



등록특허 10-2632794



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월02일
(11) 등록번호 10-2632794
(24) 등록일자 2024년01월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/48 (2006.01) *B01J 29/04* (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01) *B01J 35/00* (2024.01)
C01B 39/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 39/48 (2013.01)
B01J 29/047 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7022124
- (22) 출원일자(국제) 2018년11월19일
심사청구일자 2021년11월03일
- (85) 번역문제출일자 2020년07월29일
- (65) 공개번호 10-2020-0122311
- (43) 공개일자 2020년10월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2018/059086
- (87) 국제공개번호 WO 2019/162745
국제공개일자 2019년08월29일
- (30) 우선권주장
62/632,694 2018년02월20일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문현
US20110011810 A1
US20120041210 A1
US20150202603 A1
US20180207625 A1

전체 청구항 수 : 총 9 항

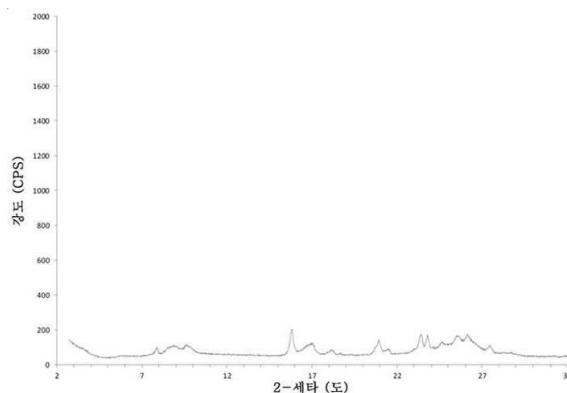
심사관 : 김수미

- (54) 발명의 명칭 분자체 SSZ-113, 이의 합성 및 용도

(57) 요 약

SSZ-113으로 지정된 신규한 합성 결정질 분자체 물질이 구조 유도제로서 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸륨)프로판 2가 양이온을 사용하여 합성될 수 있다. SSZ-113은 유기 화합물 전환 및/또는 흡착 공정에서 사용될 수 있다.

대 표 도



도 1

(52) CPC특허분류

B01J 29/70 (2013.01)

B01J 29/7015 (2013.01)

B01J 35/30 (2024.01)

C01B 39/06 (2013.01)

B01J 2229/34 (2013.01)

C01P 2002/30 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2004/03 (2013.01)

명세서

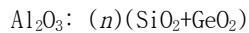
청구범위

청구항 1

하소된 형태에서 다음 표에 나열된 피크를 포함하는 X-선 회절 패턴을 가지며:

2-세타	d-간격, nm	상대 강도
7.80 ± 0.30	1.133	V
9.02 ± 0.30	0.979	VS
9.78 ± 0.30	0.904	M
15.69 ± 0.30	0.564	S
16.72 ± 0.30	0.530	V
18.28 ± 0.30	0.485	VS
21.04 ± 0.30	0.422	V
23.53 ± 0.30	0.378	M
26.22 ± 0.30	0.340	VS
27.36 ± 0.30	0.326	V.

다음 물 관계를 포함하는 조성을 갖는 분자체:



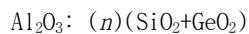
여기서 n 은 적어도 20임.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 다음 물 관계를 포함하는 조성을 갖는 분자체:



여기서 n 은 20 내지 600의 범위임.

청구항 4

합성된 그대로의 형태에서 다음 표에 나열된 피크를 포함하는 X-선 회절 패턴을 가지며:

2-세타	d-간격, nm	상대 강도
7.87 ± 0.30	1.123	V
8.84 ± 0.30	1.000	S
9.63 ± 0.30	0.918	M
15.81 ± 0.30	0.560	VS
16.85 ± 0.30	0.526	VS
18.20 ± 0.30	0.487	M
20.92 ± 0.30	0.424	S
23.40 ± 0.30	0.380	VS
23.78 ± 0.30	0.374	VS
24.71 ± 0.30	0.360	V
26.12 ± 0.30	0.341	S
27.47 ± 0.30	0.324	V

다음 몰 관계를 포함하는 조성을 갖는 분자체:

(SiO ₂ +GeO ₂)/Al ₂ O ₃	≥20
Q/(SiO ₂ +GeO ₂)	>0 내지 0.1
F/(SiO ₂ +GeO ₂)	>0 내지 0.1

여기서 Q는 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸륨)프로판 2가 양이온을 포함함.

청구항 5

삭제

청구항 6

제4항에 있어서, 다음 몰 관계를 포함하는 조성을 갖는 분자체:

(SiO ₂ +GeO ₂)/Al ₂ O ₃	20 내지 600
Q/(SiO ₂ +GeO ₂)	>0 내지 0.1
F/(SiO ₂ +GeO ₂)	>0 내지 0.1

여기서 Q는 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸륨)프로판 2가 양이온을 포함함.

