(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C01B 33/26

(45) 공고일자 2001년02월01일
(11) 등록번호 10-0279195
(24) 등록일자 2000년10월30일

(21) 출원번호	10-1994-0701953	(65) 공개번호	특1994-0703315
(22) 출원일자	1994년06월07일	(43) 공개일자	1994년10월24일
번역문제출일자	1994년06월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/08382	(87) 국제공개번호	WO 94/08899
(86) 국제출원일자	1993년09월07일	(87) 국제공개일자	1994년04월28일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	7/959,205 1992년10월09일 미국(US)		

(73) 특허권자 세브런 리써치 앤드 테크놀로지 컴퍼니 더블유. 케이스 터너
미합중국 캘리포니아 94120-7141 샌 프란시스코 포스트 오피스 박스 7141
(72) 발명자 유미 나까가와
미합중국 캘리포니아 94708 켄싱톤 스탠포드 애비뉴 247
(74) 대리인 황주명

심사관 : 허수준

(54) 지올라이트 에스에스제트-35

요약

본 발명은 형태상으로 한정된 아자-폴리사이클릭 환계 주형제를 사용하여 결정성 분자체, 특히 거대 세공 지올라이트를 제조하는 방법들에 의해 제조된 신규의 결정성 지올라이트 SSZ-35에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

지올라이트 에스에스제트-35

[발명의 배경]

[발명의 분야]

본 발명은 형태적으로 한정된 아자-폴리사이클리환계 주형제를 사용하여 결정상 분자체, 특히 거대 세공 지올라이트를 제조하는 방법에 의해 제조된 신규의 지올라이트 SSZ-35에 관한 것이다.

[종래기술]

통상적으로, 용어 "분자체"는 한가지 이상의 성분의 선별적인 흡장에 의해 탄화수소 또는 기타 혼합물을 분리하기 위하여 사용되거나 촉매적 전환공정에서 촉매로서 사용될 수 있는 것으로서 고정된 개방-네트워크 구조, 보통 결정상 구조를 갖는 물체를 일컫는다. 용어 "지올라이트"는 보통 약간의 알루미늄, 붕소, 갈륨, 철 및 또는 티탄과 연결되어 실리케이트 격자를 함유하는 분자체를 일컫는다. 본원 명세서에서는 상기 용어 분자체와 지올라이트는 상호 교환적으로 사용될 것이다. 당업자라면 누구나 지올라이트와 관련된 교시 사항들은 분자체로 일컫는 일반적인 부류의 물체에도 마찬가지로 응용될 수 있음을 인정할 것이다.

천연 결정상 분자체 및 합성 결정상 분자체는 촉매 및 흡착제로서 유용하다. 개개의 결정상 분자체는 정렬된 세공구조를 갖는 결정구조에 의해 구분되며 톡특한 X-선 회절 패턴에 의해 특징지워진다. 따라서, 그 결정구조는 상이한 종류의 특징이 되는 공동 및 세공을 규정한다. 따라서, 특정용도에 특정분자체의 이용여부는 최소한 부분적으로 그의 결정구조에 의해 좌우된다.

결정상 분자체는 이들의 톡특한 체질특징으로 인하여 탄화수소 전환, 가스건조 및 분리와 같은 용도에 특히 유용하다. 비록 많은 상이한 결정상 분자체가 알려져 있을지라도, 가스의 분리 및 건조, 탄화수소 및 화학물질의 전환 및 기타용도에 바람직한 특성을 갖는 신규의 지올라이트가 끊임없이 요구되고 있다.

결정상 알루미노실리케이트는 보통 알카리 또는 알카리성 토금속 옥사이드, 실리카 및 알루미나를 함유한 수성반응 혼합물로부터 제조한다. 결정상 보로실리케이트는, 보통, 알루미늄 대신에 붕소를 사용하는 것을 제외하고 유사한 반응 조건하에서 제조한다. 흔히, 합성조건 및 반응 혼합물의 조성을 바꾸어줌으로써 상이한 지올라이트를 형성할 수 있다.

유기주형제는 분자체 결정화의 공정에서 중요한 역할을 하는 것으로 믿어진다. 유기아민 및 사급암모늄양이온이 알. 엠. 발레르(R. M. Barrer) 및 피. 제. 데니(P. J. Denny)에 의해 문헌 J. Chem. Soc. 1961,

971-982페이지에서 공개된 바와같이 1960년 초기에 지올라이트의 합성에 처음으로 사용되었다. 이 방법은 신규한 지올라이트 구조물을 숫적으로 상당히 증대시켜주었을 뿐만아니라 결정상 산물의 조성과 관련하여 선택의 폭을 넓혀 주었다.

본 발명이전에, 실리카 대 알루미나의 비율이 낮은($SiO_2/Al_2O_3 \leq 10$) 생성물을 수득하였다. 그러나, 출발 겔중의 성분으로서 유기양이온을 사용했을때, SiO_2/Al_2O_3의 비율이 상당히 높아진 지올라이트가 얻어졌다. 이들 물질중 일부가 R. M. Barrer 1982, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, New York: Academic Press, Inc.에 요약되어 있다.

불행하게도, 유기양이온의 구조와 생성된 지올라이트 사이의 관계는 문헌[S. I. Zones et al., 1989, Zeolites: Facts, Figures, Future, ed. P. A. Jacobs and R. A. Van Santen, pp.299-309, Amsterdam: Elsevier Science Publishers]에 기록되어 있는 바와같이 하나의 사급 암모늄염을 사용하여 수득할 수 있는 많은 생성물에 의해 증명되거나 문헌[R. M. Barrer, 1989, Zeolite Synthesis, ACS Symposium 398, ed. M. L. Occelli and H. E, Robson, pp. 11-27, American Chemical Society]에 기록되 있는 바와같이 하나의 지올라이트 생성물을 생성할 수 있는 많은 유기양이온에 의해 증명되듯이 예상하기가 어렵다.

따라서, 유기양이온은 지올라이트 결정화 공정에서 많은 예측할 수 없는 방식으로 영향을 미친다고 알려져 있다. 유기양이온의 존재는 주형역할이외에 겔의 특징에도 영향을 미친다. 이와같은 영향은 겔의 pH를 변형시키는 것에서부터 수화의 변화(및 이에따른 시약의 용해성)를 통해 여러가지 성분의 상호작용 및 기타 겔의 물리적성질을 변형시키는 것에 이르기까지 다양할 수 있다. 이에따라, 본 발명자들은 특정 사급 암모늄 염이 많은 겔의 특징에 어떻게 영향을 미치는지를 고려하여 보다 정확하게 그러한 염이 그들의 주형효과에 어떻게 작용하는지를 측정하게 되었다.

지올라이트 합성을 위한 주형제로서 사용되온 많은 유기양이온은 형태적으로 유연하다는 점이 주목받아왔다. 이들 분자들은 수용액에서 많은 형태를 취할 수 있으며, 이에따라 서너가지 주형제들이 특정 결정생성을 유도할 수 있다. 이와같이 형태적으로 유연한 유기 아민 및 양이온을 변형시키는 것과 연관된 연구들이 공개되어 왔다. 예를들면, 문헌[Rollmann and Valyocsik, 1985, Zeolites 5, 123]은 일련의 α,ω-직쇄 디아민에 대한 쇄의 길이를 변화시켰을때 중간-세공생성물이 어떻게 상이하게 얻어지는지를 기술한다. 또한 최근문헌[M. D. Shannon et al., 1991, Nature 353, 417-420]에서는 골격위상과 관련된 세개의 상이한 생성물이 쇄길이가 상이한 새개의 직쇄 비스-사급 암모늄 주형제로부터 형성될 수 있음을 공개하였다.

형태적으로 한정된 유기분자의 구조를 변형시켰을 때도 수득된 지올라이트에 변화를 유도할 수 있다. 이것은 아마도 각 주형의 상이한 입체를 요구하기 때문인 듯하다. 문헌[S. I. Zones, 1989, Zeolites 9, 458-467]은 출발겔(SiO_2/Al_2O_3=100)은 동일한 것을 사용하고 주형은 1,3-디메틸이미다졸륨 하이드록사이드 또는 1,3-디이소프로필이미다졸륨 하이드록사이드를 사용했을때, 전자는 ZSM-22를 후자는 ZSM-23을 제공한다고 기술하였다. 형태적으로 구속된 주형제의 영향에 대한 또다른 연구가 문헌[Y. Nakagawa, et al. Synthesis of Microporous Materials, Volume I, Chapter 16, M. Occelli, H. Robson, ed. ; Van Nostrand Reinhold, New York, 1992]에 기술되어 있다.

요컨데, 실리케이트, 알루미노실리케이트 및 보로실리케이트 계열의 지올라이트를 포함한 여러 종류의 분자체를 합성하기 위하여 여러가지 주형제가 사용되어 왔다. 그러나, 주어진 주형제를 사용함으로써 수득될 수 있는 특정 지올라이트는 현재 기대할 수 없다. 사실, 현재로서는 분자체의 제조에 유용한 효과적인 주형제로서 어떤 주어진 유기양이온이 작용할 것으로 기대하는 정도에 불과하다. 특히, 유기양이온 주형제는 분자체 성질을 갖는 산화물과 널리 알려져 있는 실리케이트, 알루미노실리케이트 알루미노포스페이트, 보로실리케이트, 및 실리코알루미노포스페이트와의 많은 상이한 배합물을 제조하기 위해 사용되어 왔다.

본 발명의 신규한 지올라이트 SSZ-35는 신규의 주형제를 발견하고 이러한 주형제에 의해 생성될 수 있는 지올라이트를 연구해온 노력의 결과로써 개발되었다.

[발명의 목적]

따라서, 본 발명의 목적은 신규의 다차원 거대 세공 결정상 분자체를 제공하는 데 있다.

이러한 본 발명의 목적 및 기타 목적은 하기 요약된 본 발명에 의해 달성된다.

[발명의 요약]

본 발명은 톡특한 성질을 갖는 결정상 분자체 계열에 관한 것으로, 본 명세서에서는 “지올라이트 SSZ-35” 또는 간단히 “SSZ-35”로서 명명하며 또한 이들은 “YN-1”로도 알려져 있다. 바람직하게는 SSZ-35는 실리케이트, 일루미노실리케이트 또는 보로실리케이트 형태로 수득된다. 용어 “실리케이트”는 실리콘 산화물 대 알루미늄 산화물의 몰비율이 높은, 바람직한 몰비율이 100 이상인, 지올라이트를 일컫는다. 본원에 사용된 용어 “보로실리케이트”는 붕소와 실리카 둘 다를 함유한 지올라이트를 말한다.

본 발명의 범위는 분자체 합성에 대한 전문가에게는 SSZ-35의 주요특징에 관한 이하의 상세한 설명 및 이러한 설명을 구체화한 실시예로부터 자명하다.

[발명의 상세한 설명]

[주요 특징]

본 발명은 결정성 다차원 거대 세공 지올라이트의 부류, SSZ-35를 포함한다. 본원에 사용된 용어 “거대 세공”은 평균 세공 크기가 직경 약 6 엉스트롬, 바람직하게는 약 6.5 엉스트롬 내지 약 7.5 엉스트롬임을 의미한다.

