



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월02일

(11) 등록번호 10-2210984

(24) 등록일자 2021년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/89 (2006.01) C01B 37/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 29/89 (2013.01)

C01B 37/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7024156

(22) 출원일자(국제) 2014년02월05일

심사청구일자 2019년02월01일

(85) 번역문제출일자 2015년09월04일

(65) 공개번호 10-2015-0115909

(43) 공개일자 2015년10월14일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/052205

(87) 국제공개번호 WO 2014/122152

국제공개일자 2014년08월14일

(30) 우선권주장

13154021.3 2013년02월05일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040093086 A*

KR1020120087180 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 갈-보쉬-슈트라쎈 38

(72) 발명자

파르블레스쿠 안드레이 니콜라이

독일 69117 하이델베르크 테아터슈트라쎈 14

뮐러 올리히

독일 67435 노이슈타트 암 슈텍켄 14아

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법

(57) 요약

MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법으로서, 이 방법은 (i) SiO_2 및 B_2O_3 을 포함하는 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 제공하는 단계, (ii) 티탄을 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 혼입하는 단계로서, (ii.1) (i)에서 제공되는 제올라이트 물질, MWW 템플릿 화합물 및 티탄 공급원을 함유하는 수성 합성 혼합물을 제조하는 단계, (ii.2) MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 (ii.1)에서 제조되는 수성 합성 혼합물로부터 열수 합성하여, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액을 얻는 단계를 포함하는 단계; (iii) MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는, (ii.2)로부터 얻어진 모액을 분무 건조하는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

뤼젤 한스 위르겐

독일 67459 뵐-이겔하임 슈테티너 슈트라쎄 5

우홀 게오르크

독일 67655 카이저슬라우테른 브람슈트라쎄 11

바이어 로버트

독일 74889 진스하임 슈타인스푸르터 슈트라쎄 4

보겔상 레지나

독일 67061 루트빅샤펜 아우구스트 마케 슈트라쎄
1

텔레스 요아킴 헨리케

독일 67165 발트제 임마누엘-칸트-슈트라쎄 28

리텔 도미니크

독일 68305 만하임 스톨베르거 슈트라쎄 6

어반지크 다니엘

독일 그리스하임 64347 담슈테터 슈트라쎄 86

베게를레 울리크

독일 67550 보름스 세인트 보니파티우스 슈트라쎄
11

명세서

청구범위

청구항 1

MWW 골격 구조(framework structure)를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법으로서,

(i) SiO_2 및 B_2O_3 을 포함하는 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 제공하는 단계로서, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1이며, MWW 골격 구조의 99 중량% 이상이 B_2O_3 및 SiO_2 로 이루어지는 단계;

(ii) 티탄을 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 혼입하는 단계로서,

(ii.1) (i)에서 제공되는 제올라이트 물질, MWW 템플리트(template) 화합물 및 티탄 공급원을 함유하는 수성 합성 혼합물을 제조하고, SiO_2 로서 계산되고 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대한 MWW 템플리트 화합물의 몰 비가 0.5:1 내지 1.4:1 범위인 것;

(ii.2) MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 (ii.1)에서 제조되는 수성 합성 혼합물로부터 열수 합성하여, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액을 얻는 것

을 포함하는 단계;

(iii) MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는, (ii.2)로부터 얻어진 모액을 분무 건조하는 단계로서, (iii)에서 분무 건조 중에 건조 가스 입구 온도는 200 내지 700℃ 범위이고, 건조 가스 출구 온도는 70 내지 190℃ 범위인 단계

를 포함하는 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, (i)에서, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질은

(a) 규소 공급원, 붕소 공급원, 및 MWW 템플리트 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 0.02:1보다 큰 SiO_2 와 B_2O_3 를 포함하는 B-MWW 전구체를 열수 합성하여, B-MWW 전구체를 이의 모액 중에서 얻는 단계;

(b) B-MWW 전구체를 이의 모액으로부터 분리하고, 분리된 B-MWW 전구체를 하소하여, B-MWW를 얻는 단계;

(c) (b)로부터 얻어진 B-MWW를 액체 용매 시스템에 의해 처리함으로써 B-MWW를 탈붕소화하여, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1이고 MWW 골격 구조를 가지는 제올라이트 물질을 얻고, 액체 용매 시스템으로부터 제올라이트 물질을 적어도 부분적으로 분리하는 단계

를 포함하는 공정에 의해 제공되는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, (ii.1)에서, MWW 템플리트 화합물은 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,5-펜탄디아민 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 수산화물, 헵틸트리메틸암모늄 수산화물, 헥실트리메틸암모늄 수산화물, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 티탄 공급원은 테트라부틸오르토티탄산염, 테트라이소프로필오르토티탄산염, 테트라에틸오르토티탄산염, 이산화티탄, 사염화티탄, 티탄 tert-부톡시드, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, (ii.1)의 수성 합성 혼합물에서,

SiO_2 로서 계산되고, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대해, TiO_2 로서 계산되고, 티탄 공급원에 함유되는 Ti의 몰 비가, 0.005:1 내지 0.1:1 범위이고,

SiO₂로서 계산되고, 몰 비 B₂O₃:SiO₂가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대해, H₂O의 몰 비는 8:1 내지 20:1 범위이며,

SiO₂로서 계산되고, (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대해, MWW 템플리트 화합물의 몰 비는 0.5:1 내지 1.7:1 범위인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, (iii)에서 분무 건조 중에, 건조 가스 입구 온도는 200 내지 350℃ 범위이고, 건조 가스 출구 온도는 70 내지 190℃ 범위인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

(iv) (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 pH가 최대 5인 수용액으로 처리하는 단계로서, (iv)에서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질에 대해 수용액의 중량 비는 10:1 내지 30:1 범위이고, 수용액은 인산, 황산, 염산, 질산 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 무기산을 포함하는 단계를 더 포함하거나; 또는

상기 정의된 (iv) 및 하기 (v), (vi) 및 (vii) 중 하나의 단계:

(v) (iv)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 수용액으로부터 분리하거나, 또는 (iv)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 수용액으로부터 분리한 후 MWW 골격을 가진 분리된 티탄 함유 제올라이트 물질을 세정하는 단계;

(vi) (iv)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 현탁액을 제조하고, 상기 현탁액을 분무 건조시키는 단계로서, 상기 현탁액은 고형분 함량이 현탁액의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%이고, 분무 건조 중에, 건조 가스 입구 온도는 200 내지 700℃ 범위이고, 건조 가스 출구 온도는 100 내지 180℃ 범위인 단계;

(vii) (iv)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 하소하는 단계로서, 하소는 400 내지 800℃ 범위의 온도에서 수행되는 단계

를 더 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 추가로

(viii) (iv) 또는 (v) 또는 (vi) 또는 (vii)에서 얻어지는 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 성형하여 몰딩(molding)을 얻는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 추가로

(ix) (viii)에서 얻어지는 몰딩을 건조 및/또는 하소하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 추가로

(x) (viii) 또는 (ix)에서 얻어지는 몰딩을 수 처리하는 단계로서, 수 처리는 몰딩을 액체 물에 의해 100 내지 200℃ 범위의 온도에서 자생 압력 하에 오토클레이브에서 처리하는 것을 포함하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 추가로

(xi) 수 처리된 물딩을 건조 및/또는 하소하는 단계
를 포함하는 방법.

청구항 11

MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 분무 분말로서, 골격 구조의 99 중량% 이상은 티탄, 규소, 및 산소로 이루어지고, 분무 분말의 99 중량% 이상은 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질로 이루어지며, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 격자 정수(c)는 XRD에 의해 측정할 때 (25.2 ± 0.2) 옹스트롬이고, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 UV/VIS 스펙트럼은 200 내지 220 nm 범위에서 최대 대역을 가지며, 250 nm 이상의 범위에서 최대 대역을 가지지 않고, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질은 Dv10 값이 1 내지 10 μm 범위이며, Dv50 값이 5 내지 50 μm 범위이고, Dv90 값이 12 내지 200 μm 범위인 분무 분말.

청구항 12

제11항에 있어서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 결정화도는 XRD에 의해 측정할 때 적어도 $(77 \pm 5)\%$ 인 분무 분말.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 각 경우에 분무 분말의 총 중량을 기준으로 Ti 함량이 원소 Ti로서 계산하여 1.5 내지 2.0 중량% 범위이며, Si 함량이 원소 Si로서 계산하여 44 내지 48 중량% 범위이고, 총 유기 탄소 함량(TOC)이 분무 분말의 총 중량을 기준으로 최대 0.1 중량%이며, 붕소 함량이 분무 분말의 총 중량을 기준으로 원소 붕소로서 계산하여 최대 0.1 중량%인 분무 분말.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 분무 분말의 입자는 Dv10 값이 3 내지 10 μm 범위이고, Dv50 값이 7 내지 50 μm 범위이며, Dv90 값이 12 내지 90 μm 범위인 분무 분말.

청구항 15

제14항에 있어서, DIN 66133에 따른 Hg 세공 측정에 의해 측정할 때 평균 세공 직경(4V/A)이 50 나노미터 초과인 마크로 세공을 포함하는 분무 분말.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있거나 얻어지는 제11항 또는 제12항의 분무 분말, 또는 제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있거나 얻어지는 분무 분말.

청구항 17

제11항의 분무 분말을 포함하는 물딩으로서, 하나 이상의 결합체를 포함하는 물딩.

청구항 18

하나 이상의 귀금속이 분무 분말 또는 물딩에 함유되거나 담지된, 올레핀의 에폭시화용 촉매로서, 촉매 지지체로서, 또는 촉매 전구체로서, 제11항에 따른 분무 분말 또는 제17항에 따른 물딩을 사용하는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 MWW 골격 구조(framework structure)를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법 및 MWW 골격 구조를 가진 신규 티탄 함유 제올라이트 물질에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 MWW 골격 구조를 가진 이 신규 티탄 함유 제올라이트 물질의 바람직한 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제올라이트는 화학 산업에서, 예를 들어 다양한 화학 및 석유화학 공정용 불균일 촉매로서 널리 사용되고 있다. 티탄 함유 제올라이트 물질 예컨대 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 기재로 한 촉매가 예를 들어 에폭시화 반응을 위한 효율적인 촉매로 알려져 있다.

[0003] 이러한 에폭시화 반응은 통상적으로 실험실 규모로, 파일럿 플랜트(pilot plant) 규모로, 및 산업적 규모로 수행되고 있다. 특히 파일럿 플랜트 공정과 산업적 규모 공정이 MWW 골격 구조를 가진 비교적 많은 양의 티탄 함유 제올라이트 물질이 사용되는 한, 생태적으로 그리고 경제적으로 유리한 방식으로 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 제조하는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0004] 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법은 유럽특허출원 제1 485 321 A1호에 기재되어 있다. 이 공정에 따라, MWW 골격 구조를 가진 붕소 함유 제올라이트 물질을 산 처리에 의해 탈붕소화한 후, 탈붕소화 제올라이트 물질에 티탄을 혼입한다. 이 문헌에 의하면, 얻어진 티탄 함유 제올라이트 물질은 건조 단계 전 여과에 의해 각 현

탁액으로부터 분리된다.

[0005] 또한, 국제특허출원 공개 제02/28774 A2호에서는 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법을 기재하고 있다. 물질의 제조 과정에서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 이의 모액으로부터 분리하는데 여과 단계가 수행된다.

[0006] 문헌[Chemistry of Materials 24 (2012), pp. 4371-4374]에서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 공정에 따라, MWW 골격 구조를 가진 붕소 함유 제올라이트 물질을 산 처리에 의해 탈붕소화한다. 탈붕소화 물질에 티탄을 혼입한 후, 티탄 함유 제올라이트 물질을 여과에 의해 이의 모액으로부터 분리한다. 추가로, 확장 층상 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 공정에 따라, ITQ-1 골격 구조를 가진 붕소가 없는 제올라이트 물질을 제조하고, 티탄의 열수 혼입이 이어지며, 여기서 티탄의 열수 혼입 후, 티탄 함유 제올라이트 물질이 이의 모액으로부터 여과에 의해 분리된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) - 유럽특허출원 제1 485 321 A1호
(특허문헌 0002) - 국제특허출원 공개 제02/28774 A2호

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Chemistry of Materials 24 (2012), pp. 4371-4374

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 선행 기술에 따라, 티탄 함유 제올라이트 물질의 결정화 시간은 통상적으로 비교적 길다. 추가로, 여과에 의해 제올라이트 물질의 분리는 제조 공정의 전체 기간을 증가시킨다. 따라서 특히 산업적 규모의 제조에 더 적합한, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이었다.

과제의 해결 수단

[0010] 의외로, MWW 골격 구조를 가진 탈붕소화 물질에서 티탄의 열수 혼입 중 특정 양의 템플리트(template) 화합물을 사용하면 결정화 시간을 감소시키며, 따라서 유리한 공정을 유도한다는 사실을 밝혀냈다. 또한 추가로, 템플리트 화합물의 이러한 특정 양은 선행 기술에 기재한 각 양과 비교하여 비교적 적다는 사실을 밝혀냈다. 따라서 본 발명에 따른 공정은 결정화 시간을 감소시킬 뿐만 아니라 템플리트 화합물의 상대량을 감소시키며, 이로써 전체 공정을 더욱더 유리하게 한다. 추가로 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 얻기 위해, 상기 물질을 함유하는, 본 발명에 따라 얻어진 모액에 여과 처리할 필요가 없으며, 상기 모액을 직접 분무 건조시킬 수 있다는 사실을 밝혀냈다. 따라서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 이의 모액으로부터 분리하는 것과 상기 물질을 건조시키는 것을 단일 단계로 결합하는 공정을 제공하며, 이 단계들의 결합은 또한 전체 공정을 더 유리하게 한다.

[0011] 또한 추가로, MWW 골격 구조를 가진 탈붕소화 제올라이트 물질을 제공하는 바람직한 방법에 따라, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 함유하는 현탁액의 pH 조절이 수행되는 경우, 어떠한 산 처리가 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질의 여과 특성을 향상시키는지 전체 공정을 더욱더 유리하게 설계할 수 있으며, 따라서 전체 공정은 더욱더 유리하게 된다는 사실을 밝혀냈다.

[0012] 또한 의외로, 신규하고, 유리한 공정이 또한 MWW 골격 구조를 가진 공지의 제올라이트 물질과 비교하여, 상이한 물리적 파라미터를 특징으로 하고, 향상된 촉매 특성을 나타내는, MWW 골격 구조를 가진 신규 제올라이트 물질을 얻는다는 사실을 밝혀냈다.