청구항 7

다음 단계를 포함하는 제4항의 분자체 합성 방법:

(a) 다음을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계:

- (1) 게르마늄 옥사이드 공급원;
- (2) 실리콘 옥사이드 공급원;
- (3) 알루미늄 옥사이드 공급원;
- (4) 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸륨)프로판 2가 양이온의 공급원(Q);

(5) 플루오라이드 이온 공급원; 및

(6) 물; 및 (b) 분자체의 결정을 형성하기에 충분한 결정화 조건으로 반응 혼합물을 처리하는 단계;

상기 반응 혼합물은, 물비 측면에서, 다음과 같은 조성을 갖는 방법:

$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 20
$\text{Q}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.05 내지 0.50
$\text{F}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.10 내지 1.00
$\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	3 내지 8.

청구항 8

제7항에 있어서, 반응 혼합물은, 물비 측면에서, 다음과 같은 조성을 갖는 방법:

$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	20 내지 600
$\text{Q}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.05 내지 0.50
$\text{F}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.15 내지 0.50
$\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	4 내지 6.

청구항 9

제7항에 있어서, 실리콘 옥사이드 및 알루미늄 옥사이드의 공급원은 제올라이트 Y를 포함하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 결정화 조건은 125°C 내지 200°C의 온도를 포함하는 방법.

청구항 11

유기 화합물을 포함하는 공급원료를 전환 생성물로 전환하는 방법에 있어서, 상기 공급원료를 유기 화합물 전환 조건에서 제1항의 분자체의 활성 형태를 포함하는 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2018년 2월 20일자로 출원된 미국 가출원 번호 제62/632,694호의 우선권 및 이익을 주장한다.

[0003] 분야

[0004] 본 발명은 SSZ-113으로 지정된 신규한 합성 결정질 분자체, 이의 합성 및 흡착 및 촉매 공정에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 제올라이트 물질은 흡착제로서 유용성을 가지고 다양한 유형의 유기 화합물 전환 반응에 대한 촉매 특성을 갖는 것으로 공지되어 있다. 특정 제올라이트 물질은 X-선 회절에 의해 결정되는 바와 같은 명확한 결정질 구조를 갖

는 정연한(ordered) 다공성 결정질 물질이고, 이 안에는 다수의 작은 채널 또는 기공에 의해 상호 연결될 수 있는 다수의 작은 공동이 존재한다. 이를 공동 및 기공은 특정 제올라이트 물질 내에서 크기가 균일하다. 이를 기공의 치수는 특정 치수의 흡착 분자를 허용하면서 더 큰 치수의 분자를 거절하는 것과 같으므로, 이를 물질은 "분자체(molecular sieves)"로 알려져 있고 이러한 특성을 활용하는 다양한 방식으로 이용된다.

[0006] 현재 국제 제올라이트 협회에 의해 인정된 200 가지 이상의 공지된 제올라이트 프레임워크 구조가 존재한다. 많은 유기 화합물 전환 및 흡착 공정의 성능 개선을 위해 공지된 물질과 상이한 특성을 갖는 신규한 구조에 대한 요구가 존재한다. 각 구조는 고유한 기공, 채널 및 케이지 치수를 가지고, 이는 위에 기재한 바와 같은 특정한 특성을 제공한다.

[0007] 본 발명에 따르면, SSZ-113으로 지정된 신규한 분자체 구조가 구조 유도제로서 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸륨)프로판 2가 양이온을 사용하여 합성되었다.

발명의 내용

[0008] 일 양태에서, 합성된 그대로의 형태에서, 표 1에 나열된 피크를 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 분자체가 제공된다.

[0009] 합성된 그대로 및 무수 형태에서, 분자체는 다음의 몰 관계를 포함하는 화학적 조성을 가질 수 있다:

	광범위	예시
$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 20	20 내지 600
$Q/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	> 0 내지 0.1	> 0 내지 0.1
$E/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	> 0 내지 0.1	> 0 내지 0.1

[0010]

[0011] 여기서 Q는 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸륨)프로판 2가 양이온을 포함한다.

[0012] 또 다른 양태에서, 하소된 형태에서, 표 2에 나열된 피크를 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 분자체가 제공된다.

[0013]

하소된 형태에서, 분자체는 다음의 몰 관계를 포함하는 화학적 조성을 가질 수 있다:

[0014]

$\text{Al}_2\text{O}_3 : (n)(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$

[0015]

여기서 n은 적어도 20이다.

[0016]

또 다른 양태에서, 본원에 기재된 분자체 합성 방법이 제공되고, 상기 방법은 (a) 다음을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계: (1) 게르마늄 옥사이드 공급원; (2) 실리콘 옥사이드 공급원; (3) 알루미늄 옥사이드 공급원; (4) 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸륨)프로판 2가 양이온 공급원; (5) 플루오라이드 이온 공급원; 및 (6) 물; 및 (b) 분자체의 결정을 형성하기에 충분한 결정화 조건으로 반응 혼합물을 처리하는 단계를 포함한다.

[0017]

또 다른 양태에서, 유기 화합물을 포함하는 공급원료를 전환 생성물로 전환하는 공정이 제공되고 이는 공급원료를 유기 화합물 전환 조건에서 본원에 기재된 분자체의 활성 형태를 포함하는 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은 실시예 1의 합성된 그대로의 분자체의 분말 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸다.

