

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C01B 39/24

(11) 공개번호 특2000-0029697
(43) 공개일자 2000년05월25일

(21) 출원번호	10-1999-7000777		
(22) 출원일자	1999년01월29일		
번역문제출일자	1999년01월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/12996	(87) 국제공개번호	WO 1998/04498
(86) 국제출원출원일자	1997년07월22일	(87) 국제공개일자	1998년02월05일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르		
(30) 우선권주장	8/690,683 1996년07월31일 미국(US)		
(71) 출원인	세브런 유.에스.에이.인크. 알. 더블류. 윌리엄스		
(72) 발명자	미합중국 캘리포니아주 94105 샌프란시스코 마켓 스트리트 575 밀러, 스테펜		
(74) 대리인	미합중국캘리포니아94121샌프란시스코45번애비뉴520 황주명		

심사청구 : 없음

(54) 유기템플레이트를사용하는와이형파우자사이트의제법

요약

본 발명은 Y-형 파우자사이트를 제조할 수 있는 유기템플레이트제를 함유하는 반응혼합물 중에서 결정성 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 반응혼합물은 단지 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 물을 함유한다. 한가지 대안으로 반응혼합물은 자기-지지체이며 원하는 경우 형태로 될 수 있다. 본 방법에서 반응혼합물은 첨가된 외부 액체상의 부존재하의 결정화 조건하에서 가열되고, 따라서 결정을 건조하기 전에 결정화된 생성물로부터 과량의 액체가 제거될 필요가 없다.

명세서

기술분야

본 발명은 Y-형 파우자사이트를 제조할 수 있는 유기템플레이트제 및 단지 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 물을 함유하는 반응혼합물중에서 결정성 알루미늄실리케이트 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

결정성 Y 제올라이트를 제조하는 선행기술방법은 제올라이트가 결정화되어있는 과량의 액체 중에서 분리되어야 하는 미세하게 분할된 결정을 제조하는 것이다. 액체는 차례차례 계속하여 잠재적으로 유독한 환경 결과를 계속 지닌채 재사용용으로 처리되거나 폐기되어야 한다. 또한 분말화된 제올라이트를 함유하

는 상업적으로 유용한 촉매물질을 제조하는 것은 보통 추가 결합단계 및 제조단계가 필요하다. 전형적으로 결정화된 것으로서 제올라이트 분말은 결합제 물질과 혼합된 후 압출, 응집화, 분무 건조 등과 같은 방법을 사용하여 형성된 입자 또는 응집체로 제조되어야 한다. 이들 결합단계 및 제조단계는 제올라이트 물질을 함유하는 촉매제조 복잡성을 크게 증가시킨다. 또한 추가단계는 제조된 촉매성능에 역효과를 지닌 채 결합되거나 형성될 수 있다.

디지르자노우스키 등에 의하여 1963년 6월 18일에 발행된 미국특허 제 3,094,383 호에는 H_2O/Na_2O 몰비가 5 대 25인 소듐알루미늄에이트, 실리카물질 및 물의 혼합물로 구성되어 있는 반응집합체를 제조함으로써 간섭성 다결정성 응집체의 형태로 타입A 제올라이트를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 매스 덩어리가 탈수되는 것을 방지하면서 매스 덩어리는 외부 수성 액체상과 접촉이 되지 않는 상태로 유지되어 매스 덩어리는 숙성된다. 숙성단계는 매스 덩어리를 $100^\circ F$ ($38^\circ C$)에서 예를 들면 18시간 동안 유지시킨 후 $200^\circ F$ ($93^\circ C$)에서 예를 들면 24 시간동안 가열시키는 것을 포함할 수 있다.

더-가트 등에 의하여 1964년 1월 28일에 발행된 미국특허 제 3,119,659 호에는 반응성 카올린-타입의 점토 및 알칼리금속 수산화물을 함유하는 미반응 형성 몸체 물질을 제공하고 제올라이트 결정이 몸체 물질 안에서 형성될때까지 미리 제조된 몸체 물질을 수성 반응혼합물 중에서 반응시킴으로써 알루미늄 실리케이트 제올라이트를 미리 제조된 몸체 물질 중에서 제조하는 방법이 기재되어 있다. 미리 제조된 몸체 물질과 수성 반응혼합물의 응집체는 적어도 20의 H_2O/Na_2O 몰비를 갖는다. Y 제올라이트는 이 방법으로 제조될 수 있다고 언급되어 있다.

런덜 등에 의하여 1973년 12월 4일에 발행된 미국특허 제 3,777,006 호에는 점토 몸체를 원하는 크기 범위에서 제조하고 점토 몸체를 소듐실리케이트 용액 중에서 처리하여 결정화가 완성될 때까지 형성된 몸체 물질을 용액 중에서 가열시켜 제조함으로써 200 마이크로 이상의 크기를 지니는 제올라이트 몸체 물질을 제조하는 방법이 기재되어 있다. Y 제올라이트는 이 방법으로 제조될 수 있다고 언급되어 있다.

시릭 등에 의하여 1976년 8월 3일에 발행된 미국특허 제 3,972,983 호에는 알칼리 금속 산화물, 테트라에틸암모늄 산화물, 알루미늄 산화물, 규소 산화물 및 물의 재료를 함유하는 혼합물을 제조하여 제올라이트의 결정이 형성될 때까지 혼합물을 적어도 $50^\circ C$ 의 온도에서 유지시킴으로써 제조되는 파우자이트-타입 제올라이트로 지정된 ZSM-20 이 기재되어 있다. 반응혼합물에 있어서 물 대 실리카의 몰비는 10내지 20으로 기재되어 있다.

취 등에 의하여 1977년 11월 15일에 발행된 미국특허 제 4,058,586 호에는 제올라이트 A 및 X의 콤팩트, 메타카올린 점토 혼합물이 $200^\circ F$ 내지 $700^\circ F$ (93° 내지 $371^\circ C$)의 온도에서 결정화를 거치는 지정된 제올라이트 A 및 X인 4 내지 10 옹스트롬 크기의 세공으로 특징지어지는 제올라이트성 알루미늄 실리케이트를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 결정화는 하소로 또는 다른 건조장비 중에서 수행된다. 보통 스팀이 결정화 공정중에 첨가될 수 있지만 형성된 입자는 결정화에 필요한 모든 액체를 제공한다.

바우한 등에 의하여 1990년 6월 5일에 발행된 미국특허 제 4,931,267 호에는 6 이상의 실리카 대 알루미늄 비율을 지니고 슈퍼 케이지의 구조에서 트랩된 테트라프로필 암모늄 및 또는 테트라부틸 암모늄을 함유하는 파우자사이트 다형의 지정된 ECR-32가 기재되어 있다. 물질이 제조된 반응혼합물은 9 내지 36의 실리카 대 알루미늄 몰비율 및 120 내지 500의 물 대 알루미늄 몰비율을 지닌다.