- [0013] 따라서 본 발명은
- [0014] (i) SiO_2 및 B_2O_3 을 포함하는 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 제공하는 단계로서, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1이며, MWW 골격 구조의 99 중량% 이상이 B_2O_3 및 SiO_2 로 이루어지는 단계,
- [0015] (ii) 티탄을 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 혼입하는 단계로서,
- [0016] (ii.1) (i)에서 제공되는 제올라이트 물질, MWW 템플리트 화합물 및 티탄 공급원을 함유하는 수성 합성 혼합물을 제조하고, SiO_2 로서 계산되고 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대한 MWW 템플리트 화합물의 몰 비가 0.5:1 내지 1.4:1 범위인 것;
- [0017] (ii.2) MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 (ii.1)에서 제조되는 수성 합성 혼합물로부터 열수로 합성하여, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액을 얻는 것
- [0018] 을 포함하는 단계;
- [0019] (iii) MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는, (ii.2)로부터 얻어진 모액을 분무 건조하는 단계
- [0020] 를 포함하는 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0021] 추가로, 본 발명은 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 분무 분말에 관한 것이며, 여기서 골격 구조의 99 중량% 이상은 티탄, 규소, 및 산소로 이루어지고, 분무 분말의 99 중량% 이상은 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질로 이루어지며, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 격자 정수(c)는 XRD에 의해 측정할 때 (25.2 ± 0.2) 옹스트롬이며, 바람직하게는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 UV/VIS 스펙트럼은 200 내지 220 nm 범위에서 최대 대역을 갖고, 250 nm 이상의 범위에서 최대 대역을 갖지 않는다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 실시예 1에 따라 얻어진 분무 분말의 X 선 회절 패턴(구리 K 알파 방사선)을 보여준다. x 축 위에, 정도 값(2 세타)을 제시하고, y 축 위에, 강도(Lin(계수))를 제시한다. 브루커(Bruker) AXS제 D8 어드반스(Advance) 시리즈 2 회절계 위에서 측정을 수행하였다. 회절계를 0.1° 발산 공(divergence aperture)의 개구부와 링스아이(Lynxeye) 검출기에 의해 구성하였다.
- 도 2는 실시예 1에 따라 얻어진 분무 분말의 UV/VIS 스펙트럼을 보여준다. 150 mm 적분구가 있는 퍼킨 엘머 람다(Perkin Elmer Lambda) 900 분광 광도계 위에서 측정을 수행하였다. 스펙트랄론(Spectralon) 백색 반사율 표준을 기준으로서 사용한다. x 축 위에, 파장 값(나노미터)을 제시한다.
- 도 3은 실시예 2에 따라 얻어진 분무 분말의 X 선 회절 패턴(구리 K 알파 방사선)을 보여준다. x 축 위에, 정도 값(2 세타)을 제시하고, y 축 위에, 강도(Lin(계수))를 제시한다. 브루커 AXS제 D8 어드반스 시리즈 2 회절계 위에서 측정을 수행하였다. 회절계를 0.1° 발산 공의 개구부와 링스아이 검출기에 의해 구성하였다.
- 도 4는 실시예 2에 따라 얻어진 분무 분말의 UV/VIS 스펙트럼을 보여준다. 150 mm 적분구가 있는 퍼킨 엘머 람다 900 분광 광도계 위에서 측정을 수행하였다. 스펙트랄론 백색 반사율 표준을 기준으로서 사용한다. x 축 위에, 파장 값(나노미터)을 제시한다.
- 도 5는 비교예 1에 따라 얻어진 분무 분말의 X 선 회절 패턴(구리 K 알파 방사선)을 보여준다. x 축 위에, 정도 값(2 세타)을 제시하고, y 축 위에, 강도(Lin(계수))를 제시한다. 브루커 AXS제 D8 어드반스 시리즈 2 회절계 위에서 측정을 수행하였다. 회절계를 0.1° 발산 공의 개구부와 링스아이 검출기에 의해 구성하였다.
- 도 6은 비교예 1에 따라 얻어진 분무 분말의 UV/VIS 스펙트럼을 보여준다. 150 mm 적분구가 있는 퍼킨 엘머 람다 900 분광 광도계 위에서 측정을 수행하였다. 스펙트랄론 백색 반사율 표준을 기준으로서 사용한다. x 축 위에, 파장 값(나노미터)을 제시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 단계 (i)

- [0024] 본 발명의 공정 중 단계 (i)에 따라, SiO_2 와 B_2O_3 을 포함하는 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질이 제공되며, 여기서 물 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 는 최대 0.02:1이고, MWW 골격 구조의 적어도 99 중량%는 B_2O_3 와 SiO_2 로 이루어진다.
- [0025] 일반적으로, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질이 어떻게 제공되는지에 대해 구체적인 제한은 없다. 예를 들어, MWW 골격 구조를 가진 적합한, 시판 제올라이트 물질을 구입하는 것을 고려할 수 있다. 추가로, 예를 들어, 이러한 제올라이트 물질을 합성하기 위한 임의의 고려할 수 있는 방법이 제올라이트 물질을 제공하는데 사용될 수 있다. 바람직하게는, 제올라이트 물질은 (i)에서 SiO_2 와 B_2O_3 의 적합한 공급원으로부터 출발하는, 가장 바람직하게는 알루미늄이 없거나 실질적으로 알루미늄이 없으며, 즉 알루미늄만을 불순물로서 미량 함유하는 MWW 골격 구조를 가진 붕소 함유 제올라이트 물질의 전구체를 또한 본원에서 구조 지향체로서 언급되는 적합한 템플리트 화합물의 존재하에 열수로 합성한 후, 붕소 함유 제올라이트 물질의 모액으로부터 이를 얻도록 분리하고, 하소하며, 붕소 함유 제올라이트 물질의 후속 탈붕소화를 포함하는 방법에 의해 제공된다.
- [0026] 바람직하게는, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질은 (i)에서
- [0027] (a) 규소 공급원, 붕소 공급원, 및 MWW 템플리트 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터, 물 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 0.02:1보다 큰 SiO_2 와 B_2O_3 를 포함하는 B-MWW 전구체를 열수로 합성하여, B-MWW 전구체를 이의 모액으로 얻는 단계;
- [0028] (b) B-MWW 전구체를 이의 모액으로부터 분리하고, 분리된 B-MWW 전구체를 하소하여, B-MWW를 얻는 단계;
- [0029] (c) (b)로부터 얻어진 B-MWW를 액체 용매 시스템에 의해 처리함으로써 B-MWW를 탈붕소화하여, MWW 골격 구조를 가지고, 물 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질을 얻고, 액체 용매 시스템으로부터 제올라이트 물질을 적어도 부분적으로 분리하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제공된다.
- [0030] (a)에서 사용되는 규소 공급원이 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, 규소 공급원은 발연 실리카(fumed silica), 2종 이상의 발연 실리카의 혼합물, 암모니아 안정화 콜로이드 실리카와 같은 콜로이드 실리카, 2종 이상의 콜로이드 실리카의 혼합물, 또는 하나 이상의 발연 실리카와 하나 이상의 콜로이드 실리카의 혼합물이다. 바람직하게는, 규소 공급원은 콜로이드 실리카를 포함하며, 더 바람직하게는 암모니아 안정화 콜로이드 실리카를 포함한다. 더 바람직하게는, 규소 공급원은 콜로이드 실리카이며, 더 바람직하게는 암모니아 안정화 콜로이드 실리카이다.
- [0031] (a)에서 사용되는 붕소 공급원이 관련되는 한, 구체적인 제한은 존재하지 않는다. 바람직하게는, 붕소 공급원은 붕산, 붕산염, 특히 수용성 붕산염, 할로겐화붕소, 산화붕소(B_2O_3), 또는 이들 2종 이상의 혼합물이며, 붕산이 특히 바람직하다.
- [0032] (a)에서 사용되는 MWW 템플리트 화합물이 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않으나, 단 B-MWW 전구체가 얻어진다. 바람직하게는, MWW 템플리트 화합물은 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,5-펜탄디암모늄 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 수산화물, 헵틸트리메틸암모늄 수산화물, 헥실트리메틸암모늄 수산화물, N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 수산화물, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 더 바람직하게는, MWW 템플리트 화합물은 피페리딘이다.
- [0033] 따라서 바람직하게는, (a)에서, 규소 공급원은 암모니아 안정화 콜로이드 실리카를 포함하고, 붕소 공급원은 붕산을 포함하며, MWW 템플리트 화합물은 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,5-펜탄디암모늄 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 수산화물, 헵틸트리메틸암모늄 수산화물, 헥실트리메틸암모늄 수산화물 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, MWW 템플리트 화합물은 바람직하게는 피페리딘을 포함한다.
- [0034] (a)에서 사용되는 규소 공급원과 붕소 공급원의 양이 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않으나, 단 B-MWW 전구체가 얻어진다. 바람직하게는, SiO_2 로서 계산되고, Si 공급원에 함유되는 Si에 대해, B_2O_3 로서 계산되고, 붕소 공급원에 함유되는 B의 물 비는 적어도 0.25:1, 바람직하게는 0.3:1 내지 1:1, 더 바람직하게는 0.4:1 내지 0.8:1, 더 바람직하게는 0.4:1 내지 0.6:1, 더 바람직하게는 0.45:1 내지 0.55:1, 더 바람직하게는 0.47:1 내지 0.52:1 범위이다.
- [0035] (a)에서 사용되는 규소 공급원과 MWW 템플리트 화합물의 양이 관련되는 한, 구체적인 제한은 존재하지 않으나,

단 B-MWW 전구체가 얻어진다. 바람직하게는, (a)에서, SiO_2 로서 계산되고, Si 공급원에 함유되는 Si에 대해, MWW 템플리트 화합물의 몰 비는 0.5:1 내지 1.7:1, 바람직하게는 1.0:1 내지 1.5:1, 더 바람직하게는 1.1:1 내지 1.3:1 범위이다.

[0036] (a)에서 규소 공급원과 물의 양이 관련되는 한, 구체적인 제한은 존재하지 않으나, 단 B-MWW가 얻어진다. 바람직하게는, (a)에서, SiO_2 로서 계산되고, Si 공급원에 함유되는 Si에 대해, H_2O 의 몰 비는 12:1 내지 20:1, 바람직하게는 13:1 내지 18:1, 더 바람직하게는 14:1 내지 16:1 범위이다.

[0037] (a)에 따라, 수성 합성 혼합물을 바람직하게는 자생 압력 하에 열수 합성 처리하며, 여기서 B-MWW 전구체가 결정화된다. (a)에서, 결정화 시간은 바람직하게는 1 내지 8일, 더 바람직하게는 2 내지 5일 범위이다. 결정화 목적상, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질과 같은 하나 이상의 적합한 시딩재(seeding material)를 사용하는 것을 고려할 수 있다. 시딩재를 사용함으로써, 24 시간 미만의 결정화 시간을 달성하는 것을 고려할 수 있다. 바람직하게는 본 발명의 방법에 따라, 시딩재가 사용되지 않는다. (a)에서 열수 합성 중에, 결정화 혼합물을 교반할 수 있다. 교반 속도 그 자체는 예를 들어 수성 합성 혼합물의 용량, 사용되는 출발 물질의 양, 원하는 온도, 등에 따라 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어, 교반 속도는 40 내지 300 r.p.m.(분 당 회전수), 예컨대 50 내지 250 r.p.m. 범위이다. (a)에서 열수 합성 중에 적용되는 온도는 140 내지 200°C, 더 바람직하게는 150°C 내지 190°C, 더 바람직하게는 160 내지 180°C, 더 바람직하게는 160 내지 180°C 미만, 더 바람직하게는 170 내지 177°C 범위이다.

[0038] 열수 합성 후 및 임의로 산 처리 후, 얻어진 B-MWW 전구체는 바람직하게는 (b)에 따라 모액으로부터 적절히 분리된다. B-MWW 전구체를 이의 모액으로부터 분리하는 모든 고려할 수 있는 방법이 가능하다. 이들 방법은 예를 들어 여과, 한외 여과, 투석 여과 및 원심 분리 방법 또는 예를 들어 분무 건조 공정 및 분무 과립화 공정을 포함한다. 이들 방법 중 2 이상의 조합이 적용될 수 있다.

[0039] 바람직하게는, B-MWW 전구체가 이의 모액으로부터 여과에 의해 분리되며, 바람직하게는 예를 들어 여과 케이크의 형태로 이와 같이 얻어진 물질을 50°C 이하, 바람직하게는 15 내지 50°C, 더 바람직하게는 15 내지 35°C, 더 바람직하게는 20 내지 30°C의 온도에서 하나 이상의 적합한 세정제에 의해 세정하고, 바람직하게는 물로 세정한다. 세정이 적용되는 경우, 세정수는 전도도가 최대 1,000 마이크로지멘스(microSiemens)/cm, 더 바람직하게는 최대 800 마이크로지멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 700 마이크로지멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 300 마이크로지멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 250 마이크로지멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 200 마이크로지멘스/cm일 때까지 세정 공정을 계속하는 것이 바람직하다.

[0040] 통상적으로, B-MWW 전구체를 함유하는 모액은 pH 전극을 사용하여 측정할 때 pH가 9 초과 예컨대 10, 바람직하게는 10.5 내지 12, 더 바람직하게는 11 내지 11.5 범위이다. 의외로, 본 발명의 문맥에서 여과에 의한 상기에 기재한 분리가 여과 처리될 현탁액의 pH를 최대 9, 바람직하게는 6.5 내지 8.5, 더 바람직하게는 7 내지 8 범위로 낮춤으로써 향상될 수 있다는 사실을 밝혀냈다. 이러한 pH를 어떻게 달성하는지에 대해 구체적인 제한이 존재하지만, 단 (a)에서 얻어지는 현탁액을 산 처리하는 것이 바람직하다.

[0041] 산의 특성이 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않으나, 단 산 처리 후 현탁액의 pH가 상기에 한정된 바람직한 범위 내이다. 사용되는 산이 바람직하게는 옥살산, 아세트산, 시트르산, 메탄 술폰산, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 유기산, 및/또는 바람직하게는 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 무기산인 것을 고려할 수 있다. 더 바람직하게는, 산은 무기산, 더 바람직하게는 질산이다. 바람직하게는, 산은 수용액으로서 사용된다.

[0042] 바람직하게는, 이와 같이 산 처리된 현탁액을 직접 (b)로 처리하며, 더 바람직하게는 (b)에 따른 여과로 직접 처리한다.

[0043] B-MWW 전구체를 모액으로부터 분리한 후, 모액 중 적어도 일부를 (a)로 재순환할 수 있다.

[0044] 바람직하게는 여과에 의해 모액으로부터 B-MWW 전구체의 분리 후, 및 바람직하게는 세정 후, 세정된 B-MWW 전구체를 임의로 바람직하게는 5 내지 200°C, 더 바람직하게는 5 내지 70°C, 더 바람직하게는 20 내지 50°C, 더 바람직하게는 20 내지 40°C, 더 바람직하게는 20 내지 30°C 범위의 온도에서, 공기, 희박 공기(lean air), 또는 공업용 질소와 같은 적합한 기류로 처리함으로써 예비 건조시킨다.

[0045] (b)는 B-MWW 전구체를 건조, 바람직하게는 분무 건조시키는 것을 포함하는 것이 바람직하다. 따라서 (b)에서 바람직하게 얻어지는 여과 케이크는 바람직하게는 적합한 액체, 바람직하게는 물에 현탁되어, 바람직한 분무 건조

를 가능하게 한다. 이러한 현탁액의 고형분은 바람직한 분무 건조 공정의 조건에 만족하도록 적절히 선택될 수 있다. 현탁액의 고형분은 10 내지 25 중량%의 범위일 수 있다. 현탁액의 바람직한 고형분은 10 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 12 내지 18 중량%, 더 바람직하게는 14 내지 16 중량% 범위이다. 또한 B-MWW 전구체를 이의 모액으로부터 직접 분무 건조, 분무 과립화, 박막 건조, 드럼 건조 또는 진공 접촉 건조, 바람직하게는 분무 건조에 의해 분리하는 것을 고려할 수 있다. 이 경우에, 분리 전에 현탁액을 농축하거나 회석함으로써 B-MWW 전구체 함량을 적절히 증가시키거나 감소시킬 수 있다. 농축은 예를 들어 적합한 증발 또는 여과에 의해 달성할 수 있다. 건조가 분무 건조에 의해 달성된다면, 건조 가스 입구 온도는 바람직하게는 150 내지 600℃, 더 바람직하게는 200 내지 350℃ 범위이며, 건조 가스 출구 온도는 바람직하게는 70 내지 190℃, 더 바람직하게는 120 내지 160℃의 범위이다.

