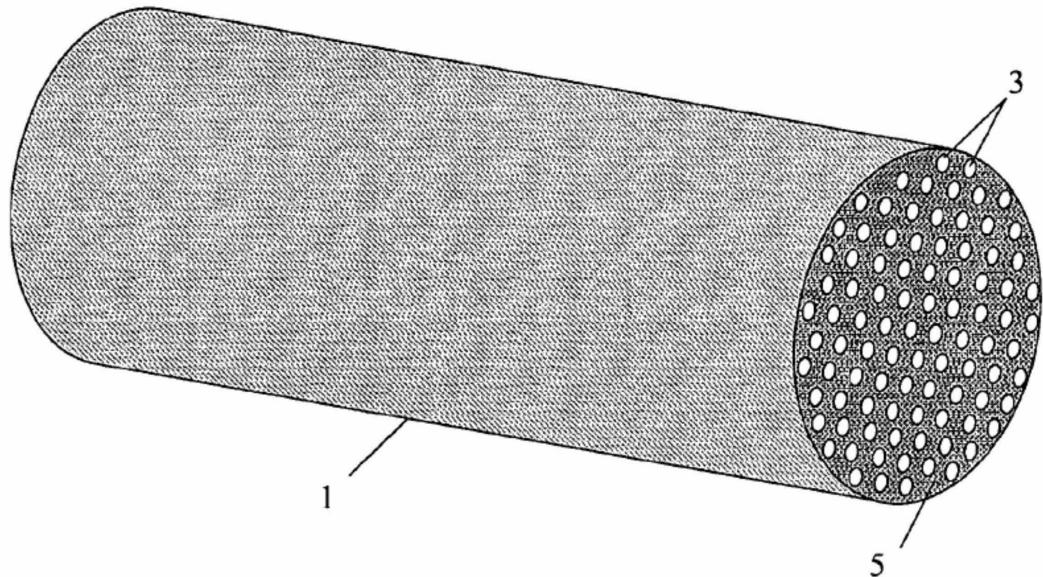


도면5

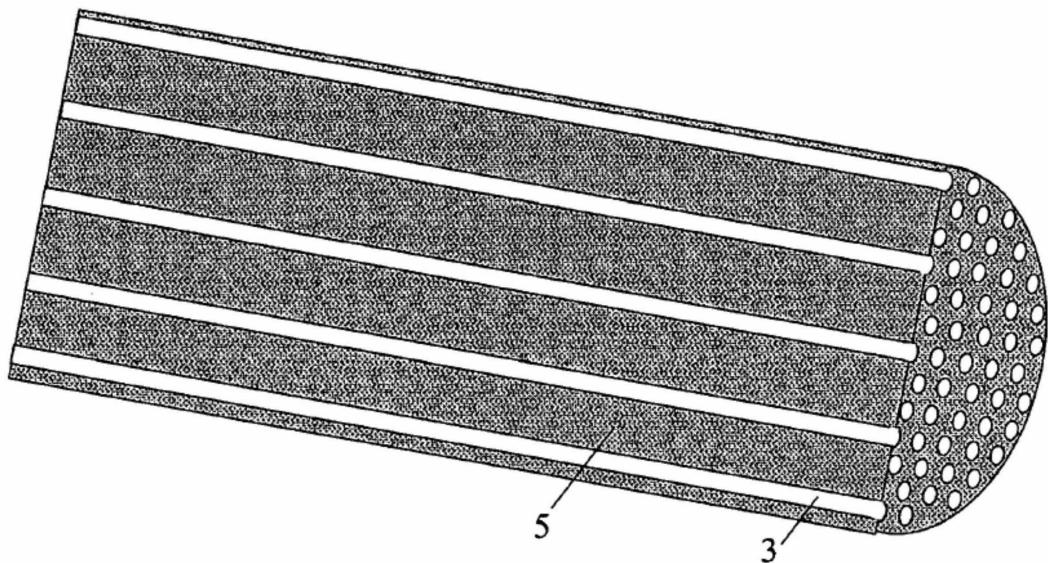
사면체 원자만을 나타내는 ITQ-55의 골격 구조
(회색 박스로 모서리가 정의되는 단일 단위 셀이 존재함)