바우한 등에 의하여 1992년 5월 26일에 발행된 미국특허 제 5,116,590 호에는 테트라에틸암모늄 및 메틸트리에틸암모늄 또는 이들의 혼합물로 구성되어 있는 그룹 중에서 선택된 유기 양이온을 포함하는 반응혼합물로부터 제조된 파우자사이트-형태 제올라이트 지정된 ECR-35가 기재되어 있다. ECR-35가 제조되는 반응 혼합물은 8 내지 30의 Si/Al_2 비율 및 100 내지 600의 H_2O/Al_2O_3 비율을 지닌다.

1992년 8월 6일에 공표된 WO 92/12928에는 $OH^- : SiO_2$ 초기 몰비율이 1.2 이상인 것과 같은 수산화이온을 함유하고 실리카 결합제를 초기 결합된 형태의 제올라이트로 실질적으로 변경될 수 있도록 하는 수성 이온 용액중에서 제올라이트를 숙성시킴으로써 실리카-결합된 압출 제올라이트가 결합체-유리된 제올라이트 응집체로 전화될 수 있다는 것이 기재되어 있다. 이 제조방법은 Y 제올라이트를 제조하는데 사용될 수 있다고 언급되어 있다.

1994년 6월 23일에 발행된 WO 94/13584에는 반응혼합물이 원하는 형태로 될 수 있는 것과 같은 단지 충분한 물을 함유하는 반응 혼합물로부터 결정성 알루미늄 실리케이트 제올라이트를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 그 방법에는 반응혼합물이 결정화조건에서 및 내부액체가 존재하지 않는 상태에서 가열됨으로써 과량의 액체는 결정을 건조시키기 전에 결정화된 물질로부터 제거될 필요가 없다.

1985년 12월 24일에 발행된 GB 2,160,517 A는 Si/Al 원소비율이 1.5 내지 100인 Y, 오메가 제올라이트, 오프레타이트, 에리오나이트, L 제올라이트 및 페리에라이트로 구성되는 그룹중에서 선택된 예비형성 합성 제올라이트이고, 예비형성된 제올라이트는 물질을 적어도 하나의 유기 또는 무기 염기의 존재 하에서 실리카-함유 제품으로 처리함으로써 Si/Al 원소 비율이 제품의 원소비율보다 낮고 0.5 내지 90인 예비형성된 알루미늄 실리카 물질로부터 얻어지는 것에 관한 것이다.

발명의 요약

본 발명의 목적은 결정화용 최소의 액체를 사용하여 결정성 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가 목적은 수성 폐기물을 최소화하면서 결정성 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가 목적은 첨가한 결합제의 부존재하에서 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법을 제공한다.

또한 본 발명의 목적은 형태의 제조에 있어서 결정성 Y-형 파우자사이트를 제조하는 것이다.

본 발명의 추가목적은 어떤 후결정화 제조 단계없이 상업적으로 유용한 형태에서 Y-형 파우자사이트를 제

조하는 것이다.

본 발명의 추가목적은 소형 결정 크기를 지니는 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명의 추가목적은 감소된 원료물질비용에서 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

따라서 본 발명에 의하여 결정성 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법이 제공되고 상기 방법은 적어도 하나의 실리카 활성 원료, 적어도 하나의 알루미늄 활성 원료 및 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 양에서 Y-형 파우자사이트를 제조할 수 있는 유기템플레이트제 및 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 물을 함유하는 반응혼합물을 제조하고 상기 반응혼합물을 첨가된 외부 액체상의 부존재하의 결정화 조건하에서 약 130°C 까지의 온도로 Y-형 파우자사이트의 결정을 형성시키기에 충분한 시간동안 유지시키는 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 결정성 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 적어도 하나의 실리카 활성 원료, 적어도 하나의 알루미늄 활성 원료 및 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 양으로 Y-형 파우자사이트를 제조할 수 있는 유기템플레이트제 및 상기 혼합물을 제조하기에 충분한 물을 함유하는 반응혼합물을 제조하고, 상기 반응 혼합물을 형태로 제조하여, 상기 반응 혼합물을 첨가된 외부액체상의 부존재하의 결정화조건하에서 약 130°C 까지의 온도로 Y-형 파우자사이트의 결정을 제조하는데 충분한 시간동안 유지시킴을 특징으로 한다.

본 발명에 따라서 제조된 Y-형 파우자사이트는 하소된 후 표 I의 선을 포함하는 X-레이 회절 형태를 지닌다.

본 발명의 반응혼합물을 제조하는데 있어서 결정화 단계에 대하여 제조된 것과 같이 반응혼합물 중에 존재하는 물의 양은 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분하다는 것이 중요하다. 따라서 반응혼합물 그 자체는 제올라이트를 결정화시키는데 필요한 모든 물을 제공한다. 이 물의 양은 제올라이트를 제조하기 위하여 통상적인 방법에서 필요한 물의 양보다 더 적다. 그것은 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 필요한 것보다 실질적으로 더 크지 않은 양이다. 예를 들면 본 발명에서 사용된 물의 양은 반응혼합물 성분을 용해시키는데 필요한 것보다 더 적거나 반응혼합물 성분들이 용해되지 않는 경우 반응혼합물 성분을 물속에 침적시키는데 필요한 것보다 더 적다. 따라서 본 발명에 의한 결정화단계 중에서는 예를 들면 결정을 건조시키기 전에 여과하거나 따라냄으로서 결정화단계의 끝에서 결정화된 물질로부터 제거되어야 하는 분리 첨가된 외부 액체 상은 없다. 이러한 첨가된 외부 액체상의 부존재는 본 발명을 Y-형 파우자사이트 결정이 용액으로부터 제조되거나 고체반응물이 Y-형 파우자사이트가 형성될 때까지 수성용액 중에서 가열되는 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법과 구별된다.

혼합물이 결정화 조건으로 되기 전에 혼합물을 형태로 제조할 필요성이 없는 반면 여러 가지 경우에 있어서 그렇게 하는 것이 필요할 수 있다. 그 경우에 반응혼합물 중에 존재하는 물의 양은 반응혼합물을 형상으로 제조하는데 충분하지만 형성된 반응혼합물을 붕괴되게 하거나 녹게 하는데, 예를 들면 반응혼합물이 원하는 양의 물을 함유하는 원하는 형태로 형성되면 생성된 형태는 자기-지지체가 된다.

다른 요인 중에서 본 발명은 Y-형 파우자사이트를 제조할 수 있는 유기템플레이트를 함유하고 단지 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 물을 함유하는 반응혼합물 중에서 Y-형 파우자사이트를 결정화시키는 방법에 기초를 두고 있다. 본 방법에 의하여 제조되는 Y-형 파우자사이트는 6 이상의 실리카 대 알루미늄 나 몰 비율을 가진다. 또한 상기에서 기재된 방법에 의하여 제조된 Y-형 파우자사이트는 매우 작은 결정체로서 제조된다.

반응혼합물을 제조하는 발명의 상세한 설명

Y-형 파우자사이트는 결정화되는 반응혼합물을 적어도 하나의 활성 실리카 원료, 적어도 하나의 알루미늄 활성원료 및 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 물을 함유한다. 이 물의 양은 Y-형 파우자사이트를 제조하는 통상적인 방법에 있어서 필요한 것보다 상당히 더 적은 것이다.