제조된 SSZ-35는 실리콘 옥사이드, 게르마늄 옥사이드 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 산화물 대 알루미늄 옥사이드, 갈륨 옥사이드, 철 옥사이드, 붕소 옥사이드, 티탄 옥사이드 및 이들의 혼합물중에서 선택

된 옥사이드의 몰비율이 약 15 이상이고; 하기 표 2의 x-선 회절선을 갖는다. 또한, SSZ-35는 합성되고 무수상태에서 다음과 같은 몰비율의 조성을 갖는다: (약 0.25 내지 약 5.0):(약 0.05 내지 약 3.5)M_2O:W_2O_3:(약 15 이상)YO_2(여기서, Q는 4급 질소 헤테로원자를 갖는 비교적 고정된 폴리사이클릭 환으로 구성되고, M은 알카리 금속 양이온이고, W는 알루미늄, 철, 붕소, 티탄, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되고, Y는 실리콘, 게르마늄 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 옥사이드의 전형적이고 바람직한 범위는 표 1에 기록된 몰비율로 나타난다 :

[표 1]

	전형적인 범위	바람직한 범위
YO_2/W_2O_3	10 이상	20 이상
OH^-/YO_2	0.1 내지 0.7	0.15 내지 0.40
Q/YO_2	0.05 내지 0.50	0.03 내지 0.40
M^+/YO_2	0.01 내지 0.50	0.03 내지 0.40
H_2O/YO_2	15 내지 100	20 내지 50

SSZ-35는 반드시 알루미늄이 유리된 상태로, 즉, 실리카 대 알루미나의 몰비가 ∞로 제조될 수 있다. 용어 "반드시 알루미늄이 유리된"은 이들 물질을 합성하기 위해 알루미늄이 완전히 유리된 반응혼합물을 제조하기가 어렵기 때문에 사용된다. 특히 시판되고 있는 실리카가 사용될때 알루미늄은 거의 항상 좀더 많거나 좀더 적은 정도로 존재한다. 반드시 알루미나-유리된 결정성 규질 분자체를 제조할 수 있는 열수 반응 혼합물은 거의 알루미나가 유리된 것으로서 말할 수 있다. 본원에서는 알루미늄이 예를들면 알루미나 또는 알루미네이트 시약으로서 반응 혼합물에 의도적으로 첨가되지 않고, 알루미늄이 존재하는 경우 이것은 단지 시약중의 오염물로 존재함을 의미한다. 실리카 대 알루미나의 몰비를 증가시키는 추가의 방법은 표준산 리칭 또는 킬레이트화 방법을 사용하는 것이다. 그러나, 반드시 알루미늄-유리된 SSZ-35는 반드시 알루미늄-유리된 실리콘 공급원을 유일한 사면체 금속 산화물 성분으로서 직접 사용하여 합성할 수 있다. SSZ-35는, 또한, 알루미노실리케이트 또는 보로실리케이트로서 직접 제조할 수 있다.

또한, 실리카 대 알루미나의 더욱 낮은 비율은 알루미늄을 결정성 입체망내로 삽입시키는 방법을 사용하여 수득할 수 있다. 예를 들면, 지올라이트를 알루미나 결합제 또는 알루미나의 용해원과 배합하여 열처리함으로써 알루미늄을 삽입시킬 수 있다. 이러한 방법은 1985년 12월 7일자 허여된 미합중국 특허 제4,559,315(Chang, et al)에 기술되어 있다.

SSZ-35는 X-선 회절선에 의해 특정지워지는 신규의 입체망 구조 또는 위상으로 구성된다. 합성된 SSZ-35 지올라이트는 X-선 분말 회절선이 표 3에 기록된 특징적인 선을 나타내는 결정 구조를 가지며, 그러므로써, 다른 공지된 제올라이트와 구분된다.

[표 2]

2θ	d	$100 \times I/I_0$
7.96	11.091	100.0
9.56	9.241	3.5
15.37	5.759	21.2
18.76	4.726	11.9
19.02	4.662	22.7
19.24	4.609	64.8
19.87	4.464	31.9
21.57	4.116	9.7
22.78	3.900	29.3
24.95	3.566	27.4
27.33	3.260	21.4
29.09	3.067	10.7

하소후의 SSZ-35는 X-선 분말 회절패턴이 표 3에 기록된 특징적인 선을 포함하는 결정 구조를 갖는다 :

[표 3]

2θ	d	100 x I/I_0
8.00	11.042	100.0
9.67	9.143	15.5
15.42	5.743	1.5
19.01	4.665	7.9
19.44	4.562	12.0
19.48	4.552	12.5
19.92	4.454	7.0
21.70	4.092	3.2
22.84	3.891	5.0
24.81	3.586	6.7
27.50	3.240	4.8
29.41	3.035	3.9

X-선 분말 회절패턴을 표준기술로 측정하였다. 방사선은 K-알파/구리 이중선이었다. 대형 펜 기록계가 장착된 신덜텔레이션 계수 분광계가 사용되었다. 피크 높이(I) 및 위치[2θ(여기서, θ는 브래그 각이다)의 함수]로부터 판독되고 기록된 선에 상응하는 엉스트롬 단위의 평면간 공간(d)을 계산할 수 있다.

표 2의 X-선 회절선은 "제조된 그 자체의" SSZ-35 제올라이트를 대표적으로 나타낸다. 회절선에서의 약간의 변화가 격자 정수의 변화로 인한 특정 샘플의 실리카-대-알루미나 또는 실리카-대-붕소에서의 변화로부터 일어날 수 있다. 또한, 충분히 작은 결정은 피크의 모양과 강도에 영향을 미치며 상당한 피크 넓이를 유도한다.

하소된 SSZ-35의 X-선 회절선으로부터의 대표적인 피크가 표 3에 기록되어 있다. 하소 또한 "제조된 그 자체의" 물질의 패턴과 비교하여 피크의 강도를 변화시킬 수 있을 뿐만아니라 회절 패턴을 약간 이동시킬 수 있다. 지올라이트에 존재하는 금속 또는 다른 양이온을 여러가지 다른 양이온(예, H^+ 또는 NH_4^+)으로 교환시킴으로써 생성된 제올라이트는, 비록 평면간 공간에서 약간의 이동이 일어나고 피크의 상대강도가 변화하였을지라도, 반드시 동일한 회절선을 발생한다. 이와같이 사소한 불안에도 불구하고, 기본적인 결정격자는 이들 처리에 의해 불변으로 남는다.

[SSZ-35 지올라이트의 제조]

SSZ-35 지올라이트를 제조함에 있어서, 형태적으로 한정된 유기 양이온이 다른 널리 공지된 분자체 주형제의 방식으로 결정화 주형으로서 사용될 수 있다. 그러므로, 일반적으로, SSZ-35는 일가원소 산화물, 이가원소 산화물, 삼가원소 산화물, 및 사가원소 산화물로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나 이상의 활성원을 유기 양이온 주형제와 접촉시켜 제조한다.

실제로, SSZ-35는

(a) 결정상 분자체를 형성할 수 있는 산화물 적어도 한 개의 공급원과 SSZ-35의 형성에 유해하지 않은 음이온성 짝이온을 갖는 형태적으로 한정된 주형제 적어도 한개의 공급원을 함유한 수용액을 제조하고,

(b) 수용액을 SSZ-35의 결정이 형성되기에 충분한 조건하에서 유지시키고,

(c) SSZ-35의 결정을 회수하는 단계로 수행될 수 있는 공정으로 제조한다.

SSZ-35를 제조하는 것으로 밝혀진 특정 주형제 및 제조 조건은 발명의 명칭이 "3,7-디아자바이사이클로[3.3.1]노난 주형제를 사용하여 분자체를 제조하는 방법"으로 출원된 미합중국 특허원 제_____호, 발명의 명칭이 "9-아자바이사이클로[3.3.1]노난 주형제를 사용하여 분자체를 제조하는 방법"으로 출원된 미합중국 특허원 제 _____호, 및 발명의 명칭이 "1,3,3,8,8-펜타메틸-3-아조니아바이사이클로[3.2.1]옥탄 주형제를 사용하여 분자체를 제조하는 방법"으로 출원된 미합중국 특허 제_____호에 기술되어 있다. 이들 특허원의 내용은 본원에 참조사항으로 인용된다.

따라서, SSZ-35는 결정상 물질 및 주형제를 공유 산소원자를 통해 정사면체 배위로 결합된 금속 및 비-금속 산화물과 함유하여 가교된 삼차원 결정구조를 형성할 수 있다. 금속 및 비-금속 산화물은 하나 이상의 삼가원소(들) 및 한개 이상의 사가원소(들)로 이루어진 그룹중에서 선택된 산화물중 하나 또는 이들의 배합물을 포함한다. 삼가원소는 바람직하게는 알루미늄, 붕소, 갈륨, 철, 티탄 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹중에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, 삼가원소는 알루미늄 또는 붕소이다. 사가원소는 바람직하게는 실리콘, 게르마늄 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹중에서 선택된다. 더욱 바람직한 사가원소는 실리콘이다.

반응 혼합물에 대한 알루미늄 옥사이드의 전형적인 공급원은 알루미네이트, 알루미나, 알루미늄 콜로이드, 실라카 졸상에 피복된 알루미늄 옥사이드, 수화 알루미늄 겔(예, $Al(OH)_3$) 및 알루미늄 화합물(예, $AlCl_3$ 및 $Al_2(SO_4)_3$)을 포함한다. 실리콘 옥사이드의 전형적인 공급원은 실리케이트, 실리카 하이드로겔, 규산, 연소된 실리카, 교질성 실리카, 테트라-알킬 오르토실리케이트 및 실리카 하이드록사이드를 포함한다. 붕소뿐만 아니라 갈륨, 게르마늄, 티탄 및 철이 알루미늄 및 실리콘 대응물에 상응하는 형태로 첨가될 수 있다.

다른 방도로서, 지올라이트 시약 공급원이 알루미늄 또는 붕소의 공급원을 제공할 수 있다. 일부경우에, 지올라이트 공급원은 또한 실리카의 공급원을 제공할 수 있다. 또한, 탈 알루미늄화된 형태 또는 탈붕소

화된 형태로서의 지올라이트 공급원이, 첨가된 추가의 실리콘은 예컨데 상기 수득된 통상의 공급원을 사용하면서, 알루미늄 또는 붕소 및 실리카의 공급원으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 공정을 위한 알루미나의 공급원으로서 지올라이트 시약 공급원을 사용한 것이 발명의 명칭이 "합성 지올라이트의 제조방법 및 이의 방법에 의해 수득된 지올라이트"인 1985년 3월 5일 허여된 미합중국 특허 제4,503,024호(Bourgogne et al.)에 기술되어 있다. 이 특허의 내용은 본원의 참조사항으로 인용된다.

전형적으로, 나트륨, 칼륨, 리튬, 세슘, 루비듐, 칼슘 및 마그네슘의 하이드록사이드와 같은 알카리 금속 하이드록사이드 및/또는 알카리 토금속 하이드록사이드가 반응 혼합물에 사용된다; 그러나, 이러한 성분은 등가염기도가 유리되는한 사용되지 않을 수 있다. 주형제는 하이드록사이드 이온을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 따라서, 예컨데, 하이드록사이드 이온을 할라이드로 이온교환시키면, 필요한 알카리 금속 하이드록사이드 양을 줄이거나 없애므로써 유리할 수 있다. 알카리 금속 양이온 또는 알카리 토류 양이온은 전자 전하기가 균형을 이룰 수 있도록 하기 위하여 합성된 결정성 옥사이드 물질의 일부가 될 수 있다.

반응 혼합물은 승온에서 SSZ-35 지올라이트의 결정이 형성될 때까지 유지한다. 열수 결정화는, 보통, 자생압력하에 100℃ 내지 200℃의 온도, 바람직하게는 135℃ 내지 180℃의 온도에서 수행한다. 결정화 기간은 전형적으로 1일 이상이며 바람직하게는 약 4일 내지 약 20일이다.

바람직하게는 지올라이트는 온화한 교반 또는 진탕을 사용하여 제조한다.

열수 결정화단계 동안에, 반응 혼합물로부터 SSZ-35 결정이 자발적으로 핵화될 수 있다. SSZ-35결정을 시드물질로서 사용하는 것이 완전한 결정화가 일어나는데 필요한 시간을 줄이는데 유리할 수 있다. 또한, 시딩은 어떠한 바람직하지 못한 상에서 SSZ-35의 핵화 및/또는 형성을 촉진함으로써 수득된 생성물의 증가된 순도를 유도할 수 있다. 시드로서 사용될 때, SSZ-35 결정은 반응 혼합물에 사용된 실리카 중량의 0.1 내지 10%의 양으로 첨가한다.

일단 지올라이트 결정이 형성되었을때, 반응 혼합물로부터 고체 생성물을 여과와 같은 표준 기계적 분리 기술에 의해 분리한다. 결정을 물로 세척한 다음 예컨데 90℃ 내지 150℃에서 8 내지 24시간 동안 건조시켜 합성된 SSZ-35 지올라이트 결정을 수득한다. 건조단계는 대기압 또는 진공하에서 수행한다.

따라서, SSZ-35는 옥사이드중 하나 또는 배합물을 포함하며, 이들 옥사이드는 일가원소, 이가원소, 삼가원소 및 사가원소중에서 선택된다. 합성된 결정물질은 또한 주형제를 함유한다.