도 2(a) 및 2(b)는 상이한 배율에서의 실시예 1의 합성된 그대로의 분자체의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 3은 실시예 4의 하소된 분자체의 분말 XRD 패턴을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

도입

[0020]

용어 "알루미노게르마노실리케이트"는 프레임워크 내에 알루미늄, 게르마늄 및 실리콘 옥사이드를 포함하는 결

정질 미세다공성 고체를 지칭한다. 일부 경우에, 이들 옥사이드 중 하나는 다른 옥사이드로 치환될 수 있다.

[0021] 용어 "합성된 그대로(as-synthesized)"는 결정화 후, 유기 구조 유도제의 제거 전 형태의 분자체를 지칭하도록 본원에서 사용된다.

[0022] 용어 "무수"는 물리적으로 흡착된 물 및 화학적으로 흡착된 물 모두가 실질적으로 없는 분자체를 지칭하도록 본원에서 사용된다.

[0023] 본원에 사용된 바와 같이, 주기율표 그룹에 대한 번호부여 체계는 *Chem. Eng. News* 1985, 63(5), 26-27에 개시된 바와 같다.

[0024] "제약(constraint) 지수" (CI)는 분자체가 이의 내부 구조에 대한 제어된 접근성을 다양한 크기의 분자에 제공하는 정도의 편리한 척도이다. 제약 지수는 S.I. Zones *et al.* (*Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, 35-36, 31-46)에 의해 설명된 방법에 따라 본원에서 결정된다. 상기 시험은 8, 10 및 ≥ 12 원 고리(MR, 고리를 이루는 사면체 또는 산소 원자의 수) 기공으로 구성된 기공 시스템 간의 구별을 허용하도록 설계된다. CI 값은 분자체의 기공 크기가 증가함에 따라 감소한다. 예를 들어, 제올라이트는 흔히 다음과 같이 CI 값에 기초하여 분류된다: 대형 기공 (12-MR) 또는 특대형 기공 (≥ 14 -MR) 제올라이트의 경우 $CI < 1$; 중형 기공 (10-MR) 제올라이트의 경우 $1 \leq CI \leq 12$; 소형 기공 (8-MR) 제올라이트의 경우 $CI > 12$. 대형 기공 제올라이트는 일반적으로 적어도 7 Å의 기공 크기를 갖는다. 중형 기공 크기 제올라이트는 일반적으로 약 5 Å 내지 7 Å 미만의 기공 크기를 갖는다. 소형 기공 크기 제올라이트는 약 3 Å 내지 5 Å 미만의 기공 크기를 갖는다.

반응 혼합물

[0025] 일반적으로, 분자체 SSZ-113은 (a) 다음을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계 (1) 게르마늄 옥사이드 공급원; (2) 실리콘 옥사이드 공급원; (3) 알루미늄 옥사이드 공급원; (4) 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸륨)프로판 2가 양이온의 공급원(Q); (5) 플루오라이드 이온 공급원; 및 (6) 물; 및 (b) 분자체의 결정을 형성하기에 충분한 결정화 조건으로 반응 혼합물을 처리하는 단계에 의해 합성될 수 있다.

[0026] 반응 혼합물은, 몰비 측면에서, 다음 범위 내의 조성을 가질 수 있다:

반응물	광범위	예시
$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 20	20 내지 600
$Q/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.05 내지 0.50	0.05 내지 0.50
$F/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	0.10 내지 1.00	0.15 내지 0.50
$\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	3 내지 8	4 내지 6

[0027] 적합한 게르마늄 옥사이드 공급원은 게르마늄 옥사이드, 게르마늄 알콕사이드(예를 들어, 게르마늄 에톡사이드), 게르마늄 하이드록사이드 및 게르마늄 카복실레이트를 포함한다.

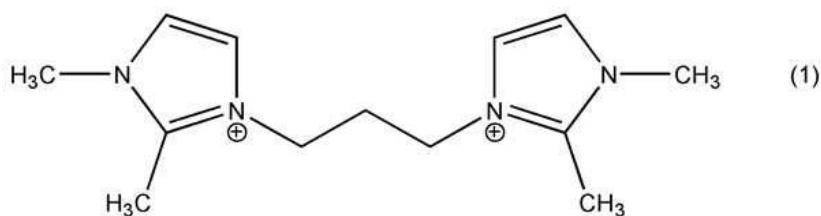
[0028] 적합한 실리콘 옥사이드 공급원은 콜로이드 실리카, 흡드 실리카, 침강 실리카, 알칼리 금속 실리케이트 및 테트라알킬 오르토실리케이트를 포함한다.

[0029] Si:Ge의 몰비는 적어도 1:1일 수 있다 (예를 들어, 2:1 내지 500:1의 범위 또는 심지어 5:1 내지 100:1의 범위).

[0030] 적합한 알루미늄 옥사이드 공급원은 수화 알루미나 및 수용성 알루미늄 염(예를 들어, 알루미늄 니트레이트)을 포함한다.