[0046] 건조, 바람직하게는 분무 건조 후, B-MWW 전구체를 하소 처리하여 B-MWW를 얻는다. 하소 중에, MWW 템플릿 화합물은 골격 구조로부터 바람직하게는 적어도 부분적으로, 더 바람직하게는 실질적으로 완전히 제거된다. 바람직한 하소 온도는 500 내지 700℃, 더 바람직하게는 550 내지 675℃, 더 바람직하게는 600 내지 650℃ 범위이다. 하소를 수행하는 바람직한 분위기는 공업용 질소, 공기, 또는 희박 공기를 포함한다. 바람직한 하소 시간은 0.1 내지 24 시간, 바람직하게는 1 내지 24 시간, 더 바람직하게는 2 내지 18 시간, 더 바람직하게는 4 내지 12 시간 범위이다. 예를 들어, 하소를 회전 하소기에서 수행하는 경우, 하소 시간은 바람직하게는 0.5 내지 2 시간 범위이다.

[0047] 하소 모드에 관해 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 따라서 하소를 배치 모드, 반연속 모드, 또는 연속 모드로 수행할 수 있다. 특히 공정을 더 큰 규모로 수행하는 경우에, 하소를 반연속 모드 또는 연속 모드로, 더 바람직하게는 연속 모드로 수행하는 것이 바람직하다. 더욱더 바람직하게는, B-MWW 전구체의 하소는 B-MWW 전구체를 시간당 0.2 kg 초과, 바람직하게는 B-MWW 전구체를 시간당 0.2 내지 2.0 kg 범위로, 더 바람직하게는 B-MWW 전구체를 시간당 0.5 내지 2.0 kg 범위의 속도로서 연속 모드로 수행된다. 이러한 바람직한 연속 하소를 위해 사용될 수 있는 고려가능한 장치는 예를 들어 밴드(band) 하소기를 포함한다.

[0048] (b)로부터 얻어지는 B-MWW의 입자에 대한 입자 크기 분포에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, 특히 단계 (b)가 분무 건조를 포함하고, B-MWW 입자가 분무 분말의 형태로 얻어지는 경우, (b)로부터 얻어지는 B-MWW의 입자는 Dv_{10} 값이 적어도 1 μm 예컨대 적어도 2 μm , 바람직하게는 2 내지 10 μm 범위이고, Dv_{50} 값이 적어도 5 μm , 바람직하게는 5 내지 20 μm 범위이며, Dv_{90} 값이 적어도 12 μm 예컨대 적어도 15 μm , 바람직하게는 50 내지 30 μm 범위이다.

[0049] 본 발명의 문맥에서 언급된 바와 같이 용어 " Dv_{10} 값"은 10 부피%의 입자가 더 작은 크기를 가진 평균 입자 크기를 기재한다. 유사하게, 본 발명의 문맥에서 언급된 바와 같이 용어 " Dv_{50} 값"은 50 부피%의 입자가 더 작은 크기를 가진 평균 입자 크기를 기재하고, 본 발명의 문맥에서 언급된 바와 같이 용어 " Dv_{90} 값"은 90 부피%의 입자가 더 작은 크기를 가진 평균 입자 크기를 기재한다. 특히, 본 발명의 문맥에서 언급된 바와 같이, Dv_{10} , Dv_{50} , 및 Dv_{90} 값은 특히 참조예 1에서 기재된 바와 같은 장치 및 각 변수를 사용하여 측정되는 것으로서 이해된다.

[0050] 바람직하게는, (b)로부터 얻어지는 B-MWW는 다점(multipoint) BET 비표면적이 DIN 66131에 따라 측정될 때 적어도 300 m^2/g , 바람직하게는 300 내지 500 m^2/g 범위이다.

[0051] MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질, 특히 바람직하게는 (b)로부터 얻어지는, 분리되고, 분무 건조되며, 하소된 제올라이트 물질을 액체 용매 시스템에 의해 처리함으로써 (c)에서 탈붕소화 처리하고, 이로부터 물 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질이 얻어지며, 여기서 제올라이트 물질은 액체 용매 시스템으로부터 적어도 부분적으로 분리된다.

[0052] 일반적으로, (c)에서 사용되는 액체 용매 시스템의 화학 특성에 관해 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 따라서 (b)로부터 얻어지는 제올라이트 물질의 물 비 $B_2O_3:SiO_2$ 를 최대 0.02:1의 값으로 감소시키기 위해 산성 수성 시스템을 사용하는 것을 고려할 수 있다. 산으로서, 액체 용매 시스템은 예를 들어 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 또는 타르타르산을 포함할 수 있다. 바람직하게는, (c)에서 사용되는 액체 용매 시스템은 물, 1가 알코올, 다가 알코올, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 1가 알코올과 다가 알코올에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, 1가 알코올과 다가 알코올에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, 이들 알코올은 1 내지 6개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자, 및 더 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원

자를 함유한다. 다가 알코올은 바람직하게는 2 내지 5개의 히드록실기, 더 바람직하게는 2 내지 4개의 히드록실기, 바람직하게는 2 또는 3개의 히드록실기를 포함한다. 특히 바람직한 1가 알코올은 메탄올, 에탄올, 및 1-프로판올과 2-프로판올과 같은 프로판올이다. 특히 바람직한 다가 알코올은 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올이다. 상기에 기재한 화합물 2종 이상의 혼합물이 사용되는 경우, 이들 혼합물은 물과 하나 이상의 1가 및/또는 하나 이상의 다가 알코올을 포함하는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 액체 용매 시스템은 물로 이루어진다. 따라서 본 발명은 상기에 한정된 공정 및 이로부터 얻을 수 있거나 얻어지는 제올라이트 물질에 관한 것이며, 여기서 액체 용매 시스템은 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 물이다.

[0053] 추가로, 액체 용매 시스템이 무기산 또는 유기산 또는 이들의 염을 함유하지 않는 것이 특히 바람직하며, 산은 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 이루어진 군에서 선택된다. 따라서 본 발명은 또한 상기 방법에 관한 것이며, 여기서 액체 용매 시스템은 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 물이고, 액체 용매 시스템은 무기산 또는 유기산, 또는 이들의 염을 함유하지 않으며, 산은 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 이루어진 군에서 선택된다. 더욱더 바람직하게는, 본 발명은 또한 상기 방법에 관한 것이며, (c)에서, 액체 용매 시스템은 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 물이고, 바람직하게는, 액체 용매 시스템은 무기산 또는 유기산, 또는 이들의 염을 함유하지 않는다.

[0054] 액체 용매 시스템의 양에 대해 사용되는 제올라이트 물질의 양이 관련되는 한, 구체적인 제한은 존재하지 않는다. 바람직하게는, (c)에서, B-MWW에 대해 액체 용매 시스템의 중량 비는 5:1 내지 40:1, 바람직하게는 7.5:1 내지 30:1, 더 바람직하게는 10:1 내지 20:1, 더 바람직하게는 12:1 내지 18:1 범위이다.

[0055] (c)에 따른 처리 조건은 특히 한정되지 않으나, 단 상기에 기재한 용매 시스템은 이의 액체 상태이며, 물 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 최대 0.02:1의 값으로 감소한다. 특히, 상기에 기재한 바람직한 온도에 관해, 당업자는 용매 시스템을 이의 액체 상태로 유지하기 위해 처리를 수행하는 각 압력을 선택할 것이다.

[0056] (c)에 따른 온도에 관해, 구체적인 제한은 존재하지 않는다. 바람직하게는, (c)에 따른 처리를 50 내지 125°C, 바람직하게는 90 내지 115°C, 더 바람직하게는 95 내지 105°C 범위인 온도에서 수행한다.

[0057] (c)에 따른 처리시간에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 하기에 언급되는 시간은 액체 용매 시스템이 상기에 기재한 처리 온도 하에 유지되는 시간으로서 이해될 것이다. 바람직하게는, (c)에서, 처리는 6 내지 20 시간, 바람직하게는 7 내지 17 시간, 더 바람직하게는 8 내지 12 시간 범위의 기간 동안 수행된다.

[0058] 본 발명에 따라, (c)에 따른 처리는 환류 하에 수행될 수 있다. 따라서 (c)에 따른 처리에 사용되는, 열린 시스템을 대표하는, 바람직한 용기는 바람직하게는 환류 냉각기나 장착되어 있다. (c) 동안, 액체 용매 시스템의 온도는 실질적으로 일정하게 유지되거나 바뀌며, 따라서 액체 용매 시스템에 의한 처리는 2개 이상의 상이한 온도에서 수행된다. 가장 바람직하게는, 온도는 상기에 한정된 범위 내에서 실질적으로 일정하게 유지된다. 따라서 (c)에서, 처리를 환류 하에 열린 시스템으로 수행하는 것이 바람직하다.

[0059] 본 발명에 따라, (c)에 따른 처리는 자생 압력 하에 폐쇄 시스템, 바람직하게는 오토클레이브에서 수행될 수 있다. (c)에서, 처리를 자생 압력 하에, 바람직하게는 오토클레이브에서, 환류 없이 수행하는 것이 더 바람직하다.

[0060] (c)에 따른 처리 동안, 액체 용매 시스템을 적절히 교반하는 것이 더 바람직하다. (c) 동안, 교반 속도는 실질적으로 일정하게 유지되거나 바뀌며, 따라서 (c)에 다른 액체 용매 시스템에 의한 처리는 2개 이상의 상이한 교반 속도에서 수행된다. 가장 바람직하게는, B-MWW는 제1 교반 속도에서 액체 용매 시스템에 현탁되며, 상기에 기재한 온도에서 처리 동안, 교반 속도는 바뀌며, 바람직하게는 증가한다. 이와 같이 교반 속도는 예를 들어 액체 용매 시스템의 용량, 사용되는 B-MWW의 양, 원하는 온도, 등에 따라 적절히 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기에 기재한 온도에서 B-MWW의 처리를 수행하는 교반 속도는 바람직하게는 50 내지 300 r.p.m.(분당 회전수), 더 바람직하게는 150 내지 270 r.p.m., 더 바람직하게는 240 내지 260 r.p.m. 범위이다.

[0061] (c)에 따른 처리 후, MWW 골격 구조를 가지며, 물 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 0.02:1인 얻어진 제올라이트 물질은 (c)에 다

른 액체 용매 시스템으로부터 적어도 부분적으로 분리된다. MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 각 현탁액으로부터 분리하는 모든 방법을 고려할 수 있다. 이들 방법은 여과, 한외 여과, 투석 여과 및 원심 분리 방법 또는, 예를 들어, 분무 건조 공정 및 분무 고립화 공정을 포함한다. 이들 방법의 2개 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따라, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질은 바람직하게는 여과에 의해 현탁액으로부터 분리된다. 바람직하게는, 여과 케이크를 얻고, 바람직하게는 세정 처리, 바람직하게는 물에 의해 처리한다. 세정이 적용되는 경우, 세정수는 전도도가 최대 1,000 마이크로지멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 850 마이크로지멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 700 마이크로지멘스/cm일 때까지 세정 공정을 계속하는 것이 바람직할 수 있다.

[0062] MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 현탁액으로부터, 바람직하게는 여과에 의해 달성되는, 분리 후, 및 세정 후, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 함유하는 세정된 여과 케이크를 예를 들어 적합한 기류 예컨대 공기, 희박 공기, 또는 질소, 바람직하게는 질소 기류로 처리함으로써 임의로 건조시킨다. 따라서 (ii) 전에, 제올라이트 물질을 건조시키는 것이 바람직하다. 건조의 기간과 온도에 관해 구체적인 제한은 존재하지 않는다. 바람직하게는, 건조를 100 내지 180℃, 바람직하게는 120 내지 150℃ 범위의 온도에서, 5 내지 70 시간, 바람직하게는 15 내지 25 시간 범위의 기간 동안 수행한다.

[0063] MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 현탁액으로부터, 바람직하게는 여과에 의해 분리 후, 및 바람직하게는 세정 후, 및 건조 전에, MWW 골격 구조를 가진 세정된 제올라이트 물질을 예를 들어 적합한 기류 예컨대 공기, 희박 공기 또는 질소, 바람직하게는 질소 기류로, 바람직하게는 4 내지 10 시간, 더 바람직하게는 5 내지 8 시간 범위의 시간 동안 처리함으로써 예비 건조시킬 수 있다.

[0064] (c)는 MWW 골격 구조를 가지며, 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질을 건조시키는 것, 바람직하게는 분무 건조시키는 것을 포함하는 것이 바람직하다. 따라서 바람직하게는 예비 건조 후, (c)에서 바람직하게 얻어지는 여과 케이크는 바람직하게는 적합한 액체, 바람직하게는 물에 현탁되어 바람직한 분무 건조를 가능하게 한다. 이러한 현탁액의 고형분은 바람직한 분무 건조 공정의 조건을 만족하도록 적절히 선택될 수 있다. 또한 MWW 골격 구조를 가지며, 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질을 각 현탁액으로부터 분무 건조 또는 분무 과립화, 바람직하게는 분무 건조에 의해 분리하는 것을 고려할 수 있다. 이 경우에, 각 현탁액 중 MWW 골격 구조를 가지며, 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질의 함량을 분리 전에 적절하게는 현탁액을 농축함으로써 증가시킬 수 있다. 농축은 예를 들어 적절한 증발에 의해 달성될 수 있다. 건조가 분무 건조에 의해 달성되는 경우, 건조 가스 입구 온도는 바람직하게는 200 내지 400℃, 더 바람직하게는 230 내지 340℃ 범위이고, 건조 가스 출구 온도는 바람직하게는 120 내지 190℃, 더 바람직하게는 140 내지 170℃ 범위이다.

[0065] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 (c)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가지며, 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질을 500℃의 온도를 초과하여 가열하는 것을 일반적으로 포함하는 하소 단계를 포함하지 않는다. 따라서 (c)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가지며, 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 최대 0.02:1인, 분리되고, 바람직하게는 건조된 제올라이트 물질을 하소 처리하지 않는 것이 바람직하다.

[0066] (c)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가지며, 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질의 입자에 대한 입자 크기 분포에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, 특히 단계 (c)가 분무 건조를 포함하고, 입자가 분무 분말의 형태로 얻어지는 경우에, (c)로부터 얻어지는 입자는 Dv_{10} 값이 1 내지 10 μm , 바람직하게는 3 내지 10 μm , 더 바람직하게는 4 내지 6 μm 범위이고, Dv_{50} 값이 5 내지 50 μm , 바람직하게는 7 내지 50 μm , 더 바람직하게는 8 내지 30 μm 범위이며, Dv_{90} 값이 12 내지 200 μm , 바람직하게는 12 내지 90 μm , 더 바람직하게는 13 내지 70 μm 범위이다.

[0067] 추가로, (c)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가지며, 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질은 다점 BET 비표면적이 DIN 66131에 따라 측정할 때 370 내지 500 m^2/g , 바람직하게는 380 내지 480 m^2/g 범위인 것이 바람직하다.