결정상 SSZ-35는 합성된대로 사용하거나 열처리(하소)하여 사용할 수 있다. 보통, 알카리 금속이온은 이온교환에 의해 제거하고 이것을 수소, 암모늄 또는 목적하는 금속이온으로 치환시키는 것이 바람직할 수 있다. 이 지올라이트는 킬레이트화제(예, EDTA) 또는 묽은 산용액으로 리칭시켜 실리카 대 알루미나의 몰비를 증가시킬 수 있다. 또한 지올라이트를 증기 처리할 수 있다. 증기처리는 결정격자가 산으로부터 공격받는 것에 대해 안정하게 해준다. 지올라이트는 수소화-탈수소화 작용이 필요한 용도의 경우에, 텅스텐, 바나듐, 몰리브덴, 레늄, 니켈, 코발트, 크롬, 망간 또는 희금속(예, 팔라듐 또는 백금)과 같은 수소화 성분과 초기에 배합하여 사용할 수 있다. 전형적인 치환 양이온은 희토류, 제 IIA족 및 VIII족 금속과 같은 금속 양이온 뿐만 아니라 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 치환 금속 양이온 가운데, 희토류, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Al, Sn 및 Fe와 같은 금속의 양이온이 특히 바람직하다.

수소, 암모늄, 및 금속 성분들은 SSZ-35내로 이온 교환될 수 있다. 지올라이트 또한 금속으로 함침되거나 금속들은 본 분야에 공지된 표준방법을 사용하여 지올라이트와 물리적으로 및 밀접하게 혼합시킬 수 있다.

전형적인 이온-교환 기술은 합성 지올라이트를 목적하는 치환 양이온 또는 양이온들의 염이 함유된 용액과 접촉시킴을 포함한다. 비록 다양한 염이 사용될 수 있을지라도, 클로라이드 및 다른 할라이드, 아세테이트, 니트레이트, 및 설페이트가 특히 바람직하다. 지올라이트는 보통 이온교환 절차 이전에 하소시켜 채널에 및 표면상에 존재하는 유기물을 제거한다. 이렇게 하는 이유는 보다 효과적인 교환을 낳기 때문이다. 대표적인 이온교환 기술은 1964턴 7월 7일자 허여된 미합중국 특허 제 3,140,249호(Plank. et al), 1964년 7월 7일자 허여된 미합중국 특허 제 3,140,251호(Plank, et al.), 및 1964년 7월 7일자 허여된 미합중국 특허 제 3,140,253호(Plank, et al.)를 포함한 다양한 특허에 기술되어 있다.

목적하는 치환 양이온의 염용액과 접촉시킨후, 지올라이트는 물로 세척시키고 65℃ 내지 약 200℃의 온도로 건조시키는 것이 전형적이다. 세척후, 지올라이트를 공기 또는 불활성 가스하에 약 200℃ 내지 약 800℃의 온도에서 1 내지 48시간 이상동안 하소시켜 탄화수소 전환공정에 특히 유용한 촉매적으로 활성적인 생성물을 생성할 수 있다.

SSZ-35의 합성 형태에 존재하는 양이온과 상관없이, 지올라이트의 기본적인 결정 격자를 형성하는 원자의 공간배열은 반드시 불변으로 남는다. 양이온의 교환은 어찌됐든 지올라이트 격자 구조에 별다른 영향을 미치지 못한다.

SSZ-35는 여러가지의 물리적 형상으로 형성될 수 있다. 일반적으로 언급하면, 지올라이트는 분말, 과립 또는 성형 생성물(예, 2-메쉬(Tyler) 스크린에는 걸러지는 입자크기를 갖는 압출물)의 형태일 수 있다. 촉매를 예컨데 유기 결합제와의 압출에 의해 성형하는 경우, 알루미노실리케이트를 건조전에 압출시키거나, 건조 또는 일부 건조시킨 다음 압출시킬 수 있다.

SSZ-35는 유기전환 공정에 사용된 온도 및 기타 조건에 내성인 다른 물질과 혼합시킬 수 있다. 이러한 매트리스 물질로는 활성 및 불활성 물질, 및 합성 또는 천연 지올라이트 뿐만아니라 점토, 실리카 및 금속 산화물과 같은 무기물질이 포함된다. 무기물질은 천연적이거나 젤라틴 침전물, 졸 또는 겔(실리카와 금속 산화물의 혼합물을 포함)의 형태일 수 있다. 합성 지올라이트와 결합된 상태로 활성물질을 사용했을때 특정 유기전환 공정에서 촉매의 전환 및 선택성을 향상시킬 수 있다. 불활성 물질은 주어진 공정에서 전환양을 조절하여 생성물이 반응속도의 조절을 위한 다른 수단을 사용하지 않더라도 경제적으로 형성될 수 있도록 하는 희석제로서 작용할 수 있다. 흔히, 지올라이트 물질은 천연 점토(예, 벤토나이트 및 카올린)내로 혼입되왔다. 이들 물질(즉, 점토, 옥사이드 등)은 부분적으로 촉매의 결합제로서 작용한다. 석유

정련에서 촉매는 자주 거칠게 다루어지기 때문에 양호한 분쇄 강도 및 마모내성을 갖는 촉매가 제공될 필요가 있다. 그와같은 거친 조작은 촉매를 분말로 분쇄시켜 공정동안에 문제를 야기시키는 경향이 있다.

SSZ-35와 혼합될 수 있는 천연 점토는 몬트모릴로나이트 및 카올린 계열을 포함하며, 이러한 계열에는 통상적으로 Dixie, McNamee, Georgia 및 Florida 점토로 알려진 카올린 및 아-벤토나이트, 또는 주요 광물성분이 할로이사이트, 카올린나이트, 딕카이트 또는 아넉사이트인 것들이 포함된다. 세피올라이트 및 아타펄라이트와 같은 여러가지 점토들이 지지체로서 사용될 수 있다. 이와같은 점토는 처음에 광산에서 캐낸 그 상태로 사용하거나, 하소시키거나, 산으로 처리하거나, 화학적으로 변형시킬 수 있다.

앞서 언급한 물질 이외에, SSZ-35는 다공성 매트릭스 물질 및 매트릭스 물질의 혼합물(예, 실리카, 알루미나, 티타니아, 마그네시아, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아, 티티니아-지르코니아 뿐만아니라 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아와 같은 삼원 조성물)과 혼합시킬 수 있다. 매트리스는 코겔의 형태일 수 있다.

또한, SSZ-35는 합성 및 천연 퍼자사이트(예, X 및 Y), 에리오나이트, 및 모덴나이트와 같은 다른 지올라이트와 혼합시킬 수 있다. 이들은 또한 순수한 합성 지올라이트와 혼합시킬 수 있다. 지올라이트의 배합물 또는 다공성 무기 매트릭스내에 혼합시킬 수 있다.

SSZ-35는 탄화수소 전환 반응에 유용하다. 탄화수소 전환 반응은 탄소함유 화합물을 다른 탄소함유 화합물로 전시키는 화학 및 촉매 공정이다. 탄화수소 전환반응의 예로는 촉매적 크래킹, 수소첨가분해, 탈랍, 알킬화 및 올레핀과 방향족 화합물 형성반응이 포함된다. 본 촉매는 n-파라핀과 나프텐의 이성체화, 이소부틸렌 및 부텐-1과 같은 올레핀계 또는 아세틸렌계 화합물의 중합화, 및 올리고머화, 폴리알킬 치환된 방향족 화합물(예, m-크실렌)의 개질, 알킬화 및 이성체화, 및 방향족 화합물(예, 톨루엔)의 불균화에 의해 벤젠, 크실렌 및 고질 메틸벤젠을 제공하는 다른 석유 정련 및 탄화수소 전환에 유용하다. SSZ-35는 고도의 선택성을 가지며 탄화수소 전환 조건하에 총 생성물에 비하여 목적하는 생성물의 높은 퍼센트를 제공할 수 있다.

SSZ-35 지올라이트는 탄화수소 원료를 가공하는데 사용할 수 있다. 탄화수소 원료는 탄소화합물을 함유하며 최초 석유분획, 재순환 석유분획, 쉐일유, 액화석탄, 타르샌드오일과 같은 많은 다른 공급원으로부터 얻을 수 있고 지올라이트 촉매반응에 민감한 탄소함유유체는 어떠한 것일 수도 있다. 탄화수소 공급물을 처리하는 공정의 유형에 따라, 공급물은 금속을 함유하거나 금속을 함유하지 않을 수 있으며, 또한 공급물은 많거나 적은 질소 또는 황 불순물을 가질 수 있다. 그러나, 일반적으로 공급물중에 금속, 질소 및 황 함량이 적으면 적을수록 공정은 더욱 더 효율적임은 자명하다 할 것이다.

탄화수소 공급물의 전환은 예를들면 유동화베드, 이동베드 또는 고정베드 반응도중에서 원하는 공정의 유형에 따라 어떠한 편리한 방식으로도 진행시킬 수 있다. 촉매입자의 제형은 전환공정 및 작동방법에 따라 다양하다.

제 VIII족 금속(예, 백금)과 같은 금속을 함유한 본 발명의 촉매를 사용하여 수행할 수 있는 다른 반응으로는 수소첨가-탈수소 반응, 탈질소 및 탈황반응이 포함된다.

SSZ-35는 활성 또는 비활성 지지체와 함께, 유기 또는 무기결합제와 함께 및 추가의 금속과 함께 또는 이러한 금속없이 탄화수소 전환반응에 사용될 수 있다. 이들 반응은 반응조절과 마찬가지로 본 분야에 널리 알려져 있다.

수소첨가 촉진제를 함유한 SSZ-35 촉매를 사용하여 중질 석유 잔류원료, 순환 원료 및 기타 수소첨가분해 충전원료는 175℃ 내지 485℃의 온도범위, 1 내지 100의 수소대 탄화수소 충전물의 몰비, 0.5 내지 350바아의 압력범위, 및 0.1 내지 30의 액체 시간당 공간속도(LHSV)를 포함한 수소첨가분해 조건하에 수소첨가분해시킬 수 있다.

수소첨가분해 촉매는 수소첨가분해 촉매에 통상 사용된 유형의 수소화 성분 적어도 한개의 유효량을 함유한다. 수소화 성분은 염, 착물 및 이들을 함유한 용액을 포함하여 하나 이상의 VIB족과 VIII족 금속으로 이루어진 수소화 촉매의 그룹중에서 일반적으로 선택된다. 수소화 촉매는 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 및 이들의 혼합물중 적어도 한개로 이루어진 그룹 또는 니켈, 몰리브덴, 코발트, 텅스텐, 티탄, 크롬 및 이들의 혼합물중 적어도 한개로 이루어진 그룹의 금속, 염 및 착물의 그룹중에서 선택되는 것이 바람직하다. 촉매적으로 활성을 나타내는 금속 또는 금속들은 원소상태, 또는 옥사이드, 설파이드, 할라이드, 카르복실레이트등과 같은 몇가지 형태의 금속 또는 금속들을 포함한다.

수소화 촉매는 수소첨가분해 촉매의 수소화 기능을 제공하기에 충분한 량, 바람직하게는 0.005 내지 25중량%의 범위로 존재한다.

SSZ-35 함유 수소첨가분해 촉매는 종래의 수소첨가분해 촉매(예, 수소첨가분해 촉매중의 한 성분으로서 사용되어온 알루미노실리케이트)와 혼합하여 사용할 수 있다. 수소첨가분해 촉매의 일부성분으로서 사용가능한 대표적인 지올라이트성 알루미노실리케이트는 지올라이트 Y(스팀-안정화된, 예 초-안정한 Y를 포함), 지올라이트 X, 지올라이트 베타(1963년 3월 7일자로 Wadlinger등에 허여된 미합중국 특허 제 3,308,069호), 지올라이트 ZK-20(1969년 8월 5일자로 Kerr에 허여된 미합중국 특허 제 3,459,676호) 지올라이트 ZSM-3(1968년 12월 10일 Pitman에 허여된 미합중국 특허 제 3,415,736호), 퍼자사이트, MCM-22, LZ-10(1982년 6월 9일자 영국 특허 제 2,014,970호), ZSM-5형 지올라이트(예, ZSM-5, ZSM011, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48), 실리칼라이트와 같은 결정성 실리케이트(1977년 12월 6일자로 Gross등에 허여된 미합중국 특허 제 4,061,724호), 에리오나이트, 모덴나이트, 오프레타이트, 챠바타이트, FU-1형 지올라이트, NU-형 지올라이트, LZ-210-형 지올라이트 및 이들의 혼합물이다. 적어도 약 1중량% 미만의 Na_2O를 함유한 종래의 수소첨가분해촉매가 일반적으로 바람직하다. SSZ-35 성분과 종래의 수소첨가분해 성분의 상대적인 양은, 적어도 부분적으로, 선택된 탄화수소 원료 및 이로부터 얻을 수 있는 목적 생성물의 분포에 의해 결정되지만, 모든 경우에 있어서 SSZ-35의 유효량이 사용된다. 종래의 수소첨가분해촉매(THC)성분이 사용될 때, THC 대 SSZ-35의 상대적인 중량비는 일반적으로 약 1:10 내지 약 500 대 1, 바람

직하게는 약 1:10 내지 약 200:1, 더욱 바람직하게는 약 1:2 내지 약 50:1, 가장 바람직하게는 약 1:1 내지 약 20:1이다.

