



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0026529
(43) 공개일자 2017년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/30 (2006.01) B01J 29/50 (2006.01)
B01J 29/54 (2006.01) B01J 29/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 39/30 (2013.01)
B01J 29/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7002445
(22) 출원일자(국제) 2015년03월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년01월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/022171
(87) 국제공개번호 WO 2016/003502
국제공개일자 2016년01월07일

(30) 우선권주장
14/323,444 2014년07월03일 미국(US)

(71) 출원인
세브란 유.에스.에이.인크.
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001

(72) 발명자
씨에, 단
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
존스, 스테이시 이안
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 5 항

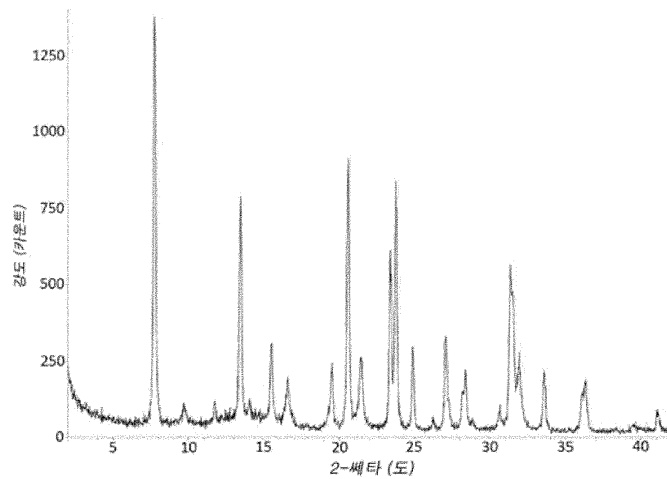
(54) 발명의 명칭 분자 체 SSZ-98

(57) 요약

SSZ-98로 지정된 신규의 결정성 분자 체가 개시되어 있다. SSZ-98은 ERI 골격형(-framework type)을 가지며 구조 유도제로서 N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온을 사용하여 합성된다.

대표도

FIG. 1



(52) CPC특허분류

B01J 29/54 (2013.01)

B01J 29/56 (2013.01)

C01B 39/305 (2013.01)

(72) 발명자

루, 크리스토퍼 미셸

미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드
6001

다비스, 트레시 마가렛

미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드
6001

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 산화규소 대 (2) 산화알루미늄의 몰 비가 15 대 50인 ERI 골격형 분자 체(molecular sieve)로서, 상기 분자 체가 막대형(rod-like) 결정 형태학 또는 플레이트(plate) 결정 형태학을 갖는 분자 체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 분자 체는, 하소된 상태에서, 하기 표에 나타난 X-선 회절 패턴을 갖는 분자 체:

2-세타	d-간격 (nm)	상대 강도
7.76±0.20	1.138	VS
9.78±0.20	0.904	W
11.79±0.20	0.750	W
13.45±0.20	0.658	VS
14.07±0.20	0.629	W
15.51±0.20	0.571	W
16.61±0.20	0.533	W
19.50±0.20	0.455	W
20.54±0.20	0.432	S
21.39±0.20	0.415	W
23.37±0.20	0.380	M
23.73±0.20	0.375	S
24.92±0.20	0.357	W

청구항 3

몰 비의 측면에서, 합성된 상태(as-synthesized) 및 이의 무수 상태에서 하기 표와 같은 조성을 갖는 ERI 골격형 분자 체:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	15 내지 50
(Q+A)/SiO ₂	0.01 내지 0.10
M/SiO ₂	0.01 내지 0.20

(상기 표에서,

(1) Q는 N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온(dication)이고, Q는 0 초과이며;

(2) A는 18-크라운-6이고, A는 0 이상이며; 그리고

(3) M은 주기율 표의 1 및 2족으로부터의 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택됨.)

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 분자 체는, 합성된 및 이의 무수 상태에서 물 비의 측면에서, 하기 표와 같은 조성을 갖는 분자 체:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 내지 40
(Q+A)/SiO ₂	0.01 내지 0.10
M/SiO ₂	0.01 내지 0.20

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 분자 체는, 합성된 형태에서 하기 표에 나타난 X-선 회절 패턴을 갖는 분자 체:

2-썸타	d-간격 (nm)	상대 강도
7.78±0.20	1.136	VS
9.74±0.20	0.907	W
11.79±0.20	0.750	W
13.46±0.20	0.657	S
14.10±0.20	0.627	W
15.53±0.20	0.570	M
16.62±0.20	0.533	W
19.51±0.20	0.455	W
20.56±0.20	0.432	VS
21.40±0.20	0.415	M
23.38±0.20	0.380	S
23.76±0.20	0.374	VS
24.88±0.20	0.358	W

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 SSZ-98로 지정된 신규의 결정성 분자 체(molecular sieve), 구조 유도제(structure directing agent: "SDA")로서 N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온(dication)을 사용하여 SSZ-98을 제조하는 방법, 및 SSZ-98에 대한 용도에 관한 것이다. 이들 물질은 ERI 골격 형태를 갖는다. 상기 방법은 실리카-대-알루미나 비(silica-to-alumina ratio), 결정 크기(crystal size), 및 이들 물질의 형태학(morphology)에 대한 조절을 가능하도록 한다.

배경 기술

[0002] 분자 체는 상업적으로 중요한 결정성 물질(crystalline materials)의 부류(class)이다. 이들은 X-선 회절 패턴으로 입증되는 정돈된 공극 구조(ordered pore structure)를 지닌 명확한 결정 구조를 갖는다. 결정 구조는 상이한 종의 특징인 공동(cavity) 및 공극(pore)을 정의(define)한다.

[0003] 분자 체는 제올라이트 명명법에 대한 IUPAC 위원회(IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature)의 규칙에 따라 국제 제올라이트 협회(IZA, International Zeolite Association)의 구조 위원회(Structure Commission)에 의해 분류된다. 상기 분류에 따르면, 구조가 확립(established)되어 있는, 골격형(framework type) 분자 체 및 다른 결정성 미소공성 분자 체는 3문자 코드로 지정되며 "Atlas of Zeolite Framework Types," Sixth Revised Edition, Elsevier (2007)에 있다.

[0004] ERI 골격형(framework type) 물질은 이중의 6개 환(d6R) 및 케이지(cage)를 함유하는 3차원 8원-환 공극/채널 시스템(8-membered-ring pore/channel system)에 의해 특징화된다. d6R 빌딩 단위(building units) 및 케이지(cage)를 함유하는 소 공극(small pore) 분자 체는 보다 중요한 상업적 적용 중의 일부를 지정(name)하는 메탄올-대-올레핀(methanol-to-olefins) 촉매반응 및 산화질소(NO_x)의 선택적인 촉매 환원에서의 유용성을 입증해 왔다.