[0031] 실리콘 옥사이드 및 알루미늄 옥사이드의 조합된 공급원이 부가적으로 또는 대안으로 사용될 수 있고 알루미노실리케이트 제올라이트(예를 들어, 제올라이트 Y) 및 점토 또는 처리된 점토(예를 들어, 메타카울린)을 포함할 수 있다.

[0032] 편리하게, Q는 다음 구조 (1)에 의해 나타나는 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸륨)프로판 2가 양이온을 포함한다:



[0035]

상기 디퀴터너리 암모늄 화합물은 당해 분야에 공지인 방법에 의해 1,3-디할로프로판(예를 들어, 1,3-디브로모프로판 또는 1,3-디아이오도프로판)과 1,2-디메틸이미다졸의 반응에 의해 쉽게 합성될 수 있다(예를 들어, S.I. Zones *et al.*, *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 4215-4223 참조).

[0037]

적합한 Q 공급원은 하이드록사이드 및/또는 디퀴터너리 암모늄 화합물의 다른 염이다.

[0038]

적합한 플루오라이드 이온 공급원은 하이드로젠 플루오라이드, 암모늄 플루오라이드 및 암모늄 하이드로젠 디플루오라이드를 포함한다.

[0039]

반응 혼합물은 이전 합성으로부터의 SSZ-113과 같은 분자체 물질의 시드(seed)를, 반응 혼합물의 0.01 내지 10,000 중량 ppm(예를 들어, 100 내지 5000 중량 ppm)의 양으로 포함할 수 있다. 시딩(seeding)은 완전한 결정화가 일어나기에 필요한 시간을 감소시키는 데 유리할 수 있다. 또한, 시팅은 임의의 원하지 않는 단계에 걸쳐 SSZ-113의 핵생성 및/또는 형성을 촉진함으로써 수득된 생성물의 순도를 증가시킬 수 있다.

[0040]

본원에 기재된 각각의 구체예에 있어서, 분자체 반응 혼합물은 하나 이상의 공급원에 의해 공급될 수 있다. 또한, 둘 이상의 반응 성분이 하나의 공급원에 의해 제공될 수 있다.

[0041]

반응 혼합물은 회분식으로 또는 연속으로 제조될 수 있다. 본원에 기재된 분자체의 결정 크기, 형태 및 결정화 시간은 반응 혼합물의 성질 및 결정화 조건에 따라 달라질 수 있다.

[0042]

결정화 및 합성후 처리

[0043]

상기 반응 혼합물로부터의 분자체 결정화는 이용된 온도에서 결정화가 일어나기에 충분한 시간, 예를 들어 2 내지 20 일 동안 동안 125°C 내지 200°C의 온도에서, 적합한 반응 용기, 예컨대 폴리프로필렌 병 또는 테플론 라이닝된(Teflon-lined) 또는 스테인리스-스틸 오토클레이브에서 정적, 회전된(tumbled) 또는 교반된(stirred) 조건하에 수행될 수 있다. 결정화는 보통 폐쇄 시스템에서 자생 압력하에 수행된다.

[0044]

분자체 결정이 형성되면, 고체 생성물이 원심분리 또는 여과와 같은 표준 기계적 분리 기술에 의해 반응 혼합물로부터 회수된다. 결정은 수세척된 다음 건조되어 합성된 그대로의 분자체 결정이 수득된다. 건조 단계는 전형적으로 200°C 미만의 온도에서 수행된다.

[0045]

결정화 공정의 결과로서, 회수된 결정질 분자체 생성물은 공극 구조 내에 합성에서 사용된 유기 구조 유도제의 적어도 일부를 포함한다.

[0046]

원하는 정도까지, 합성된 그대로의 분자체 중의 임의의 양이온이 당해 분야에 공지인 기술에 따라 다른 양이온과의 이온 교환에 의해 대체될 수 있다. 바람직한 대체 양이온은 금속 이온, 수소 이온, 수소 전구체(예를 들어, 암모늄) 이온 및 이들의 혼합을 포함한다. 특히 바람직한 대체 양이온은 특정 유기 전환 반응에 대해 촉매 활성을 조정하는 것이다. 이들은 수소, 희토류 금속 및 원소 주기율표의 2족 내지 15족의 금속을 포함한다.

[0047]

본원에 기재된 분자체는 합성에서 사용된 구조 유도제(Q)의 일부 또는 전부를 제거하기 위한 후속 처리를 거칠 수 있다. 이는 합성된 그대로의 물질이 적어도 1 분 및 24 시간 이하 동안 적어도 370°C의 온도에서 가열될 수 있는 열처리에 의해 편리하게 수행될 수 있다. 열처리는 최대 925°C의 온도에서 수행될 수 있다. 대기압 이하 및/또는 대기압 이상의 압력이 열처리에 사용될 수 있지만, 편의상 대기압이 전형적으로 바람직할 수 있다. 부가적으로 또는 대안으로, 유기 구조 유도제는 오존을 사용한 처리에 의해 제거될 수 있다(예를 들어, A.N. Parikh *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004, 76, 17-22 참조). 특히 금속, 수소 및 암모늄 형태인 유기물이 없는(organic-free) 생성물은 특정 유기물(예를 들어, 탄화수소) 전환 반응의 촉매 작용에 특히 유용하다. 본 발명에서, 수소 형태의 유기물이 없는 분자체는 금속 작용기의 존재에 관계 없이 분자체의 "활성 형태(active form)"로 지칭된다.