전형적으로 수소첨가분해 촉매는 무정형 촉매 무기 산화물, 예컨데 촉매적으로 활성적인 실리카-알루미나, 점토, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카-지르코니아, 실리카-마그네시아, 알루미나-보리아, 알루미나-티타니아 등 및 이들의 혼합물을 포함하여 수소첨가분해 촉매의 제형에 종래에 사용되온 무기 산화물 매트릭스 성분 중 어느것일 수 있는 무기 산화물 매트릭스 성분과 함께 사용된다. 종래의 수소첨가분해 촉매 및 SSZ-35는 별도로 매트릭스 성분과 혼합한 다음 서로 혼합하거나, THC 성분과 SSZ-35를 혼합한 다음 매트릭스 성분과 함께 혼합할 수 있다.

SSZ-35는 직쇄 파라핀을 선택적으로 제거함으로써 탄화수소 공급물을 탈랍시키는데 사용할 수 있다. 촉매적 탈랍 조건은 대체로 사용된 공급물 및 바람직한 유동점에 의해 결정된다. 일반적으로, 온도는 약 200℃ 내지 약 475℃, 바람직하게는 약 250℃ 내지 약 450℃이다. 압력은 전형적으로 약 15pisg 내지 약 3000psig, 바람직하게는 약 200psig 내지 3000psig이다. 액체 시간당 공간속도(LHSV)는 바람직하게는 0.1 내지 20, 더욱 바람직하게는 약 2.0 내지 약 10이다.

수소는 촉매적 탈랍 공정동안 반응대에 존재하는 것이 바람직하다. 수소대 공급물의 비율은 약 500 내지 약 30,000 SCF/bbl(배럴당 표준 입방피트)이 전형적이며, 바람직하게는 약 1000 내지 약 20,000 SCF/bbl이다. 일반적으로, 수소는 생성물로부터 분리되고 반응대로 재순환된다. 전형적인 공급물은 경질가스오일, 중질가스오일 및 비점이 약 350°F의 차두원유를 포함한다.

SSZ-35 수소첨가탈랍 촉매는 임의로 탈랍 촉매에 통상 사용되는 유형의 수소첨가 성분을 함유한다. 수소첨가 성분은 염, 착물 및 이들 금속을 함유한 융액을 포함하여 VIB 및 VIII족 중 한개 이상의 금속으로 이루어진 수소첨가 촉매의 그룹중에서 선택될 수 있다. 바람직한 수소첨가 촉매는 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나로 이루어진 그룹 또는 니켈, 몰리브덴, 코발트, 텅스텐, 티탄, 크롬 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중의 적어도 하나로 이루어진 그룹중에서 선택된 금속, 염 및 착물의 그룹중 적어도 하나이다. 촉매적으로 활성을 나타내는 금속 또는 금속들은 원소 상태 또는 옥사이드, 설파이드, 할라이드, 카르복실레이트등과 같은 몇가지 형태의 금속 또는 금속들을 포함한다.

수소첨가 성분은 효과적인 수소첨가 탈랍 및 수소첨가 이성체화 촉매를 제공하기에 유효한 양, 바람직하게는 약 0.05 내지 5중량%의 양으로 초래한다. 촉매는 크래킹 반응의 댓가로 이소탈랍을 증가시키는 방식으로 작동시킬 수 있다.

SSZ-35는 경질 직행 나프타 및 유사한 혼합물을 고도의 방향족 혼합물로 전환시키는데 사용할 수 있다. 따라서, 바람직하게는 비점이 약 40℃ 이상 약 200℃ 미만인 노르말 및 약간 측쇄화된 탄화수소를 약 400℃ 내지 600℃, 바람직하게는 480℃ 내지 550℃의 온도, 대기압 내지 10바아의 압력 및 0.1 내지 15의 액체 시간당 공간 속도(LHSV)에서 지올라이트와 접촉시켜 실질적으로 보다 큰 옥탄가 방향족 화합물의 함량을 갖는 생성물로 전환시킬 수 있다.

전환 촉매는 바람직하게는 VIII족 금속 화합물을 함유하여 상업적으로 사용하기에 충분한 활성을 갖는다. 본원에 사용된 VIII족 금속 화합물은 금속 그 자체 또는 이의 화합물을 의미한다. VIII족 희금속 및 이의 화합물, 백금, 팔라듐 및 이리듐, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 레늄 또는 주석, 또는 이들의 혼합물이 또한 VIII족 금속 화합물, 바람직하게는 희금속 화합물과 함께 사용될 수 있다. 가장 바람직한 금속은 백금이다. 전환 촉매에 존재하는 VIII족 금속의 양은 개질 촉매에 사용하는 통상의 범위내이어야 하며, 즉 약 0.05 내지 2.0중량%이고, 바람직하게는 0.2 내지 0.8중량%이다.

지올라이트/VIII족 금속 전환 촉매는 결합제 또는 매트릭스없이 사용될 수 있다. 바람직한 무기 매트릭스는 Cab-O-Sil 또는 루독스와 같은 실리카-기본 결합제이다. 마그네시아 및 티타니아와 같은 다른 매트리스들이 사용될 수 있다. 바람직한 무기 매트릭스는 비산성이다.

전환 촉매를 예컨데 염기성 금속(예, 알카리 금속 화합물)로 중화시켜 그 촉매를 산도를 거의 띄지 않도록 하는 것은 방향족 화합물을 유용한 양 만큼 선택적으로 생산하는데 중요하다. 이 지올라이트는 보통 알카리 금속 하이드록사이드를 함유한 혼합물로부터 제조하여 이에따라 약 1 내지 3중량%의 알카리 금속을 갖는다. 이러한 고 수준의 알카리 금속, 보통 나트륨 또는 칼륨이 대부분의 촉매용으로 부적합하다. 그 이유는 이들의 크래킹 반응시 촉매를 상당히 탈활성화시키기 때문이다. 보통, 알카리 금속은 수소 또는 암모늄 이온으로 이온교환시켜 제거하여 낮은 수준으로 떨어뜨린다. 본원에 사용된 알카리 금속 화합물은 원소 또는 이온 알카리 금속 또는 이들의 염기성 화합물을 의미한다. 놀랍게도, 지올라이트 자체가 실질적으로 산성으로부터 유리되지 않으면, 합성 반응을 방향족 화합물의 생성으로 돌리는 본 발명의 공정에서 염기성 화합물이 요구된다. 또한, SSZ-35 지올라이트는 실질적으로 산도를 줄이기 위하여 보조 실리케이트 형태로 이용될 수 있다.

지올라이트를 산성으로부터 거의 유리시키는데 필요한 알카리 금속의 양은 지올라이트의 알루미늄 함량을 기준으로 표준기술을 사용하여 계산할 수 있다. 정상적인 환경하에서, 이온 교환없이 제조된 지올라이트는 촉매의 산성을 중화시킬시에 충분한 알카리 금속을 함유한다. 만일 알카리 금속이 없는 지올라이트가 출발물질인 경우, 알카리 금속 이온을 지올라이트내로 이온교환시켜 지올라이트의 산성을 거의 제거할 수 있다. 몰 기준으로 계산된 산부위의 약 100% 또는 그 이상의 알카리 금속 함량이면 충분하다.

염기성 금속 함량이 몰 기준으로 산부위의 100% 미만인 경우, 1982년 8월 31일 Detz등에 허여된 미합중국 특허 제 4,347,354호에 기술된 시험을 사용하여 지올라이트가 산성으로부터 거의 유리되었는지를 측정할 수 있다.

바람직한 알카리 금속은 나트륨, 칼륨 및 세슘이다. 제올라이트 자체는 단지 아주 높은 실리카:알루미나 몰비에서만 산성으로부터 실질적으로 유리될 수 있다: "필수적으로 실리카로 이루어진 제올라이트"는 염기의 중화없이 산성으로부터 실질적으로 유리된 지올라이트를 의미한다.

탄화수소 크래킹 원료는, 수소없이, 0.5 내지 50의 액체 시간당 공간속도, 약 260°F 내지 1625°F의 온도, 및 아대기압 내지 수백기압, 전형적으로는 약 대기압 내지 약 5기압의 압력에서 SSZ-35를 사용하여 촉매

적으로 크래킹시킬 수 있다.

이 목적을 위해 SSZ-35 촉매를 무기 산화물 지지체의 혼합물 뿐만아니라 통상의 크래킹 촉매와 혼합시킬 수 있다.

수소첨가분해 촉매의 경우에서 처럼, SSZ-35가 수소의 부재하에 촉매적 크래킹 촉매로서 사용될 때, 이 촉매 SSZ-35는 종래의 크래킹 촉매(예, 크래킹 촉매중의 성분으로서 사용되온 알루미노실리케이트)와 함께 사용할 수 있다. 크래킹 촉매로서 유용하며 수소첨가분해 촉매의 일부성분으로서 사용가능한 것으로서 상기된 대표적인 제올라이트성 알루미노실리케이트는 지올라이트 Y(스팀-안정화된, 예초-안정한 Y를 포함), 지올라이트 X, 지올라이트 베타(1963턴 3월 7일자로 Wadlinger등에 허여된 미합중국 특허 제 3,308,069호), 지올라이트 ZK-20(1969년 8월 5일자로 Kerr에 허여된 미합중국 특허 제3,459,676호), 지올라이트 ZSM-3(1968년 12월 10일 Pitman에 허여된 미합중국 특허 제 3,415,736호), 퍼자사이트 MCM-22, LZ-10(1982년 6월 9일자 영국 특허 제 2,014,970호), ZSM-5형 지올라이트(예, ZSM-5, ZSM011, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48), 실리칼라이트와 같은 결정성 실리케이트(1977년 12월 6일자로 Gross등에 허여된 미합중국 특허 제 4,061,724호), 에리오나이트, 모덴나이트, 오프레타이트, 차바타이트, FU-1형 지올라이트, NU-형 지올라이트, LZ-210-형 지올라이트 및 이들의 혼합물이다. 적어도 약 1중량% 미만의 Na_2O를 함유한 종래의 크래킹 촉매가 일반적으로 바람직하다. SSZ-35성분과 종래의 수소첨가분해 성분의 상대적인 양은, 적어도 부분적으로 선택된 탄화수소 원료 및 이로부터 얻을 수 있는 목적 생성물의 분포에 의해 결정되지만, 모든 경우에 있어서 SSZ-35의 유효량이 사용된다. 종래의 크래킹 촉매(TC)성분이 사용될 때, TC 대 SSZ-35의 상대적인 중량비는 일반적으로 약 1:10 내지 약 500 대 1, 바람직하게는 약 1:10 내지 약 200:1, 더욱 바람직하게는 약 1:2 내지 약 50:1, 가장 바람직하게는 약 1:1 내지 약 20:1이다.

전형적으로 크래킹 촉매는 무정형 촉매 무기 산화물, 예컨데 촉매적으로 활성적인 실리카-알루미나, 점토, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카-지르코니아, 실리카-마그네시아, 알루미나-보리아, 알루미나-티타니아 등 및 이들의 혼합물을 포함하여 FCC 촉매의 제형에 종래에 사용되온 무기 산화물 매트릭스 성분중 어느것일 수 있는 무기 산화물 매트릭스 성분과 함께 사용된다. 종래의 크래킹 촉매 및 SSZ-35는 별도로 매트릭스 성분과 혼합한 다음 서로 혼합하거나, TC 성분과 SSZ-35를 혼합한 다음 매트릭스 성분과 함께 혼합할 수 있다.

종래의 크래킹 촉매와 SSZ-35의 혼합물은 촉매적 크래킹 조건하에 원유 원료와 접촉시켜 그러한 물의 동시존재 결과를 낳는 방식으로 실행할 수 있다. 예를들면, 종래의 크래킹 촉매 및 SSZ-35를 하나의 촉매입자로 함유하는 촉매를 사용하거나, 매트릭스 성분과 함께 또는 없이 SSZ-35를 구별되는 성분으로서 종래의 크래킹 촉매에 첨가할 수 있다.