[0068] 본 발명에 따라, (c)에 따른, 액체 용매 시스템에 의한 처리는 제올라이트 물질 골격의 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 를 줄이며; 따라서 이것은 MWW 골격 구조로부터 B를 적어도 부분적으로 제거하는 과정이다. 그러므로 (b)로부터 얻어지는 제올라이트 물질의 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 는 (c)로부터 얻어지는 제올라이트 물질의 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 보다 크다. 바람직하게는, (i)에서, 몰 비 $B_2O_3:SiO_2$ 는 최대 0.01:1, 바람직하게는 0.001:1 내지 0.01:1, 더 바람직하게는 0.001:1 내지 0.003:1 범위이며, 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%의 MWW 골격 구조는

B₂O₃ 및 SiO₂로 이루어진다.

- [0069] (i)로부터 얻어지는 제올라이트 물질이 분말 형태, 바람직하게는 분무 분말 형태인 것이 바람직하며, 여기서 분무 분말은 상기에 기재한 바와 같이, (b)에서 분무 건조 및/또는 (c)에서 분무 건조로부터 유래한다.
- [0070] 바람직하게는, 단계 (i)에서, SiO₂와 B₂O₃를 포함하는 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질로서, 몰 비 B₂O₃:SiO₂가 최대 0.02:1이고, MWW 골격 구조의 적어도 99 중량%가 B₂O₃와 SiO₂로 이루어지는 제올라이트 물질은 바람직한 단계와 조건이 제시한 바와 같이 하기 실시형태 1 내지 31 및 각 종속형태에 의해 한정되는 방법에 의해 제공된다:
- [0071] 1. 골격 구조 MWW(MWW)를 포함하는 탈붕소화 알루미늄 비함유 제올라이트 물질의 제조 방법으로서,
- [0072] (a) 물, 규소 공급원, 붕소 공급원, 및 MWW 템플리트 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터 B-MWW 전구체를 얻 수 합성하여 B-MWW 전구체를 pH가 9를 초과하는 이의 모액으로 얻는 단계;
- [0073] (b) (a)에서 얻어지고, B-MWW 전구체를 함유하는 모액의 pH를 6 내지 9 범위의 값으로 조정하는 단계;
- [0074] (c) (b)에서 얻어지는 pH 조정 모액으로부터 여과 장치에서 여과에 의해 B-MWW 전구체를 분리하는 단계;
- [0075] (d) 바람직하게는 (c)로부터 얻어지는 B-MWW 전구체, 바람직하게는 (c)로부터 얻어지는 여과 케이크를 세정하는 단계로서, 세정은 바람직하게는 세정제로서 물을 사용하여 수행되는 단계;
- [0076] (e) (c)로부터, 바람직하게는 (d)로부터 얻어지는 B-MWW 전구체를 5 내지 200℃, 바람직하게는 5 내지 70℃, 더 바람직하게는 20 내지 50℃, 더 바람직하게는 20 내지 40℃, 더 바람직하게는 20 내지 30℃ 범위의 온도에서 임 의로 건조시키는 단계로서, 건조는 바람직하게는 B-MWW를 기류, 바람직하게는 질소 기류로 처리함으로써 수행되 는 단계;
- [0077] (f) (c)로부터, 바람직하게는 (d)로부터, 더 바람직하게는 (e)로부터 얻어지는 B-MWW 전구체를 함유하고, 고형 분이 10 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 내지 18 중량%, 더 바람직하게는 14 내지 16 중량%인 현탁액, 바람직하게는 수성 현탁액을 제조하는 단계;
- [0078] (g) B-MWW 전구체를 함유하는, (f)로부터 얻어지는 현탁액을 분무 건조시켜, 분무 분말을 얻는 단계;
- [0079] (h) B-MWW 전구체를 함유하는, (g)로부터 얻어지는 분무 분말을 바람직하게는 500 내지 700℃, 더 바람직하게는 550 내지 650℃, 더 바람직하게는 575 내지 625℃ 범위의 온도에서 0.1 내지 24 시간, 바람직하게는 1 내지 24 시간, 더 바람직하게는 2 내지 18 시간, 더 바람직하게는 6 내지 12 시간 범위의 기간 동안 하소하여, 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%가 B-MWW로 이루어지는 분무 분말을 얻는 단계;
- [0080] (j) B-MWW를 액체 용매 시스템으로 처리함으로써 (h)에서 얻어지는 B-MWW를 탈붕소화하고, 이로써 탈붕소화 B-MWW(MWW)를 얻는 단계로서, 액체 용매 시스템은 물, 1가 알코올, 다가 알코올, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이 루어진 군에서 선택되며, 상기 액체 용매 시스템은 무기산 또는 유기산 또는 이의 염을 함유하지 않고, 산은 염 산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 이루어진 군에서 선택되는 단계;
- [0081] (k) MWW를 액체 용매 시스템으로부터 분리하는 단계;
- [0082] (1) 바람직하게는 분리된 MWW를 바람직하게는 분무 건조에 의해 건조시키는 단계를 포함하는 제조 방법.
- [0083] 2. 실시형태 1에 있어서, (a)에서, 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%의 합성 혼합물이 물, 규소 공급원, 붕소 공급원, 및 템플리트 화합물로 이루어지는 것인 방법.
- [0084] 3. 실시형태 1 또는 2에 있어서, (a)에서, 규소 공급원은 발연 실리카, 콜로이드 실리카, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 규소 공급원은 바람직하게는 콜로이드 실리카, 더 바람직하게는 암모니아 안정화 실 리카이고, 붕소 공급원은 붕산, 붕산염, 산화붕소, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 붕 소 공급원은 바람직하게는 붕산이고, MWW 템플리트 화합물은 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N,N',N',N'-헥사 메틸-1,5-헵타디암모늄 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 수산화물, 헵틸트리메틸암 모늄 수산화물, 헥실트리메틸암모늄 수산화물, N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 수산화물, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, MWW 템플리트 화합물은 바람직하게는 피페리딘인 방법.
- [0085] 4. 실시형태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 합성 혼합물은 원소 규소로서 계산한 규소 공급원에 대

해, 원소 붕소로서 계산한 붕소 공급원을 0.4:1 내지 2.0:1, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.9:1, 더 바람직하게는 0.9:1 내지 1.4:1 범위의 물 비로 함유하고, 원소 규소로서 계산한 규소 공급원에 대해 물을 1:1 내지 30:1, 바람직하게는 3:1 내지 25:1, 더 바람직하게는 6:1 내지 20:1 범위의 물 비로 함유하며, 원소 규소로서 계산한 규소 공급원에 대해 템플리트 화합물을 0.4:1 내지 2.0:1, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.9:1, 더 바람직하게는 0.9:1 내지 1.4:1 범위의 물 비로 함유하는 것인 방법.

- [0086] 5. 실시형태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 열수 합성은 160 내지 180℃ 미만, 바람직하게는 170 내지 175℃ 범위의 온도에서, 1 내지 72 시간, 바람직하게는 6 내지 60 시간, 더 바람직하게는 12 내지 50 시간 범위의 기간 동안 수행되는 것인 방법.
- [0087] 6. 실시형태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 열수 합성은 적어도 부분적으로 교반 하에 수행되는 것인 방법.
- [0088] 7. 실시형태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 합성 혼합물은 추가로 시딩제, 바람직하게는 골격 구조 MWW를 포함하는 제올라이트 물질, 더 바람직하게는 골격 구조 MWW를 포함하는 붕소 함유 제올라이트 물질을 함유하는 것인 방법.
- [0089] 8. 실시형태 7에 있어서, 합성 혼합물은 이산화규소로서 계산한 규소 공급원에 함유된 규소 kg에 대해 시딩제의 양 kg으로서 계산하여, 규소 공급원에 대해 시딩제를 0.01:1 내지 1:1, 바람직하게는 0.02:1 내지 0.5:1, 더 바람직하게는 0.03:1 내지 0.1:1 범위의 중량 비로 함유하는 것인 방법.
- [0090] 9. 실시형태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, (a)로부터 얻어지는 모액의 pH가 10 초과, 바람직하게는 10.5 내지 12, 더 바람직하게는 11 내지 11.5 범위인 방법.
- [0091] 10. 실시형태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, (a)에서 얻어지는 모액의 pH를 6.5 내지 8.5, 바람직하게는 7 내지 8 범위의 값으로 조정하는 것인 방법.
- [0092] 11. 실시형태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, pH는
- [0093] (i) B-MWW 전구체를 함유하는, (a)로부터 얻어지는 모액에 산을 첨가하는 단계로서, 첨가는 바람직하게는 적어도 부분적으로 교반 하에 수행되는 단계를 포함하는 방법에 의해 조정되는 것인 방법.
- [0094] 12. 실시형태 11에 있어서, (i)에서, 첨가는 10 내지 70℃, 바람직하게는 20 내지 70℃, 더 바람직하게는 30 내지 65℃, 더 바람직하게는 40 내지 60℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0095] 13. 실시형태 11 또는 12에 있어서, (i)에서, 산은 무기산, 바람직하게는 무기산을 함유하는 수용액인 방법.
- [0096] 14. 실시형태 13에 있어서, 무기산은 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 무기산은 바람직하게는 질산인 방법.
- [0097] 15. 실시형태 11 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 추가로
- [0098] (ii) 산이 (i)에 따라 첨가된 모액을 교반하는 단계로서, (ii) 중에 산이 모액에 첨가되지 않는 단계를 포함하는 방법.
- [0099] 16. 실시형태 15에 있어서, (ii)에서, 교반은 10 내지 70℃, 바람직하게는 20 내지 70℃, 더 바람직하게는 25 내지 65℃, 더 바람직하게는 30 내지 60℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0100] 17. 실시형태 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, 모액에 함유되는 입자의 크기가 각각 Dv10, Dv50, 및 Dv90 값으로 표시하여, Dv10에 관해 적어도 2%, 바람직하게는 적어도 3%, 더 바람직하게는 적어도 4.5% 증가하고, Dv50에 관해 적어도 2%, 바람직하게는 적어도 3%, 더 바람직하게는 적어도 4.5% 증가하며, Dv90에 관해 적어도 5%, 바람직하게는 적어도 6%, 더 바람직하게는 적어도 7% 증가하는 것인 방법.
- [0101] 18. 실시형태 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, (b)로부터 얻어지는 pH 조정 모액은 고형분이 (b)로부터 얻어지는 pH 조정 모액의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 4 내지 9 중량%, 더 바람직하게는 7 내지 8 중량% 범위인 방법.
- [0102] 19. 실시형태 1 내지 18 중 어느 하나에 있어서, (b)로부터 얻어지는 pH 조정 모액은 여과 저항이 10 내지 100 mPa*s/m², 바람직하게는 10 내지 50 mPa*s/m², 더 바람직하게는 15 내지 45 mPa*s/m², 더 바람직하게는 20 내지 40 mPa*s/m² 범위인 방법.

- [0103] 20. 실시형태 1 내지 19 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, (c)로부터 얻어지는 여과 케이크는 세정 저항이 5 내지 200 mPa*s/m², 바람직하게는 5 내지 150 mPa*s/m², 더 바람직하게는 10 내지 50 mPa*s/m², 더 바람직하게는 15 내지 45 mPa*s/m², 더 바람직하게는 20 내지 40 mPa*s/m² 범위인 방법.
- [0104] 21. 실시형태 1 내지 20 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, 세정은 여과액의 전도도가 최대 300 마이크로지멘스/cm, 바람직하게는 최대 250 마이크로지멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 200 마이크로지멘스/cm일 때까지 수행되는 것인 방법.
- [0105] 22. 실시형태 1 내지 21 중 어느 하나에 있어서, (c)로부터, 바람직하게는 (d)로부터, 더 바람직하게는 (e)로부터 얻어지는 B-MWW 전구체의 잔류 수분이 80 내지 90 중량%, 바람직하게는 80 내지 85 중량% 범위인 방법.
- [0106] 23. 실시형태 1 내지 22 중 어느 하나에 있어서, (h)에서, 하소는 연속 모드로, 바람직하게는 회전 하소기에서, 바람직하게는 시간당 분무 분말 0.5 내지 20 kg 범위의 처리량에서 수행되는 것인 방법.
- [0107] 24. 실시형태 1 내지 23 중 어느 하나에 있어서, (h)로부터 얻어지는 분무 분말에 함유되는 B-MWW의 결정화도는 XRD에 의해 측정할 때 적어도 (75±5)%, 바람직하게는 적어도 (80±5)%인 방법.
- [0108] 25. 실시형태 1 내지 24 중 어느 하나에 있어서, (h)로부터 얻어지는 분무 분말에 함유되는 B-MWW의 BET 비표면적이 DIN 66131에 따라 측정할 때 적어도 300 m²/g, 바람직하게는 300 내지 500 m²/g 범위인 방법.
- [0109] 26. 실시형태 1에 있어서, (j)에 따른 액체 용매 시스템은 무기산 또는 유기산, 또는 이의 염을 함유하지 않는 것인 방법.
- [0110] 27. 실시형태 1 내지 26 중 어느 하나에 있어서, (j)에 따른 액체 용매 시스템은 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 물인 방법.
- [0111] 28. 실시형태 1 내지 27 중 어느 하나에 있어서, (j)에 따른 처리는 50 내지 125℃, 바람직하게는 70 내지 120℃, 더 바람직하게는 90 내지 115℃, 더 바람직하게는 90 내지 110℃, 더 바람직하게는 90 내지 105℃, 더 바람직하게는 95 내지 105℃, 더 바람직하게는 95 내지 100℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0112] 29. 실시형태 1 내지 28 중 어느 하나에 있어서, (j)에 따른 처리는 6 내지 20 시간, 바람직하게는 7 내지 17 시간, 더 바람직하게는 8 내지 15 시간, 더 바람직하게는 9 내지 12 시간 범위의 시간 동안 수행되는 것인 방법.
- [0113] 30. 실시형태 1 내지 29 중 어느 하나에 있어서, (j)에 따른 처리는 액체 용매 시스템에 대해 B-MWW의 중량 비가 1:5 내지 1:40, 더 바람직하게는 1:10 내지 1:30, 더 바람직하게는 1:10 내지 1:20 범위로 수행되는 것인 방법.
- [0114] 31. 실시형태 1 내지 30 중 어느 하나에 있어서,
- [0115] (m) (k) 또는 (l)로부터 얻어지는 MWW를 바람직하게는 500 내지 700℃ 범위의 온도에서 하소하는 단계를 포함하는 방법.
- [0116] 단계 (ii)
- [0117] 본 발명에 따라, (i)로부터 얻어지는, 바람직하게 분리되고, 건조되며, 임의로 하소된 탈붕소화 B-MWW를 추가로 단계 (ii)로 처리하며, 여기서 티탄이 물질에 도입되어 티탄 함유 제올라이트 물질을 얻는다.
- [0118] 특히, (ii)에서, 티탄은 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에
- [0119] (ii.1) (i)에서 제공되는 제올라이트 물질, MWW 템플리트 화합물 및 티탄 공급원을 함유하는 수성 합성 혼합물을 제조하고, SiO₂로서 계산되고 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대한 MWW 템플리트 화합물의 몰 비가 0.5:1 내지 1.4:1 범위이며;
- [0120] (ii.2) (ii.1)에서 제조되는 수성 합성 혼합물로부터 MWW 골격을 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 열수로 합성하여, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액을 얻는 것
- [0121] 을 포함하는 방법에 의해 도입된다.
- [0122] (ii.1)에서 템플리트 화합물이 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않으나, 단 티탄은 (i)에서 제공되는 제

올라이트 물질에 도입된다. 바람직하게는, MWW 템플리트 화합물은 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,5-펜탄디아민 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 수산화물, 헵틸트리메틸암모늄 수산화물, 헥실트리메틸암모늄 수산화물, N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 수산화물, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, MWW 템플리트 화합물은 바람직하게는 피페리딘이다.