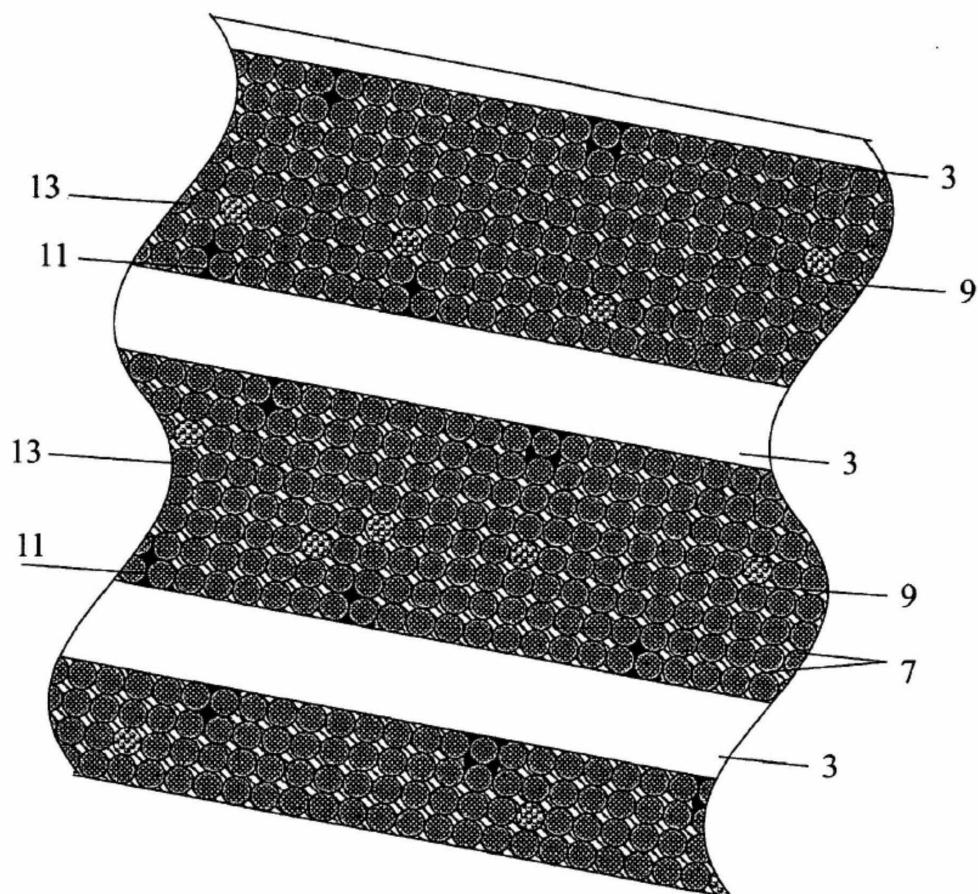
도면6



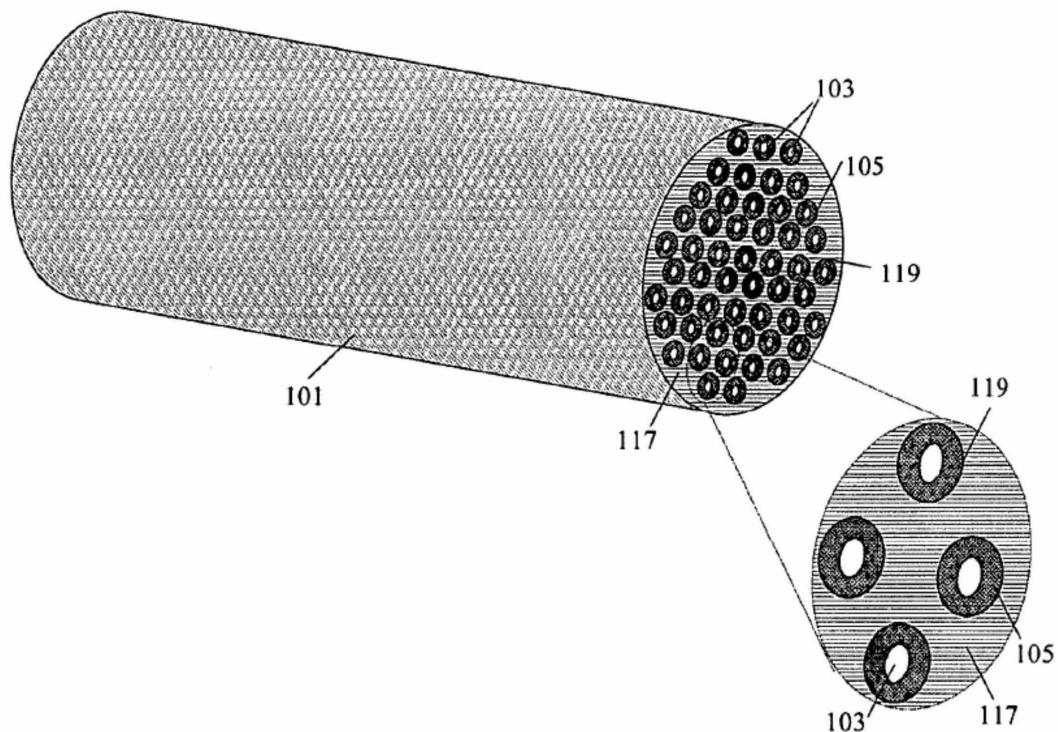
도면7



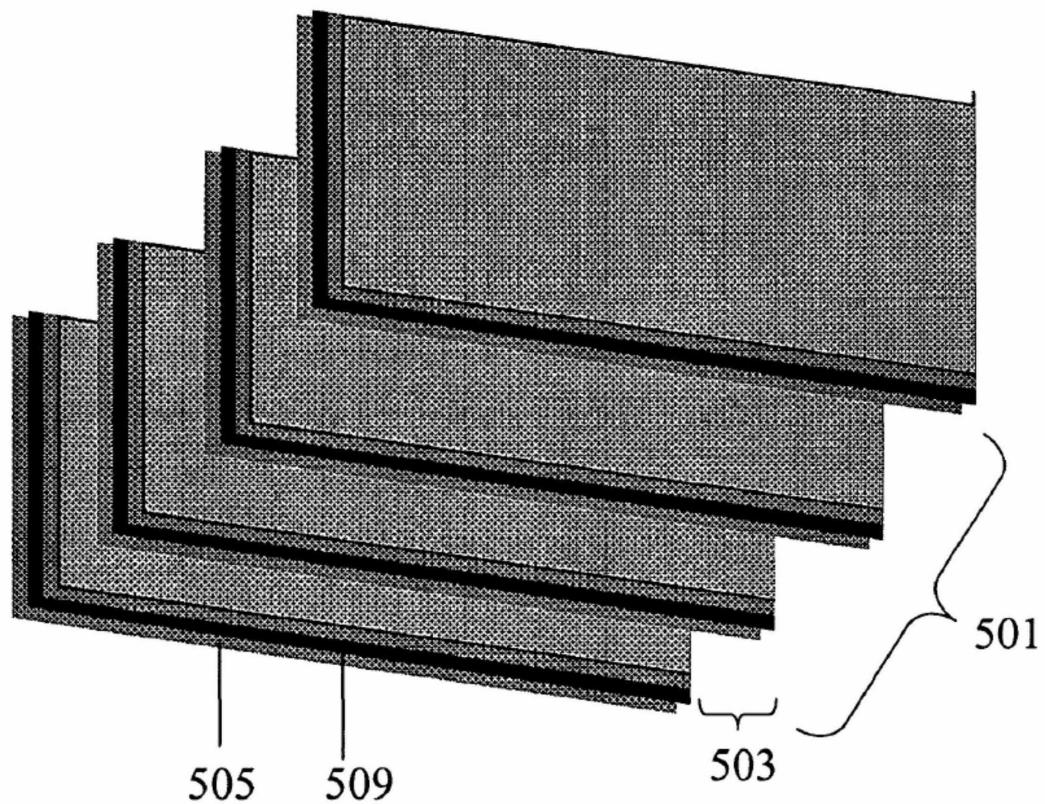
도면8