본 발명의 반응혼합물 중에서 필요한 물의 양은 혼합물을 적합하게 혼합 시키는데 필요한 양이다. 따라서 반응혼합물은 물을 제올라이트의 활성원료와 혼합시켜 바람직하게는 심한 반죽같은 경도를 지니는 일정한 물질을 형성시킴으로서 제조된다. 활성원료는 일정한 물질로 용이하게 혼합될 수 있는 형태일 수 있고 예를 들면 분말, 수화된 입자 또는 진한 수성 용액일 수 있다. 충분한 물을 가하여 혼합 및 반죽 단계 중에서 모든 분말을 축축하게 한다. 또한 충분한 물을 가하여 분말이 형상이 될 수 있는 일정하고 일반적으로 균일한 혼합물로 반죽될 수 있게 한다. 활성원료에 가한 물은 유체와 같은 혼합물을 제조하는데 불충분할 수 있기 때문에 모든 활성원료는 반죽 중에서 물에서 용이하게 용해되는 것은 필요하지 않다. 첨가된 물의 양은 혼합기구에 따라서 좌우되고 사용된 활성원료에 따라서 좌우된다. 이들과 유사한 기술은 과도한 실험 없이 제올라이트의 활성원료를 적합하게 혼합시키는데 필요한 액체의 양을 용이하게 결정할 수 있다. 예를 들면 제올라이트의 수화된 원료는 상대적으로 적은 물이 필요할 수 있고 건조된 원료는 상대적으로 더 많은 물이 필요할 수 있다. 혼합물이 일정하고 균일한 동질의 형태를 지닐 때까지 혼합물을 혼합하고 반죽하는 것이 바람직하지만 혼합물을 반죽하는데 소요되는 시간길이는 본 발명에 있어서 중요하지 않다.

혼합 및 반죽 후 반응혼합물의 물의 함량은 예를 들면 건조시키거나 물을 첨가함으로써 추가로 조절할 수 있다. 반응혼합물이 형상으로 제조되는 것을 원하는 경우 물의 양을 조절하는 것은 반응혼합물을 형성시키는 것이 용이하게 하고 그것은 자기-지지체, 예를 들면 형상이 반응혼합물 중에서 과량의 물 때문에 붕괴되거나 녹지 않을 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

규소 산화물(SiO₂)의 전형적인 원료는 실리케이트, 실리카 하이드로겔, 실리카산, 콜로이드실리카, 발열실리카, 테트라알킬 오르소실리케이트 실리카 수산화물, 침전된 실리카 및 점도를 포함한다. 산화알루미늄(Al₂O₃)의 전형적인 원료는 알루미늄에이트, 알루미늄 및 AlCl₃, Al₂(SO₄)₃, 수산화알루미늄(Al(OH)₃)와 같은 알루미늄 성분 및 카올린 점도를 포함한다. 본 발명의 한 가지 이점은 산화 규소 및 산화 알루미늄의 원료가 모두 비-제올라이트일수 있다.

염, 특히 염화나트륨과 같은 알칼리 금속 할라이드는 반응혼합물 중에 첨가되거나 제조될 수 있다. 이들은 실리카 흡장을 격자 중에서 방지시키면서 제올라이트의 결정화에 도움을 주는 것으로 문헌에 기재되어 있다.

반응혼합물은 또한 하나이상의 알칼리금속산화물의 활성원료를 함유한다. 리튬, 소듐 및 포타슘의 원료가 바람직하다. 결정화공정에 유해하지 않는 어떤 알칼리 금속 성분은 여기에 적합할 수 있다. 제한되지 아니하는 예로는 산화물, 수산화물, 질산화물, 황산화물, 유사할로겐화물, 옥살산염, 구연산염 및 아세테이트가 포함된다. 알칼리금속은 일반적으로 알칼리금속/알루미늄의 비율이 적어도 1/1, 바람직하게는 1/1 이상인 양으로 사용된다.

반응혼합물은 또한 Y-형 파우자사이트를 제조할 수 있는 유기템플레이트제를 포함할 수 있다. 이들 유기템플레이트제는 전형적으로 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄 또는 테트라부틸암모늄 양이온과 같은 4차 암모늄 양이온이다. 테트라암모늄 화합물은 바람직한 유기 템플레이트제이다. 4차 암모늄 화합물에 대한 반대 이온은 필수적으로 Y-형 파우자사이트의 형성에 유해하지 아니한 할로겐 화합물 또는 수산화물과 같은 어떤 음이온일 수 있다. 본 명세서에서 사용된 것과 같은 할로겐 화합물은 할로겐 양이온, 특히, 불소, 염소, 브롬, 요드 및 이들의 결합체를 의미한다. 따라서 대표적인 음이온은 수산화이온, 아세테이트, 황산이온, 카르복실기, 테트라플루오로보레이트 및 불소, 염소, 브롬 및 요드와 같은 할로겐 화합물을 함유한다. 수산기 및 요드는 음이온으로서 특히 바람직하다.

유기템플레이트제는 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 양으로 사용된다.

반응혼합물은 표시된 양(실제 출발물질은 산화물이 아닐 수 있지만 산화물의 몰비로 표현된 것과 같이)으로 다음 성분을 함유하여야 한다:

반적인 것 바람직한 것

$SiO_2/Al_2O_3 = 6-15$ 6-12

$M^+/SiO_2 = 0.2-1.0$ 0.3-0.7

$OH^-/SiO_2 = 0.1-0.5$ 0.2-0.4

$R/SiO_2 = 0.05-0.5$ 0.1-0.4

$H_2O/SiO_2 = 1-5$ 2-5

상기에서, M^+ 는 알칼리금속 양이온이고 R은 유기템플레이트제이다.

형태의 제조

본 발명의 한가지 잇점은 반응혼합물을 결정화단계 전에 원하는 형태로 제조하여 생성된 제올라이트를 함유하는 촉매 물질을 제조하는데 필요한 많은 공정단계를 감소시킬 수 있다. 반응혼합물을 제조하기 전에 그 형태를 유지하는 제조가능한 물질을 제공하기 위하여 건조시키거나 추가 액체를 첨가함으로써 반응혼합물의 액체 함량을 변화시키는 것이 필요할 수 있다. 일반적으로 대부분 형태화하는 방법에 있어서, 물은 일반적으로 반응혼합물이 약 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 약 30 내지 50 중량%를 함유할 수 있다.

반응혼합물은 형태, 예를 들면 입자 형태로 제조된다. 이러한 형태를 제조하는 방법은 당해 기술분야에서 잘 알려져 있고 예를 들면 압출, 분무 건조, 분말화, 응집화 등을 포함한다. 형태가 입자의 형태인 경우 그들은 극한의 결정에 필요한 크기 및 형태가 바람직할 수 있고 예를 들면 압출형태, 원기둥, 구, 입자, 응집체 및 알갱이의 형태일 수 있다. 입자는 일반적으로 약 1/64 내지 약 1/2 인치, 바람직하게는 1/32 내지 약 1/4 인치, 예를 들면 입자가 1/64 인치, 바람직하게는 1/32 인치의 스크린 상에 유지될 수 있는 크기이고 1/2 인치, 바람직하게는 1/4 인치의 스크린을 통과하는 교차 단면 직경을 가질 수 있다.