[0048]

분자체의 특성규명

[0049] 합성된 그대로 및 무수 형태에서, 분자체 SSZ-113은 다음의 몰 관계를 포함하는 화학적 조성을 가질 수 있다:

	광범위	예시
$(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 20	20 내지 600
Q/ $(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	> 0 내지 0.1	> 0 내지 0.1
P/ $(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$	> 0 내지 0.1	> 0 내지 0.1

[0050]

[0051] 여기서 조성 변수 Q는 위에 기재된 바와 같다.

[0052] 합성된 그대로의 형태의 본 분자체는 합성된 그대로의 형태를 제조하기 위해 사용된 반응 혼합물의 반응물의 몰 비와 상이한 몰비를 가질 수 있음에 유념해야 한다. 이 결과는 (반응 혼합물로부터) 형성된 결정에 반응 혼합물의 100%의 반응물이 불완전하게 혼입함으로 인하여 발생할 수 있다.

[0053]

하소된 형태에서, 분자체 SSZ-113은 다음 몰 관계를 포함하는 화학 조성을 가질 수 있다:

[0054]

$\text{Al}_2\text{O}_3: (n)(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$

[0055]

여기서 n은 적어도 20이다 (예를 들어, 20 내지 600).

[0056]

합성된 그대로 및 하소된 형태의 SSZ-113은 특징적인 분말 X-선 회절 패턴을 가지고, 이는 합성된 그대로의 형태의 분자체에서, 적어도 아래 표 1에 나열된 라인을 포함하고, 하소된 형태의 분자체에서, 적어도 아래 표 2에 나열된 피크를 포함한다.

표 1

합성된 그대로의 SSZ-113에 대한 특징적인 피크

2-세타 ^(a)	d-간격, nm	상대 강도 ^(b)
7.87	1.123	W
8.84	1.000	S
9.63	0.918	M
15.81	0.560	VS
16.85	0.526	VS
18.20	0.487	M
20.92	0.424	S
23.40	0.380	VS
23.78	0.374	VS
24.71	0.360	W
26.12	0.341	S
27.47	0.324	W

^(a) ± 0.30 도

^(b) 제공된 분말 XRD 패턴은 X-선 패턴에서 가장 강한 라인에 100의 값이

할당되는 상대 강도 스케일에 기초한다: W = 약함 (> 0 내지 ≤ 20); M = 중간

(> 20 내지 ≤ 40); S = 강함 (> 40 내지 ≤ 60); VS = 매우 강함 (> 60 내지 \leq

100).

[0057]

표 2

하소된 SSZ-113에 대한 특징적인 피크

2-세타 ^(a)	d-간격, nm	상대 강도 ^(b)
7.80	1.133	W
9.02	0.979	VS
9.78	0.904	M
15.69	0.564	S
16.72	0.530	W
18.28	0.485	VS
21.04	0.422	W
23.53	0.378	M
26.22	0.340	VS
27.36	0.326	W

^(a) ± 0.30 도^(b) 제공된 분말 XRD 패턴은 X-선 패턴에서 가장 강한 라인에 100의 값이

할당되는 상대 강도 스케일에 기초한다: W = 약함 (> 0 내지 ≤ 20); M = 중간

(> 20 내지 ≤ 40); S = 강함 (> 40 내지 ≤ 60); VS = 매우 강함 (> 60 내지 ≤

100).

[0058]

[0059] 본원에 제시된 분말 X-선 회절 패턴은 표준 기술에 의해 수집되었다. 방사선은 CuK α 방사선이었다. Θ 가 브래그 각도인 2Θ 의 함수로서의 피크 높이 및 위치는 피크의 상대 강도(백그라운드에 대하여 조정됨)로부터 판독되었고, 기록된 라인에 대응하는 결정면간 거리 d 가 계산될 수 있다.

[0060]

회절 패턴에서의 미소한 변동은 격자 상수 변화로 인한 샘플의 프레임워크 종의 물 비율 변동에서 기인할 수 있다. 또한, 무질서한 물질 및/또는 충분히 작은 결정은 피크의 형상 및 강도에 영향을 미쳐, 상당한 피크 광폭화를 초래할 것이다. 회절 패턴에서의 미소한 변동은 또한 제조에 사용된 유기 화합물의 변동에서 기인할 수 있다. 하소는 또한 XRD 패턴에서 미소한 변위를 야기할 수 있다. 이를 미소한 섭동에도 불구하고, 기본 결정 격자 구조는 변하지 않은 채로 있다.