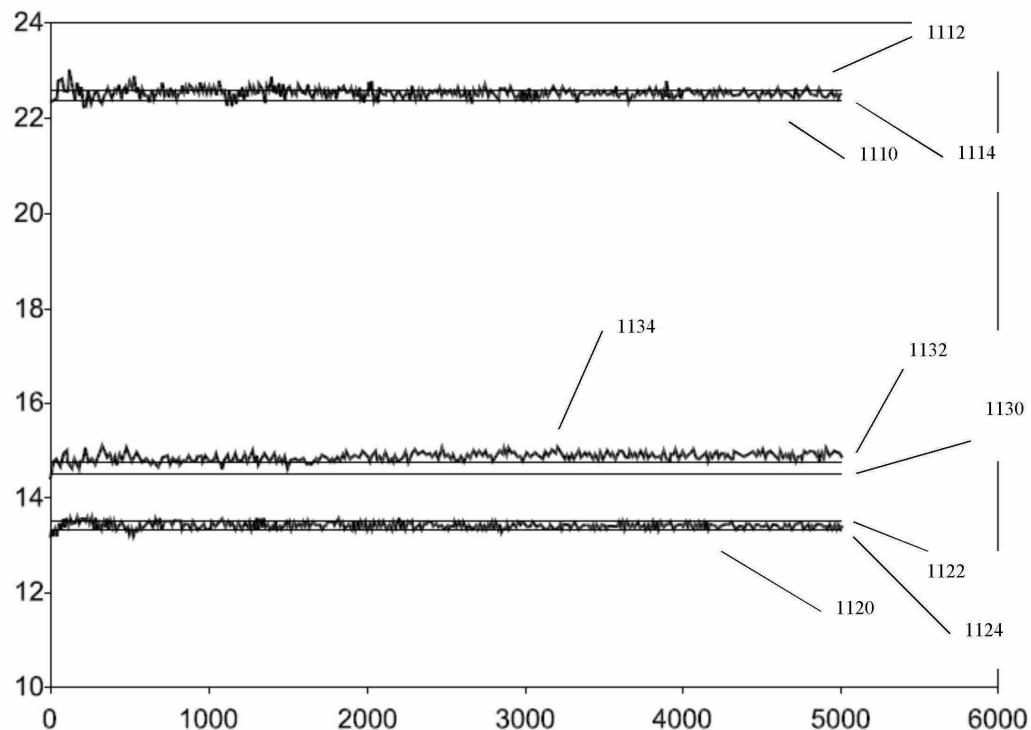
도면9



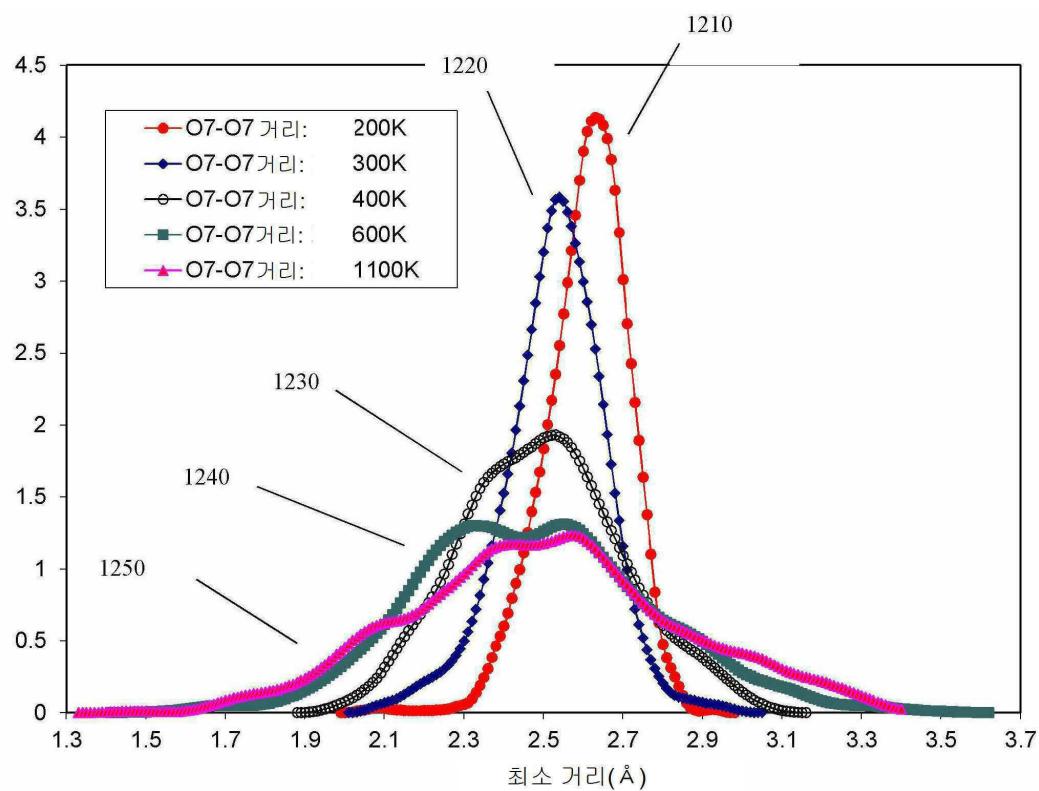
도면10



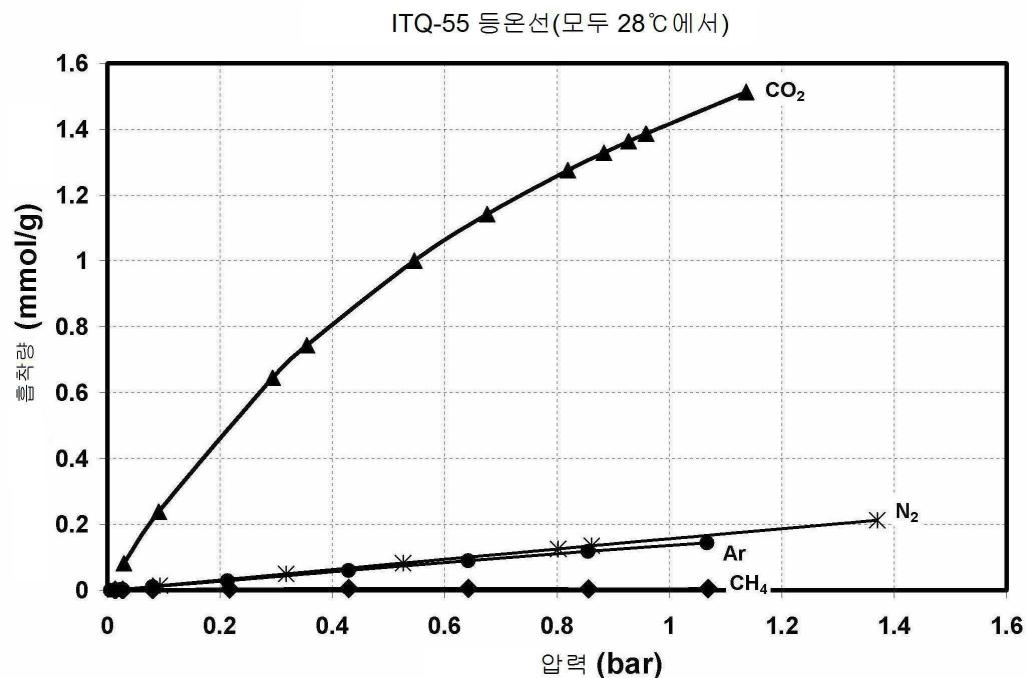
도면11