반응혼합물로부터 제조된 형태는 원하는 형태를 유지하는데 충분한 물을 함유할 수 있다. 추가된 물은 형태화된 반응혼합물 내에서 결정화를 시작하거나 유지시키기 위하여 혼합물 중에 필요하지 않다. 실제로 결정화전에 형태화된 반응혼합물 중에서 약간의 과량의 물을 제거시키는 것이 바람직할 수 있다. 축축한 고체를 건조시키기 위한 통상적인 방법은 반응혼합물을 건조시키기 위하여 사용될 수 있고, 예를 들면 공기 또는 질소 또는 헬륨과 같은 불활성가스 중에서 약 200°C 이하의 온도에서 대기이하의 기압 내지 약 5 기압에서 건조시키는 것을 포함할 수 있다.

자연산 점토, 예를 들면 벤토나이트, 카올린, 몬트모릴로나이트, 세피오라이트 및 아타풀가이트는 필요하지 않지만 충분한 분쇄 세기를 지니는 제품을 제공하기 위하여 결정화전에 반응혼합물 중에 포함될 수 있다. 이러한 점토는 원광물의 원료상태로 사용되거나 초기에 하소한 후 산처리 또는 화학적 변형을 가할 수 있다. 미세 결정셀룰로스는 또한 입자의 물리적 성질을 증가시킨다는 것이 알려져 있다.

제올라이트 결정화

본 제법에 따르면 제올라이트는 반응혼합물 내에서 또는 반응혼합물로부터 제조된 형태내에서 결정화된다. 양자 경우에 있어서 제올라이트가 결정화된 혼합물의 조성은 상기에서 언급된 물 조성범위를 갖는다.

결정화중에 반응혼합물의 전체 휘발성 함량은 반응혼합물의 중량을 기초로 하여 약 20 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 60 중량% 범위이고, 여기에서 전체 휘발성 물질 함량은 반응혼합물 중에서 물을 포함하는 전체 휘발성 액체의 측정인 것이 바람직하다. 본 방법의 특징은 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 필요한 범위를 벗어난 추가 액체가 제올라이트 결정화에 필요하지 않다는 것이다.

제올라이트의 결정화는 첨가된 외부액체상의 존재하에서, 예를 들면 반응혼합물로부터 분리된 액체상의

부존재하에서 일어난다는 것이다. 예를 들면 약간의 액체 상태의 물이 결정화 중에 반응혼합물과 접촉하는 상태에서 존재하는 경우 본 제법에 유해하지 않고 그것은 약간의 물이 결정화 중에 반응혼합물의 표면에 존재할 수 있거나 약간의 물이 반응혼합물로부터 배제될 수 있고 반응 공정으로서 반응혼합물이 수집되거나 근접될 수 있다. 그러나 그것은 결정화 후 처리되고/되거나 폐기되어야 하는 물의 양을 최소화하는 방법으로 제올라이트를 결정화시키는 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 그 공정 말기에 있어서, 본 발명은 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 필요한 충분한 양의 액체 범위를 넘어서 결정화에 추가되는 물이 필요하지 않은 제올라이트 합성 방법을 제공한다.

반응혼합물을 제조하는 경우 Y-형 파우자사이트가 결정화되기 전에 숙성 된 것이 바람직하다. 이 숙성은 (혼합물을 밀봉된 용기안에 놓거나 소량의 수증기에 노출시키는 것과 같은) 반응혼합물의 탈수를 방지할 수 있는 조건하의 (결정화 온도와 비교되는) 상대적으로 낮은 온도에서 반응혼합물을 유지시킴으로서 달성된다. 따라서 반응혼합물은 실온에서 또는 약간 더 높은 온도에서 유지된다. 전형적으로 혼합물이 숙성되는 온도는 약 25°C 내지 약 75°C, 바람직하게는 약 25°C 내지 약 50°C 일수 있다. 이 온도는 결정화 단계 후 결정성 Y-형 파우자사이트를 제공하는데 충분한 시간동안 유지되어야 한다. 그것은 무모한 실험 없이 이 숙성단계의 길이를 용이하게 결정하는 것은 이 기술이 속하는 기술분야의 기술에 속한다는 것으로 믿어진다. 일반적으로 숙성은 Y-형 파우자사이트 핵이 반응혼합물 중에서 형성되기 시작하도록 하는 충분한 시간동안 계속되어야 한다. 그렇지만 전형적으로 더 많은 결정성 제품을 유도하는 보다 오랜 숙성시간으로 숙성단계는 적어도 24시간, 바람직하게는 2일 이상(예를 들면 2 내지 4일) 일수 있다.

결정화는 숙성단계 후에 제올라이트의 결정이 형성될 때까지 반응혼합물이 자동압력이 되도록 일반적으로 가압 반응기 안에서 승온으로 수행된다. 수화열 결정화 단계 중의 온도는 전형적으로 약 70°C 내지 약 130°C, 바람직하게는 약 80°C 내지 약 120°C로 유지된다. 결정화 온도가 너무 높으면 생성된 제품은 Y-형 파우자사이트가 아니라 제올라이트 베타일 수 있다.

결정화는 반응혼합물의 탈수를 방지할 수 있는 조건하에서 수행된다. 이것은 반응혼합물을 결정화 중에 소량의 수증기 또는 스팀에 노출시킴으로서 달성될 수 있다.

과도한 실험 없이 충분한 결정화를 측정하는 것은 당해 기술의 기술자에게 잘 알려져 있는 것으로 믿어진다. 결정을 형성시키는데 필요한 결정화 시간은 약 1 내지 10일, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 4일 일수 있다. 결정화기간이 더욱 길면 형성된 제올라이트는 Y-형 파우자사이트가 아니라 제올라이트베타일 수 있다.

가장 좋은 제품은 실온에서 1일 후 45°C에서 1일 후 100°C에서 39시간을 포함하는 숙성 및 결정화조건의 결합에 의해서 얻어진다는 것이 밝혀져 있다.

본 방법에 있어서 결정화단계 후에 수집된 결정화 물질은 전형적으로 적어도 약 50 중량% 결정을 포함할 수 있다. 적어도 약 80 중량% 결정 및 심지어 적어도 약 90 중량% 결정을 함유하는 결정화된 물질은 또한 본 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

제올라이트 결정이 형성하는 경우 결정은 수세된 후 예를 들면 90°C 내지 150°C에서 8 내지 24시간동안 건조시킨다. 건조단계는 대기압 또는 대기압이하의 압력에서 수행될 수 있다.

종자 결정

본 발명에 의하여 제조된 제올라이트는 무결정시약을 함유하는 반응혼합물 내에서 결정화된다. 결정화물질(예를 들면 Y-형 파우자사이트의 종자결정)은 결정화 단계 전에 혼합물에 첨가될 수 있고 종자 결정을 첨가함으로써 제올라이트의 결정화를 향상시키는 방법은 잘 알려져 있다. 그러나 종자결정의 첨가는 본 방법에 반드시 필요한 것은 아니다. 실제로 본 발명의 중요한 특징은 제올라이트가 결정화단계 전에 첨가된 결정의 부존재하에서 반응혼합물 내에서 결정화될 수 있다는 것이다.