[0061]

흡착 및 촉매 작용

[0062]

분자체 SSZ-113은 현재 상업적/산업적으로 중요한 많은 것을 포함하여 광범위한 유기 화합물 전환 공정을 촉매화하기 위한 촉매 또는 흡착제로서 사용될 수 있다. 그 자체로 또는 다른 결정질 촉매를 포함하는 하나 이상의 다른 촉매적으로 활성인 물질과 조합으로, SSZ-113에 의해 효과적으로 촉매화되는 화학 전환 공정의 예는 산 활성을 갖는 촉매를 필요로 하는 것을 포함한다. SSZ-113에 의해 촉매화될 수 있는 유기 전환 공정의 예는, 예를 들어 분해, 수소화분해, 불균등화, 일킬화, 올리고머화 및 이성질화를 포함할 수 있다.

[0063]

많은 촉매의 경우와 같이, SSZ-113을 유기 전환 공정에서 사용되는 온도 및 다른 조건에 내성인 또 다른 물질과 혼입하는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 물질은 활성 및 비활성 물질 및 합성 또는 자연 발생 제올라이트뿐만 아니라, 무기 물질, 예컨대 점토, 실리카 및/또는 알루미나와 같은 금속 산화물을 포함할 수 있다. 후자는 자연 발생이거나 젤라틴 침전물 또는 겔 형태일 수 있고, 실리카와 금속 산화물의 혼합물을 포함한다. SSZ-113과 함께하는 (즉, 이에 결합한 또는 새로운 물질의 합성 동안 존재하는) 활성인 물질의 사용은 특정 유기 전환 공정에서 촉매의 전환율 및/또는 선택도를 변화시키는 경향이 있을 수 있다. 비활성 물질은 주어진 공정에서 전환량을 제어하기 위한 희석제로서 적합하게 작용하여, 반응 속도를 제어하기 위한 다른 수단을 사용하지 않고도 경제적이고 질서 있는 방식으로 생성물이 수득될 수 있다. 이를 물질은 상업적 조작 조건 하에서 촉매의 파쇄 강

도를 개선하기 위해 자연 발생 점토(예를 들어, 벤토나이트 및 카올린)에 혼입될 수 있다. 이들 물질(즉 점토, 산화물 등)은 촉매를 위한 결합제로서 기능할 수 있다. 상업적 사용에서 촉매가 분말형 물질(미세물)로 부수어지는 것을 방지하는 것이 바람직할 수 있기 때문에, 우수한 파쇄 강도를 갖는 촉매를 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 이들 점토 및/또는 산화물 결합제는 일반적으로 촉매의 파쇄 강도를 개선하기 위한 목적으로만 사용되어 왔다.

[0064] SSZ-113과 복합될 수 있는 자연 발생 점토는 몬모릴로나이트 및 카올린 패밀리 (상기 패밀리는 서브-벤토나이트, 및 Dixie, McNamee, Georgia 및 Florida 점토로 일반적으로 알려진 카올린을 포함함) 또는 주요 광물 성분이 할로이사이트, 카올리나이트, 틱카이트, 나크라이트 또는 아녹사이트인 다른 것들을 포함한다. 그러한 점토는 처음 채굴된 원상태로 사용될 수 있거나 초기에 하소, 산 처리 또는 화학적 변형을 거칠 수 있다. SSZ-113과 복합하기에 유용한 결합제는 부가적으로 또는 대안으로 무기 산화물, 예컨대 실리카, 지르코니아, 티타니아, 마그네시아, 베릴리아, 알루미나 및 이들의 혼합을 포함할 수 있다.

[0065] 상기 물질에 부가적으로 또는 대안으로, SSZ-113은 다공성 매트릭스 물질, 예컨대 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아뿐만 아니라 3원 조성물, 예컨대 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아와 복합될 수 있다.

[0066] SSZ-113 및 무기 산화물 매트릭스의 상대적 비율은 광범위하게 변할 수 있으며, SSZ-113 함량이 복합물의 1 내지 90 wt. % (예를 들어, 2 내지 80 wt. %) 범위이다.

실시예

[0068] 다음의 예시적인 실시예는 비제한적인 것으로 의도된다.

실시예 1

SSZ-113의 합성

[0071] 텤플론 라이너를 (하이드록사이드 함량을 기준으로) 7.5 mmole의 1,3-비스(2,3-디메틸-1H-이미다졸롭)프로판 디하이드록사이드 용액으로 채웠다. 이후, 0.178 g의 게르마늄 옥사이드에 이어서 0.813 g의 CBV-780 Y-제올라이트(Zeolyst International; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비=80)를 첨가했다. 이어서 라이너를 반응 혼합물 중 물 대T-원자(즉, Si+Ge+Al)의 몰비가 약 5가 되도록 하는 양으로 물을 증발시키기에 충분한 시간 동안 후드에 두었다. 이후, 7.5 mmole의 48% HF 용액을 조심스럽게 반응 혼합물에 적첨했다. 텤플론 라이너를 Parr 오토클레이브에서 캠핑하고 밀봉했다. 오토클레이브를 회전 스폷(43 rpm)에 부착하고 오븐에서 160°C에서 6 일 동안 가열했다. 반응 혼합물로부터 원심분리에 의해 고체 생성물을 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 95°C에서 건조시켰다.