[0005] ERI 골격형 분자 체는 흔히 위상학적으로(topologically) 관련된 분자 체인, 오프레타이트(OFF) 골격형 분자 체와 함께 종종 상호성장(intergrown)한다. 상호성장한 ERI/OFF 분자 체는 ERI 골격형 서열의 영역과 OFF 골격형 서열의 영역을 포함한다. ERI 및 OFF가 상호성장인 물질을 개시하는 참고문헌이 다수 존재한다. 제올라이트 T는 미국 특허 제2,950,952호에 개시되어 있으며 후에 ERI/OFF 상호성장인 것으로 밝혀졌다(참고: J.M. Bennett *et al.*, *Nature*, 1967, 214, 1005-1006). 미국 특허 제3,699,139호는 ERI/OFF 상호성장 분자 체를 합성하기 위한 벤질트리메틸암모늄 양이온의 용도를 개시하고 있다. 미국 특허 제4,086,186호는 ZSM-34를 합성(상호성장)하기 위해 콜린을 사용하는 것을 개시하고 있다. 미국 특허 제4,503,023 호는 공지된 광물 에리오나이트 및 이의 합성 유사체의 보다 규토질 형태인 LZ-220로 지정된 분자 체를 개시하고 있으며, 제올라이트 T. M.L. Occelli *et al.* in *Zeolites*, 1987, 7, 265-271는 ERI/OFF 상호성장 분자 체를 합성하기 위한 DABCO(I) 및 DABCO(II)로 지정된 주형을 사용하는 것을 개시하고 있다.

[0006] 미국 특허 제7,344,694호는 UZM-12로 지정된 필수적으로(essentially) 순수한(pure) ERI 골격형 분자 체를 합성하는 것을 보고하고 있다. UZM-12는 5.5보다 큰 Si/Al 비를 갖는 것을 목적으로 한다. UZM-12는, 평균 입자 크기가 약 15 내지 약 50nm이고 타원체 형태를 갖는 나노 결정체로서 제조될 수 있다. UZM-12는 전하-밀도 mismatch 시도(charge-density mismatch approach)를 통해 합성되며 이에 의해 4급 수산화암모늄(quaternary ammonium hydroxides)이 사용되어 알루미늄실리케이트(aluminosilicate) 종을 가용화시키지만, 알칼리 및 알칼리 토금속 및 보다 고도로 하전된(charged) 유기암모늄 양이온과 같은 결정화 유도제는 흔히 별도의 단계에서 도입된다.

발명의 내용

[0007] 본 개시내용은 본원에서 "분자 체 SSZ-98" 또는 단순히 "SSZ-98"로 언급된, 독특한 특성을 갖는 결정성 분자 체의 신규 계열에 관한 것이다. SSZ-98은 IZA에 의해 "ERI"로 지정된 골격형을 갖는다.

[0008] 제1 국면에서 산화규소 대 산화알루미늄의 몰 비가 15 대 50인 결정성 ERI 골격형 분자 체가 제공된다. 분자 체는 막대와 유사한 결정 형태학(rod-like crystal morphology) 또는 플레이트 결정 형태학(plate crystal morphology)을 갖는다. SSZ-98 분자 체는 이의 합성 된(as-synthesized) 형태에서, 표 3의 X-선 회절 선을 갖는다.

[0009] 다른 국면에서, 결정화 조건 하에서: (1) 산화규소(silicon oxide)의 적어도 하나의 공급원; (2) 산화알루미늄(aluminum oxide)의 적어도 하나의 공급원; (3) 주기율 표의 1 및 2족으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 하나 이상의 공급원; (4) 수산화물 이온(hydroxide ions); (5) N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온(N,N'-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane dication); 및 (6) 임의로, 18-크라운(crown)-6을 접촉시킴으로서 ERI 골격형 분자 체를 제조하는 방법이 제공된다.

[0010] (a) (1) 산화규소의 적어도 하나의 공급원; (2) 산화알루미늄의 적어도 하나의 공급원; (3) 주기율 표의 1 및 2족으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 하나 이상의 공급원; (4) 수산화물 이온; (5) N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온; 및 (6) 임의로, 18-크라운-6; 및 (7) 물을 함유하는 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 반응 혼합물을 분자 체의 결정을 형성하기에 충분한 결정화 조건에 적용시키는 단계에 의해 결

정성 분자 체를 제조하는 방법이 제공된다. 본 개시내용은, 결정성 분자 체가 ERI 골격형을 갖고, 여기서 당해 분자 체는 이의 합성된 상태의 형태에서, 표 3의 X-선 회절 선을 갖는 방법을 포함한다.

[0011] 본 개시내용은 물 비의 측면에서 합성된 상태(as-synthesized) 및 이의 무수 상태(anhydrous state)에서 다음과 같은 조성을 갖는 결정성 분자 체를 추가로 제공한다:

표 0

	광범위 (Broad)	예(Exemplary)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	15 내지 50	20 내지 40
(Q+A)/SiO ₂	0.01 내지 0.10	0.01 내지 0.10
M/SiO ₂	0.01 내지 0.20	0.01 내지 0.20

[0013] 상기 표에서, (1) Q는 N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온이고, Q > 0이며; (2) A는 18-크라운-6이고, A ≥ 0이며; (3) M은 주기율 표의 1 및 2족으로부터의 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 실시예 1에서 제조한 합성된 상태의 분자 체의 분말 X-선 회절(XRD) 패턴이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조한 합성된 상태의 분자 체의 주사 전자 현미경(SEM) 영상이다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조한 하소된(calced) 분자 체의 분말 XRD 패턴이다.
- 도 4는 실시예 2에서 제조한 합성된 상태의 분자 체의 SEM 영상이다.
- 도 5는 실시예 3에서 제조한 합성된 상태의 분자 체의 SEM 영상이다.
- 도 6은 실시예 13에서 제조한 합성된 상태의 분자 체의 SEM 영상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

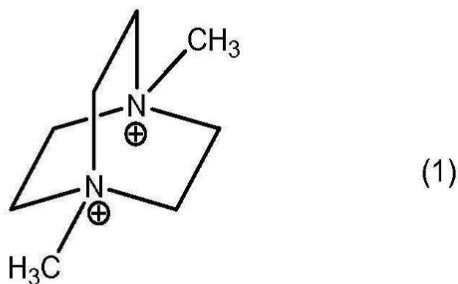
[0015] 서론

[0016] 다음의 용어는 본 명세서 전체에서 사용될 것이며 달리 나타내지 않는 한 다음의 의미를 가질 것이다.

[0017] 용어 "골격형(-framework type)"은 "Atlas of Zeolite Framework Types," Sixth Revised Edition, Elsevier (2007)에 기술된 의미로 사용된다.

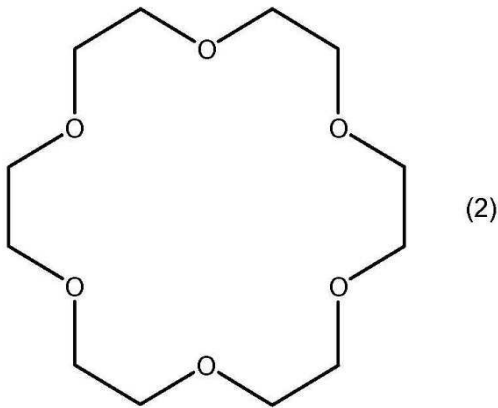
[0018] 본원에 사용된 것으로서, 주기율표 족에 대한 번호부여 방식은 Chem. Eng. News, 63(5), 27 (1985)에 개시되어 있다.