Y-형 파우자사이트의 상세한 설명

본 발명에 따라서 제조되고 하소된 Y-형 파우자사이트는 하기 표 I 에 있는 X-레이 회절선으로 특징지어진다. 표 I 에서 d는 두 격자 면사이의 거리이고 I/I_0 는 퍼센트로 표시된 어떤 주어진 선(I)의 강도 대 강도가 강한 선(I_0)의 강도의 비율이다. 가장 강한 선은 값 100으로 주어진다. 표 I 에서 강도는 W(약 - 20이하), M(중간 - 20 - 40), S(강 - 40 - 60) 및 VS(매우강 - 60 이상)으로 표시되어 있다. 표 I 에서 실제 상대 강도가 나타나 있다. 물론 상대적인 강도뿐만 아니라 거리는 분석된 제품에 따라서 적은 변화가 따를 수 있다. 이러한 변화는 구조의 변화를 나타내는 것은 아니지만 어떤 양이온의 치환 또는 실리카/알루미나 비율에 있어서 편차 때문이다.

[표 I]

2 Theta	d (Å)	I/I ₀
5.87	15.05	S
6.14	14.38	VS
10.08	8.77	M
11.83	7.47	M
15.58	5.68	VS
18.63	4.76	M
20.31	4.37	S
22.78	3.90	W
23.58	3.77	VS

27.01	3.29	S
29.60	3.02	W
30.73	2.91	M
31.37	2.85	M

[표 1a]

2 Theta	d(Å)	I/I ₀
5.87	15.05	57
6.14	14.38	100
10.08	8.77	37
11.83	7.47	38
15.58	5.68	67
18.63	4.76	24
20.31	4.37	46
22.78	3.90	16
23.58	3.77	72
27.01	3.29	55
29.60	3.02	15
30.73	2.91	25
31.73	2.85	55

본 발명에 의하여 제조된 Y-형 파우자사이트는 전형적으로 6 이상, 바람직하게는 6 내지 약 15 이상, 더욱 바람직하게는 6 내지 약 10 이상의 실리카/알루미나 몰 비율을 갖는다. 생성물 제올라이트의 실리카/알루미나 몰 비율은 X-레이 회절 분석으로부터 계산된 것과 같은 단위 셀 정수로서 정정에 의하여 결정될 수 있다. (참조 손등의 제올라이트, 6.225 (86)) 본 발명 출원에 의하여 제조된 Y-형 파우자사이트는 ZSM-20, ECR-32 및 ECR-35 와 같은 제올라이트를 포함한다.

제올라이트 결정성 크기

전형적으로 제올라이트 결정은 주사전자 현미경에 의하여 결정된 바와 같이 직경이 10 마이크로 이하이다. 작은 결정을 어떤 촉매 적용에 있어서 원할 수 있기 때문에 결정화조건은 주문에 맞추어서 1.0 마이크로 이하의 직경을 가진 제올라이트 결정을 제조할 수 있다. 제올라이트의 결정 크기는 예를 들면 형성된 입자를 연마하여 개개의 결정을 분리함으로써 결정될 수 있다. 교정된 길이 표준을 참고로 하여 개개의 제올라이트 결정의 평균크기가 결정된 후에 분리된 결정의 고해상 분리 전자 마이크로그래프가 제조될 수 있다. 평균 결정 크기는 하기 식을 포함하는 여러 가지 잘 알려진 방법으로 계산될 수 있다:

$$\text{수 평균} = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i \times L_i)}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

상기식에서, n_i 는 최소 길이가 내부 L_i 에 해당하는 제올라이트 결정의 수이다. 본 발명의 목적에 있어서 평균 결정크기는 수 평균으로 정의될 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여 제올라이트 결정크기는 어떤 제조업자가 제올라이트 입자 크기라고 부르는 것과 구별되어지고 후자는 제조된 제올라이트 입자로서의 개개의 결정 및 다결정 응집체를 함유하는 모든 입자의 평균결정이다.

전형적으로 주사전자 현미경에 의하여 결정된 것과 같이 직경이 10 마이크로 이하이다. 어떤 촉매응용에 있어서는 작은 결정을 원하기 때문에 결정화조건은 주문에 의하여, 예를 들면, 결정화 온도를 감소시키고/시키거나, 반응혼합물 중에서 알루미늄 성분을 증가시키고/시키거나, 결정화 전에 반응혼합물 중에서 또는 형태화된 입자 중에서 반응혼합물의 함량을 감소시켜 1.0 마이크로 이하의 직경을 지닌 제올라이트 결정을 제조할 수 있다.

제올라이트 후처리

제올라이트의 결정을 함유하는 결정화된 물질은 상기에서 기재된 바와 같은 방법으로 제조된다. 제올라이트는 합성된 것으로 사용할 수 있거나 열처리(하소) 시킨 것을 사용할 수 있다. 어떤 경우에 있어서 합성 생성물은 제올라이트 구조에 의해서 혼입되지 아니하는 실리카를 함유할 수 있다. 이러한 과량의 실리카는 묽은 산 (예를 들면, 0.2M HNO₃) 또는 묽은 염기 (예를 들면 0.01M NH₄OH)를 사용하여 세척시킴으로써 제거할 수 있다. 이러한 세척은 제올라이트의 열처리 전에 수행되어야 한다. 보통 알칼리 금속 양이온을 이온교환에 의하여 제거하고 그것을 수소, 암모늄 또는 어떤 원하는 금속 이온으로 치환시키는 것이 바람직하다. 제올라이트는 킬레이트제, 예를 들면 EDTA 또는 묽은 산 용액을 사용하여 침출시켜 실리카/알루미나 몰 비를 증가시킬 수 있다. 이들 방법은 또한 (NH₄)₂ SiF₆의 사용 또는 산이온-교환수지

처리가 포함될 수 있다. 제올라이트는 또한 스팀화시킬 수 있고, 스팀은 결정격자가 산으로부터 공격당하는 것을 안정하게 도와준다. 제올라이트는 수소화/탈수소화 기능을 원하는 경우에 텅스텐, 바나듐, 몰리브덴, 레늄, 니켈, 코발트, 크로뮴, 망간, 팔라듐 또는 백금과 같은 귀금속과 같은 수소화성분과 밀접한 결합체가 사용될 수 있다. 전형적으로 치환되는 양이온은 금속 양이온, 예를 들면 희토류 IA족, IIA족 및 VIII족 금속뿐만 아니라 이들의 혼합물은 포함할 수 있다. 치환되는 금속 양이온 중에서 희토류 Mn, Ca, Mg, Zn, Ga, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Al, Sn, Fe 및 Co 와 같은 금속 양이온이 특히 바람직하다,

수소, 암모늄 및 금속 성분은 제올라이트 내로 교환될 수 있다. 제올라이트는 또한 금속과 침착 될 수 있거나 금속은 기술분야에서 알려진 표준 방법을 사용하여 제올라이트와 물리적으로 밀접하게 혼합될 수 있다. 금속은 또한 제올라이트가 제조된 반응혼합물 중에서 이온으로 존재하는 바람직한 금속을 지님으로서 결정격자 내에서 내포 될 수 있다.