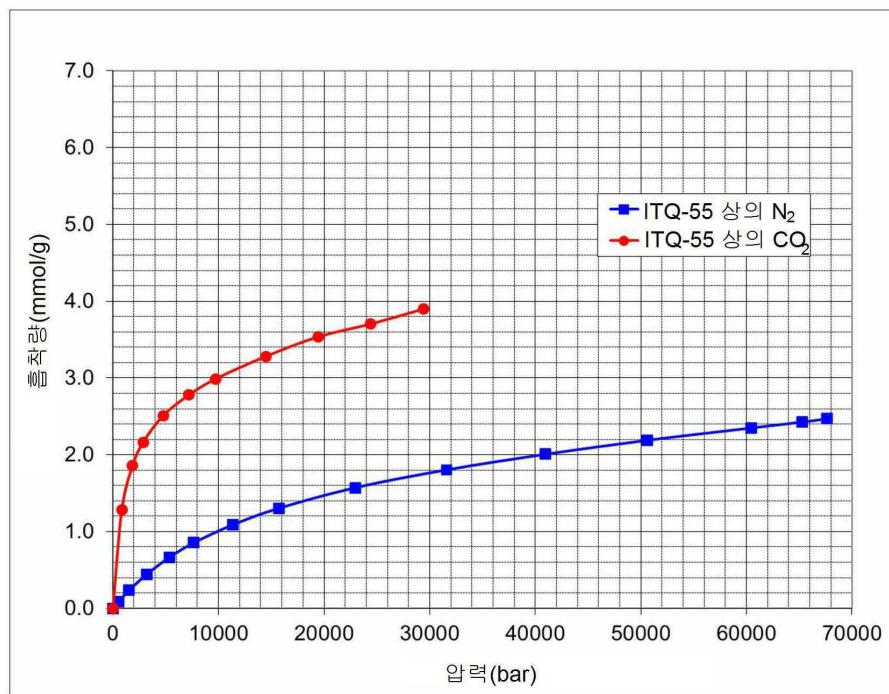
도면12



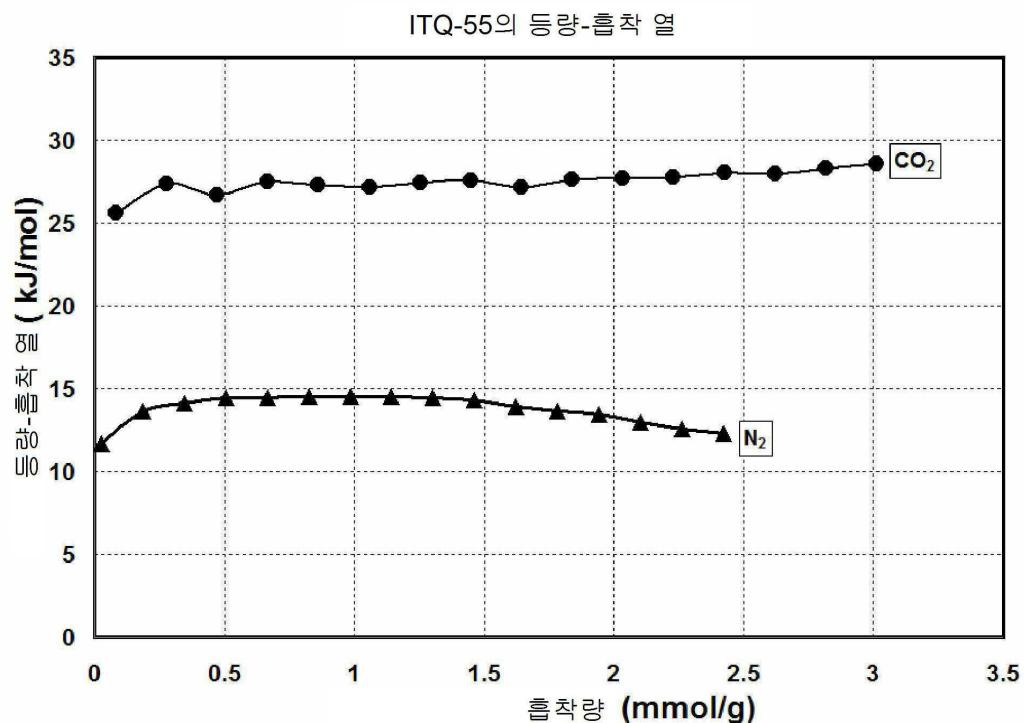
도면13



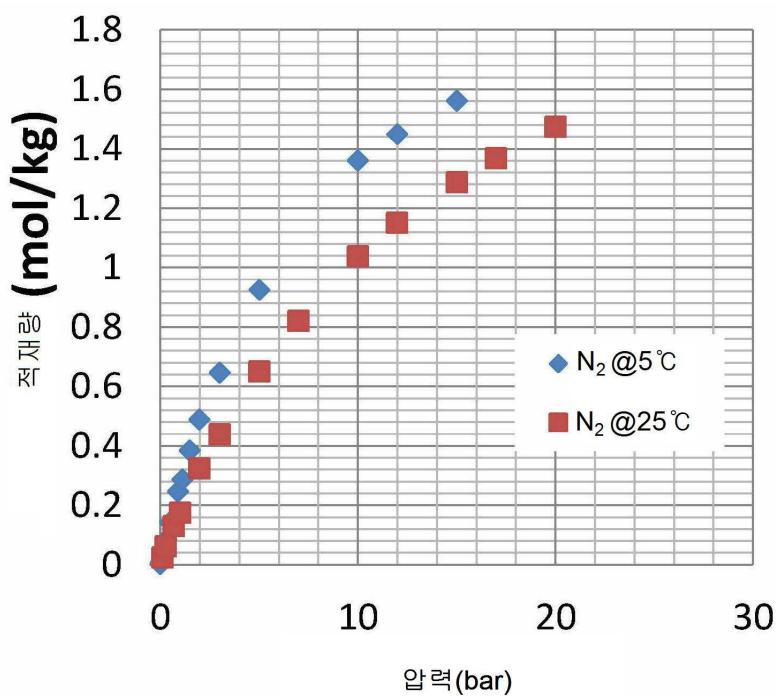
도면14