[0019] SSZ-98의 제조시, N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온(N,N'-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane dication)("디메틸 DABCO 디카티온")은 유기 구조 유도제("SDA")로서 단독으로 또는 18-크라운-6(18-crown-6)(본원에서 조성 변수 "A"로 지정됨)과 함께 사용된다. 분자 체를 제조하는데 유용한 SDA는 다음의 구조 (1) 및 (2) 각각으로 나타내어진다:



[0020]

[0021] N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온



[0022]

[0023] 18-크라운-6

[0024] 디메틸 DABCO 디카티온은 분자 체의 형성에 해롭지 않은(not tetramental) 어떠한 음이온(anion)일 수 있는 음이온과 연합된다. 대표적인 음이온은 주기율표의 17족 원소(예: 불화물(fluoride), 염화물(chloride), 브롬화물(bromide) 및 요오드화물(iodide)), 수산화물(hydroxide), 아세테이트(acetate), 설페이트(sulfate), 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate), 카복실레이트(carboxylate)등을 포함한다.

[0025] 반응 혼합물(Reaction Mixture)

[0026] 일반적으로, 분자 체는 (a) (1) 적어도 하나의 산화규소(silicon oxide)의 공급원; (2) 적어도 하나의 산화알루미늄의 공급원; (3) 주기율표 1 및 2족으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 하나 이상의 공급원; (4) 수산화물 이온; (5) N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온; (6) 임의로, 18-크라운-6; 및 (7) 물을 함유하는 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 당해 반응 혼합물을 분자 체의 결정을 형성하기에 충분한 결정화 조건에 적용시키는 단계에 의해 제조된다.

[0027] 분자 체가 형성되는 반응 혼합물의 조성은 몰 비의 측면에서 하기 표 1에 확인되어 있다:

표 1

[0028]

성분(Component)	광범위(Broad)	예(Exemplary)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10 내지 50	20 내지 40
M/SiO ₂	0.01 내지 1.0	0.1 내지 0.6
(Q + A)/SiO ₂	0.05 내지 0.5	0.1 내지 0.5
OH/SiO ₂	0.1 내지 1.0	0.2 내지 0.7
H ₂ O/SiO ₂	10 내지 50	10 내지 25

[0029] 상기 표에서, (1) Q는 N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온이고, Q > 0이며; (2) A는 18-크라운-6이고, A ≥ 0이며; (3) M은 주기율 표의 1 및 2족으로부터의 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0030] 일 구현예에서, 반응 혼합물의 A/Q 몰 비는 0 내지 1(예를 들면, 0 내지 0.5, 0 내지 0.35, 0.01 내지 1, 0.01 내지 0.5, 또는 0.01 내지 0.35)이다.

[0031] 본원에 유용한 산화규소의 공급원은 훈증 실리카(fumed silica), 침강된 실리케이트(precipitated), 실리카 하이드로겔(silica hydrogel), 규산(silicic acid), 콜로이드성 실리카(colloidal silica), 테트라-알킬 오르토실리케이트(tetra-alkyl orthosilicates)(예: 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate)) 그리고 실리카 하이드록시드(silica hydroxides)를 포함한다.

[0032] 본원에 유용한 수산화알루미늄의 공급원은 알루미늄에이트(aluminates), 알루미늄나(alumina), 및 AlCl₃, Al₂(SO₄)₃, Al(OH)₃와 같은 알루미늄 화합물, 카올린 점토(kaolin clays), 및 다른 분자 체를 포함한다. 산화알루미늄의 공

급원의 예는 LZ-210 제올라이트 및 제올리스트 인터내셔널의 CBV 720(제올라이트 Y 형태)을 포함한다.

- [0033] 본원에 사용된 바와 같이, 본원에 기술된 각각의 구현예에 있어서, 반응 혼합물은 주기율 표의 1 및 2족으로부터 선택된 하나 이상의 원소(본원에서 M으로 언급됨)의 적어도 하나의 공급원을 사용하여 형성시킬 수 있다. 결정화 공정에 유해하지 않은 어떠한 M-함유 화합물도 적합하다. 이러한 1 및 2족 원소에 대한 공급원은 이의 산화물(oxides), 수산화물(hydroxides), 니트레이트(nitrates), 설페이트(sulfates), 할라이드(halides), 아세테이트(acetates), 옥살레이트(oxalates), 및 시트레이트(citrates)를 포함한다. 일 구현예에서, M은 칼륨(potassium)이다. 다른 구현예에서, M은 칼륨(potassium)과 스트론튬(strontium)의 조합물이다.
- [0034] 반응 혼합물은 또한 ERI, KFI, 또는 이의 조합의 골격형을 갖는 씨드 결정(seed crystal)을 포함함으로써 결정화 공정을 촉진시킬 수 있다. 씨드 결정이 존재하는 경우, 반응 혼합물 중의 씨드 결정/SiO₂의 몰 비는 0.001 내지 0.1, 예를 들면, 0.01 내지 0.05이다.
- [0035] 본원에 기술된 각각의 구현예에서, 분자 체 반응 혼합물은 하나 이상의 공급원에 의해 공급될 수 있다. 또한, 2 개 이상의 반응 성분이 하나의 공급원에 의해 제공될 수 있다.
- [0036] 반응 혼합물은 배치식(batch wise) 또는 연속식으로 제조할 수 있다. 본원에 기술된 분자 체의 결정 크기, 형태 및 결정화 시간은 반응 혼합물의 특성 및 결정화 조건에 따라 변할 수 있다.
- [0037] 결정화 및 합성 후 처리(Crystallization and Post-Synthesis Treatment)
- [0038] 실제로, 분자 체는: (a) 상기 본원에 기술된 바와 같은 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 당해 반응 혼합물을 분자 체의 결정을 형성하기에 충분한 결정화 조건에 적용시키는 단계에 의해 제조된다.
- [0039] 반응 혼합물은, 분자 체가 형성될 때까지 승온(elevated temperature)에서 유지된다. 열수 결정화(hydrothermal crystallization)는 일반적으로 압력하에, 그리고 일반적으로 오토클레이브(autoclave) 속에서 수행함으로써 반응 혼합물은 125℃ 내지 200℃의 온도에서 자가 압력(autogenous pressure)에 적용된다.
- [0040] 반응 혼합물은 결정화 단계 동안 온화한 교반(mild stirring) 또는 진탕(agitation)에 적용될 수 있다. 본원에 기술된 결정화된 분자 체가 무정형 물질(amorphous materials), 분자 체와 일치하지 않는 골격 형태학을 갖는 단위 셀(unit cell), 및/또는 다른 불순물(예를 들면, 유기 탄화수소)과 같은 불순물을 함유할 수 있음은 당해 분야의 숙련가에 의해 이해될 것이다.
- [0041] 일단 분자 체가 형성되면, 고체 생성물은 반응 혼합물로부터 여과와 같은 표준 기계적 분리 기술에 의해 분리된다. 결정은 물-세척(water-washed) 후 건조되어 합성된 상태(as-synthesized)의 분자 체 결정을 수득한다. 건조 단계는 주위 압력 또는 진공 하에서 수행될 수 있다.
- [0042] 분자 체는 합성된 상태로 사용될 수 있지만, 전형적으로는 열 처리(하소(calcined))될 것이다. 용어 "합성된 상태(as-synthesized)"는 구조 유도제(들)의 제거 전에, 결정화 후 이의 형태인 분자 체를 말한다. 구조 유도제(들)은 분자 체로부터 구조 유도제(들)을 제거하기에 충분한 당해 분야의 숙련가에 의해 용이하게 측정가능한 온도에서 바람직하게는 산성 대기(예를 들면, 공기, 0 kPa보다 큰 산소 분압을 지닌 가스) 속에서 열 처리(예를 들면, 하소)에 의해 제거될 수 있다. 구조 유도제(들)은 또한 미국 특허 6,960,327호에 기술된 바와 같이 광분해 기술(photolysis techniques)(예를 들면, SDA-함유 분자 체 생성물을 분자 체로부터 유기 화합물을 선택적으로 제거하기에 충분한 조건 하에서 가시광보다 더 짧은 파장을 갖는 전자기 조사 또는 광에 노출시키는 것)에 의해 제거될 수 있다.
- [0043] 분자 체는 후속적으로 증기, 공기 또는 불활성 가스 속에서 200℃ 내지 800℃ 범위의 온도에서 1 내지 48시간 범위의 기간 또는 그 이상 동안 하소시킬 수 있다. 일반적으로, 이온 교환 또는 다른 공지된 방법에 의해 골격-외 양이온(예를 들면, K⁺)을 제거하고 이를 수소(hydrogen), 암모늄(ammonium), 또는 어떠한 바람직한 금속-이온(metal-ion)으로 대체시키는 것이 바람직하다.
- [0044] 형성된 분자 체가 중간 물질(intermediate material)인 경우, 표적 분자 체는 합성-후(post-synthesis) 기술을 사용하여 산 침출(acid leaching) 또는 다른 유사한 탈알루미늄화(dealumination) 방법에 의해 중간 물질로부터 고급 실리카-대-알루미나(higher silica-to-alumina) 비를 갖는 표준 분자 체 물질의 합성을 허용함으로써 달성할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 공정으로부터 제조된 분자 체는 광범위한 물리적 형태로 형성시킬 수 있다. 일반적으로 말해서, 분자 체는 분말(powder), 과립(granule), 또는 입자 크기가 2-메쉬(Tyler) 스크린을 통과하고 400-메쉬(Tyler) 스크