[0072] 합성된 그대로의 생성물의 분말 XRD는 도 1에 나타난 패턴을 제공했고 생성물이 SSZ-113으로 지정된 신규한 분자체 상의 순수한 형태임을 나타냈다.

[0073] 합성된 그대로의 생성물의 SEM 이미지가 상이한 배율에서 도 2(a) 및 2(b)에 나타나고, 결정의 균일한 장을 나타낸다.

실시예 2

[0075] CBV-780 Y-제올라이트 대신 390HUA Y-제올라이트(Tosoh USA, Inc.; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비=500)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복했다.

[0076] 분말 XRD는 생성물이 순수한 SSZ-113 분자체임을 확인했다.

실시예 3

SSZ-113의 하소

[0079] 실시예 1의 합성된 그대로의 분자체를 머플로(muffle furnace) 내에서 공기의 흐름하에 하소하고 550°C까지 1°C /분의 속도로 가열하고 550°C에서 5 시간 동안 유지한 다음, 분말 XRD로 분석했다.

[0080] 하소된 생성물의 분말 XRD는 도 3에 나타난 패턴을 제공했고 물질이 구조 유도제를 제거하기 위한 하소 후 안정함을 나타냈다.

[0081] 실시예 4

[0082] 미세기공 부피 분석

[0083] 실시예 3의 하소된 분자체 물질을 (분자체의 g 당) 10 mL의 1N 암모늄 니트레이트 용액으로 95°C에서 2 시간 동안 처리했다. 혼합물을 냉각시키고, 용매를 따라 내고 동일한 과정을 반복했다.

[0084] 건조 후, 생성물(NH₄-SSZ-113)은 N₂ 흡착질을 사용하고 B.E.T. 방법을 통해 미세기공 부피 분석을 거친다. 분자체는 0.15 cm³/g의 미세기공 부피를 가졌다. 분자체는 0.25 cm³/g의 총 기공 부피를 가졌다.