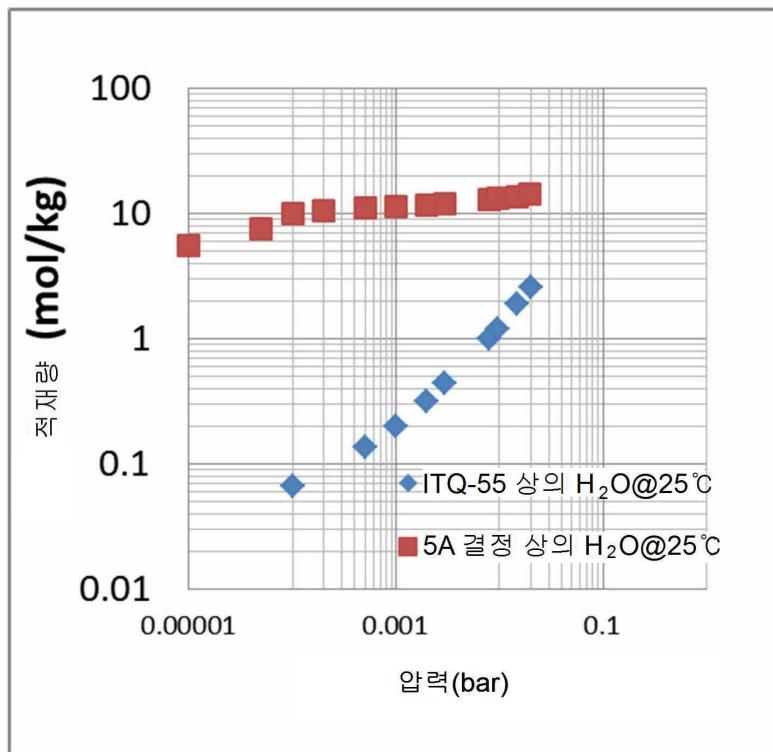
도면15



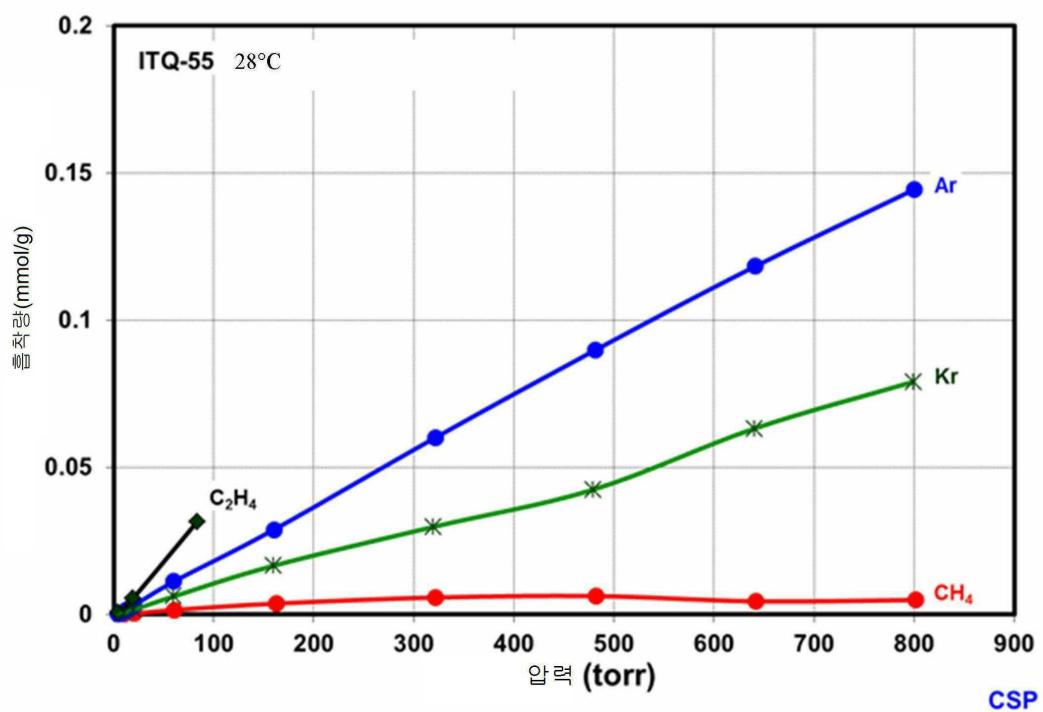
도면16



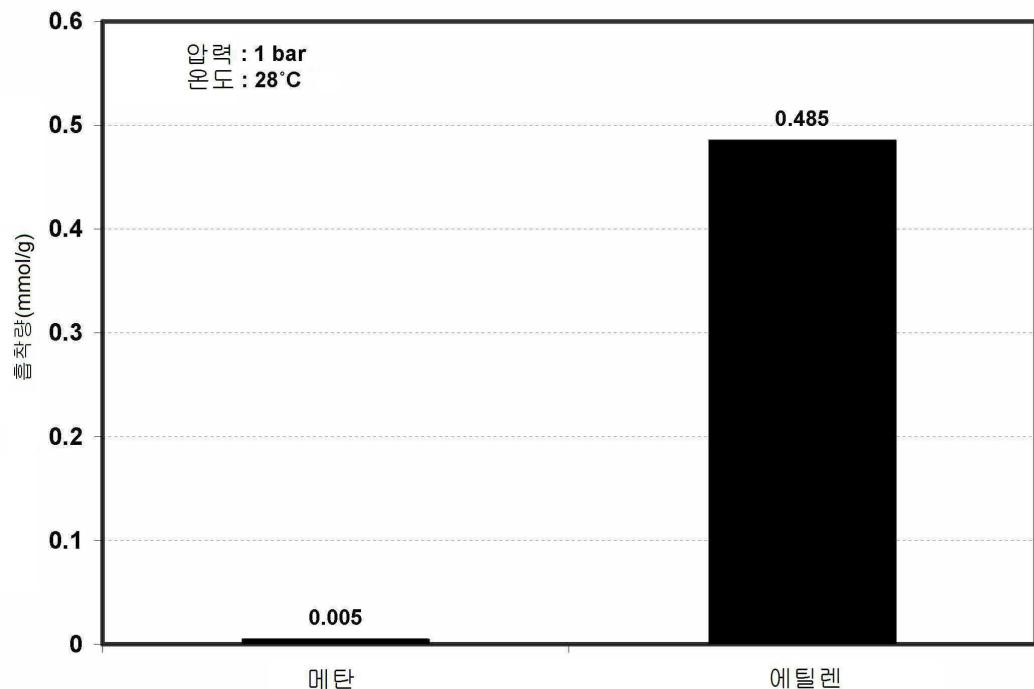
도면17