린에 보유되기에 충분한 압출물과 같은 성형된 생성물의 형태일 수 있다. 촉매가 유기 결합제(organic binder)를 이용한 압출에 의해 성형되는 경우에, 분자 체는 건조 전에 압출될 수 있거나 건조되거나 부분 건조된 후 압출될 수 있다.

[0046] 분자 체는 유기 전환 공정(organic conversion processes)에 사용된 온도 및 다른 조건에 강한(resistant) 다른 물질과 함께 합성될 수 있다. 이러한 매트릭스 물질은 활성 및 불활성 물질 및 합성 또는 천연적으로 존재하는 분자 체 및 또한 점토, 실리카 및 금속산화물과 같은 무기 물질을 포함한다. 이러한 물질 및 이들이 사용될 수 있는 방식의 예는 미국 특허 제4,910,006호 및 제5,316,753호에 개시되어 있다.

[0047] 분자 체의 특성화(Characterization of the Molecular Sieve)

[0048] 본원에 기술된 공정에 의해 제조된 분자 체는 합성된 상태 및 무정형 상태에서 표 2에 기술된 바와 같은 조성(몰 비의 측면에서)을 갖는다:

표 2

	광범위(Broad)	예(Exemplary)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	15 내지 50	20 내지 40
(Q + A)/SiO ₂	0.01 내지 0.10	0.01 내지 0.10
M/SiO ₂	0.01 내지 0.20	0.01 내지 0.20

[0050] 상기 표에서 조성 변수 Q, A 및 M은 상기 본원에 기술된 바와 같다.

[0051] SSZ-98은 ERI 골격 형태학(framework topology)을 갖는다. 이는 X-선 회절 패턴에 의해 특성화된다. 표 3의 X-선 회절 패턴은 당해 개시내용에 따라 제조된 합성된 상태의 SSZ-98을 나타낸다.

표 3

[0052] 합성된 상태로인 SSZ-98에 대한 특성 피크들(Characteristic Peaks for As-Synthesized SSZ-98)

2-췌타(2-Theta) ^(a)	d-간격(d-spacing)(nm)	상대 강도(Relative Intensity) ^(b)
7.78	1.136	VS
9.74	0.907	W
11.79	0.750	W
13.46	0.657	S
14.10	0.627	W
15.53	0.570	M
16.62	0.533	W
19.51	0.455	W
20.56	0.432	VS
21.40	0.415	M
23.38	0.380	S
23.76	0.374	VS
24.88	0.358	W

[0053] ^(a) ±0.20

[0054] ^(b) 제공된 분말 XRD 패턴은 X-선 패턴에서 가장 강력한 라인이 100의 값으로 지정된 상대적인 강도 규모를 기준으로 한다: W = 약함(> 0 내지 ≤ 20); M 중간(> 20 내지 ≤ 40); S 강함(> 40 내지 ≤ 60); VS 매우 강함(> 60 내지 ≤ 100).

[0055] 표 4의 X-선 회절 패턴 선은 본 개시내용에 따라 제조된 하소된 SSZ-98을 나타낸다.

표 4

[0056] 하소된 SSZ-98에 대한 특성 피크(Characteristic Peaks for Calcined SSZ-98)

2-세타(2-Tteta) ^(a)	d-간격(d-spacing) (nm)	상대 강도(Relative Intensity) ^(b)
7.76	1.138	VS
9.78	0.904	W
11.79	0.750	W
13.45	0.658	VS
14.07	0.629	W
15.51	0.571	W
16.61	0.533	W
19.50	0.455	W
20.54	0.432	S
21.39	0.415	W
23.37	0.380	M
23.73	0.375	S
24.92	0.357	W

[0057] ^(a) ±0.20

[0058] ^(b) 제공된 분말 XRD 패턴은 X-선 패턴에서 가장 강력한 선이 100의 값으로 지정된 상대적인 강도 규모를 기준으로 한다: W = 약함(> 0 내지 ≤ 20); M 중간(> 20 내지 ≤ 40); S 강함(> 40 내지 ≤ 60); VS 매우 강함(> 60 내지 ≤ 100).

[0059] 본원에 개시된 결정화된 ERI 골격형은 X-선 회절에 의해 측정된 것으로서 바람직하게는 "OFF 골격형 물질이 실질적으로 유리(substantially free of OFF framework type materials)"되어 있다. 본원에 사용된 용어 "OFF 골격형 물질이 실질적으로 유리된"은, 본원에 개시된 ERI 골격형 물질이 2.5% 미만의 OFF 골격형 특징, 예를 들면, 1% 미만의 OFF 골격형 특징, 0.5% 미만의 OFF 골격형 특징을 함유하거나, 측정가능한 OFF 골격형 특징이 없음을 의미한다.