SSZ-35는, 또한, 탄수소가 약 2 내지 21, 바람직하게는 2 내지 5인 직쇄 및 측쇄 올레핀을 올리고머화 하는데 사용할 수 있다. 이 공정의 생성물인 올리고머는 두 연료, 즉 가솔린 또는 가솔린 혼합원료 및 화학물질에 유용한 중질 올레핀의 중간체이다.

올리고머화 공정은 가스상의 올레핀 원료를 SSZ-35와 약 450°F 내지 약 1200°F의 온도, 약 0.2 내지 약 50의 LHSV 및 약 0.1 내지 약 50 기압의 탄화수소 부분압과 접촉시킴을 포함한다.

또한, 원료가 지올라이트 촉매와의 접촉시에 액체상으로 존재할 경우, 약 450°F이하의 온도를 사용하여 원료를 올리고머화 시킬 수 있다. 따라서, 올레핀 원료를 액체상중에서 지올라이트 촉매와 접촉시킬 때, 약 50°F 내지 약 450°F, 바람직하게는 80°F 내지 400°F의 온도 및 약 0.05 내지 20의 WHSV, 바람직하게는 0.1 내지 10의 WHSV가 사용될 수 있다. 사용된 압력이 액체상중에서 시스템을 유지시키기에 충분해야 함은 자명하다. 본 분야에 알려져 있는 바와같이 압력은 올레핀 공급물의 탄소원자수와 온도의 함수이다. 적합한 압력은 약 0 psig 내지 약 3000psig이다.

지올라이트는 이와 결합되어 있고 본 분야에 잘 알려진 기술에 따라 여러가지 다른 양이온에 의해 치환되는 최초 양이온을 가질 수 있다. 전형적인 양이온은 수소, 암모늄 및 금속 양이온, 또는 이들의 혼합물이다. 치환 금속 양이온 가운데 특히 바람직한 것은 희토류 금속, 망간, 칼슘, 주기율표의 II족 금속(예, 아연), 및 주기율표의 VIII족 금속(예, 니켈)과 같은 금속의 양이온이다. 필수요건중 하나는 지올라이트가 극히 낮은 방향족화 활성 갖도록 하는 것이다. 즉, 생산된 방향족 화합물의 양이 약 20중량%가 넘어서는 안된다. 이것은 n-헥산을 분해시킬 수 있는 능력을 측정했을때 약 0.1 내지 약 120, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 100의 조절된 산 활성[알파값]을 갖는 지올라이트를 사용함으로써 달성된다.

알파값은 본 분야에 공지된 표준 시험[참조 예: 1976년 6월 1일자로 Givens등에 허여된 미합중국 특허 제 3,960,978호]에 의해 규정된다. 이 특허 문헌의 내용은 본원의 참조사항으로 인용된다. 필요한 경우, 이와같은 지올라이트는 스팀처리에 의해, 전환공정에서의 사용에 의해, 또는 당업자에 의해 실시되는 기타 방법에 의해 수득될 수 있다.

SSZ-35는 경질가스 C_2-C_6 파라핀 및/또는 올레핀을 방향족 화합물을 포함하여 고분자량의 탄화수소로 전환시키는데 사용할 수 있다. C_2-C_6 파라핀 및/또는 올레핀을 방향족 화합물로 전환시키는데 100℃ 내지 700℃의 작동온도, 0 내지 1000psig의 작동압력 및 0.5 내지 40hr^{-1} WHSV(중량 시간당 공간속도)의 공간속도를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 지올라이트는 주기율표의 IB족, IIB족, VIII족 및 IIIA족으로 이루어진 그룹중에서 선택되는 금속의 촉매금속 또는 금속 산화물을 함유할 수 있으며, 가장 바람직하게는 약 0.05 내지 5중량%의 갈륨 또는 아연을 함유하는 것이다.

SSZ-35는 혼합된 지방족 및 방향족 탄화수소를 함유한 가솔린 비점 탄화수소 생성물에 탄소수 1 내지 10의 저급 지방족 알콜을 축합시키는데 사용할 수 있다. 축합반응은 약 500°F 내지 1000°F의 온도, 약 0.5psig 내지 1000psig의 압력 및 약 0.5 내지 50 WHSV의 공간속도에서 진행한다. 1975년 7월 8일자로 Butter등에 허여된 미합중국 특허 제 3,894,107호에 기술된 방법은 보다 특정적으로 그 방법에 사용된 조건을 기술한다. 이 특허의 내용은 본원의 참조사항으로 인용된다.

본 발명의 촉매는 수소형태이거나, 바람직하게는 약 0.05 내지 5중량%의 암모늄 또는 금속 양이온이 함유되도록 교환되거나 함침된 염기일 수 있다. 존재할 수 있는 금속 양이온은 주기율표의 I족 내지 VIII족의 모든 금속이다. 그러나, IA족 금속의 경우에 양이온함량은 촉매를 효과적으로 불활성화시킬 만큼 많아서는 아니된다.

본 발명의 촉매는 C_4 내지 C_7 탄화수소를 이성화하는데 고도로 활성적이고 고도로 선택적이다. 활성이라 함은 촉매가 고도의 측쇄파라핀에 열역학적으로 유리한 비교적 낮은 온도에서 작동할 수 있음을 의미한다. 결국, 본 촉매는 고옥탄가 산물을 생성할 수 있다. 고도의 선택성이라 함은 촉매가 고옥탄가에서 작용될 때 비교적 높은 액체수율이 달성될 수 있음을 의미한다.

본 발명의 공정은 이성체화 촉매를 이성체화 조건하에 탄화수소 공급물과 접촉시킴을 포함한다. 공급물은 30°F 내지 250°F, 바람직하게는 60°F 내지 200°F에서 비등하는 경직행 분획이 바람직하다. 본 발명의 방법을 위한 탄화수소 공급물은 실질적인 양의 C_4 내지 C_7 노르말 및 측쇄된 저옥탄가 탄화수소, 보다 바람직하게는 C_5 및 C_6탄화수소를 포함한다.

본 발명의 공정에서 압력은 50psig 내지 1000psig가 바람직하며, 보다 바람직하게는 100psig 내지 500psig이다. 액체 시간당 공간속도(LHSV)는 약 1 내지 약 10이 바람직하며, 보다 바람직하게는 약 1 내지 약 4이다. 또한 수소의 존재하에 이성화반응을 수행하는 것이 바람직하다. 수소는 수소 대 탄화수소의 비(H_2/HC)가 0.5 내지 10H_2/HC가 되도록 첨가하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 내지 8H_2/HC가 되도록 수소를 첨가하는 것이다. 이성화 분야의 전문가에 널리 알려져 있듯이, 상기 범위에서의 온도의 초기 선택은 주로 공급물과 촉매의 특징을 고려한 목적하는 전환 수준의 함수로서 이루어진다. 그런후, 상대적인 고정 전환값을 제공하기 위하여는 실행동안에 일어나는 탈활성화가 보상되도록 온도는 서서히 증가시켜야 한다.

본 발명의 공정에서 저황 공급물이 특히 바람직하다. 공급물은 바람직하게는 10ppm 미만, 보다 바람직하게는 1ppm미만, 가장 바람직하게는 0.1ppm미만의 황을 함유한다. 황의 수준이 낮지 않은 공급물의 경우에, 이 공급물을 예비포화대에서 황독중에 내성인 수소화 촉매로 수소첨가시켜 허용되는 수준을 달성할 수 있다. 이와같은 수소첨가 탈황 공정에 적합한 촉매의 예로는 알루미나-함유한 지지체 및 소량 촉매 비율의 몰리브덴 옥사이드, 코발트 옥사이드 및/또는 니켈 옥사이드를 들 수 있다. 알루미나 수소첨가 촉매상의 백금도 작용할 수 있다. 어떤 경우든 황의 흡수제는 본 발명의 이성화 촉매의 상부가 아니라 수소첨가 촉매의 하부에 위치시킨다. 황 흡수제의 예로는 다공성 내열성 무기 산화물상의 알카리 또는 알카리성 토류금속, 아연등이다. 수소첨가 탈황화는 315℃ 내지 455℃, 200psig 내지 2000psig, 및 1 내지 5의 액체 시간당 공간속도에서 수행함이 전형적이다. 1992년 1월 21일에 Holderman에 허여된 미합중국 특허 제 5,082,988호는 그러한 공정의 전형적인 조건을 기술하고 있다. 이 특허의 내용은 본원의 참조사항으로 인용된다.

공급물의 질소 수준과 물함량을 제한하는 것은 바람직하다. 이러한 목적에 적합한 촉매 및 공정은 본 분야의 전문가에 공지된 것이다.

작동후에 촉매는 황 또는 코우크에 의해 탈활성화 될 수 있다. 촉매를 승온에서 산소-함유 가스와 접촉시켜 황과 코우크를 제거할 수 있다. 만일 VIII족 금속(들)이 응집되면, 이때 촉매를 염소 가스와 금속(들)을 재분산시키기에 유효한 조건하에서 접촉시켜 그 금속(들)을 재분산시킬 수 있다. 촉매의 재생방법은 고정베드인지, 이동베드인지, 유동화 베드후 작동인지에 의해 좌우된다. 재생방법 및 조건은 본 분야에 잘 알려져 있다.

전환 촉매는 상업적으로 이용하기에 충분한 활성을 갖도록 VIII족 금속 화합물을 함유함이 바람직하다. 본원에 사용된 VIII족 금속 화합물은 금속 그 자체 또는 이의 화합물을 의미한다. VIII족 희금속 및 이들의 화합물, 백금, 팔라듐 및 이리듐 또는 이의 혼합물이 사용될 수 있다. 레늄과 주석이, 또한, 희금속과 함께 사용할 수 있다. 가장 바람직한 금속은 백금이다. 전환 촉매에 존재하는 VIII족 금속의 양은 이성체화 촉매에 사용하는 보통의 범위, 약 0.05 내지 2.0중량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.8중량%이다.

SSZ-35는 방향족 탄화수소의 알킬화 또는 트랜스알킬화 공정에 사용할 수 있다. 이 공정은 방향족 탄화수소를 C_2 내지 C_{16} 올레핀 알킬화제 또는 폴리알킬 방향족 탄화수소 트랜스 알킬화제와 적어도 부분적인 액체상 조건하에 및 SSZ-35를 함유한 촉매의 존재하에 접촉시킴을 포함한다.

고도의 촉매활성을 위해 SSZ-35 지올라이트는 주로 수소이온형태로 존재하여야 한다. 일반적으로 지올라이트는 암모늄 교환 후 하소시켜 수소형태로 전환시킨다. 만일 지올라이트가 충분히 높은 비율의 유기-질소 양이온 대 나트륨 이온으로 합성된 경우, 하소만으로도 충분할 수 있다. 하소후에, 적어도 80%의 양이온 부위가 수소이온 및/또는 희토류 이온에 의해 점유되는 것이 바람직하다.

순수한 SSZ-35 지올라이트는 촉매로서 사용할 수 있지만, 일반적으로 지올라이트 분말을 알루미나, 실리카, 실리카/알루미나 또는 천연점토와 같은 무기 산화물 결합제와 혼합하고 혼합물을 정제 또는 압출물로 형성하는 것이 바람직하다. 최종 촉매는 1 내지 99중량%의 SSZ-35 지올라이트를 함유할 수 있다. 보통, 지올라이트 함량은 10 내지 90중량%, 보다 전형적으로는 60 내지 80중량%이다. 바람직한 무기 결합제는 알루미나이다. 혼합물은 본 분야에 공지된 방법에 의해 원하는 모양을 갖는 정제 또는 압출물로 형성시킬 수 있다.

본 발명의 공정에 의해 알킬화되거나 트랜스 알킬화시킬 수 없는 적합한 방향족 탄화수소의 예로는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 화합물이 포함된다. 바람직한 방향족 탄화수소는 벤젠이다. 방향족 탄화수소의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

방향족 탄화수소의 알킬화에 적합한 올레핀은 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 것으로서 예컨데 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 트란스-부텐-2 및 시스-부텐-2, 또는 이들의 혼합물이다. 바람직한 올레핀은 프로필렌이다. 이들 올레핀은 상응하는 C_2 내지 C_{20} 파라핀과의 혼합물로 존재할 수 있지만, 올레핀 원료 스트림에 존재할 수 있는 모든 디엔, 아세틸렌, 황 화합물 또는 질소 화합물을

제거하여 급속한 촉매 탈활성화를 억제시키는 것이 바람직하다. 좀더 긴 쇄의 알파올레핀이 또한 사용될 수 있다.