[0123] (ii.1)에서 사용되는 티탄 공급원이 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않으나, 단 티탄은 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 도입된다. 바람직하게는, 티탄 공급원은 테트라부틸오르토티탄산염, 테트라이소프로필오르토티탄산염, 테트라에틸오르토티탄산염, 이산화티탄, 사염화티탄, 티탄 tert-부톡시드, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 티탄 공급원은 바람직하게는 테트라부틸오르토티탄산염이다.

[0124] 바람직하게는, (ii.1)에서 사용되는 수성 합성 혼합물에서, SiO_2 로서 계산되고, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대해, TiO_2 로서 계산되고, 티탄 공급원에 함유되는 Ti의 몰 비가 0.005:1 내지 0.1:1, 바람직하게는 0.01:1 내지 0.08:1, 더 바람직하게는 0.02:1 내지 0.06:1 범위이다.

[0125] 물의 양에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, SiO_2 로서 계산되고, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대해, (ii.1)에서 수성 합성 혼합물 중 H_2O 의 몰 비는 8:1 내지 20:1, 바람직하게는 10:1 내지 18:1, 더 바람직하게는 12:1 내지 16:1 범위이다.

[0126] 바람직하게는, SiO_2 로서 계산되고, (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대해, MWW 템플리트 화합물의 몰 비는 0.6:1 내지 1.5:1, 바람직하게는 0.8:1 내지 1.4:1, 더 바람직하게는 1.0:1 내지 1.3:1 범위이다.

[0127] (ii.1)에서 얻어지는 합성 혼합물을 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질로 열수로 합성 처리한다. 단계 (ii.2)에서 하나 이상의 적합한 시딩재를 사용하여 티탄 함유 제올라이트 물질이 이의 모액에 함유되도록 얻는 것을 고려할 수 있다. 예를 들어, 고려할 수 있는 시딩재는 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질이다.

[0128] 열수 합성의 온도가 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않으나, 단 티탄이 (i)에서 제공되는, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질에 원하는 양으로 혼입되며, 원하는 TiMWW 가 얻어진다. 바람직하게는, (ii.2)에 따른 열수 합성은 80 내지 250°C, 바람직하게는 120 내지 200°C, 더 바람직하게는 160 내지 180°C, 더 바람직하게는 160 내지 180°C 미만, 더 바람직하게는 170 내지 177°C 범위의 온도에서 수행된다.

[0129] (ii.2)에 따른 처리시간에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 하기에 언급되는 시간은 (ii.1)에서 얻어지는 수성 합성 혼합물이 상기에 기재한 처리 온도 하에 유지되는 동안의 시간으로서 이해될 것이다. 바람직하게는, (ii.2)에 따른 열수 합성은 10 내지 100 시간, 더 바람직하게는 20 내지 80 시간, 더 바람직하게는 40 내지 60 시간 범위의 기간 동안 수행된다.

[0130] 일반적으로, (ii.2)에서 사용되는 용기의 형태에 관해 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, (ii.2)에 따른 열수 합성은 자생 압력 하에 폐쇄 시스템에서 수행된다.

[0131] (ii.2)에 따른 열수 합성 중에, 합성 혼합물을 적절히 교반하는 것이 바람직하며, 여기서 교반 속도는 실질적으로 일정하게 유지되거나 바뀐다. 교반 속도는 그 자체로 예를 들어 수성 합성 혼합물의 용량, 사용되는 제올라이트 물질의 양, 원하는 온도, 등에 따라 적절히 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기에 기재한 온도에서 제올라이트 물질의 처리를 수행하는 교반 속도는 바람직하게는 50 내지 300 r.p.m.(분당 회전수), 더 바람직하게는 70 내지 150 r.p.m., 더 바람직하게는 90 내지 120 r.p.m. 범위이다.

[0132] (ii.2) 동안이 아니거나, 또는 (ii.2) 후 및 (iii) 전이 아닌 때에, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질이 이의 모액으로부터 분리되는 것이 바람직하다. 따라서 티탄 함유 제올라이트 물질을 (ii.2) 동안이 아니거나, (ii.2) 후 및 (iii) 전이 아닌 때에 여과, 한외 여과, 투석 여과 및/또는 원심 분리 방법으로 처리하지 않는다. 의외로, 이러한 분리 단계를 방지할 수 있다는 사실이 밝혀졌고, 이는 전체 공정을 더욱더 유리하게 한다.

[0133] (ii.2)에서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 합성한 후, 현탁액을 농축함으로써 모액에서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질 함량을 증가시킬 수 있거나 현탁액을 희석함으로써 모액에서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질 함량을 감소시킬 수 있다. (ii.2)로부터 얻어지는 현탁액의 고형분이 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액의 총 중량을 기준으로 2 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 7 내지 23 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 20 중량%

%의 바람직한 범위가 아닌 경우 이러한 농축 또는 희석이 바람직하다. 이 경우에, 이러한 바람직한 고형분을 가진 현탁액을 제조하는데 농축 또는 희석이 수행된다.

[0134] 따라서 본 발명은 또한 상기에 기재한 방법에 관한 것이며, 여기서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는, (iii)으로 처리한 모액은 임의로 농축 또는 희석 후 고형분이 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위이다.

[0135] 단계 (iii)

[0136] 상기에 기재한 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 열수 합성 후, 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 이와 같이 얻어진 모액을 직접 분무 건조시킨다.

[0137] 분무 건조 조건에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, (iii)에 따른 분무 건조 중에, 건조 가스 입구 온도는 200 내지 700℃, 바람직하게는 200 내지 350℃ 범위이고, 건조 가스 출구 온도는 70 내지 190℃ 범위이다.

[0138] 규소, 탄소 및 티탄 함량에 관해 (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 조성이 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 각각 제올라이트 물질의 총 중량을 기준으로, 규소 함량이 원소 규소로서 계산하여 30 내지 40 중량% 범위이고, 총 유기 탄소 함량이 0 내지 14 중량%이며, 티탄 함량이 원소 티탄으로서 계산하여 2.1 내지 2.8 중량%이다.

[0139] (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질에 대한 입자 크기 분포에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질의 입자는 Dv10 값이 1 내지 10 μm , 바람직하게는 3 내지 10 μm , 더 바람직하게는 4 내지 6 μm 범위이며, Dv50 값이 5 내지 50 μm , 바람직하게는 7 내지 50 μm , 더 바람직하게는 8 내지 30 μm 범위이고, Dv90 값이 12 내지 200 μm , 바람직하게는 12 내지 90 μm , 더 바람직하게는 13 내지 70 μm 범위인 것이 바람직하다.

[0140] 일반적으로, 분무 분말의 형태로, (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 임의로 예비 건조 및/또는 건조 및/또는 하소 후에, 그대로, 예를 들어 촉매로서, 촉매 전구체로서, 촉매 지지체로서 사용되는 것을 고려할 수 있다. 예를 들어, 촉매로서 사용되는 경우, 이것은 임의로 하나 이상의 귀금속을 추가로 함유하거나 귀금속 함유 촉매와 조합하여, 에폭시화 반응에 사용될 수 있으며, 에폭시화 반응이 수행되는 경우, 출발 물질로서 수소와 산소를 이용할 수 있으며, 여기서 과산화수소가 에폭시화 반응 중 계 내에서 형성된다. 과산화수소가 출발 물질로서 사용되는 경우, 분무 분말의 형태로, (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 단독 에폭시화 촉매로서 사용될 수 있다. 또한 추가로, 분무 분말의 형태로, (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질이 촉매 전구체로서 사용되는 경우, 분무 분말의 형태로, (iii)으로부터 얻어지는 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 임의로 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제와 조합하여, 몰딩(molding) 공정으로 처리할 수 있다. 또한 추가로, 분무 분말 그대로, 또는 몰딩 공정 전 분무 분말, 또는 분무 분말을 함유하는 몰딩을 함침 단계로 처리할 수 있으며, 여기서 바람직하게는 아연이 분무 분말 또는 몰딩 위에 함침된다. 이러한 아연 함침 분말 또는 몰딩은 바람직하게는 에폭시화 촉매로서 사용될 수 있다.

[0141] 바람직하게는, (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진, 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질을 단계 (iv)로 처리하며, 여기서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 pH가 최대 5인 수용액으로 처리된다.

[0142] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 500℃의 온도를 초과하여 가열하는 것을 일반적으로 포함하는 하소 단계를 포함하지 않는다. 따라서 (iii) 후 및 (iv) 전에, (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진, 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질을 하소 처리하지 않는 것이 바람직하다.

[0143] (iv)에서 사용되는 수용액의 양이 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질에 대해 수용액의 중량 비는 10:1 내지 30:1, 바람직하게는 15:1 내지 25:1, 더 바람직하게는 18:1 내지 22:1 범위이다.

[0144] 바람직하게는, (iv)에서, (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 산을 포함하는 수용액으로 처리된다. (iv)에서 사용되는 수용액은 유기산 및/또는 무기산을 포함하는 것을 고려할 수

있다. 유기산은 바람직하게는 옥살산, 아세트산, 시트르산, 메탄 술폰산, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는, (iv)에서 사용되는 수용액은 바람직하게는 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 수용액은 바람직하게는 질산을 포함한다. 수용액이 유기산을 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다. 바람직하게는, (iv)에서, 수용액은 pH가 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 3, 더 바람직하게는 0 내지 2 범위이다. pH 값은 pH 감응 유리 전극에 의해 측정되는 것으로 이해될 것이다.

[0145] (iv)에 따른 수용액에 의한 처리 온도에 관해, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, (iv)에서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 50 내지 175℃, 바람직하게는 70 내지 125℃, 더 바람직하게는 95 내지 105℃ 범위의 온도에서 수용액에 의해 처리된다. 바람직하게는, (iv)에서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 0.1 내지 6 시간, 더 바람직하게는 0.3 내지 2 시간, 더 바람직하게는 0.5 내지 1.5 시간 범위의 기간 동안 수용액에 의해 처리된다.

[0146] (iv)에서 가열이 수행되는 용기의 형태에 관해, 특정 제한이 존재하지 않지만, 용기는 상기에 기재한 온도로서, 이 온도에서 용매 시스템은 이의 액체 상태로 있는 온도에서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 처리하는 것이 가능하도록 적절히 선택된다. 따라서 (iv)에서, 더 높은 온도가 관련되는 한, 처리는 자생 압력 하에 폐쇄 시스템에서 수행된다.

[0147] (iv)에 따른 처리 동안, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 수용액을 적절히 교반하는 것이 바람직하다. (iv) 동안, 교반 속도는 실질적으로 일정하게 유지되거나 바뀐다. 교반 속도는 그 자체로 예를 들어 수용액의 용량, 사용되는 제올라이트 물질의 양, 원하는 온도, 등에 따라 적절히 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기에 기재한 온도에서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 처리를 수행하는 교반 속도는 바람직하게는 50 내지 300 r.p.m.(분당 회전수), 더 바람직하게는 100 내지 250 r.p.m., 더 바람직하게는 180 내지 220 r.p.m. 범위이다.

[0148] (iv)에 따라 pH가 최대 5인 수용액으로 (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 처리한 후, 수용액으로부터 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 분리하는 것이 바람직하다.

[0149] 수용액으로부터 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 분리하는 모든 고려가능한 방법이 일반적으로 가능하다. 이들 방법은, 예를 들어, 여과, 한외 여과, 투석 여과 및 원심 분리 방법 또는, 예를 들어, 분무 건조 공정 및 분무 과립화 공정을 포함한다. 이들 방법 중 2종 이상의 조합이 적용될 수 있다.

[0150] 본 발명의 일 실시형태에 따라, 수용액으로부터 직접 분무 건조에 의해 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 분리하는 것이 바람직하다. 분무 건조 전에, 현탁액을 농축함으로써 수용액에서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질 함량을 증가시킬 수 있거나 현탁액을 희석함으로써 수용액에서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질 함량을 감소시킬 수 있다. 바람직하게는, 분무 건조 후, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 바람직하게는 50℃ 이하, 더 바람직하게는 15 내지 50℃, 더 바람직하게는 15 내지 35℃, 더 바람직하게는 20 내지 30℃의 온도에서, 하나 이상의 적합한 세정제에 의해 세정 처리하거나, 바람직하게는 물에 의해 세정 처리한다.

[0151] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 수용액으로부터 적합한 여과에 의해 분리되며, 이와 같이 얻어진 물질을 바람직하게는 예를 들어 여과 케이크의 형태로, 바람직하게는 50℃ 이하, 더 바람직하게는 15 내지 50℃, 더 바람직하게는 15 내지 35℃, 더 바람직하게는 20 내지 30℃의 온도에서, 하나 이상의 적합한 세정제에 의해 세정 처리하거나, 바람직하게는 물에 의해 세정 처리한다.

[0152] 세정이 적용되는 경우, 세정수는 전도도가 최대 1,000 마이크로지멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 800 마이크로지멘스/cm, 더 바람직하게는 최대 700 마이크로지멘스/cm일 때까지 세정 공정을 계속하는 것이 바람직하다.

[0153] 따라서 본 발명은 상기에 기재하고, 추가로

[0154] (v) (iv)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 수용액으로부터 분리한 후, 임의로 MWW 골격을 가진 분리된 티탄 함유 제올라이트 물질을 세정하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0155] 임의로, 단계 (v)는 추가로 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 예비 건조 및/또는 건조시키는 것을 포함할 수 있다. 예비 건조가 실시되며, 제올라이트 물질을 적합한 기류 예컨대 공기, 희박 공기, 또는 공업용 질소로, 바람직하게는 4 내지 10 시간, 더 바람직하게는 5 내지 8 시간 범위의 시간 동안 처리할 수 있다. 건조가 실시되면, 임의로 예비 건조된 제올라이트 물질을 공기, 희박 공기, 또는 공업용 질소와 같은 적합한 분

위기에서, 100 내지 180℃, 바람직하게는 110 내지 150℃ 범위의 온도로, 1 내지 48 시간, 바람직하게는 2 내지 12 시간 범위의 기간 동안 처리하는 것이 바람직하다.

[0156] (iv)에 따라 수용액에 의해 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 처리한 후, 바람직하게는 (v)에 따라 수용액으로부터 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 분리한 후, 및 임의로, 그러나 바람직하지 않게, 여비 건조 및/또는 건조 및/또는 하소 후, 티탄 함유 제올라이트 물질을 분무 건조시킨다.

[0157] 따라서 바람직하게 분리된 제올라이트 물질을 기재로 한 현탁액, 더 바람직하게는 (iv)로부터, 바람직하게는 (v)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 수성 현탁액을 제조하는 것이 바람직하다. 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 수성 현탁액 중 고형분이 관련되는 한, 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 수성 현탁액의 고형분은 현탁액의 총 중량을 기준으로 2 내지 35 중량%, 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위이다.

[0158] 따라서 본 발명은 또한 추가로

[0159] (vi) 현탁액, 바람직하게는 (iv)로부터, 바람직하게는 (v)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 수성 현탁액을 제조하는 단계로서, 상기 현탁액은 고형분이 현탁액의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위인 단계, 및 현탁액을 분무 건조시키는 단계를 포함하는, 상기에 기재한 방법에 관한 것이다.