[0060] X-선 회절 패턴에서 약간의 변화는 격자 상수(lattice constants)에서의 변화로 인하여 특별한 샘플의 골격 종의 몰 비에 있어서의 변화로부터 생성될 수 있다. 또한, 충분히 작은 결정은 피크의 유형 및 강도에 영향을 미쳐, 유의적인 피크 확장(peak broadening)을 생성할 것이다. 회절 패턴에 있어서의 약간의 변화는 또한 제조시 사용된 유기 화합물에 있어서의 변화로부터 생성될 수 있다. 하소는 또한 X-선 회절 패턴에 있어서 약간의 이동(minor shifts)을 유발할 수 있다. 이들의 약간의 동요에도 불구하고, 기본적인 결정 격자 구조는 변하지 않고 남는다.

[0061] 본원에 나타낸 분말 X-선 회절 패턴은 표준 기술에 의해 수집되었다. 방사선은 CuK_α 방사선이었다. 2θ(여기서, θ는 브래그(Bragg) 각이다)의 함수로서, 피크 높이 및 위치는 피크의 상대 강도(배경에 대해 조절함)로부터 판독되었으며, 기록된 선에 상응하는 면간 간격(interplanar spacing) d가 계산될 수 있다.

[0062] SSZ-98을 사용하는 공정(Processes Using SSZ-98)

[0063] SSZ-98은 가스 분리를 위한 흡착제(adsorbent)로서 유용하다. SSZ-98은 또한 옥시게네이트(oxygenates)(예를 들면, 메탄올(methanol))을 올레핀으로 전환시키고 작은 아민을 제조하기 위한 촉매로서 사용될 수 있다. SSZ-98은 차량 배기물과 같은 가스 스트림 속의 질소의 산화물을 환원시키는데 사용될 수 있다. SSZ-98은 또한 연소 기관 오염 방지 시스템에서 콜드 스타트 탄화수소 트랩(cold start hydrocarbon trap)으로서 사용될 수 있다. SSZ-98은 C₃ 단편을 트랩핑하는데 특히 유용하다.

[0064] **실시예**

[0065] 다음의 예증적인 실시예는 비-제한적인 것으로 의도된다.

[0066] 실시예 1

[0067] 0.74g의 45% KOH 용액, 4.57g의 탈이온수 및 0.21g의 50% 수산화알루미늄 용액(Barcroft™ 0250

수산화알루미늄, SPI Pharma)을 함께 테플론 라이너(Teflon liner) 속에서 혼합하였다. 이후에, 1.85g의 19% 디메틸 DABCO 수산화물 용액을 상기 혼합물에 가하였다. 다음에, 2.00g의 콜로이드성 실리카(LUDOX[®] AS-40, W.R. Grace & Co.)를 상기 혼합물에 가하고 겔을 균질해질 때까지 교반하였다. 이후에, 상기 라이너를 캡핑(capping)하고 파르(Parr) 강철 오토클레이브 반응기내에 위치시켰다. 오토클레이브를 오븐 속에 두고 140℃에서 5일 동안 그리고 나서 180℃에서 다른 3 내지 4일 동안 가열하였다. 고체 생성물을 원심분리(centrifugation)에 의해 냉각물로부터 회수하고, 탈이온수로 세척하고 95℃에서 건조시켰다.

[0068] 수득되는 생성물은 ICP 원소 분석으로 측정된 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비가 10.6이었다.

[0069] 수득되는 생성물을 분말 XRD 및 SEM으로 분석하였다. 합성된 상태의 생성물에 대한 분말 X-선 회절 패턴은 도 1에 나타나 있으며 물질이 단일 상 ERI 골격형 분자 체임을 나타낸다. 합성된 상태의 생성물에 대한 SEM 상(도 2)은 주로 막대-형(rod-like) 결정 형태를 나타낸다. 본원에 사용된 것으로서, 용어 "막대-형(rod-like)"은 하나의 축 방향을 따라 연장된 형태를 말하며, 여기서 두께는 대체로(substantially) 가장 긴 축을 따라 일정하다.

[0070] 합성된 상태의 생성물을 이후에 595℃로 가열된 공기 유동하에 1℃/분의 속도로 머플 노(muffle furnace) 내부에서 하소시키고 595℃에서 5시간 동안 유지시켰다. 분말 XRD 패턴은, 물질이 하소 후 안정하게 남아서 유기 SDA를 제거함을 나타내었다.

[0071] 하소된 생성물은 흡착제로서 N₂를 사용하고 BET 방법을 통해 미세공극 용적 분석에 적용시켰다. 측정된 미세공극 용적(micropore volume)은 0.15cm³/g이었다. 암모늄 이온-교환(ion-exchange) 후 하소된 생성물은, 미세공극 용적이 0.20cm³/g이었다.

[0072] 실시예 2

[0073] 1.72g의 45% KOH 용액, 0.57g의 탈이온수 및 0.41g의 50% 수산화알루미늄 용액(Barcroft[™] 0250 수산화알루미늄)을 테플론 라이너 속에서 함께 혼합하였다. 이후에, 9.24g의 19% 디메틸 DABCO 수산화물 용액을 상기 혼합물에 가하였다. 이어서, 6.07g의 콜로이드성 실리카(LUDOX[®] AS-40) 및 0.38g의 ERI 씨드를 상기 혼합물에 가하고 겔을 균질해질때까지 교반하였다. 이후에, 상기 라이너를 캡핑(capped)하고 파르(Parr) 강철 오토클레이브 반응기 속에 두었다. 상기 오토클레이브를 오븐 속에 두고 150℃에서 5일 동안 가열하였다. 고체 생성물을 원심분리에 의해 냉각물로부터 회수하고, 탈이온수로 세척하며 95℃에서 건조시켰다.

[0074] 수득되는 생성물은, ICP 원소 분석으로 측정된 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비가 17.3이었다.

[0075] 합성된 상태의 생성물은 분말 XRD 및 SEM으로 분석하였다. X-선 회절 패턴은, 생성물이 단일 상 ERI 골격형 분자 체임을 나타내었다. 합성된 상태의 생성물에 대한 SEM 영상(도 4)은 주로 판형 결정 형태학을 나타낸다. 바람직하게는, 판 결정 형태학은 너비(W) 및 두께(T)가 다음과 같은 것이다: W/T는 10 이상이고 유리하게는 10 내지 100의 범위이다.

[0076] 실시예 3

[0077] 8.17g의 45% KOH 용액, 10.41g의 탈이온수 및 10.19g의 LZ-210(SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 13인 탈알루미늄화된 Y-분자체)를 혼합하였다. 이후에, 30.35g의 19% 디메틸 DABCO 수산화물 용액을 상기 혼합물에 가하였다. 다음에, 8.65g의 콜로이드성 실리카(LUDOX[®] AS-40)를 상기 혼합물에 가하고 겔을 균질해질 때까지 교반하였다. 이후에, 당해 용액을 테플론 라이너에 이전시키고 캡핑하고 파르 강철 오토클레이브 반응기내에 두었다. 오토클레이브를 오븐 속에 두고 150℃에서 6일 동안 가열하였다. 고체 생성물을 원심분리에 의해 냉각물로부터 회수하고, 탈이온수로 세척하고 95℃에서 건조시켰다.

[0078] 수득되는 생성물은, ICP 원소 분석으로 측정된 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비가 15.1이었다.

[0079] 반응 생성물을 분말 XRD 및 SEM으로 분석하였다. X-선 회절 패턴은 상기 생성물이 단일 상 ERI 골격형 분자 체임을 나타내었다. 합성된 상태의 생성물에 대한 SEM 상(도 5)은, 결정 크기가 실시예 1 및 2에서 제조된 것보다 훨씬 더 작음을 나타낸다.