트랜스알킬화가 바람직할 경우, 트랜스알킬화제는 각 알킬 그룹의 탄소수가 2 내지 약 4인 두개 이상의 알킬 그룹을 함유한 폴리알킬 방향족 탄화수소이다. 예컨데, 적합한 폴리알킬 방향족 탄화수소에는 디에틸 벤젠, 트리에틸 벤젠, 디에틸메틸 벤젠(디에틸톨루엔), 디-이소프로필 벤젠, 디-이소프로필톨루엔, 디부틸 벤젠등과 같은 디-, 트리- 및 테트라-알킬 방향족 탄화수소가 포함된다. 바람직한 폴리 알킬 방향족 탄화수소는 디알킬벤젠이다. 특히 바람직한 폴리알킬 방향족 탄화수소는 디-이소프로필벤젠이다.

얻을 수 있는 반응 생성물로는 벤젠과 에틸렌 또는 폴리에틸 벤젠과의 반응에 의한 에틸벤젠, 벤젠과 프로필렌 또는 폴리이소프로필 벤젠과의 반응에 의한 큐멘, 톨루엔과 에틸렌 또는 폴리에틸톨루엔과의 반응에 의한 에틸톨루엔, 톨루엔과 프로필렌 또는 폴리이소프로필 톨루엔과의 반응에 의한 사이멘, 및 벤젠과 n-부텐 또는 폴리부틸벤젠과의 반응에 의한 sec-부틸 벤젠이 포함된다. 벤젠을 프로필렌으로 알킬화시키거나 벤젠을 디-이소프로필 벤젠으로 트랜스알킬화시켜 큐멘을 생성하는 것이 특히 바람직하다.

알킬화가 수행된 공정일때, 반응조건은 다음과 같다: 방향족 탄화수소 공급물은 화학양론과량으로 존재해야 한다. 방향족 화합물 대 올레핀의 몰비는 급속한 촉매의 오염을 막기 위하여 4 대 1이상이 바람직하다. 반응온도는 100°F 내지 600°F, 바람직하게는 250°F 내지 450°F이다. 반응압력은 촉매의 오염을 막기 위하여 적어도 부 액체상을 유지하기에 충분해야 한다. 전형적인 압력은 공급원료와 반응온도에 따라 50psig 내지 1000psig이다. 접촉시간은 5초 내지 10시간일 수 있으나, 보통 5분 내지 1시간이다. 중량 시간당 공간속도(WHSY)는, 시간당 촉매 그램(파운드)당 방향족 탄화수소와 올레핀그램(파운드)당의 관점에서, 약 0.5 내지 50의 범위가 일반적이다.

트랜스알킬화가 수행된 공정일때, 방향족 탄화수소의 몰비는 일반적으로 약 1:1 내지 25:1이고, 바람직하게는 약 2:1 내지 20:1이다. 반응온도는 약 100°F 내지 600°F일 수 있으나, 바람직하게는 약 250°F 내지 450°F이다. 반응압력은 적어도 일부 액체상을 유지하기에 충분해야 하며, 전형적인 범위는 약 50psig 내지 1000psig이고, 바람직하게는 300psig 내지 600psig이다. 중량 시간당 공간속도는 약 0.1 내지 10이다. 1992년 1월 21일에 Hsieh 등에 허여된 미합중국 특허 제 5,082,990호는 그러한 공정들을 기술하며 이의 내용은 본원의 참조사항으로 인용된다.

SSZ-35는, 또한, 분자체 동태 및 우선적인 기공내의 탄화수소 패킹을 기초로 하여 고도의 선택성을 갖는 흡착제로서 사용할 수 있다.

[실시예]

하기 실시예로 본 발명을 입증하고자 한다. 그러나, 이들 실시예로 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[실시예 1]

[일체의-실리카 SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 1,3,3,8,8-펜타메틸-3-아조니아바이사이클로[3.2.1]옥탄 2.0밀리몰, 1.0N KOH0.5g, 카보실 M-5 0.62g, 및 반응물의 H_2O/SiO_2를 44로 만들기에 충분한 물을 23mL 테플론컵에 다 혼합시켰다. 파르 4745 반응기에서 160℃로 27일동안 가열시킨 후, 침전된 생성물을 수득하였다. 여과하여 생성물을 수거하고, 물로 말끔히 세척한 후 건조시키고 XRD로 측정하여 신규의 지올라이트 물질 SSZ-35임을 확인하였다.

[실시예 2]

[시딩을 이용한 일체의-실리카 SSZ-35의 제조]

실시예 1에 기술된 반응을 반복하면서, 0.005psig의 SSZ-35촉매로 시딩한다. 이 방법에서, 반응시간은 7일로 줄어들었다. 합성된 물질의 X-선 회절선은 하기 표 4에 기록되 있다.

[표 4]

2θ	d	100 x I/I_0
7.96	11.090	100.0
9.56	9.240	3.5
12.01	7.361	1.3
12.79	6.916	0.9
13.54	6.536	2.9
15.37	5.759	21.2
15.77	5.614	8.5
16.05	5.517	9.7
18.76	4.726	11.9
19.02	4.662	22.7
19.24	4.609	64.8
19.87	4.464	31.9
20.53	4.322	1.2
21.57	4.116	9.7
22.78	3.900	29.3
23.21	3.829	11.5
24.18	3.678	5.2
24.50	3.630	21.8
24.95	3.566	27.4
25.22	3.528	14.9
25.58	3.479	11.3
25.82	3.448	15.4
26.11	3.410	8.0
26.58	3.351	12.3
27.33	3.260	21.4
28.42	3.138	1.2
29.09	3.067	10.7
29.35	3.040	3.2
29.95	2.981	8.4
30.36	2.941	5.1
31.11	2.872	2.0
31.60	2.829	0.9
31.91	2.802	1.3
32.43	2.759	4.1
33.13	2.702	6.8
33.43	2.678	3.1

[실시예 3]

[SSZ-35의 하소]

실시예 2의 물질을 다음과 같은 방식으로 하소시켰다. 얇은 층의 물질을 머플로에서 실온으로부터 120℃로 분당 1℃의 속도로 가열하고 120℃에서 3시간동안 유지시켜 두었다. 온도를 동일한 속도로 540℃까지 올리고 이 온도에서 5시간동안 방치해둔 후, 594℃로 승온시키고 이 온도에서 추가로 5시간 유지시켜 두었다. 가열동안에 공기와 질소의 50/50 혼합물을 20입방피트/분의 속도로 지올라이트에 통과시켰다. 실시예 2의 하소 생성물에 대한 대표적인 X-선 회절데이타는 표 5에 기록되어 있다.

[표 5]

2θ	d	100 x I/I_0
8.00	11.042	100.0
9.67	9.143	15.5
12.10	7.307	8.2
12.80	6.910	1.3
13.67	6.474	9.7
15.41	5.743	1.5
15.66	5.654	0.9
15.90	5.570	0.2
19.00	4.665	7.9
19.44	4.562	12.0
19.48	4.552	12.5
19.92	4.454	7.0
20.46	4.336	0.2
21.70	4.092	3.2
22.83	3.891	5.0
23.21	3.829	4.1
23.52	3.780	1.7
24.38	3.648	1.1
24.73	3.597	4.8
24.80	3.586	6.7
24.98	3.562	3.9
25.25	3.524	1.8
25.44	3.498	3.9
25.79	3.451	9.0
26.16	3.404	1.7
26.62	3.346	3.2
26.78	3.326	3.6
27.50	3.240	4.8
27.70	3.218	3.6
28.35	3.146	0.3
28.60	3.119	0.2
29.41	3.035	3.9
29.90	2.986	1.6
30.33	2.944	3.3
32.13	2.783	0.3
32.36	2.765	1.0
32.75	2.732	1.0
33.38	2.682	1.3
33.78	2.651	0.8

[실시예 4]

[일체의 실리카 SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 3,3-디메틸-3-아조니아-7-메틸-7-아자-바이사이클로노난의 0.567M 용액 3.53g, H_2O 3.89g, 0.1N KOH 0.5mL를 파르 4745 반응기의 테플론컵에 첨가하였다. 이어서, 카보실 M-5(0.62g, 10 밀리몰)을 가하고 혼합물을 균질하게 될때까지 교반시켰다. 반응물을 블루 M 오븐에서 160℃로 13일동안 가열시키고, 수득된 고체를 여과한 다음 물로 반복 세척하고 건조시킨 후 XRD로 측정하여 SSZ-35를 확인하였다.

[실시예 5]

[일체의 실리카 SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 N-에틸-N-메틸-9-아조니아바이사이클로[3.3.1]노난의 0.483M 용액 3.11g, H_2O 3.81g, 0.1N KOH 1.0g 및 카보실 M-5 0.62g을 함께 혼합하고 150℃로 가열하였다. 30일 후에, 생성물을 분리하고 XRD로 측정하여 SSZ-35와 소량의 케냐이테를 확인하였다.

[실시예 6]

[시딩을 이용한 SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 1,3,3,8,8-펜타메틸-3-아조니아바이사이클로[3.2.1]옥탄의 0.578M 용액 3.89g, H_2O 4.05g, 1.0N KOH 1.5g, 및 레하이스 F 2000 알루미늄 하이드록사이드 겔 0.0146g(Reheis Chemical Company)를 함께 혼합하여 균질한 용액을 생성하였다. 카보실 M-5 0.92g과 SSZ-35 시드 결정 0.01g을 가하고 혼합물을 160℃로 가열한 후 43rpm으로 5일동안 회전시켰다. 본 실시예의 출발 겔은 200의 SiO_2/Al_2O_3를 갖는다. 여과하고, 증류수로 세척한 다음 공기로 건조시켜 얻은 생성물은 SSZ-35로 명명된

결정성 물질이었다. 합성된 물질의 X-선 회절 패턴은 하기 표 6에 기록되어 있다.

[표 6]

2θ	d	100 x I/I_0
8.01	11.027	100.0
9.62	9.191	3.1
12.07	7.329	1.5
12.84	6.887	0.8
13.58	6.514	2.3
15.42	5.740	14.1
15.83	5.594	8.3
16.10	5.502	9.2
18.82	4.712	11.4
19.04	4.658	22.1
19.30	4.596	51.5
19.92	4.454	27.1
20.57	4.314	1.9
21.62	4.106	8.1
22.83	3.892	21.5
23.26	3.820	9.4
24.22	3.672	4.7
24.54	3.625	12.6
24.95	3.566	15.4
25.28	3.520	12.5
25.64	3.471	9.8
25.86	3.443	11.7
26.14	3.407	5.1
26.60	3.348	10.9
27.38	3.255	12.6
28.49	3.130	1.4
29.16	3.060	7.8
29.97	2.979	4.6
30.38	2.940	3.2
31.17	2.867	7.1
31.68	2.822	0.8
31.97	2.797	0.9
32.48	2.755	2.7
33.19	2.697	4.2
33.50	2.673	1.9

[실시예 7]

[SSZ-35의 하소]

실시예 6의 생성물을 실시예 3에 기술된 바와같이 하소시켰다. 하소된 물질의 X-선 회절 패턴은 표 7에 기록되어 있다.

[표 7]

2θ	d	100 x I/I_0
8.03	11.007	100.0
9.67	9.136	10.2
12.10	7.311	4.4
12.86	6.881	0.7
13.64	6.484	7.8
15.52	5.706	1.5
15.94	5.555	0.6
16.15	5.484	0.4
18.94	4.682	2.8
19.08	4.647	5.8
19.41	4.568	16.6
19.96	4.446	7.6
21.70	4.093	2.3
22.98	3.866	6.9
23.40	3.799	3.0
24.32	3.657	1.1
24.65	3.608	4.3
25.00	3.559	4.5
25.26	3.523	1.9
25.43	3.500	4.1
25.86	3.442	5.1
26.30	3.386	1.8
26.78	3.326	5.7
27.51	3.239	4.2
29.39	3.037	2.8
30.04	2.972	0.9
30.44	2.934	1.4
32.66	2.740	0.7
33.33	2.686	1.3
33.73	2.655	0.6

[실시예 8]

[시딩을 사용한 SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 3,3-디메틸-3-아조니아-7-아자-바이사이클로노난의 0.714M 용액 4.20g, H_2O 3.76g, 1.0N KOH 0.75g 및 레하이스 F 2000 0.58g을 함께 혼합하여 균질용액을 생성하였다. 루독스 AS-30 3.0g(DuPont)를 첨가한 후, SSZ-35의 시드 결정 0.009g을 첨가하였다. 이 혼합물의 출발 SiO_2/Al_2O_3은 50 이었다. 반응물을 160℃로 가열하고 블루M 오븐상에서 15일동안 회전시킨 후, 침전된 생성물을 득하였다. 여과하고, 물로 여러번 세척한 다음 건조시켜 샘플을 XRD로 측정한 결과 SSZ-35로 확인되었다.