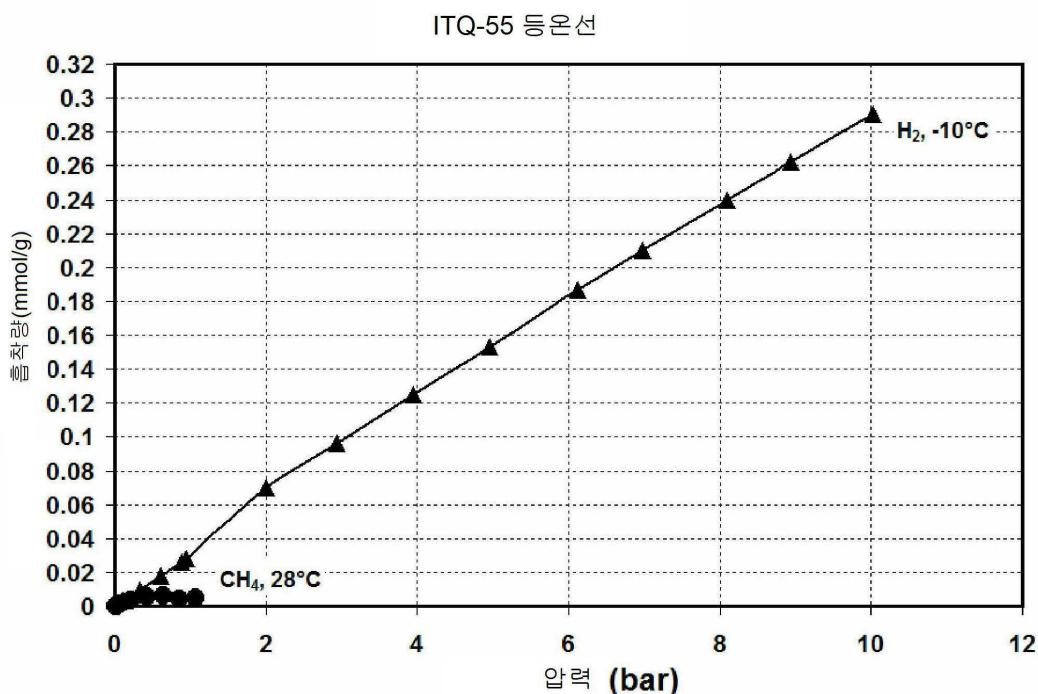
도면18



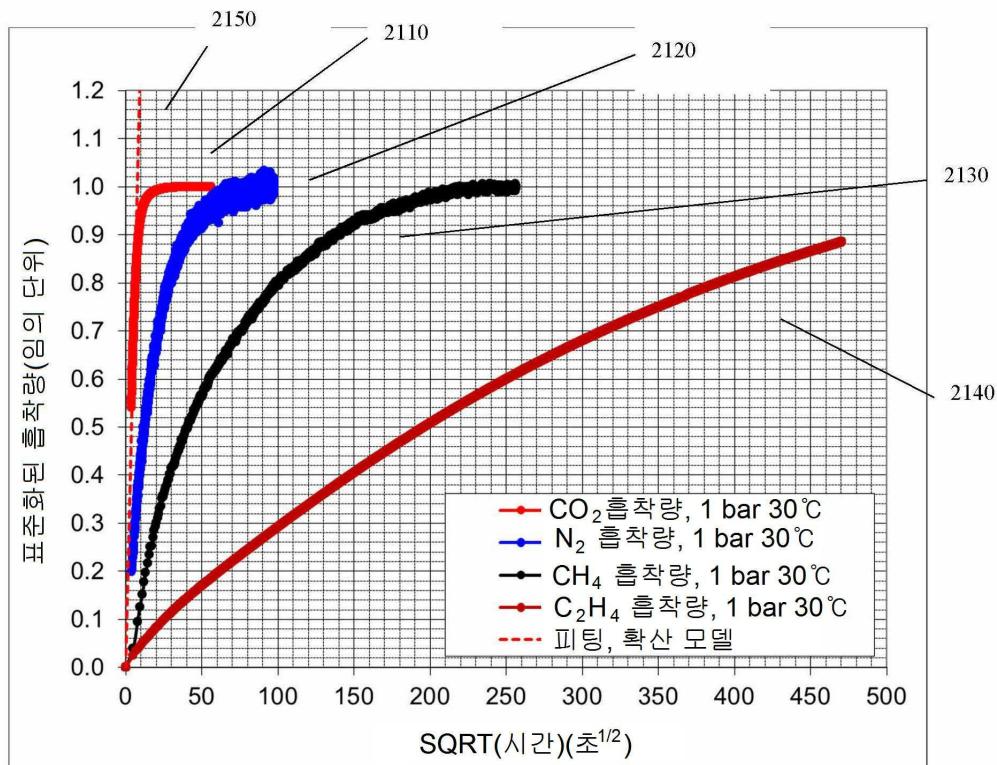
도면19



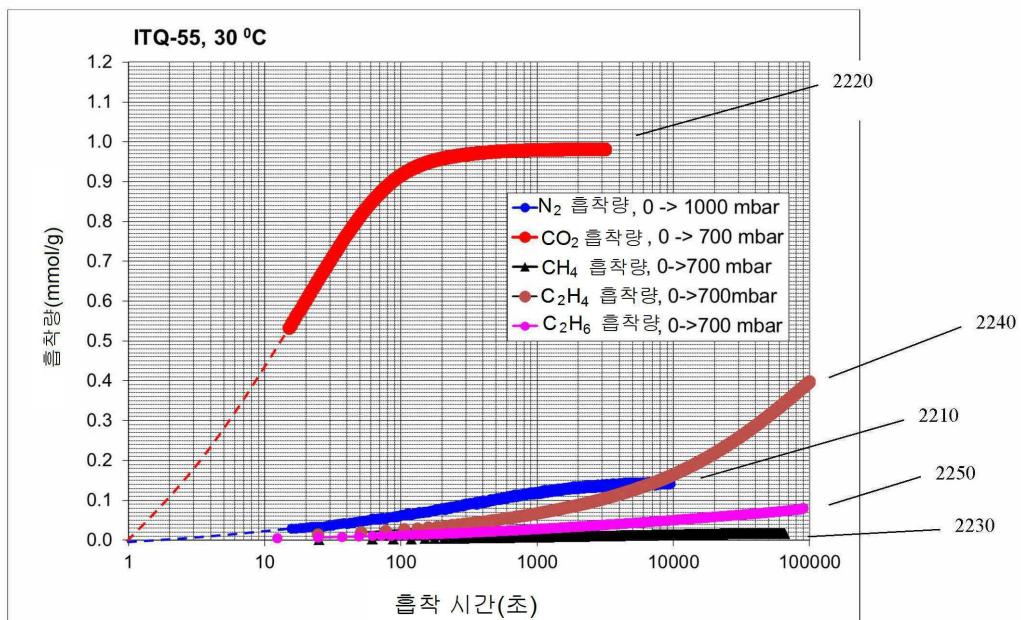
도면20