[0080] 실시예 4

[0081] 0.82g의 45% KOH 용액, 2.2g의 탈이온수, 1.98g의 20% 1,4-디메틸 DABCO 수산화물 용액 및 1.09g의 CBV 720(SiO₂/ Al₂O₃가 30인 탈알루미늄화된 Y-분자 체, Zeolyst International)를 테플론 라이너 속에서 합하였다. 라이너를 캡핑하고 실온에서 3일 동안 자기적으로 교반하였다. 이후에, 상기 라이너를 스테인레스 강철 파르 오토클레이브 속에 두고 150℃에서 7일 동안 가열하였다. 고체 생성물을 원심분리에 의해 냉각물로부터 회수하고, 탈이온수로 세척하고 95℃에서 건조시켰다. 분말 X-선 회절 패턴은 합성된 상태의 생성물이 단일 상 ERI 골격형 분자 체임을 나타낸다.

[0082] 생성물은, ICP 원소 분석으로 측정된 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비가 27.0이었다.

[0083] 실시예 5 내지 21

[0084] 실시예 1의 과정을 반복하나 출발 물질의 양을 조절하고/하거나 상이한 Al 공급원을 사용하여 하기 표 5에 설정된 특수한 몰 비를 갖는 반응 혼합물을 생산하였다. 결정화를 실시예 1 내지 4에 기술된 바와 동일한 방식으로 수행하였으나, 일부 경우에, 표 5에 나타난 바와 같이, 결정화 조건은 어느정도 변화였다.

[0085] 도 6은 실시예 13의 합성된 상태의 생성물의 SEM 상이다.

표 5

실시예 번호	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	KOH/SiO ₂	SrO/SiO ₂	Q/SiO ₂	A/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	ERI 씨드/SiO ₂	KFI 씨드/SiO ₂	조건	생성물	생성물 SiO ₂ /Al ₂ O ₃
5	16.7	0.45	0	0.15	0	16	0	0	170℃/정지/5d	ERI	12.3
6	20	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	150℃/정지/6d	ERI	16.1
7	20	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	170℃/정지/5d	ERI	17.2
8	22.2	0.35	0	0.20	0	16	0.03	0	150℃/43rpm 회전/5d	ERI	18.5
9	25	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	150℃/정지/6d	ERI	20.2
10	28.6	0.40	0	0.15	0	16	0.03	0	150℃/정지/6d	ERI	25.0
11	33.4	0.40	0	0.15	0.1	12	0.03	0	150℃/정지/6d	ERI	25.7
12	25	0.45	0	0.15	0	15	0	0	150℃/정지/7d	ERI	23.0
13	10	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0	150℃/정지/5d	ERI	
14	10	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0.03	150℃/정지/5d	ERI	
15	10	0.46	0	0.3	0.1	22	0	0	150℃/정지/5d	ERI	
16	10	0.46	0	0.3	0.1	22	0	0.03	150℃/정지/5d	ERI	
17	20	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0	150℃/정지/5d	ERI	
18	20	0.46	0.01	0.3	0.1	22	0	0.03	150℃/정지/5d	ERI	
19	10	0.46	0	0.2	0.1	22	0	0.03	150℃/정지/5d	ERI	
20	40	0.45	0	0.15	0	16	0	0	150℃/43rpm 회전/7d	ERI	19
21	40	0.45	0	0.15	0	15	0	0	150℃/43rpm 회전/7d	ERI	14

[0087] Q = N,N'-디메틸-1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄 디카티온

[0088] A= 18-크라운-6

[0089] 본 명세서 및 첨부된 청구범위의 목적을 위해, 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 양, 퍼센트 또는 비율, 및 다른 수치를 나타내는 모든 수는 용어 "약"에 의해 모든 예에서 변형되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 앞서의 명세서 및 첨부된 청구범위에 설정된 수치 매개변수는 수득되기를 추구하는 바람직한 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용된 것으로서, 단수 형태("a", "an", 및 "the")는 달리 나타내고 하나의 참조물로 명백히 제한하지 않는 한 복수 참조물을 포함한다. 본원에 사용된 것으로서, 용어 "포함하다(include)" 및 이의 문법적 변형은 비-제한적인 것으로 의도되므로, 목록에서 상기 용어의 인용은 나열된 항목으로 치환되거나 첨가될 수 있는 다른 유사한 항목을 배제하지 않는다. 본원에 사용된 것으로서, 용어 "함유하는(comprising)"은 다음 용어를 따라 정의된 성분 또는 단계들을 포함하나, 이러한 성분 또는 단계들은 배타적이지 않으며, 구현에는 다른 성분 또는 단계들을 포함할

수 있음을 의미한다.

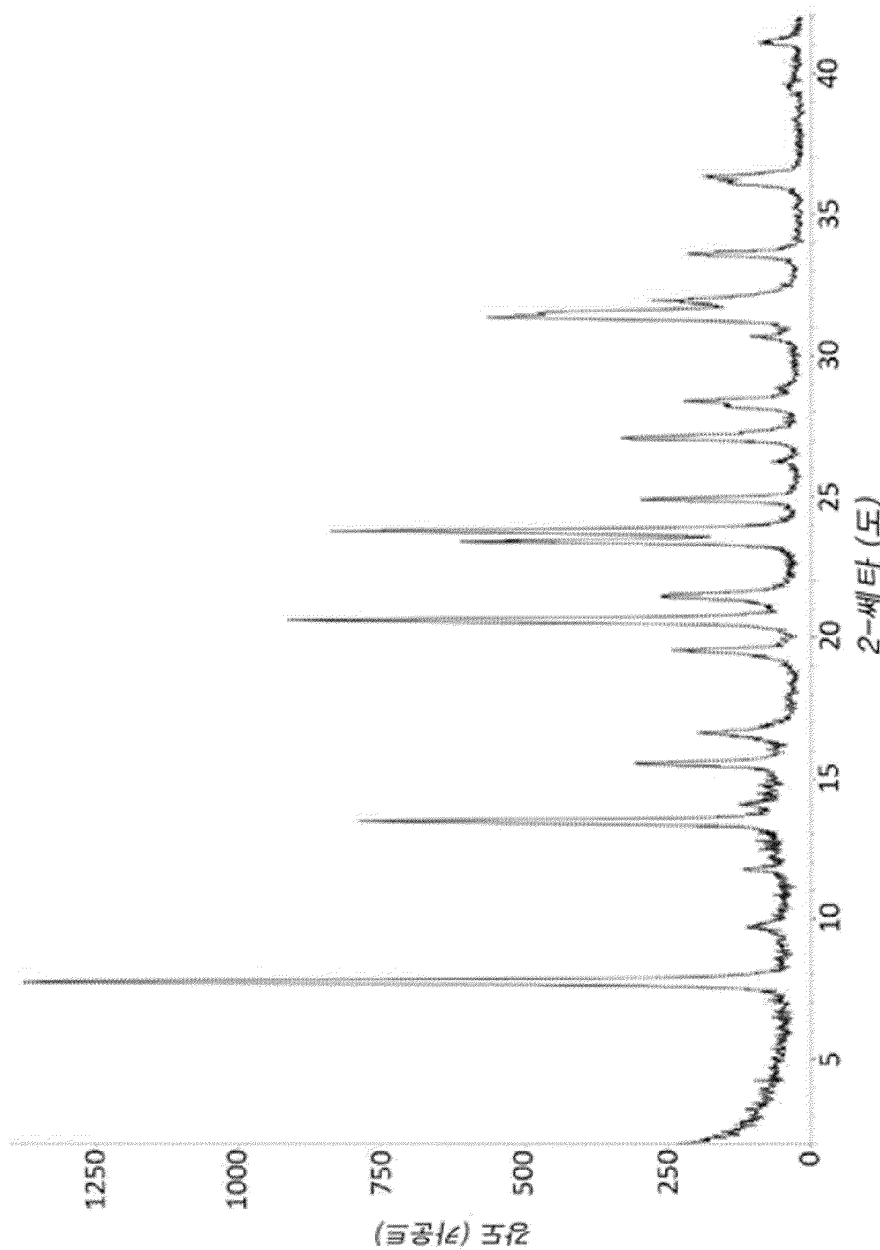
[0090] 달리 명시하지 않는 한, 개개의 성분 또는 성분들의 혼합물이 선택될 수 있는, 요소, 물질 또는 다른 성분의 속의 인용은 나열된 성분 및 이의 혼합물의 모든 가능한 하위 개념의 조합을 포함하는 것으로 의도된다.