전형적인 이온교환기술은 합성 제올라이트를 원하는 치환 양이온 또는 양이온들의 염을 함유하는 용액과 접촉시키는 것을 특징으로 한다. 매우 다양한 염이 사용될 수 있지만 염소화물 및 다른 할로겐화물, 질산염 및 황산염이 특히 바람직하다. 대표적인 이온교환기술은 미국특허 제3,140,249호; 제3,140,251호; 및 제3,140,253호를 포함하는 매우 다양한 특허에 기재되어 있다. 이온 교환은 제올라이트를 하소하기 전 후에 일어날 수 있다.

원하는 치환 양이온의 염용액과 접촉시킨 후 제올라이트를 전형적으로 물로 세척하고 65°C 내지 약 315°C 에서 건조시킨다. 세척 후 제올라이트를 공기나 불활성 가스 중에서 약 200°C 내지 820°C의 온도에서 1 내지 48 시간동안 하소시켜 탄화수소전환과정에서 특히 유용한 촉매를 사용하여 활성을 지닌 생성물을 제조할 수 있다.

제올라이트의 합성된 형태로 존재하는 양이온과 무관하게 제올라이트의 기본결정 격자를 형성하는 원자의 공간 배열은 필수적으로 변하지 않게 한다. 양이온의 교환은 어떤 경우 제올라이트 격자 구조상에 거의 효과가 없다.

반응혼합물이 궁극적인 촉매로서 원하는 크기 및 형태인 형태로 제조된다면 추가 제도가 없이 제올라이트는 촉매로서 사용될 수 있다. 또한 제올라이트는 분무 건조, 압출과 같은 기술을 사용하여 유기전환과정에서 사용된 온도 및 다른 조건에 저항을 지닌 다른 물질로 구성될 수 있다. 이러한 매트릭스 물질은 활성 및 비활성 물질 및 합성 또는 자연산 제올라이트 뿐만아니라 점토, 실리카 및 금속 산화물과 같은 무기물질을 포함한다. 후자는 자연산 이거나 실리카 및 금속산화물의 혼합물을 함유하는 젤라틴 침전물, 졸 또는 겔의 형태일 수 있다. 합성 제올라이트, 예를 들면 이것과 결합된 활성을 지닌 물질의 사용은 어떤 유기전환공정에 있어서 전하 및 촉매의 선택성을 개량시키는 경향이 있다. 활성을 지니는 아니한 물질은 주어진 공정에서 전하의 양을 조절하는 희석제로서 적합하게 제공하여 생성물은 반응의 속도를 조절하는 다른 수단을 사용하지 않고 경제적으로 얻어질 수 있다. 가끔, 제올라이트 물질은 자연산 점토, 예를 들면 벤토나이트 및 카올린 안으로 혼합 되어진다. 이들 물질, 예를 들면 점토, 산화물 등은 촉매의 결합제로서 부분적으로 작용한다. 원유 정제에 있어서 촉매는 가끔 거칠게 취급되어질 수 있기 때문에 좋은 분쇄 세기를 갖는 촉매를 제공하는 것이 바람직하다. 이것은 제조공정에서 문제를 야기시키는 분말 내로 깨지게 하는 경향이 있다.

본 발명의 합성 제올라이트로 구성되어 질 수 있는 자연산 점토는 몬트모릴로나이트 및 카올린 군이 포함되고, 이들 군은 주요 광물의 구성성분이 덩시, 맥네임이, 조지아 및 플로리아 점토 또는 할로이사이트, 카올리나이트, 덩카이트, 나크라이트 또는 아나옥사이트인 다른 것들로서 보통 알려진 서브-벤토나이트 및 카올린을 포함하고 있다. 세피오라이트 및 아타풀가이트와 같은 섬유성 점토는 또한 지지체로서 사용될 수 있다. 이러한 점토는 원 광물로서의 원 상태에서 사용될 수 있거나 초기에 하소, 산처리 또는 화학적 변형을 가할 수 있다.

전술한 물질에 부가하여 본 발명에 의하여 제조된 제올라이트는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 마그네시아, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카 티타니아, 티타니아-지르코니아와 같은 세공 매트릭스 물질 및 매트릭스 물질의 혼합물 뿐만아니라 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아와 같은 3차 조성성분으로 구성될 수 있다. 매트릭스는 코겔의 형태일 수 있다.

제올라이트 또한 합성 및 자연산 파우자사이트(예를 들면, X) 및 에리모나이트와 같은 다른 제올라이트로 조성될 수 있다. 그들은 또한 ZSM, SSZ, KU, FU 및 NU 계열과 같은 순수한 합성 제올라이트로 구성될 수 있다. 제올라이트의 결합체는 또한 세공 무기 매트릭스에서 구성될 수 있다.

본 발명의 방법에서 제조된 제올라이트는 탄화수소 전하 반응에 유용하다. 탄화수소 전하 반응은 화학적이고 탄소 함유 화합물인 촉매 공정은 다른 탄소 함유 화합물로 변화된다. 탄화수소 전하반응의 예는 가솔린의 옥탄가, 수소화크래킹, 유체 촉매 크래킹, 연료의 부탄 알킬화, 방향족 화합물 알킬화, 방향족 화합물 이성화 및 올레핀 폴리머화를 증가시키는 C₅ 및 C₆의 이성화를 포함한다.

실시에

[실시에 1]

150g의 실리카(Hi-Si/233, PPG에 의하여 수화된 실리카 제조)를 베이커-퍼킨스 혼합기내에 넣어 놓는다. 50g의 NaAlO₂를 혼합기에 첨가하고 2개의 원료들을 약 10분동안 혼합한다. 이어서 19g의 50% NaOH 수성용액 및 190g의 35% 수산화테트라에틸암모늄 용액을 혼합기에 서서히 첨가하고 혼합을 약 3시간동안 계속하여 혼합한다. 달이온수(40g)를 이어서 혼합기에 서서히 가하고 반죽같은 혼합물을 제조한다. 열(66°C)을 혼합기에 가하여 약 50% 휘발성분으로 서서히 건조시키고 압출할 수 있게 하고 혼합물을 밀봉된 용기내에서 실온에서 하룻밤동안 저장한다.

혼합물을 압출하여 압출물을 4개의 파트(A, B, C 및 D)로 나눈다. 파트 A 및 B는 49.3% 휘발성분을 함유하고 파트 C 및 D는 45% 휘발성분으로 공기건조 시킨다.

파트 A, B, C 및 D의 각각을 커버 내에 호올이 달린 그 자신의 1/4 테플론 병에 넣어 놓고 병 밖에 있는 12cc 물이 함유된 가압반응기 내에 밀봉시켜서 각 병을 가열시 시료(특히 큰 가압반응기 내에 있는 소량의 시료)의 건조를 방지한다. 결정화 말기에 병의 외부에 여전히 약 12cc 물이 있을지라도 이 물의 소비는 무시할 수 있다. 이어서 병을 실온에서 24시간동안 가열하고 파트 B 및 D를 포함하는 병을 110°C에서 4일 동안 가열시킨다.