[0160] 일반적으로, 분무 건조 조건에 관해 구체적인 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, 분무 건조 중에, 건조 가스 입구 온도는 200 내지 700℃, 더 바람직하게는 200 내지 330℃ 범위이며, 건조 가스 출구 온도는 100 내지 180℃, 더 바람직하게는 120 내지 180℃ 범위이다.

[0161] 상기에 기재한 바와 같이 (v)로부터 얻어지는 건조된 물질 또는 (vi)으로부터 얻어지는 분무 건조된 물질을 예를 들어 촉매, 촉매 전구체, 또는 촉매 지지체로서 사용하는 것이 일반적으로 가능하지만, 상기에 한정된 공정이 추가로 (iv)로부터, 바람직하게는 (v)로부터, 더 바람직하게는 (vi)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 하소하는 것을 포함하는 것이 바람직하며, 여기서 하소를 바람직하게는 400 내지 800℃, 더 바람직하게는 600 내지 700℃ 범위의 온도에서 수행한다.

[0162] 따라서 본 발명은 또한 추가로

[0163] (vii) (iv)로부터, 바람직하게는 (v)로부터, 더 바람직하게는 (vi)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 하소하는 단계로서, 하소를 바람직하게는 400 내지 800℃, 더 바람직하게는 600 내지 700℃ 범위의 온도에서 수행하는 단계를 포함하는, 상기에 기재한 방법에 관한 것이다.

[0164] (iv)로부터, 바람직하게는 (v)로부터, 더 바람직하게는 (vi)으로부터 얻어지는 제올라이트 물질의 하소에 관해, 하소를 연속 모드로, 바람직하게는 시간당 제올라이트 물질 0.2 kg 초과, 더 바람직하게는 시간당 제올라이트 물질 0.2 내지 2.0 kg, 더 바람직하게는 시간당 제올라이트 물질 0.5 내지 2.0 kg 범위의 속도로 수행하는 것이 바람직하다.

[0165] 바람직한 제올라이트 물질

[0166] 본 발명은 또한 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 분무 분말에 관한 것이며, 여기서 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%의 골격 구조는 티탄, 규소, 및 산소로 이루어지고, 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%의 분무 분말은 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질로 이루어지며, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 격자 정수(c)는 XRD에 의해 측정할 때 (25.2 ± 0.2) 옹스트롬이다.

[0167] 본 발명은 또한 상기에 기재한 방법에 따라, 바람직하게는 상기에 기재한 방법 중 단계 (iv)로부터, 더 바람직하게는 상기에 기재한 방법 중 단계 (v)로부터, 더 바람직하게는 상기에 기재한 방법 중 단계 (vi)으로부터 얻을 수 있거나 얻어지는 분무 분말에 관한 것이다.

[0168] 공지 방법들과 비교하여, 감소한 층간 거리가 본 발명의 방법에 따른 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 제조할 때 얻어진다는 점에서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 층간 거리에 대해 영향이 있다는 사실을 의외로 밝혀냈다. 이러한 층간 거리는 통상적으로 골격 구조의 격자 정수(c)로 표시되며, 이는 값이 (25.2 ± 0.2) 옹스트롬이고, XRD에 의해 측정된다.

- [0169] 추가로, 본 발명의 방법은 또한 공지된 방법들에 따라 제조된 물질과 비교하여, UV/VIS 스펙트럼이 200 내지 220 nm 범위의 최대 대역을 나타내며, 또한 적어도 250 nm 범위의 최대 대역을 나타내지 않는다는 점에서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 UV/VIS 스펙트럼에 대해 영향이 있다는 사실을 의외로 밝혀냈다. 따라서 본 발명은 또한 상기에 기재한 분무 분말에 관한 것이며, 여기서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 UV/VIS 스펙트럼은 200 내지 220 nm 범위의 최대 대역을 가지며, 적어도 250 nm 범위의 최대 대역을 가지지 않는다.
- [0170] 바람직하게는, 본 발명의 분무 분말에 함유되는 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 결정화도는 XRD에 의해 측정할 때 적어도 $(77 \pm 5)\%$, 바람직하게는 적어도 $(80 \pm 5)\%$, 더 바람직하게는 적어도 $(82 \pm 5)\%$ 이다. 본원에서 언급되는 결정화도는 참조예 3에서 기재된 바와 같이 측정되는 것으로서 이해될 것이다.
- [0171] 본 발명의 분무 분말의 티탄 함량과 규소 함량이 관련되는 한, 구체적인 제한은 존재하지 않는다. 바람직하게는, 분무 분말은 티탄 함량이 분무 분말의 총 중량을 기준으로 원소 티탄으로서 계산하여 1.5 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.8 내지 2.0 중량% 범위이며, 규소 함량이 분무 분말의 총 중량을 기준으로 원소 규소로서 계산하여 44 내지 48 중량%, 바람직하게는 44 내지 46 중량% 범위이다.
- [0172] 바람직하게는, 본 발명의 분무 분말은 Dv10 값이 1 내지 10 μm , 바람직하게는 3 내지 10 μm , 더 바람직하게는 4 내지 6 μm 범위이고, Dv50 값이 5 내지 50 μm , 바람직하게는 7 내지 50 μm , 더 바람직하게는 8 내지 30 μm 범위이며, Dv90 값이 12 내지 200 μm , 바람직하게는 12 내지 90 μm , 더 바람직하게는 13 내지 70 μm 범위인 입자의 형태로 존재한다.
- [0173] 바람직하게는, 본 발명의 분무 분말은 DIN 66133에 따른 Hg 세공 측정에 의해 측정할 때 평균 세공 직경(4V/A)이 10 내지 50 nm, 바람직하게는 15 내지 45 nm인 메소 세공을 포함하며, DIN 66133에 따른 Hg 세공 측정에 의해 측정할 때 평균 세공 직경(4V/A)이 50 나노미터 초과 범위, 바람직하게는 0.06 내지 3 μm 범위인 마크로 세공을 포함한다.
- [0174] 바람직하게는, 본 발명의 분무 분말은 붕소 함량이 원소 붕소로 계산하여 분무 분말의 총 중량으로 기준으로 최대 0.1 중량%이다.
- [0175] 바람직하게는, 본 발명의 분무 분말은 총 유기 탄소(TOC) 함량이 분무 분말의 총 중량을 기준으로 최대 0.1 중량%이다.
- [0176] 추가 공정 단계
- [0177] 일반적으로, 본 발명에 따른 분무 분말을 그대로, 임의 추가 변형 없이, 예를 들어 촉매로서, 촉매 지지체로서, 분자체로서, 흡착제로서, 충전제 등으로서, 사용할 수 있다.
- [0178] 또한 본 발명의 분무 분말을 기재로, 분무 분말을 함유하는 물딩을 제조하는 것을 고려할 수 있다. 이러한 방법에서, 분무 분말은 임의로 추가 변형 후, 적절히 성형되고, 임의로 후 처리된다. 이러한 변형은 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 용액에 의한 분무 분말의 함침을 포함할 수 있으며, 이로써 하나 이상의 헤테로원자를 혼입할 수 있다. 추가로, 물딩은 적절히 처리되어 하나 이상의 귀금속을 혼입할 수 있다. 따라서 본 발명은 또한 추가로
- [0179] (viii) (iv) 또는 (v) 또는 (vi) 또는 (vii)에서, 바람직하게는 (vii)에서 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 성형하고, 임의로 적절한 변형 후, 바람직하게는 하나 이상의 헤테로원자의 혼입 후, 바람직하게는 함침에 의해, 물딩을 얻는 단계;
- [0180] (ix) 임의로 (viii)에서 얻어지는 물딩을 건조 및/또는 하소하는 단계;
- [0181] (x) 임의로 (viii) 또는 (ix)에서, 바람직하게는 (ix)에서 얻어지는 물딩을 수 처리하는 단계로서, 수 처리는 물딩을 액체 물에 의해 100 내지 200°C 범위의 온도에서 자생 압력 하에 오토클레이브에서 처리하는 것을 포함하는 단계;
- [0182] (xi) 임의로 수 처리된 물딩을 건조 및/또는 하소하는 단계를 포함하는, 상기에 기재한 방법에 관한 것이다.
- [0183] (viii)에 따른 적합한 헤테로원자는 Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, 및 이들 2종 이상의 혼합물을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 바람직하게는, Zn이 함침에 의해 혼입된다.
- [0184] (viii)에서 성형에 대해, MWW 골격 구조를 가진 임의로 변형된 티탄 함유 제올라이트 물질을 하나 이상의 결합

제 및/또는 하나 이상의 결합제 전구체와, 및 임의로 하나 이상의 세공 형성제 및/또는 하나 이상의 가소제와 혼합할 수 있다.

[0185] 이러한 결합제의 예는 금속 산화물, 예컨대, 예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 또는 MgO 또는 점토 또는 이들 산화물 또는 Si, Al, Ti, Zr, 및 Mg 중 2 이상의 혼합 산화물의 2종 이상의 혼합물이다. 점토 광물 및 천연 또는 합성 알루미나, 예컨대, 예를 들어, 알파-, 베타-, 감마-, 델타-, 에타-, 카파-, 키- 또는 세타-알루미나 및 이들의 무기 또는 유기 금속 전구체 화합물, 예컨대, 예를 들어, 겔사이트, 바이어라이트, 베마이트 또는 슈도 베마이트 또는 트리알콕시알루미늄산염, 예컨대, 예를 들어, 알루미늄 트리이소프로필레이트가 Al_2O_3 결합제로서 특히 바람직하다. 추가의 고려할 수 있는 결합제는 극성 및 비극성 부분과 흑연이 있는 양쪽성 화합물일 수 있다. 추가의 결합제는 예를 들어 점토, 예컨대, 예를 들어, 몬모릴로나이트, 카올린, 메타카올린, 핵토라이트, 벤토나이트, 할로사이트, 디카이트, 나크라이트 또는 아낙사이트(anaxite)일 수 있다. 이들 결합제는 그대로 또는 분무 건조 및/또는 후속 하소 중에 원하는 결합제를 형성하는 적합한 전구체 화합물의 형태로 사용될 수 있다. 이러한 결합제 전구체의 예는 테트라알콕시실란, 테트라알콕시티탄산염, 테트라알콕시지르콘산염 또는 2종 이상의 상이한 테트라알콕시실란의 혼합물 또는 2종 이상의 상이한 테트라알콕시티탄산염의 혼합물 또는 2종 이상의 상이한 테트라알콕시지르콘산염의 혼합물 또는 하나 이상의 테트라알콕시실란과 하나 이상의 테트라알콕시티탄산염 또는 하나 이상의 테트라알콕시실란과 하나 이상의 테트라알콕시지르콘산염 또는 하나 이상의 테트라알콕시티탄산염과 하나 이상의 테트라알콕시지르콘산염의 혼합물 또는 하나 이상의 테트라알콕시실란 및 하나 이상의 테트라알콕시티탄산염 및 하나 이상의 테트라알콕시지르콘산염의 혼합물이다. 본 발명의 문맥에서 SiO_2 를 완전히 또는 부분적으로 포함하는, 또는 SiO_2 가 형성되는, SiO_2 의 전구체인 결합제가 바람직할 수 있다. 본 문맥에서, 콜로이드 실리카 및 소위 "습식 공정" 실리카와 소위 "건식 공정" 실리카 둘 다 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 이러한 실리카는 비정질 실리카이며, 실리카 입자의 크기는 예를 들어 5 내지 100 nm 범위이고, 실리카 입자의 표면적은 50 내지 500 m^2/g 범위이다. 콜로이드 실리카는, 바람직하게는 알칼리 및/또는 암모니아성 용액으로서, 더 바람직하게는 암모니아성 용액으로서, 특히, 예를 들어 Ludox[®], Syton[®], Nalco[®] 또는 Snowtex[®]로서 시판되고 있다. "습식 공정" 실리카는 특히, 예를 들어 Hi-Sil[®], Ultrasil[®], Vulcasil[®], Santocel[®], Valron-Estersil[®], Tokusil[®] 또는 Nipsil[®]로서 시판되고 있다. "건식 공정" 실리카는 특히, 예를 들어 Aerosil[®], Reolosil[®], Cab-O-Sil[®], Fransil[®] 또는 ArcSilica[®]로서 시판되고 있다. 특히, 콜로이드 실리카의 암모니아성 용액이 본 발명에서 바람직하다.

[0186] 세공 형성제는 중합체 비닐 화합물과 같은 중합체, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드와 같은 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리에스테르, 탄수화물, 예컨대 셀룰로오스 또는 메틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 유도체, 또는 당 또는 천연 섬유를 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 추가의 적합한 세공 형성제는 예를 들어 펄프 또는 흑연일 수 있다. 세공 특성에 관해 원하는 것이 달성되는 경우, 2종 이상의 세공 형성제의 혼합물이 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 실시형태에서, 세공 형성제는 (ix) 및/또는 (xi)에 따른 하소에 의해 제거된다.

[0187] 따라서 본 발명은 또한 몰딩에 포함되는, 상기에 기재한 분무 분말에 관한 것이며, 상기 몰딩은 임의로 적어도 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 포함한다. 또한, 본 발명은 본 발명에 다른 분무 분말을 포함하는 몰딩에 관한 것이며, 몰딩은 임의로 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 포함한다.

[0188] 바람직한 용도

[0189] 본 발명에 따른 제올라이트 물질, 특히 바람직하게는 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있거나 얻어지는, 본 발명의 분무 분말, 및/또는 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 함유하는 몰딩은 모든 고려할 수 있는 목적으로 그대로 예컨대 촉매, 촉매 지지체, 촉매 전구체, 분자체, 흡착제, 충전제, 등으로서 사용될 수 있다.

[0190] 바람직한 실시형태에 따라, 분무 분말 또는 분무 분말을 포함하는 몰딩은 촉매로서, 또는 공촉매로서, 바람직하게는 산화 반응 촉매로서, 더 바람직하게는 에폭시화 반응 촉매로서, 더 바람직하게는 올레핀, 특히 프로펜의 에폭시화용 촉매로서 사용된다. 추가로, 본 발명은 산화 방법, 바람직하게는 에폭시화 방법, 더 바람직하게는 올레핀의 에폭시화 방법, 더 바람직하게는 프로펜의 에폭시화 방법에 관한 것이며, 여기서 본 발명의 분무 분말 또는 본 발명의 분무 분말을 함유하는 몰딩은 촉매로서 사용된다. 본 실시형태에 따라, 분무 분말 또는 분무 분말을 포함하는 몰딩은 임의로 특히 출발 물질로서 수소와 산소로부터 출발하는 에폭시화 반응이 수행되는 경우 하나 이상의 귀금속을 추가로 함유하거나 지지하며, 여기서 과산화수소가 에폭시화 반응 중 계 내에서

형성된다. 본 실시형태에 따라, 분무 분말 또는 분무 분말을 포함하는 몰딩은 수소와 산소로부터 계 내에서 과산화수소를 형성하는 추가 촉매 외에 촉매로서 사용될 수 있다.