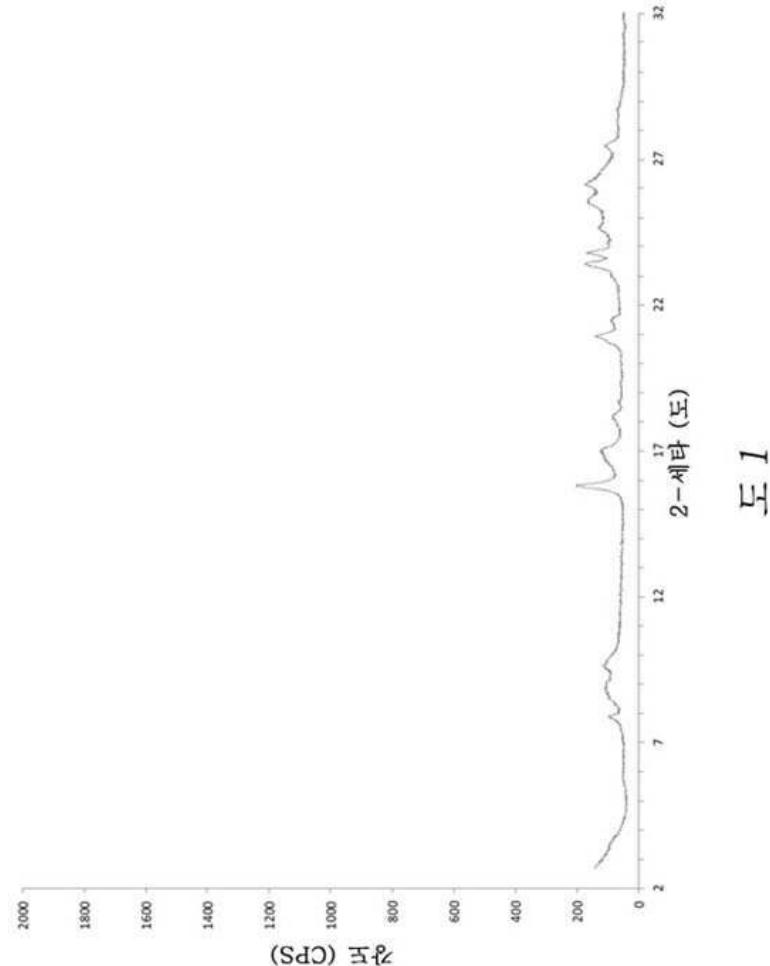
[0085] 실시예 5

[0086] 구속 지수 결정

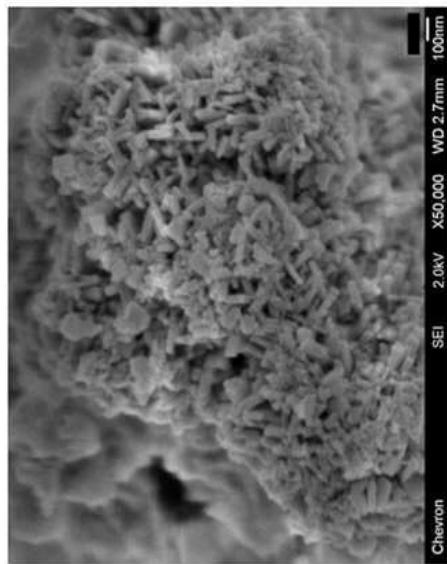
[0087] H⁺ 형태의 SSZ-113를 3 kpsi에서 펠릿화하고, 파쇄하고 20-40 메쉬로 과립화했다. 과립화된 물질의 샘플(0.6 g)을 공기 중에서 550°C에서 4 시간 동안 하소시키고 건조를 보장하기 위해 데시케이터(desiccator)에서 냉각시켰다. 이후, 0.5 g의 물질을 분자체 층의 양측의 알루덤(alundum)과 함께 Ü인치 스테인리스 스틸 투브에 패킹했다. 반응기 투브를 가열하기 위해 린드버그(Lindburg furnace)를 사용했다. 헬륨을 반응기 투브에 10 mL/분으로 대기압에서 도입했다. 반응기를 약 800°F까지 가열하고 n-헥산 및 3-메틸펜tan의 50/50 공급물을 반응기에 8 μL/min의 속도로 도입했다. 공급물은 브라운리(Brownlee) 펌프에 의해 전달되었다. 10 분의 공급물 도입 후 GC로의 직접 샘플링이 시작되었다. 제약 지수(CI) 값은 당해 분야에 공지인 방법을 사용해서 GC 데이터로부터 계산되었고 0.5로 결정되었다. 총 공급물 전환율은 6.0%였다.

도면

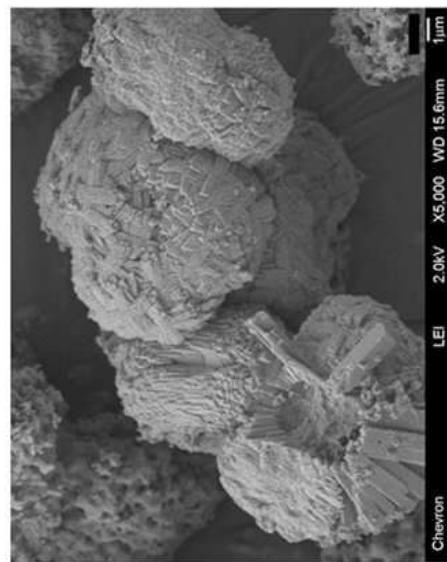
도면1



도면2

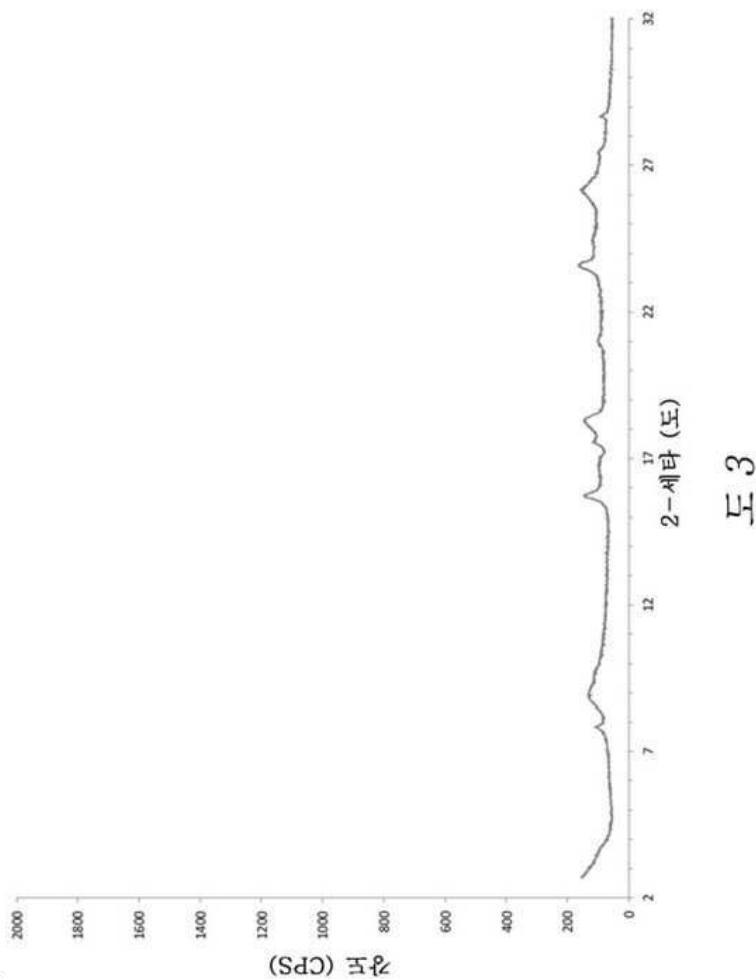


도면2(b)



도면2(a)

도면3



도면3