생성된 결정성 압출물을 탈이온수로 세척하고 여과하여 120°C에서 하룻밤동안 진공 건조시키고 593°C에서 6시간동안 하소시킨다. 생성물은 X-레이 회절 분석하여 본 발명의 Y-형 파우자사이트임을 확인한다. 파트 B에 대한 XRD 선은 하기 표 II에 나타나 있다.

[표 2]

2 Theta	d(Å)	I/I ₀
2.59	34.08	6.13
3.18	27.76	3.69
4.17	21.17	3.27
5.87	15.05	56.67
6.14	14.38	100.00
6.55	13.48	11.01
7.40	11.93	5.66
7.75	11.40	2.15
10.08	8.77	37.37
11.83	7.47	37.52
14.82	6.59	7.00
15.58	5.98	3.10
18.24	5.68	67.16
18.63	4.86	4.24
20.32	4.76	23.71
21.66	4.37	45.69
22.78	4.10	5.00
23.58	3.90	15.87
24.92	3.77	71.59
25.75	3.57	5.32
27.01	3.46	8.47
27.73	3.30	55.15
29.60	3.21	6.62
30.73	3.02	15.25
31.37	2.91	25.28
31.37	2.85	54.74
32.43	2.76	13.83
33.09	2.70	8.14
34.07	5.63	13.77
34.59	2.59	7.90
35.62	2.52	2.97
37.13	2.42	3.68
37.90	2.37	12.04
41.42	2.18	5.61
41.86	2.16	2.90

[실시예 2]

150g의 실리카(Hi-Si/233, PPG에 의하여 수화된 실리카 제조)를 베이커-퍼킨스 혼합기내에 넣어 놓는다. 50g의 NaAlO₂를 혼합기에 첨가하고 2개의 원료들을 약 10분동안 혼합한다. 이어서 19g의 50% NaOH 용액 및 190g의 35% 수산화테트라에틸암모늄 용액을 혼합기에 서서히 첨가하고 혼합을 약 3시간동안 계속하여 혼합한다.

혼합물의 약 1/2을 혼합기로부터 제거하고 (휘발성 성분 함량 53.63%) 파트 A 및 B로 나누어 실온에서 24시간동안 저장한다. 혼합기에 남아있는 혼합물의 1/2은 25g의 탈이온수를 가하면서 반죽같은 경도가 되게 한다. 약 50%의 휘발성 성분 함량이 달성 될 때까지 열(약66°C)을 혼합기에 가한다. 이 혼합물은 이어서 용기안에 밀봉하여 실온에서 하룻밤동안 정치시킨다. 이 혼합물은 압출될 수 없고 파트 C 및 D로

나누어지며 (건조분말형태로서) 결정화된다.

파트 A 및 B는 압출시키고 파트 A, B, C 및 D의 각각을 커버 내에 호울이 달린 그 자신의 1/4 테플론 병에 넣어 놓고 병 밖에 있는 12cc 물이 함유된 가압반응기내에 밀봉시킨다. 이어서 병들을 실온에서 24시간동안 정치시킨다. 이어서 파트 A 및 C를 포함하는 병들을 110°C에서 2일 동안 가열시키고 파트 B 및 D를 포함하는 병들은 110°C에서 4일 동안 가열시킨다.

생성된 결정 생성물의 각각의 1/2은 탈이온수로 세척하고 나머지 1/2은 0.6 cc HNO₃ / 100g의 용액을 함유하는 10% NH₄NO₃ 용액으로 세척한다. 생성물은 120°C의 진공오븐에서 건조시켜 593°C에서 6시간동안 하소시킨다. 생성물을 X-레이 회절 분석하여 본 발명의 Y-형 파우자사이트임을 확인한다. 파트 D에 대한 X-레이 회절선은 하기 표 III에 나타나 있다.

[표 III]

2 Theta	d(Å)	I/I _o
3.37	26.21	3.63
3.69	23.90	5.65
5.18	17.04	4.22
5.85	15.10	51.97
6.14	14.37	100.00
7.50	11.77	5.04
10.10	8.76	37.49
11.84	7.47	34.39
13.41	6.60	30.53
15.60	5.68	59.25
16.76	5.29	4.26
17.52	5.06	5.15
18.65	4.76	29.00
19.60	4.53	5.53
20.33	4.37	43.03
21.30	4.17	12.26
22.36	3.97	13.92
22.42	3.96	15.66
22.91	3.88	34.08
23.61	3.77	69.50
24.56	3.62	3.07
24.94	3.57	7.05
25.76	3.45	12.82
27.03	3.30	56.45
27.73	3.21	8.93
28.51	3.13	5.28
29.62	3.01	31.92
30.76	2.91	34.09
31.38	2.85	52.12
32.45	2.76	13.09
33.05	2.71	8.61
34.10	2.63	12.19
34.56	2.59	9.22
35.13	2.55	6.51
37.89	2.37	11.12
40.00	2.25	3.85
40.58	2.22	2.14
41.03	2.20	5.95
41.43	2.18	9.61

[실시예 3]

600g의 실리카(Hi-Si/233, PPG에 의하여 수화된 실리카 제조)를 베이커-퍼킨스 혼합기내에 넣어 놓는다. 200g의 NaAlO₂를 혼합기에 첨가하고 2개의 원료들을 약 10분동안 혼합한다. 이어서 76g의 50% NaOH 용액 및 760g의 35% 수산화테트라에틸암모늄 용액을 혼합기에 서서히 첨가하고 혼합을 약 3시간동안 계속하여 혼합한다. 이어서 50g의 탈이온수를 가하고 혼합을 계속하여 반죽같은 경도가 되게한다. 약 50%의 휘발

성 성분 함량이 달성 될 때까지 열(약66℃)을 혼합기에 가한다. 이 혼합물은 이어서 용기안에 밀봉하여 실온에서 하룻밤동안 정치시킨다. 이 혼합물은 휘발성분 함량이 48%될 때까지 다시 가열한다.

생성 혼합물은 하기와 같이 숙성되고 결정화된 6파트 (A-F)로 나누어진다:

파트	숙성	결정화
A실온에서 1 일	110℃에서 4 일	
B실온에서 1 일	110℃에서 7 일	
C실온에서 2 일	110℃에서 4 일	
D실온에서 2 일	110℃에서 7 일	
E45℃에서 1 일	110℃에서 4 일	
F45℃에서 1 일	110℃에서 7 일	

파트 A 내지 F 각각을 커버내에 호울이 달린 그 자신의 1/4 테플론 병에 넣어 놓고 병 밖에 있는 12cc 물이 함유된 가압반응기내에 밀봉시킨다. 숙성이 첫째날의 끝에서 시작되는 파트 A 및 B에 관하여 제외하고 병들은 가압반응기 중에서 상기에 나타난 시간 및 온도에서 숙성시킨다.