[0191] 특히 바람직한 실시형태에 따라, 분무 분말 또는 분무 분말을 포함하는 몰딩, 특히 분무 분말은 촉매를 제조하는 방법에서 촉매 전구체로서 사용되며, 여기서 촉매를 제조하는 방법은 하나 이상의 아연 함유 화합물과 함께 분무 분말 또는 몰딩, 특히 분무 분말을 함침하고, 임의로 함침된 분무 분말을 임의로 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 함유하는 몰딩으로 형성하는 것을 포함한다. 또한, 본 발명은 하나 이상의 아연 함유 화합물과 함께 분무 분말 또는 몰딩, 특히 분무 분말을 함침하고, 임의로 함침된 분무 분말 또는 몰딩, 특히 분무 분말을, 임의로 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 함유하는 몰딩으로 형성하는 것을 포함하는, ZnTiMWW 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

[0192] 본 발명은 추가로 하기 실시형태 및 각 종속 형태에 의해 제시되는 이들 실시형태의 조합을 특징으로 한다:

[0193] 1. MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법으로서,

[0194] (i) SiO_2 및 B_2O_3 을 포함하는 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질을 제공하는 단계로서, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1이며, 적어도 99 중량%의 MWW 골격 구조가 B_2O_3 및 SiO_2 로 이루어지는 단계;

[0195] (ii) 티탄을 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 혼입하는 단계로서,

[0196] (ii.1) (i)에서 제공되는 제올라이트 물질, MWW 템플리트 화합물 및 티탄 공급원을 함유하는 수성 합성 혼합물을 제조하고, SiO_2 로서 계산되고 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대한 MWW 템플리트 화합물의 몰 비가 0.5:1 내지 1.4:1 범위인 것;

[0197] (ii.2) MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 (ii.1)에서 제조되는 수성 합성 혼합물로부터 열수로 합성하여, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액을 얻는 것

[0198] 을 포함하는 단계;

[0199] (iii) MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는, (ii.2)로부터 얻어진 모액을 분무 건조하는 단계

[0200] 를 포함하는 제조 방법.

[0201] 2. 실시형태 1에 있어서, (i)에서, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질은

[0202] (a) 규소 공급원, 붕소 공급원, 및 MWW 템플리트 화합물을 함유하는 합성 혼합물로부터 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 0.02:1보다 큰 SiO_2 와 B_2O_3 를 포함하는 B-MWW 전구체를 열수로 합성하여, B-MWW 전구체를 이의 모액으로 얻는 단계;

[0203] (b) B-MWW 전구체를 이의 모액으로부터 분리하고, 분리된 B-MWW 전구체를 하소하여, B-MWW를 얻는 단계;

[0204] (c) (b)로부터 얻어진 B-MWW를 액체 용매 시스템에 의해 처리함으로써 B-MWW를 탈붕소화하여, MWW 골격 구조를 가지고, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질을 얻고, 액체 용매 시스템으로부터 제올라이트 물질을 적어도 부분적으로 분리하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제공되는 것인 방법.

[0205] 3. 실시형태 2에 있어서, (a)에서, 규소 공급원은 암모니아 안정화 콜로이드 실리카를 포함하며, 붕소 공급원은 붕산을 포함하고, MWW 템플리트 화합물은 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,5-펜탄디암모늄 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 수산화물, 헵틸트리메틸암모늄 수산화물, 헥실트리메틸암모늄 수산화물 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, MWW 템플리트 화합물은 바람직하게는 피페리딘인 방법.

[0206] 4. 실시형태 2 또는 3에 있어서, (a)에서 얻어지는 현탁액의 pH는 10 초과, 바람직하게는 적어도 10.5, 더 바람직하게는 적어도 11이며, (a) 후 및 (b) 전에, (a)에서 얻어지는 현탁액의 pH는 최대 10, 바람직하게는 최대 9, 더 바람직하게는 최대 8, 더 바람직하게는 7 내지 8 범위의 값으로 조정되는 것인 방법.

[0207] 5. 실시형태 4에 있어서, (a)에서 얻어지는 현탁액의 pH는 (a)에서 얻어지는 현탁액을 산 처리함으로써 조정되고, 산은 바람직하게는 무기산이며, 더 바람직하게는 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 산은 더 바람직하게는 질산인 방법.

- [0208] 6. 실시형태 4 또는 5에 있어서, 산 처리 후, 현탁액을 (b)에 따른 여과 처리하는 것인 방법.
- [0209] 7. 실시형태 2 내지 6 중 어느 하나에 있어서, (b)는 B-MWW 전구체를 건조시키고, 바람직하게는 B-MWW 전구체를 분무 건조시키는 것을 포함하는 것인 방법.
- [0210] 8. 실시형태 2 내지 7 중 어느 하나에 있어서, (b)에서 B-MWW 전구체의 하소는 400 내지 800℃, 더 바람직하게는 600 내지 700℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0211] 9. 실시형태 8에 있어서, B-MWW 전구체의 하소는 연속 모드에서, 바람직하게는 속도가 시간당 B-MWW 전구체 0.2 kg 초과, 더 바람직하게는 시간당 B-MWW 전구체 0.2 내지 2.0 kg, 더 바람직하게는 시간당 B-MWW 전구체 0.5 내지 1.5 kg 범위로 수행되는 것인 방법.
- [0212] 10. 실시형태 7 내지 9 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, B-MWW는 Dv10 값이 1 내지 10 μm , 바람직하게는 3 내지 10 μm , 더 바람직하게는 4 내지 6 μm 범위이고, Dv50 값이 5 내지 50 μm , 바람직하게는 7 내지 50 μm , 더 바람직하게는 8 내지 30 μm 범위이며, Dv90 값이 12 내지 200 μm , 바람직하게는 12 내지 90 μm , 더 바람직하게는 13 내지 70 μm 범위인 입자의 형태로 얻어지는 것인 방법.
- [0213] 11. 실시형태 7 내지 10 중 어느 하나에 있어서, (b)에서 얻어지는 B-MWW는 다점 BET 표면적이 DIN 66131에 따라 측정할 때 적어도 300 m^2/g , 바람직하게는 300 내지 500 m^2/g 범위인 방법.
- [0214] 12. 실시형태 2 내지 11 중 어느 하나에 있어서, (c)에서, 액체 용매 시스템은 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 물이고, 바람직하게는, 액체 용매 시스템은 무기산 또는 유기산, 또는 이들의 염을 함유하지 않는 것인 방법.
- [0215] 13. 실시형태 2 내지 12 중 어느 하나에 있어서, (c)에서, B-MWW에 대해 액체 용매 시스템의 중량 비는 5:1 내지 40:1, 바람직하게는 7.5:1 내지 30:1, 더 바람직하게는 10:1 내지 20:1 범위인 방법.
- [0216] 14. 실시형태 2 내지 13 중 어느 하나에 있어서, (c)에서, 처리는 50 내지 125℃, 바람직하게는 90 내지 115℃, 더 바람직하게는 95 내지 105℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0217] 15. 실시형태 2 내지 14 중 어느 하나에 있어서, (c)에서, 처리는 6 내지 20 시간, 바람직하게는 7 내지 17 시간, 더 바람직하게는 8 내지 12 시간 범위의 기간 동안 수행되는 것인 방법.
- [0218] 16. 실시형태 2 내지 15 중 어느 하나에 있어서, (c)에서, 처리는 환류 하에 열린 시스템에서 또는 환류 없이 폐쇄 시스템에서 수행되는 것인 방법.
- [0219] 17. 실시형태 2 내지 16 중 어느 하나에 있어서, (c)는 MWW 골격 구조를 가지고, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질을 건조시키고, 바람직하게는 분무 건조시키는 것을 포함하는 것인 방법.
- [0220] 18. 실시형태 2 내지 17 중 어느 하나에 있어서, (c)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가지고, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인, 분리되고, 바람직하게는 건조된 제올라이트 물질을 (ii) 전에 하소 처리하지 않는 것인 방법.
- [0221] 19. 실시형태 2 내지 18 중 어느 하나에 있어서, (c)에서, MWW 골격 구조를 가지고, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질은 Dv10 값이 1 내지 10 μm , 바람직하게는 3 내지 10 μm , 더 바람직하게는 4 내지 6 μm 범위이고, Dv50 값이 5 내지 50 μm , 바람직하게는 7 내지 50 μm , 더 바람직하게는 8 내지 30 μm 범위이며, Dv90 값이 12 내지 200 μm , 바람직하게는 12 내지 90 μm , 더 바람직하게는 13 내지 70 μm 범위인 입자의 형태로 얻어지는 것인 방법.
- [0222] 20. 실시형태 2 내지 19 중 어느 하나에 있어서, (c)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가지고, 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질은 다점 BET 비표면적이 DIN 66131에 따라 측정할 때 370 내지 500 m^2/g , 바람직하게는 380 내지 480 m^2/g 범위인 방법.
- [0223] 21. 실시형태 1 내지 20 중 어느 하나에 있어서, (i)에서 제공되는, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질의 몰 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.01:1, 바람직하게는 0.001:1 내지 0.01:1, 더 바람직하게는 0.001:1 내지 0.003:1 범위이며, MWW 골격 구조의 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 B_2O_3 및 SiO_2 로 이루어지는

것인 방법.

- [0224] 22. 실시형태 1 내지 21 중 어느 하나에 있어서, (ii.1)에서, MWW 템플리트 화합물은 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N,N',N, 'N'-헥사메틸-1,5-펜탄디아민 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리딘)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 수산화물, 헥틸트리메틸암모늄 수산화물, 헥실트리메틸암모늄 수산화물, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, MWW 템플리트 화합물은 바람직하게는 피페리딘인 방법.
- [0225] 23. 실시형태 1 내지 22 중 어느 하나에 있어서, (ii.1)에서, 티탄 공급원은 테트라부틸오르토티탄산염, 테트라 이소프로필오르토티탄산염, 테트라에틸오르토티탄산염, 이산화티탄, 사염화티탄, 티탄 tert-부톡시드, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 티탄 공급원은 바람직하게는 테트라부틸오르토티탄산염인 방법.
- [0226] 24. 실시형태 1 내지 23 중 어느 하나에 있어서, (ii.1)의 수성 합성 혼합물에서, SiO_2 로서 계산되고, 물 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대해, TiO_2 로서 계산되고, 티탄 공급원에 함유되는 Ti의 물 비가 0.005:1 내지 0.1:1, 바람직하게는 0.01:1 내지 0.08:1, 더 바람직하게는 0.02:1 내지 0.06:1 범위인 방법.
- [0227] 25. 실시형태 1 내지 24 중 어느 하나에 있어서, (ii.1)의 수성 합성 혼합물에서, SiO_2 로서 계산되고, 물 비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 가 최대 0.02:1인 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대해, H_2O 의 물 비는 8:1 내지 20:1, 바람직하게는 10:1 내지 18:1, 더 바람직하게는 12:1 내지 16:1 범위인 방법.
- [0228] 26. 실시형태 1 내지 25 중 어느 하나에 있어서, (ii.1)의 수성 합성 혼합물에서, SiO_2 로서 계산되고, (i)에서 제공되는 제올라이트 물질에 함유되는 Si에 대해, MWW 템플리트 화합물의 물 비는 0.5:1 내지 1.7:1, 바람직하게는 0.8:1 내지 1.5:1, 더 바람직하게는 1.0:1 내지 1.3:1 범위인 방법.
- [0229] 27. 실시형태 1 내지 26 중 어느 하나에 있어서, (ii.2)에서, 열수 합성은 80 내지 250℃, 바람직하게는 120 내지 200℃, 더 바람직하게는 160 내지 180℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0230] 28. 실시형태 1 내지 27 중 어느 하나에 있어서, (ii.2)에서, 열수 합성은 10 내지 100 시간, 더 바람직하게는 20 내지 80 시간, 더 바람직하게는 40 내지 60 시간 범위의 기간 동안 수행되는 것인 방법.
- [0231] 29. 실시형태 1 내지 28 중 어느 하나에 있어서, (ii.2)에서, 열수 합성은 자생 압력 하에 폐쇄 시스템에서 수행되는 것인 방법.
- [0232] 30. 실시형태 1 내지 29 중 어느 하나에 있어서, (ii.2) 동안이 아니고, (ii.2) 후 및 (iii) 전이 아닌 때에, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질이 이의 모액으로부터 분리되는 것인 방법.
- [0233] 31. 실시형태 1 내지 30 중 어느 하나에 있어서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는, (iii)으로 처리한 모액은 임의로 농축 또는 희석 후 고형분이 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위인 방법.
- [0234] 32. 실시형태 1 내지 31 중 어느 하나에 있어서, (iii)에서 분무 건조 중에, 건조 가스 입구 온도는 200 내지 700℃, 바람직하게는 200 내지 350℃ 범위이고, 건조 가스 출구 온도는 70 내지 190℃ 범위인 방법.
- [0235] 33. 실시형태 1 내지 32 중 어느 하나에 있어서, (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질은 각 경우에 제올라이트 물질의 총 중량을 기준으로, Si 함량이 원소 Si로서 계산하여 30 내지 40 중량% 범위이고, 총 유기 탄소 함량(TOC)이 0 내지 14 중량% 범위이며, Ti 함량이 원소 Ti로서 계산하여 2.1 내지 2.8 중량%인 방법.
- [0236] 34. 실시형태 1 내지 33 중 어느 하나에 있어서, (iii)에서, MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질은 Dv10 값이 1 내지 10 μm , 바람직하게는 3 내지 10 μm , 더 바람직하게는 4 내지 6 μm 범위이며, Dv50 값이 5 내지 50 μm , 바람직하게는 7 내지 50 μm , 더 바람직하게는 8 내지 30 μm 범위이고, Dv90 값이 12 내지 200 μm , 바람직하게는 12 내지 90 μm , 더 바람직하게는 13 내지 70 μm 범위인 입자의 형태로 얻어지는 것인 방법.
- [0237] 35. 실시형태 1 내지 34 중 어느 하나에 있어서, 추가로
- [0238] (iv) (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 pH가 최대 5인 수용액을 처리하는 단계를 포함하는 방법.