[실시예 9]

[SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 N-에틸-N-메틸-9-아조니아바이사이클로[3.3.1]노난용액 4.66g, H_2O 1.52g, 1.0N KOH 1.12g 및 루독스 AS-30 1.75g을 파르 4745 반응기의 23mL 테플론 라이너에서 혼합시켰다. 이어서, 날코 1SJ-612 0.573g(알루미늄 옥사이드 피복된 실리카졸)을 가하고 반응물을 170℃로 9일동안 가열시킨 후, 침전된 생성물을 수득하고 XRD로 측정하여 SSZ-35임을 확인하였다. 고체를 분석한 결과 66의 SiO_2/Al_2O_3을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[실시예 10]

[SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 1,3,3,8,8-펜타메틸-3-아조니아바이사이클로[3.2.1]옥탄의 0.610M 용액 3.68g, H_2O 3.11g, 1.0N KOH 2.13g 및 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0.112g을 함께 혼합하고 교반시켜 균질용액을 생성하였다. 카보실 M-5 0.85g을 교반시키면서 혼합한 후, SSZ-35의 시드결정 0.01g을 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 160℃로 가열시키고 43rpm으로 7일동안 회절시켰다. 수득된 생성물을 XRD로 측정하여 SSZ-35를 확인하였다.

[실시예 11]

[시딩을 이용한 SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 1,3,3,8,8-펜타메틸-3-아조니아바이사이클로[3.2.1]옥탄의 0.578M 용액 5.19g, H_2O 5.18g, 1.0N KOH 1.5g 및 레하이스 F 2000 0.0585g을 함께 혼합하여 등명하고 균질한 용액을 생성하였다. 이어서, 카보실 0.92g을 교반시킨 후, SSZ-35 시드 결정 0.02g을 첨가하였다. 반응물을 160℃로 가열

하고 7일동안 43rpm으로 회전시켰다. 수득된 고체를 분석한 결과 43의 SiO_2/Al_2O_3을 갖는 것으로 밝혀졌으며, XRD의 측정으로 SSZ-35로 확인되었다.

[실시예 12]

[SSZ-35의 제조]

요오드염으로서 1,3,3,8,8-펜타메틸-3-아조니아바이사이클로[3.2.1]옥탄 24.52g, H_2O 230g 및 1.0N NaOH 158.6g을 1L 테플론 라이너에서 혼합하였다. 이 용액에 레하이스 F 2000 4.64g을 용해시킨 후, 158.8g의 루독스 AS-30을 첨가하였다. SSZ-35의 시드결정 0.10g을 가하고, 파르 1-L 반응기를 75rpm의 속도로 교반시키면서 24시간동안 160℃로 가열시켰다. 주기적으로 반응기로부터 분획을 꺼내어 결정성을 점검하고, 13일 후에 결정화가 완료되었다. 수득된 생성물을 XRD한 결과, 비록 작은 결정크기 때문에 모든 피크가 상당히 넓게 나타났을지라도, SSZ-35로 확인되었다. 이 샘플의 분석 결과 31의 SiO_2/Al_2O_3를 갖는 것으로 밝혀졌다.

SSZ-35 생성물온 실시예 3에 기술된 바와같이 처리한 다음 흡착물로서 N_2를 사용하고 BET 방법을 통해 표면적과 세공크기 분포를 분석하였다. 지올라이트 물질의 표면적은 501.63m2/g이고 미세공 체적은 0.197cc/g이었다. 이에따라 다차원 지올라이트를 가리키는 큰 보이드 체적을 나타내었다.

NH_4NO_3를 사용하여 상술된 하소 SSZ-35물질의 이온교환을 수행하여 지올라이트를 Na^+ 형태로부터 상응하는 NH_4^+, 궁극적으로는 H^+형태로 전환시켰다. 전형적으로 지올라이트와 동일한 질량의 NH_4NO_3을 H_2O중에 H_2O 대 지올라이트가 25 내지 50:1의 질량비로 교반시켰다. 교환용액을 95℃로 2시간동안 가열하고 여과한 후 경사시켰다. 이 과정을 3회이상 반복하였다. 최종 이온교환후, 지올라이트를 여과하고 H_2O 수회 세척한 다음 건조시켰다. 이어서, SSZ-35의 NH_4^+형태를 실시예 2에 기술된 바와같이 540℃로 하소시켜 H^+형태로 전환시킬 수 있다.

[실시예 13]

[보로실리케이트 SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 1,3,3,8,8-펜타메틸-3-아조니아바이사이클로[3.2.1]옥탄의 0.575M 용액 2.61g, H_2O 3.28g, 1.0N NaOH 1.3g 및 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 0.019g을 혼합하여 균질용액을 생성하였다. 카보일 M-5 0.62g을 가하고, 혼합물을 160℃로 가열한 후 43rpm으로 6일간 회전시켰다. 생성물을 여과하고 세척 및 건조시킨 후 XRD로 측정하여 SSZ-35를 확인하였다. 이 물질에 대한 대표적인 X-선 회절데이타는 표 8에 기록되어 있다.

[표 8]

2θ	d	100 x I/I_0
8.10	10.904	100.0
9.70	9.110	3.3
12.15	7.280	1.6
12.94	6.838	1.6
13.67	6.474	3.2
15.51	5.708	26.4
15.92	5.563	10.8
16.18	5.472	12.9
18.91	4.689	15.8
19.19	4.621	33.2
19.40	4.571	95.8
20.02	4.432	43.0
20.71	4.285	1.3
21.71	4.091	12.9
22.94	3.874	37.9
23.38	3.802	14.6
24.34	3.654	7.8
24.63	3.612	25.7
25.11	3.543	37.3
25.39	3.505	23.3
25.72	3.461	14.9
25.97	3.428	19.9
26.25	3.392	10.0
26.73	3.332	15.9
26.83	3.320	15.2
27.46	3.245	26.0
28.55	3.124	1.4
29.07	3.069	4.5
29.27	3.049	12.8
29.52	3.024	5.3
30.10	2.966	9.6
30.54	2.924	5.9
31.30	2.855	1.9
31.81	2.811	1.8
32.12	2.784	2.2
32.62	2.743	7.2
33.28	2.690	7.9
33.60	2.665	3.7

[실시예 14]

[보로실리케이트 SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 3,3-디메틸-3-아조니아-7-메틸-7-아자-바이사이클로노난의 0.705M 3.19g, $Na_2B_4O_7$. $10H_2O$ 0.045g 및 루독스AS-30(듀퐁)1.36g을 파르 4745 반응기의 테플론 컵에서 혼합하여 28의 SiO_2/B_2O_3를 갖는 출발 겔을 생성하였다. 반응 혼합물을 블루M 오븐에서 150로 12일간 가열하였다. 그런후 침전된 고체를 여과로 수거하고 물로 반복하여 세척한다음 건조시키고 XRD로 측정하여 SSZ-35임을 확인하였다. 생성물의 분석결과 붕소를 함유하는 것으로 밝혀졌다. SiO_2/B_2O_3는 53이었다.

[실시예 15]

[보조실리케이트 SSZ-35의 제조]

하이드록사이드 염으로서 N-에틸-N-메틸-9-아조니아바이사이클로[3.2.1]노난의 0.483M 용액 4.66g, H_2O 5.26g, 1.0N NaOH 1.95g 및 $Na_2B_4O_7$ · $10H_2O$ 0.051g을 23mL 테플론 라이너에서 혼합하여 균질용액을 생성하였다. 카보실 M-5 0.93g을 가하고, 혼합물을 160℃로 가열한 후 43rpm으로 13일간 회전시켰다. 생성물을 여과하고 세척 및 건조시킨 후 XRD로 측정하여 SSZ-35를 확인하였다.

[실시예 16]

[SSZ-35에 대한 제한 지수의 측정]

실시예 12의 수소형 지올라이트(실시예 3 및 12에 따라 처리한 후)를 2--3KPSI에 평판화시키고, 파쇄시켜, 20 내지 40 메시에 통과시키고, 이어서 70.50g을 공기중의 1000°F에서 4시간동안 하소시켜 데시케이터에서 냉각시켰다. 0.50g을 3/8˝ 스테인리스강 튜브에 충전시키면서 지올라이트층의 양쪽면을 알런덤(alundum)으로 함께 충전시켰다. 린드버그로(Lindburg frunace)를 사용하여 반응기 튜브를 가열하였다. 헬륨을 10cc/분으로 및 대기압에서 반응기 튜브에 혼입시켰다. 반응기를 600°F로 하여, n-헥산 및 3-

메틸펜탄의 50/50 w/w 공급물을 8㎕/분의 비율로 반응기에 혼입시켰다. 공급물의 전달은 브라운리 펌프(Brownlee pump)를 통해 수행하였다. 공급물을 혼입시킨지 10분후에 개스크로마토그래피 내로의 직접적인 시료 채취를 개시시켰다. 제한 지수값을 본 기술분야에 공시된 방법을 사용하여 개스 크로마토그래피 데이타로부터 계산하였고 0.2인 것으로 나타났다. 600°F 및 40분 온-스트림에서, 공급물 전화는 85% 이상이었다. 430분후에, 전환은 60%이상이었다 본 발명의 신규한 SSZ-35 지올라이트가 강한 산성부위를 나타내는 매우 높은 크래킹 활성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한, 저 오염율은 이 촉매가 우수한 안정성을 갖는다는 것을 나타낸다. 0.2의 저 C.I.는 측쇄 알칸(3-메틸펜탄)을 선형 n-헥산으로 크래킹하는데 바람직하고, 이것을 거대-세공 지올라이트의 전형적인 성질이다.

[실시예 17]

[메탄올 전환을 위한 SSZ-35의 용도]

실시예 12의 수소형 지올라이트(실시예 3 및 12에 따라 처리한 후)를 2--3KPSI에 평판화시키고, 이어서 파쇄시켜, 20 내지 40 메시에 통과시켰다. 0.50g을 3/8″ 스테인리스강 튜브에 충전시키면서 공급물이 혼입된 지올라이트층의 양쪽면을 알런덤(alundum)으로 함께 충전시켰다. 반응기를 린드버그로에서 공기중에 1000°F로 3시간동안 가열하고, 이어서 온도를 20cc/분의 질소 스트림하에 752°F로 감소시켰다. 22.1% 메탄올 공급물(22.1g, 메탄올/77.9g H_2O)을 1.31cc/시간의 비율로 반응기에 혼입시켰다. 10분에서의 전환은 100%에 가까웠고 24시간후에는 75%이상이었다. SSZ-35는 이들 조건하에 매우 소량의 가벼운 개스를 생성시키고 맑은 액체 생성물을 생성시킨다. 생성물의 대부분은 튜렌, 펜타-및 헥사메틸벤젠의 형성에 기인된 것이다. 펜타-및 헥사메틸벤젠의 형성은 다시 평형 직경이 7.1Å(참조, Chang, C.D.. “Meethanol to Hydrocarbons” Marcel Dekker, 1983)인 것으로 거대-세공 지올라이트를 나타낸다.

[실시예 18]

[팔라듐 함유 SSZ-35 수소첨가분해 촉매의 제조]

실시예 10으로부터 얻은 지올라이트를 팔라듐으로 처리하였다.

실시예 10으로부터 얻은 0.754g의 수소형 생성물(실시예 3 및 12에 기술된 바와같이 처리한 후에)을 7.54g의 H_20 및 1.77g의 0.148M NH_4OH용액에 가하여 pH 9.5의 완충용액을 얻었다. 약 0.5중량% Pd를 0.05M $Pd(NH_3)_4 \cdot 2NO_3$ 용액을 사용하여 이온교환시켜 제올라이트에 충전시켰다. 혼합물을 실온에서 5시간동안 교반시켰다. 고형물을 여과하고 1L의 물로 세척하여, 건조시키고, 공기중에서 900°F로 3시간동안 하소시켰다.