생성된 결정 생성물은 0.6 ccHNO₃/100g의 용액을 함유하는 산 용액으로 세척한다. 생성물을 진공오븐 중에서 120℃에서 하룻밤동안 건조시키고 593℃에서 6시간동안 하소시킨다. 생성물을 X-레이 회절 분석하여 본 발명의 Y-형 파우자사이트임을 확인한다. 파트 E에 대한 X-레이 회절선은 하기 표 IV에 나타나 있다.

[표 IV]

2 Theta	d(Å)	I/I _o
2.06	42.90	5.49
3.02	29.26	7.33
3.30	26.75	30.1
5.99	14.74	56.44
6.24	14.16	100.00
7.39	11.96	7.89
10.20	8.67	31.07
11.04	8.01	11.85
11.93	7.41	29.54
12.95	6.83	7.04
15.68	5.65	63.31
17.00	5.21	4.42
17.26	5.13	3.47
18.75	4.73	28.64
20.43	4.34	54.19
21.41	4.15	6.01
22.53	3.93	15.15
22.82	3.89	16.21
23.32	3.81	19.79
23.71	3.75	61.73
25.06	3.55	7045
25.86	3.44	14.67
27.13	3.28	60.45
27.86	3.20	10.09
28.73	3.11	5.81
28.96	3.08	4.43
29.73	3.00	13.45
30.86	2.90	32.24
31.47	2.84	57.08
32.22	2.78	5.40
32.57	2.75	20.03
33.23	2.69	6.91
34.20	2.62	18.25
37.27	2.41	5.30

37.99	2.37	14.38
39.26	2.29	5.91
41.53	2.17	8.76

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 적어도 하나의 실리카 활성 원료, 적어도 하나의 알루미늄 활성 원료 및 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 양으로 Y-형 파우자사이트를 제조할 수 있는 유기템플레이트제 및 Y-형 파우자사이트를 제조하는데 충분한 물을 함유하는 반응혼합물을 제조하고;

(B) 상기 반응혼합물을 첨가된 외부 액체상의 부존재하의 결정화 조건하에서 약 130°C 까지의 온도로 Y-형 파우자사이트의 결정을 형성시키기에 충분한 시간동안 유지시킴을 특징으로 하는 결정성 Y-형 파우자사이트를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 반응 혼합물이 결정화 중에 약 6 이하의 물/실리카 몰 비율을 갖는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 결정화 중의 반응 혼합물이 약 2 내지 약 5의 물/실리카 몰 비율을 갖는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 반응 혼합물이 하기 몰 조성 비율을 갖는 방법:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-15$$

$$\text{M}^+/\text{SiO}_2 = 0.2-1.0$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.1-0.5$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.05-0.5$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-5$$

상기에서, M^+ 는 알칼리금속 양이온이고 R은 유기템플레이트제이다.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 반응 혼합물이 하기 몰 조성 비율을 갖는 방법:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-12$$

$$\text{M}^+/\text{SiO}_2 = 0.3-0.7$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.2-0.4$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.1-0.4$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2-5$$

상기에서, M^+ 는 알칼리금속 양이온이고 R은 유기템플레이트제이다.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 실리카/알루미늄 몰 비율이 약 6 내지 약 15인 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 실리카/알루미늄 몰 비율이 약 6 내지 약 12인 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 반응 혼합물이 적어도 하나의 VIII족 금속의 활성 원료를 추가로 함유하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, VIII족 금속이 백금, 팔라듐 및 이들의 결합체 중에서 선택되는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, Y-형 파우자사이트에 있어서 실리카/알루미늄 몰 비율이 6 이상인 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, Y-형 파우자사이드에 있어서 실리카/알루미나 몰 비율이 6 이상 내지 15 인 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 하소 후 Y-형 파우자사이드가 표 I 의 선을 포함하는 X-레이 회절 형태를 갖는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 반응 혼합물이 제조된 후 단계 B 전에 반응 혼합물이 첨가된 외부 액체 상의 부존재 하에서 약 25℃ 내지 약 75℃ 온도로 유지되는 방법.

청구항 14

(A) 적어도 하나의 실리카 활성 원료, 적어도 하나의 알루미나 활성 원료 및 Y-형 파우자사이드를 제조하는데 충분한 양으로 Y-형 파우자사이드를 제조할 수 있는 유기템플레이트제 및 Y-형 파우자사이드를 제조하는데 충분한 물을 함유하는 반응혼합물을 제조하고;

(B) 상기 반응혼합물을 형태로 형성시키고;

(C) 상기 반응혼합물을 첨가된 외부 액체상의 부존재하의 결정화 조건하에서

약 130℃ 까지의 온도로 Y-형 파우자사이드의 결정화 형성시기에 충분한 시간동안 유지시킴을 특징으로 하는 결정성 Y-형 파우자사이드를 제조하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 물의 양이 반응혼합물 자기-지지체를 제조하는데 충분한 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 반응 혼합물이 결정화 중에 약 6 이하의 물/실리카 몰 비율을 갖는 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 결정화 중의 반응 혼합물이 약 2 내지 약 5의 물/실리카 몰 비율을 갖는 방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서, 반응 혼합물이 하기 몰 조성 비율을 갖는 방법:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-15$$

$$\text{M}^+/\text{SiO}_2 = 0.2-1.0$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.1-0.5$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.05-0.5$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-5$$

상기에서, M^+ 는 알칼리금속 양이온이고 R은 유기템플레이트제이다.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 반응 혼합물이 하기 몰 조성 비율을 갖는 방법:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-12$$

$$\text{M}^+/\text{SiO}_2 = 0.3-0.7$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.2-0.4$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.1-0.4$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2-5$$

상기에서, M^+ 는 알칼리금속 양이온이고 R은 유기템플레이트제이다.

청구항 20

제 14 항에 있어서, 실리카/알루미나 몰 비율이 약 6 내지 약 15인 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 실리카/알루미나 몰 비율이 약 6 내지 약 12인 방법.

청구항 22

제 14 항에 있어서, 반응 혼합물이 적어도 하나의 VIII족 금속의 활성 원료를 추가로 함유하는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서, VIII족 금속이 백금, 팔라듐 및 이들의 결합체 중에서 선택되는 방법.

청구항 24

제 14 항에 있어서, 형성된 결정성 제올라이트가 약 1/64 인치 내지 약 1/2 인치의 교차 단면 직경을 갖는 구 또는 원주형 입자인 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 형성된 결정성 제올라이트가 약 1/32 인치 내지 약 1/4 인치의 교차 단면 직경을 갖는 구 또는 원주형 입자인 방법.

청구항 26

제 14 항에 있어서, Y-형 파우자사이트에 있어서 실리카/알루미나 몰 비율이 6 이상인 방법.

청구항 27

제 14 항에 있어서, Y-형 파우자사이트에 있어서 실리카/알루미나 몰 비율이 6 이상 내지 15 인 방법.

청구항 28

제 14 항에 있어서, 하소 후 Y-형 파우자사이트가 표 I 의 선을 포함하는 X-레이 회절 형태를 갖는 방법.

청구항 29

제 14 항에 있어서, 반응 혼합물이 제조된 후 단계 B 전에 반응 혼합물이 첨가된 외부 액체 상의 부존재 하에서 약 25°C 내지 약 75°C 온도로 유지되는 방법.