[0091] 특허가능한 영역은 특허청구범위로 정의되며, 당해 분야의 숙련가에게 떠오르는 모든 예를 포함할 수 있다. 이러한 다른 예는, 이들이 청구범위의 문어적 언어와는 상이하지 않은 구조적 요소를 갖는 경우, 또는 이들이 청구범위의 문어적 언어와는 비실질적인 차이를 갖는 균등한 구조적 요소를 포함하는 경우 청구범위의 영역내에 있는 것으로 의도된다. 본원과 비일치하지 않는 정도로, 본원에 언급된 모든 인용은 본원에서 참조로 포함된다.

도면

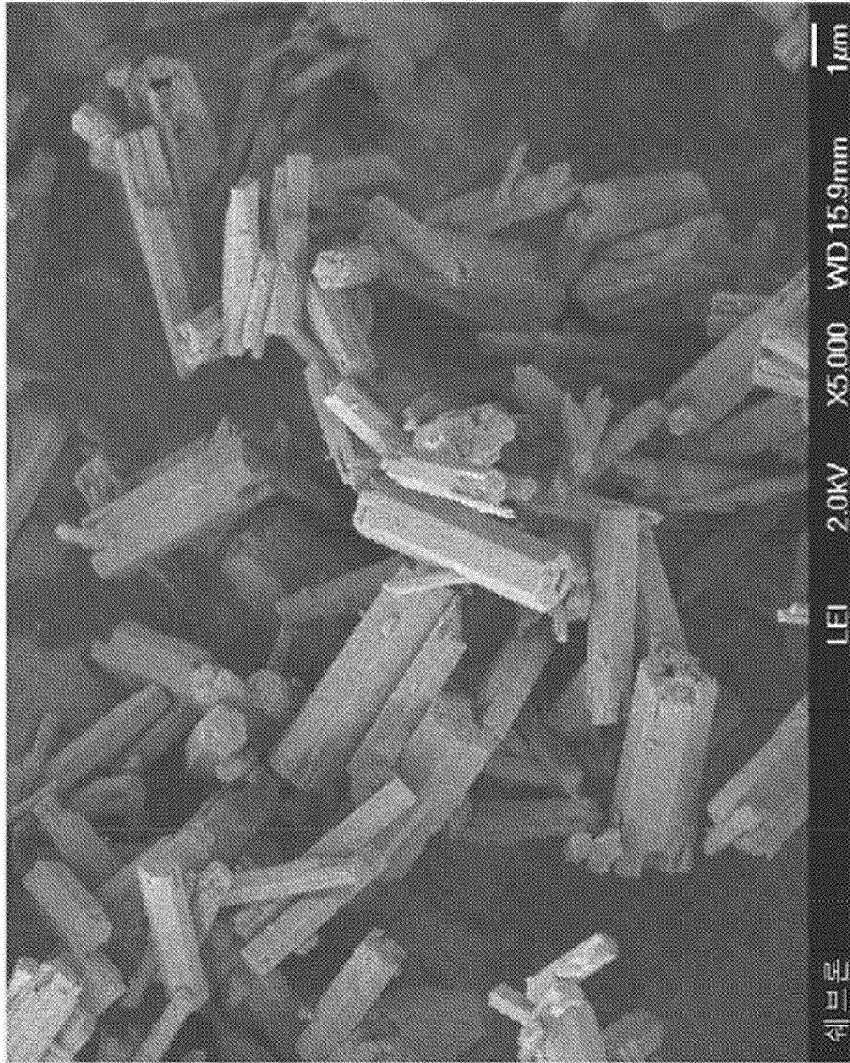
도면1

FIG. 1



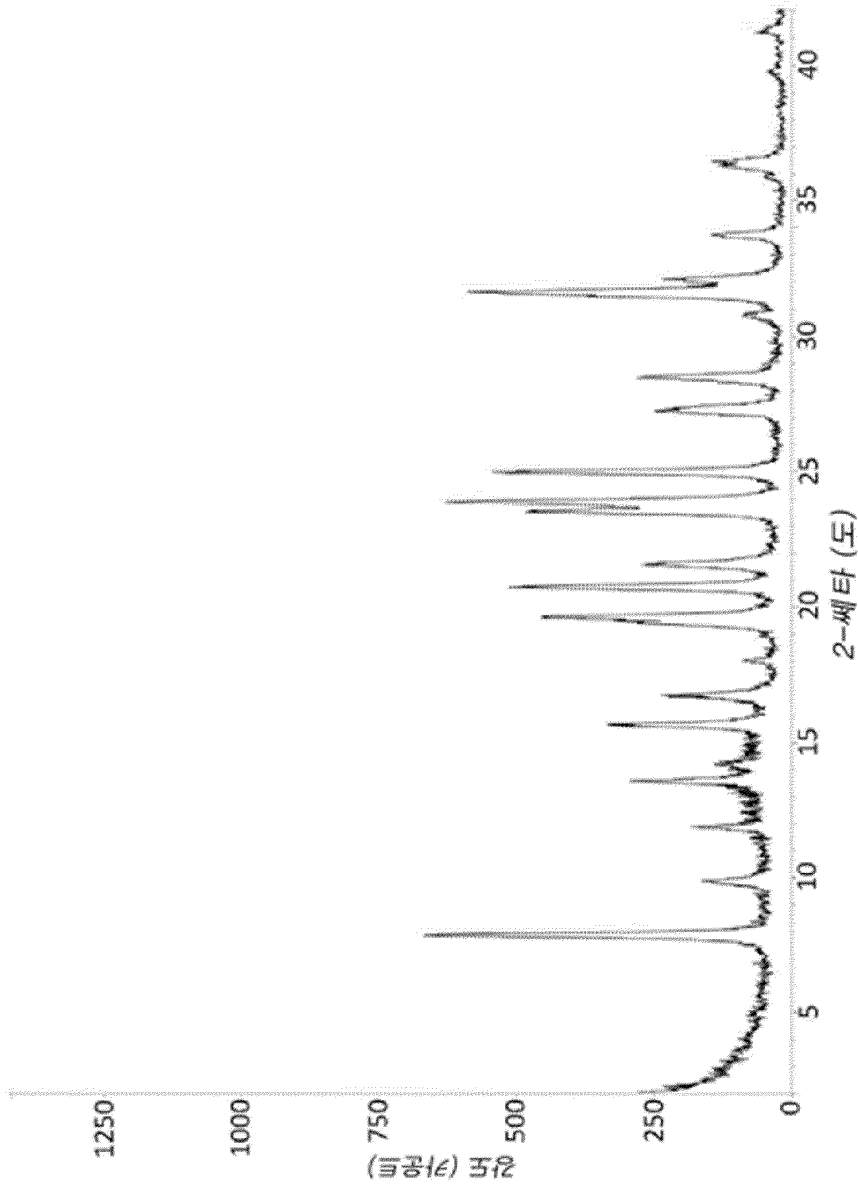
도면2

FIG. 2



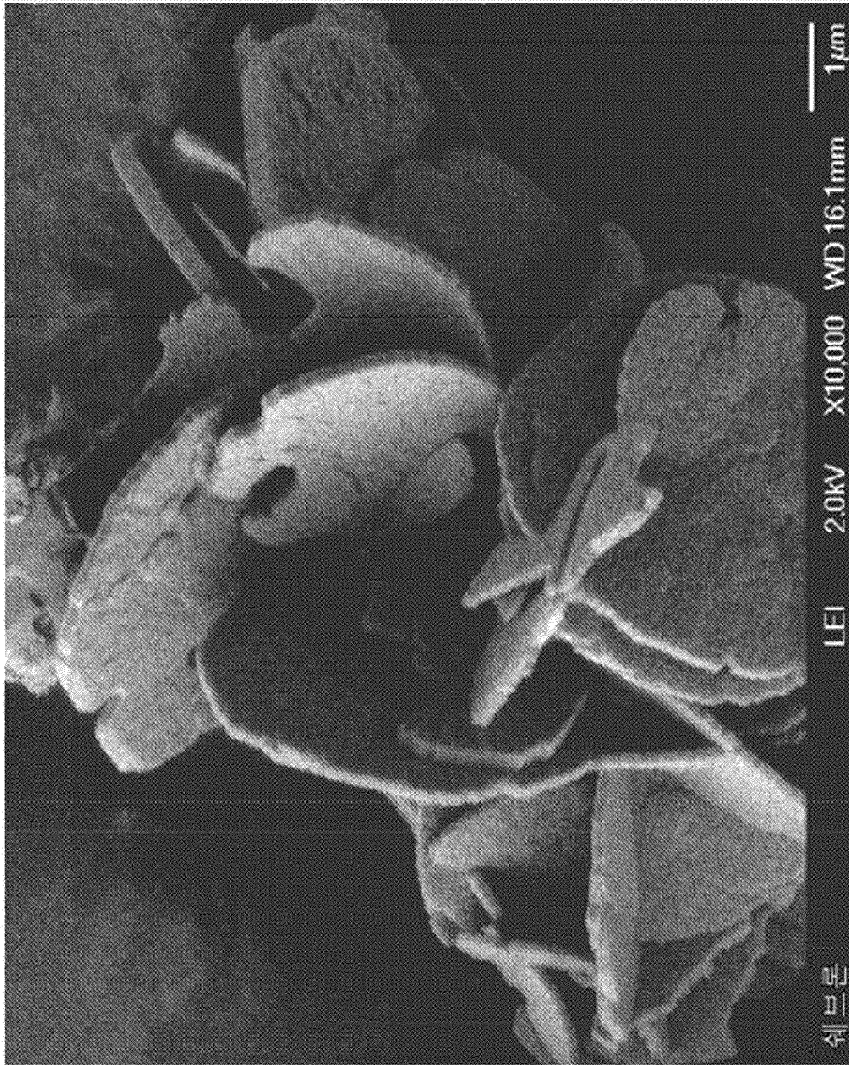
도면3

FIG. 3



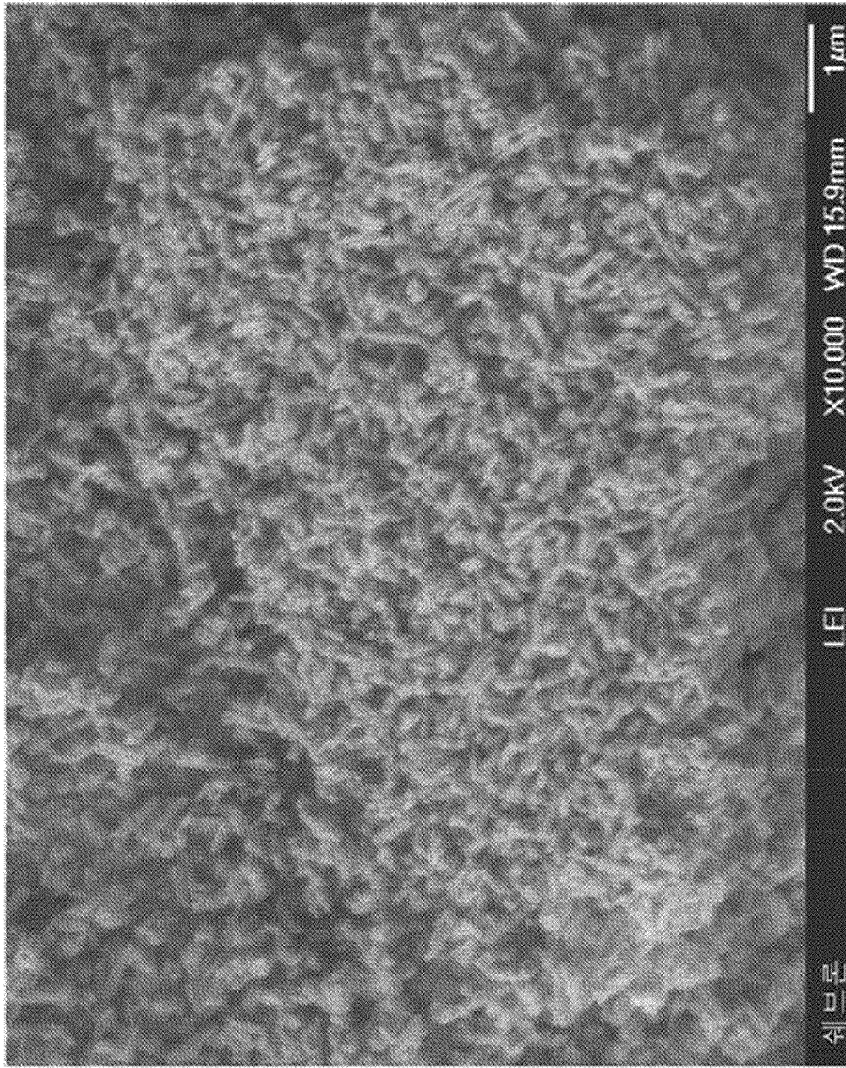
도면4

FIG. 4



도면5

FIG. 5



도면6

FIG. 6