생성물을 수소첨가분해에서 성분으로서 이의 활성에 대해 시험하였다. 0.5g의 촉매를 시험에 사용하였고 하기된 조건하에 1mL/시간의 n-헥사데칸 공급물 160mL/분의 H_2로 운반시킨다:

온도	590°F
WHSV	1.50
PSIG	1200

시험의 결과는 다음과 같다:

nC_{16} 전환율	98.2%
이온화 선택율	22.9%
크래킹 선택율	77.1%
nC_{16} 크래킹 전환율	75.7%
C5+/C4	6.8
C4 i/n	2.54
C5 i/n	4.56
C6 i/n	4.71

SSZ-35 촉매가 상기 표의 조건하에 98.2%의 n-헥사데칸을 전환(76% 크래킹 선택성)시킨다는 것을 알 수 있다. C_4-C_6 i/n Pd-Y촉매에 비해 높다; SSZ-35에 대한 C5+C6 옥탄(P+M/2)가 유사한 조건하에 작동된 Pd-Y 촉매에 대해 72인데 비해 77이었다. SSZ-35 촉매에 대한 C5+ 액체 수율은 Y-제올라이트 촉매로 얻은것 보다 낮다(87%:94%). 그러나, SSZ-35 산부위 및/또는 결정의 크기를 변화시켜 옥탄가에 역효과를 주지않고 액체수율을 개선시킬 수 있다. 따라서 SS-Z-35 촉매는 우수한 수소첨가분해 활성을 나타내고, 특히, C_4-C_6i/n 율이 현저하게 높다.

[실시예 19]

[SSZ-35 촉매의 큐멘(Cumene)합성법]

수소형의 SSZ-35(HSSZ-35)를 SSZ-35 분말의 암모늄 교환 및 하소시켜 제조하였다. HSSZ-35 분말을 10 내지 20 메시 과립으로 성형하여 큐멘 합성에 대한 촉매로서 처리하였다. 7.2 내지 1.0 몰비의 벤젠 및 프로필렌의 액체 혼합물을 5.7의 시간당 총 중량 시간당 공간속도, 325°F 및 600PSIG에서 SSZ-35 과립층을 통해 상향 유출시켰다. 반응기 유출물은 벤젠-유리 중량 기준으로 89.3% 규멘을 함유하였다. 잔류하는 생성물은 대부분 디- 및 트리- 이소프로필벤젠으로 이루어졌고 이것은 트랜스알킬화를 통해 추가의 큐멘으로 전환된다.

[실시예 20]

[SSZ-35 촉매상에서 경질 나프타의 개질]

50mL의 탈이온수 중의 11g의 SSZ-35를 pH가 10.0으로 안정화될 때까지 0.1N KOH 용액으로 처리하였다. 분말을 여과하여 수거하고, 건조시켜, 10-20 메시 과립으로 성형시켰다. 이어서 과립을 950°F에서 4시간동안 하소시킨 다음 $Pt(NH_3)_4\ Cl_2 \cdot H_2O$ 용액과 함께 개시 습윤 방법(incipient wetness method)으로 함포시켰다. 건조 및 하소시킨후에, 최종 촉매는 0.6 중량% 팔라듐으로 함유하였다.

C_6 및 C_7 파라핀 및 나프텐으로 이루어진 경질 나프타 공급물은 상기 제조된 Pt-SSZ-35 촉매상에서 반응하여 고전환으로 60 중량% 선택성보다 우수하게 벤젠 및 톨루엔을 생성시킨다. 반응은 875 내지 1000°F, 50psig에서, 수소 대 나프타 공급원의 몰비가 5.0이 되게 하여 수행하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

실리콘 옥사이드, 게르마늄 옥사이드 및 이들의 혼합 옥사이드 중에서 선택된 산화물 대 알루미늄 옥사이드, 갈륨 옥사이드, 철 옥사이드, 티탄 옥사이드, 붕소 옥사이드 및 이들의 혼합 옥사이드 중에서 선택된 산화물의 몰비가 약 15 이상이고 표 2의 X-선 회절선을 갖는 지올라이트.

청구항 2

평균 세공 크기 직경이 약 6 엉스트롬이상이고 표 2의 X-선 회절선을 갖는 지올라이트.

청구항 3

제1항에 있어서, 합성된 상태 및 무수상태에서 다음과 같은 몰비의 조성식을 갖는 지올라이트: (약 0.25 내지 약 5.0)Q: (약 0.05 내지 약 3.5)M_2O:W_2O_3: (약 15 이상) YO_2 상기식에서, Q는 사급 질소 헤테로원자를 갖는 비교적 고정된 폴리사이클릭 환계 양이온이고, M은 알카리 금속 양이온이고, W는 알루미늄, 갈륨, 철, 티탄, 붕소, 및 이들의 혼합원소 중에서 선택되고, Y는 실리콘, 게르마늄, 및 이들의 혼합원소 중에서 선택된다.

청구항 4

제3항에 있어서, W가 알루미늄이고 Y가 실리콘인 지올라이트.

청구항 5

제3항에 있어서, W가 붕소이고 Y가 실리콘인 지올라이트.

청구항 6

제1항의 지올라이트를 약 200℃ 내지 약 800℃의 온도로 열처리하여 제조되고 표 3의 X-선 회절선을 갖는 지올라이트.

청구항 7

제4항의 지올라이트를 약 200℃ 내지 약 800℃의 온도로 열처리하여 제조되고 표 3의 X-선 회절선을 갖는 지올라이트.

청구항 8

제5항의 지올라이트를 약 200℃ 내지 약 800℃의 온도로 열처리하여 제조되고 표 3의 X-선 회절선을 갖는 지올라이트.

청구항 9

제5항에 있어서, 백만당 100부과량의 지올라이트중의 붕소가 합성후 처리에 의해 다른 금속으로 치환되는 지올라이트.

청구항 10

제9항에 있어서, 치환금속이 IIIA족 금속 또는 제 1 열 전이금속인 지올라이트.

청구항 11

제10항에 있어서, 치환금속이 알루미늄, 크롬, 갈륨, 철, 실리콘, 티탄, 아연 또는 이들의 혼합원소인 지올라이트.

청구항 12

제11항에 있어서, 치환금속이 알루미늄인 지올라이트.

청구항 13

산 또는 암모늄염용액으로 이온교환시킨후 이차하소시켜 제조된 제6항의 지올라이트의 수소형태.

청구항 14

산 또는 암모늄염용액으로 이온교환시킨후 이차하소시켜 제조된 제7항의 지올라이트의 수소형태.

청구항 15

산 또는 암모늄염용액으로 이온교환시킨후 이차하소시켜 제조된 제8항의 지올라이트의 수소형태.

청구항 16

제13항의 지올라이트를 함유한 촉매.

청구항 17

제14항의 지올라이트를 함유한 촉매.

청구항 18

제15항의 지올라이트를 함유한 촉매.

청구항 19

제16항에 있어서, 결합제, 촉매 지지체 물질, 추가의 지올라이트 또는 분자체, 금속, 추가의 촉매, 또는 이들의 혼합물을 추가로 함유하는 촉매.

청구항 20

제17항에 있어서, 결합제, 촉매 지지체 물질, 추가의 지올라이트 또는 분자체, 금속, 추가의 촉매, 또는 이들의 혼합물을 추가로 함유하는 촉매.

청구항 21

제18항에 있어서, 결합제, 촉매 지지체 물질, 추가의 지올라이트 또는 분자체, 금속, 추가의 촉매, 또는 이들의 혼합물을 추가로 함유하는 촉매.

청구항 22

탄화수소 공급물을 제16항의 촉매와 탄화수소전환 조건하에 접촉시켜 탄화수소를 전환시키는 방법.

청구항 23

탄화수소 공급물을 제16항의 촉매와 수소첨가분해 조건하에 접촉시키는 수소첨가분해방법.

청구항 24

탄화수소 공급물을 제16항의 촉매와 탈랍 조건하에 접촉시키는 탈랍방법.

청구항 25

비점이 약 40℃이상 약 200℃ 미만인 노르말 및 약간 측쇄된 탄화수소를 제16항의 지올라이트와 방향족 화합물의 전환조건하에서 접촉시켜 탄화수소 공급원료의 옥탄가를 높여 증가된 방향족 화합물의 함량을 갖는 생성물을 제조하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 지올라이트가 VIII족 금속 성분을 함유하는 방법.

청구항 27

제13항의 지올라이트를 염기성 금속으로 중화시켜 산성이 거의 유리된 지올라이트를 함유한 촉매.

청구항 28

제14항의 지올라이트를 염기성 금속으로 중화시켜 산성이 거의 유리된 지올라이트를 함유한 촉매.

청구항 29

제15항의 지올라이트를 염기성 금속으로 중화시켜 산성을 거의 나타내지 않는 지올라이트를 함유한 촉매.

청구항 30

제27항에 있어서, 결합제, 촉매 지지체 물질, 추가의 지올라이트 또는 분자체, 금속, 추가의 측매, 또는 이들의 혼합물을 추가로 함유하는 촉매.

청구항 31

제28항에 있어서, 결합제, 촉매 지지체 물질, 추가의 지올라이트 또는 분자체, 금속, 추가의 촉매, 또는 이들의 혼합물을 추가로 함유하는 촉매.

청구항 32

제29항에 있어서, 결합제, 촉매 지지체 물질, 추가의 지올라이트 또는 분자체, 금속, 추가의 촉매, 또는 이들의 혼합물을 추가로 함유하는 촉매.

청구항 33

추가된 수소 없이 촉매적 크래킹 조건하에 반응대에서 탄화수소 공급원료를 제16항의 지올라이트를 함유한 촉매와 접촉시키는 촉매적 크래킹 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 촉매가 추가로 거대 세공 결정성 크래킹 성분을 함유하는 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 촉매 조성물이 두 성분의 물리적 혼합물인 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 두 촉매 성분이 무기 매트릭스에 혼입되는 방법.

청구항 37

적어도 하나의 VIII족 금속과 제16항의 촉매를 함유한 촉매를 노르말 및 약간 측쇄화된 C_4 내지 C_7 탄화수소를 갖는 공급물과 이성화 조건하에서 접촉시켜 C_4 내지 C_7 탄화수소를 이성화하는 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, VIII족 금속의 함침후에 촉매를 승온하에 스팀/공기 혼합으로 하소시키는 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, VIII족 금속이 백금인 방법.

청구항 40

제16항의 촉매의 존재하에 및 적어도 부분적인 액체 상 조건하에 C_2 내지 C_{20} 올레핀과 적어도 몰과량의 방향족 탄화수소를 알킬화조건하에서 접촉시켜 방향족 탄화수소를 알킬화하는 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 올레핀이 C_2 내지 C_4인 방법.

청구항 42

제40항에 있어서, 방향족 탄화수소와 올레핀이 각각 약 4:1 내지 약 20:1의 몰비로 존재하는 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, 방향족 탄화수소가 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 방법.

청구항 44

제16항의 촉매의 존재하에 및 적어도 부분적인 액체 상 조건하에 폴리알킬 방향족 탄화수소와 방향족 탄화수소를 트랜스알킬화 조건하에서 접촉시켜 방향족 탄화수소를 알킬화하는 방법.

청구항 45

제44항에 있어서, 방향족 탄화수소와 폴리알킬 방향족 탄화수소가 각각 약 1:1 내지 약 25:1의 몰비로 존재하는 방법.

청구항 46

제44항에 있어서, 방향족 탄화수소가 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 방법.

청구항 47

제44항에 있어서, 폴리알킬 방향족 탄화수소가 디알킬벤젠인 방법.

청구항 48

갈륨, 아연, 또는 갈륨 또는 아연의 화합물을 함유한 제16항의 촉매와 파라핀을 접촉시켜 파라핀을 방향족화합물로 전환시키는 방법.

청구항 49

저급알콜 또는 다른 산소화된 탄화수소를 제16항의 촉매와 액체생성물의 생성조건하에 접촉시켜 저급알콜 또는 다른 산소화된 탄화수소를 전환시키는 방법.

청구항 50

실리콘 옥사이드, 게르마늄 옥사이드 및 이들의 혼합 옥사이드 중에서 선택된 산화물 대 알루미늄 옥사이드, 갈륨 옥사이드, 철 옥사이드, 티탄 옥사이드, 붕소 옥사이드 및 이들의 혼합 옥사이드 중에서 선택된 산화물의 몰비가 약 15 이상이고 표 3의 X-선 회절선을 갖는 지올라이트.