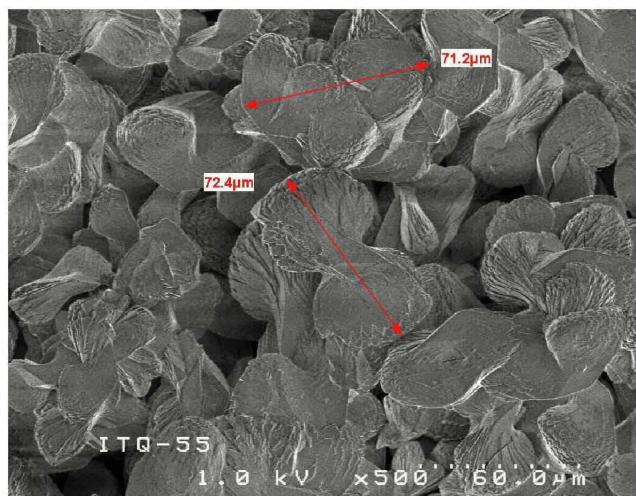
도면21



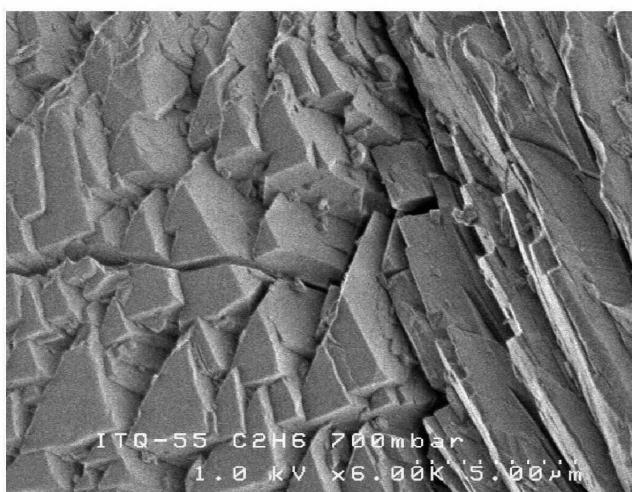
도면22



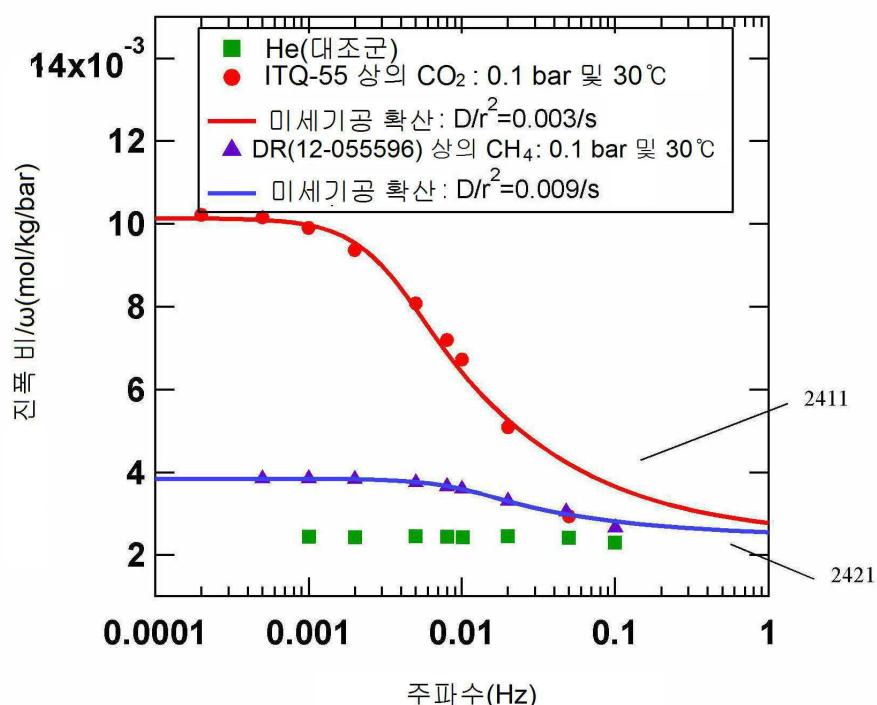
도면23a



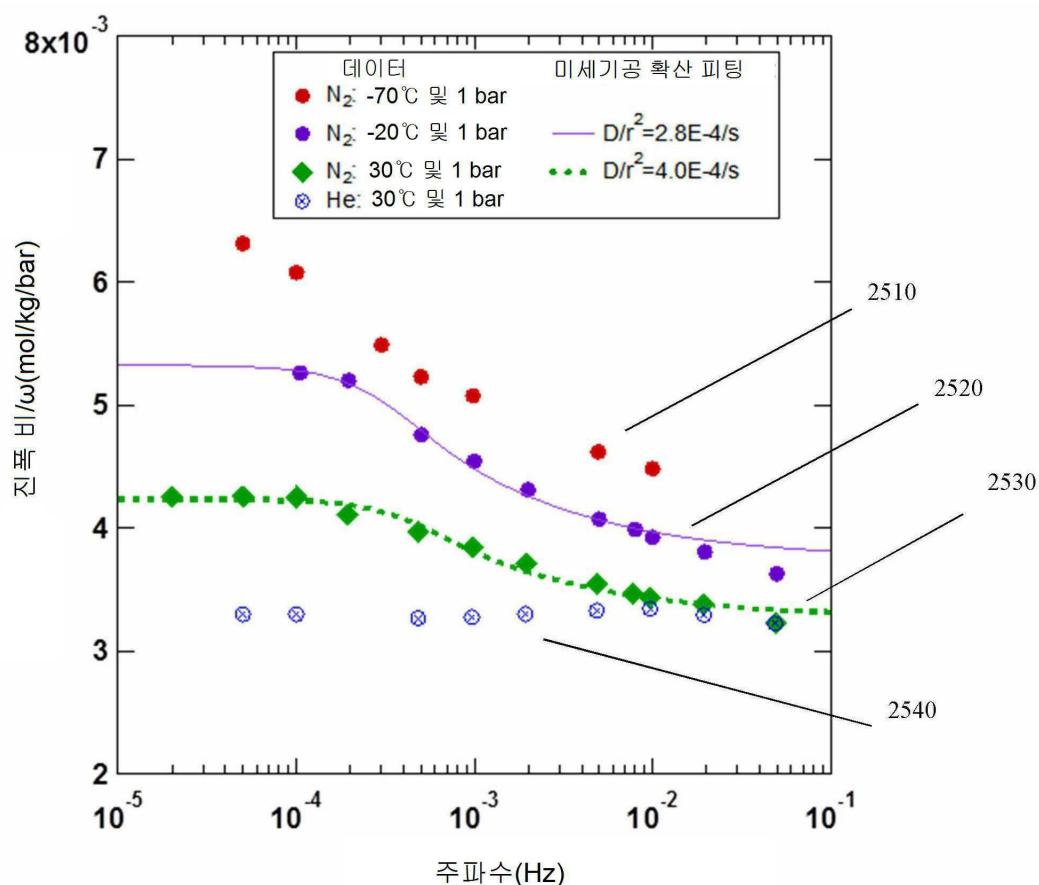
도면23b



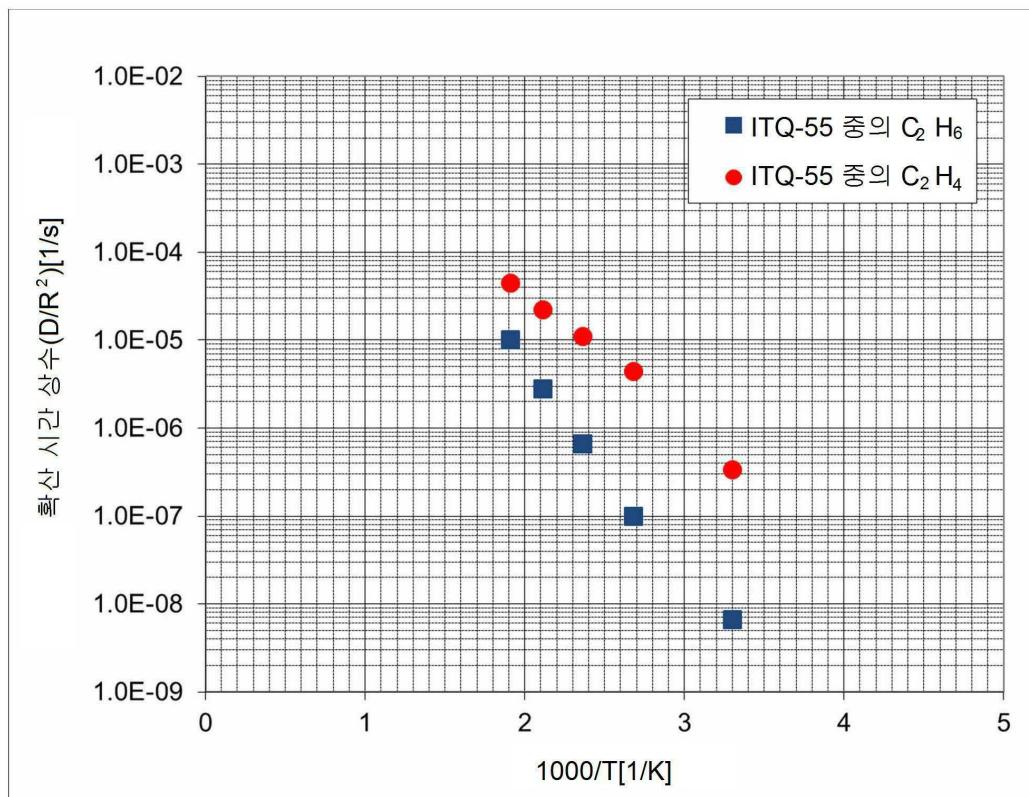
도면24



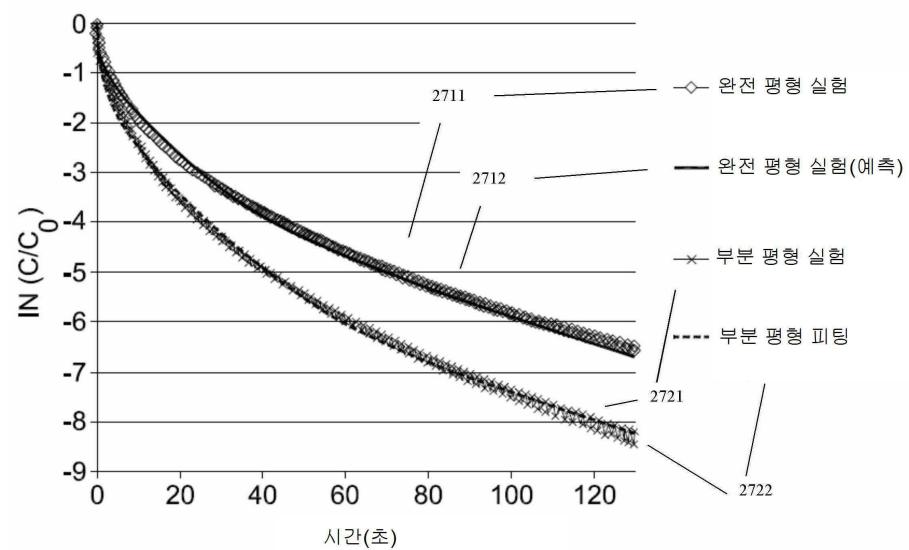
도면25



도면26



도면27



도면28