- [0239] 36. 실시형태 35에 있어서, (iii) 후 및 (iv) 전에, (iii)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진, 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질을 하소 처리하지 않는 것인 방법.
- [0240] 37. 실시형태 35 또는 36에 있어서, (iv)에서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질에 대해 수용액의 중량 비는 10:1 내지 30:1, 바람직하게는 15:1 내지 25:1, 더 바람직하게는 18:1 내지 22:1 범위인 방법.
- [0241] 38. 실시형태 35 내지 37 중 어느 하나에 있어서, (iv)에서, 수용액은 바람직하게는 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 무기산을 포함하며, 수용액은 바람직하게는 질산을 포함하는 것인 방법.
- [0242] 39. 실시형태 35 내지 38 중 어느 하나에 있어서, (iv)에서, 수용액은 pH가 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 3, 더 바람직하게는 0 내지 2 범위인 방법.
- [0243] 40. 실시형태 35 내지 39 중 어느 하나에 있어서, (iv)에서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 50 내지 175℃, 바람직하게는 70 내지 125℃, 더 바람직하게는 95 내지 105℃ 범위의 온도에서 수용액으로 처리되는 것인 방법.
- [0244] 41. 실시형태 35 내지 40 중 어느 하나에 있어서, (iv)에서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 0.1 내지 6 시간, 바람직하게는 0.3 내지 2 시간, 더 바람직하게는 0.5 내지 1.5 시간 범위의 기간 동안 수용액으로 처리되는 것인 방법.
- [0245] 42. 실시형태 35 내지 41 중 어느 하나에 있어서, (iv)에 따른 처리는 자생 압력 하에 폐쇄 시스템에서 수행되는 것인 방법.
- [0246] 43. 실시형태 35 내지 42 중 어느 하나에 있어서, 추가로
- [0247] (v) (iv)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 수용액으로부터 분리한 후, 임의로 MWW 골격을 가진 분리된 티탄 함유 제올라이트 물질을 세정하는 단계를 포함하는 방법.
- [0248] 44. 실시형태 43에 있어서, (v)는 MWW 골격 구조를 가진, 분리되고, 임의로 세정된 티탄 함유 제올라이트 물질을 건조시키는 것을 포함하는 것인 방법.
- [0249] 45. 실시형태 35 내지 44 중 어느 하나에 있어서, 추가로
- [0250] (vi) 현탁액, 바람직하게는 (iv)로부터, 바람직하게는 (v)로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 수성 현탁액을 제조하는 단계로서, 상기 현탁액은 고형분이 현탁액의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위인 단계, 및 현탁액을 분무 건조시키는 단계를 포함하는 방법.
- [0251] 46. 실시형태 45에 있어서, 분무 건조 중에, 건조 가스 입구 온도는 200 내지 700℃, 바람직하게는 200 내지 330℃ 범위이고, 건조 가스 출구 온도는 100 내지 180℃, 바람직하게는 120 내지 180℃ 범위인 방법.
- [0252] 47. 실시형태 35 내지 46 중 어느 하나에 있어서, 추가로
- [0253] (vii) (iv)로부터, 바람직하게는 (v)로부터, 더 바람직하게는 (vi)으로부터 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 하소하는 단계로서, 하소를 바람직하게는 400 내지 800℃, 더 바람직하게는 600 내지 700℃ 범위의 온도에서 수행하는 단계를 포함하는 방법.
- [0254] 48. 실시형태 47에 있어서, (vii)에서, 하소를 연속 모드로, 바람직하게는 시간당 제올라이트 물질 0.2 kg 초과, 더 바람직하게는 시간당 제올라이트 물질 0.2 내지 2.0 kg, 더 바람직하게는 시간당 제올라이트 물질 0.5 내지 1.5 kg 범위의 속도로 수행하는 것인 방법.
- [0255] 49. 실시형태 1 내지 48 중 어느 하나에 있어서, 추가로
- [0256] (viii) (iv) 또는 (v) 또는 (vi) 또는 (vii)에서, 바람직하게는 (vii)에서 얻어지는, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 성형하고, 임의로 적절한 개질 후, 바람직하게는 하나 이상의 헤테로원자의 혼입 후, 몰딩을 얻는 단계;
- [0257] (ix) 임의로 (viii)에서 얻어지는 몰딩을 건조 및/또는 하소하는 단계;
- [0258] (x) 임의로 (viii) 또는 (ix)에서, 바람직하게는 (ix)에서 얻어지는 몰딩을 수 처리하는 단계로서, 수 처리는 몰딩을 액체 물에 의해 100 내지 200℃ 범위의 온도에서 자생 압력 하에 오토클레이브에서 처리하는 것을 포함

하는 단계;

- [0259] (xi) 임의로 수 처리된 몰딩을 건조 및/또는 하소하는 단계를 포함하는 방법.
- [0260] 50. MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 분무 분말로서, 적어도 99 중량%의 골격 구조는 티탄, 규소, 및 산소로 이루어지고, 적어도 99 중량%의 분무 분말은 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질로 이루어지며, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 격자 정수(c)는 XRD에 의해 측정할 때 (25.2 ± 0.2) 옹스트롬이고, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 UV/VIS 스펙트럼은 200 내지 220 nm 범위에서 최대 대역을 가지며, 250 nm 이상의 범위에서 최대 대역을 가지지 않는 분무 분말.
- [0261] 51. 실시형태 50에 있어서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 결정화도는 XRD에 의해 측정할 때 적어도 $(77 \pm 5)\%$, 바람직하게는 적어도 $(80 \pm 5)\%$, 더 바람직하게는 적어도 $(82 \pm 5)\%$ 인 분무 분말.
- [0262] 52. 실시형태 50 또는 51에 있어서, 각 경우에 분무 분말의 총 중량을 기준으로 Ti 함량이 원소 Ti로서 계산하여 1.5 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.8 내지 2.0 중량% 범위이며, Si 함량이 원소 Si로서 계산하여 44 내지 48 중량%, 바람직하게는 44 내지 46 중량% 범위인 분무 분말.
- [0263] 53. 실시형태 50 내지 52 중 어느 하나에 있어서, 총 유기 탄소 함량(TOC)이 분무 분말의 총 중량을 기준으로 최대 0.1 중량%인 분무 분말.
- [0264] 54. 실시형태 50 내지 53 중 어느 하나에 있어서, 붕소 함량이 원소 붕소로서 계산하여 분무 분말의 총 중량을 기준으로 최대 0.1 중량%인 분무 분말.
- [0265] 55. 실시형태 50 내지 54 중 어느 하나에 있어서, 분무 분말의 입자는 Dv_{10} 값이 1 내지 10 μm , 바람직하게는 3 내지 10 μm , 더 바람직하게는 4 내지 6 μm 범위이고, Dv_{50} 값이 5 내지 50 μm , 바람직하게는 7 내지 50 μm , 더 바람직하게는 8 내지 30 μm 범위이며, Dv_{90} 값이 12 내지 200 μm , 바람직하게는 12 내지 90 μm , 더 바람직하게는 13 내지 70 μm 범위인 분무 분말.
- [0266] 56. 실시형태 50 내지 55 중 어느 하나에 있어서, DIN 66133에 따른 Hg 세공 측정에 의해 측정할 때 평균 세공 직경(4V/A)이 10 내지 50 nm, 바람직하게는 15 내지 45 nm인 메소 세공을 포함하며, DIN 66133에 따른 Hg 세공 측정에 의해 측정할 때 평균 세공 직경(4V/A)이 50 나노미터 초과 범위, 바람직하게는 0.06 내지 3 μm 범위인 매크로 세공을 포함하는 분무 분말.
- [0267] 57. 실시형태 50 내지 56 중 어느 하나에 있어서, 실시형태 1 내지 48 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 얻을 수 있거나 얻어지는 분무 분말, 또는 실시형태 1 내지 48 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 얻을 수 있거나 얻어지는 분무 분말.
- [0268] 58. 실시형태 50 내지 57 중 어느 하나에 있어서, 몰딩에 포함되며, 상기 몰딩은 임의로 적어도 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 포함하는 분무 분말.
- [0269] 59. 실시형태 50 내지 58 중 어느 하나에 따른 분무 분말을 포함하는 몰딩으로서, 임의로 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 포함하는 몰딩.
- [0270] 60. 촉매로서, 촉매 지지체로서, 또는 촉매 전구체로서 실시형태 50 내지 58 중 어느 하나에 따른 분무 분말 또는 실시형태 59에 따른 몰딩의 용도.
- [0271] 61. 실시형태 60에 있어서, 분무 분말 또는 몰딩이 올레핀의 에폭시화용 촉매로서 사용되며, 하나 이상의 귀금속이 임의로 분무 분말 또는 몰딩에 함유되거나 위에 지지되는 것인 용도.
- [0272] 62. 실시형태 60에 있어서, 분무 분말 또는 몰딩, 바람직하게는 분무 분말이 촉매의 제조 방법을 위한 공정에서 촉매 전구체로서 사용되며, 촉매의 제조 방법을 위한 공정은 분무 분말을 하나 이상의 아연 함유 화합물과 함께 함침하고, 임의로 함침된 분무 분말을 임의로 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 함유하는 몰딩으로 형성하는 것을 포함하는 것인 용도.
- [0273] 63. 촉매로서, 촉매 지지체로서, 또는 촉매 전구체로서 실시형태 50 내지 58 중 어느 하나에 따른 분무 분말 또는 실시형태 59에 따른 몰딩을 사용하는 방법.
- [0274] 64. 실시형태 63에 있어서, 분무 분말 또는 몰딩이 올레핀의 에폭시화용 촉매로서 사용되며, 하나 이상의 귀금속이 임의로 분무 분말 또는 몰딩에 함유되거나 위에 지지되는 것인 방법.
- [0275] 65. 실시형태 63에 있어서, 분무 분말 또는 몰딩, 바람직하게는 분무 분말이 촉매의 제조 방법을 위한 공정에서

촉매 전구체로서 사용되며, 촉매의 제조 방법을 위한 공정은 분무 분말을 하나 이상의 아연 함유 화합물과 함께 함침하고, 임의로 함침된 분무 분말을 임의로 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 함유하는 물딩으로 형성하는 것을 포함하는 것인 방법.

본 발명을 하기 실시예와 비교예에 의해 추가로 예시한다.

실시예:

참조예 1: Dv10, Dv50 및 Dv90 값 측정

1. 샘플 제조

1.0 g의 미세 분말을 100 g의 탈이온수에 현탁하고, 1 분간 교반한다.

2. 사용된 장치와 각 파라미터

- 마스터사이저(Mastersizer) S 롱 베드 버전(long bed version) 2.15, 시리얼 번호 33544-325; 공급자: 맬번 인스트루먼트사(Malvern Instruments GmbH, 독일 헤렌베르크)

- 초점 폭: 300RF mm

- 빔 길이: 10.00 mm

- 모듈: MS17

- 섀도잉(shadowing): 16.9%

- 분산 모델: 3\$SD

- 분석 모델: 다분산

- 보정: 없음

참조예 2: P0 시험

P0 시험에서, 본 발명의 MWV 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 분무 분말을 유리 오토클레이브에서 촉매로서 프로필렌 산화물을 얻는 과산화수소 수용액(30 중량%)과 프로펜의 반응에 의해 시험한다. 특히, MWV 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 분무 분말 0.5 g을 45 mL의 메탄올과 함께 유리 오토클레이브 내에 도입하고, -25℃로 냉각한다. 20 mL의 액체 프로펜을 유리 오토클레이브 내에 밀어 넣고, 유리 오토클레이브를 0℃로 가열한다. 이 온도에서, 18 g의 과산화수소 수용액(30 중량%)을 유리 오토클레이브로 도입한다. 0℃에서 5 시간의 반응 시간 후, 혼합물을 실온으로 가열하였고, 액체 상을 가스 크로마토그래피에 의해 이의 프로필렌 산화물 함량에 관해 분석하였다.

액체 상의 프로필렌 산화물 함량(중량%)은 P0 시험의 결과이다.

참조예 3: 결정화도와 격자 정수 측정

본 발명에 따른 제올라이트 물질의 결정화도와 격자 정수를 XRD 분석에 의해 측정하였다. Cu-X 선원과 에너지 분산점(dispersive point) 검출기가 있는 표준 브래그-브렌타노(Bragg-Brentano) 회절계를 사용하여 데이터를 수집한다. 가변적인 발산 슬릿을 20 mm의 일정한 조명이 있는 샘플 길이로 설정하면서, 2° 내지 70° (2 세타)의 각도 범위를 0.02°의 스텝 사이즈(step size)로 스캐닝한다. 그 후 TOPAS V4 소프트웨어를 사용하여 데이터를 분석하며, 여기서 출발 파라미터: 공간 그룹 P6/mmm에서 $a = 14.4$ 옹스트롬 및 $c = 25.2$ 옹스트롬인 유닛 셀(unit cell)을 포함하는 폴리 피트(Pawley fit)를 사용하여 예리한 회절 피크를 모델화한다. 이들을 데이터에 맞도록 정교화한다. 위치 8.4°, 22.4°, 28.2° 및 43°에 독립 피크를 삽입한다. 비정질 함량을 기술하는데 이들을 사용한다. 결정 함량은 전체 산란 강도에 대한 결정 신호의 강도를 기술한다. 모델에 선형 백그라운드, 로렌츠 및 편광 보정, 격자 정수, 공간 그룹 및 미결정 사이즈를 포함한다.

참조예 4: 현탁액의 여과 저항과 여과 케이크의 세정 저항 측정

제공된 현탁액의 여과 저항(R(F))을 하기식에 따라 결정하였다:

$$R(F) = [2 * t(\text{end}) * A * \Delta p] / [V(F, \text{end}) * H(\text{end})]$$

여기서

- [0299] $t(\text{end})$ = 여과 종말점(s)(여과 장치에서 유체 수준이 여과 케이크와 동일한 높이를 가질 때 여과 시작 후 시간)
- [0300] A = 여과기 면적(m^2)
- [0301] Δp = 여과 압력(Pa)(여과 케이크 위 압력 차)
- [0302] $V(F, \text{end})$ = $t(\text{end})$ 에서 여과액의 부피(m^3)
- [0303] $H(\text{end})$ = $t(\text{end})$ 에서 여과 케이크 높이(m)
- [0304] 제공된 여과 케이크의 세정 저항($R(W)$)을 하기식에 따라 결정하였다:
- [0305] $R(W) = [t(\text{end}) * A * \Delta p] / [V(F, \text{end}) * H(\text{end})]$
- [0306] 여기서
- [0307] $t(\text{end})$ = 세정 종말점(s)(여과 장치에서 세정제의 유체 수준이 여과 케이크와 동일한 높이를 가질 때 세정 시작 후 시간)
- [0308] A = 여과기 면적(m^2)
- [0309] Δp = 여과 압력(Pa)(여과 케이크 위 압력 차)
- [0310] $V(F, \text{end})$ = $t(\text{end})$ 에서 여과액의 부피(m^3)
- [0311] $H(\text{end})$ = $t(\text{end})$ 에서 여과 케이크 높이(m)
- [0312] **참조예 5: 모액의 Dv10, Dv50, 및 Dv90 값의 측정**
- [0313] 20.4 g의 현탁액(모액, pH 조정됨)을 100 ml의 탈이온수에 현탁하고, 교반한 다음, 8 ml의 생성된 현탁액을 830 ml의 탈이온수와 혼합하였다. 이들 현탁액을 하기 장치에서 하기 파라미터로서 측정하였다.
- [0314] - 마스터사이저 2000 버전 5.12G(공급자: 맬번 인스트루먼트사(Malvern Instruments Ltd., 영국 맬번))
- [0315] - 측정 범위: 0.020 내지 2000 μm
- [0316] - 분산 모듈: Hydro 2000G(A)
- [0317] - 분석 모듈: 범용
- [0318] - 에뮬레이션(emulation): 오프
- [0319] **실시예 1: MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질(Ti-MWW)의 제조**
- [0320] **실시예 1.1: 붕소 함유 MWW(B-MWW)의 제조**
- [0321] a) 열수 합성
- [0322] 480 kg의 탈이온수를 용기에 공급하였다. 70 rpm(분당 회전수)에서 교반하면서, 166 kg의 붕산을 물에 현탁하였다. 현탁액을 3 시간 더 교반하였다. 이어서, 278 kg의 피페리딘을 첨가하고, 혼합물을 1 시간 더 교반하였다. 생성된 용액에, 400 kg의 Ludox® AS-40을 첨가하고, 생성된 혼합물을 70 rpm에서 1 시간 더 교반하였다.
- [0323] 이 합성 혼합물에, 원소 규소로서 계산하여 규소 공급원 Ludox® AS-40에 대해, 원소 붕소로서 계산하여 붕소 공급원 붕산은 물 비 1:1로 존재하였고, 원소 규소로서 계산하여 규소 공급원 Ludox® AS-40에 대해 물은 물 비 10:1로 존재하였으며, 원소 규소로서 계산하여 규소 공급원 Ludox® AS-40에 대해 템플리트 화합물 피페리딘은 물 비 1.2:1로 존재하였다.
- [0324] 최종으로 얻어진 혼합물을 결정화 용기로 이동시키고, 자생 압력 하에 및 교반하면서(50 rpm) 5 시간 이내에 175°C로 가열하였다. 175°C의 온도를 60 시간 동안 실질적으로 일정하게 유지하였고; 이 60 시간 동안, 혼합물을 50 rpm에서 교반하였다. 이어서, 혼합물을 50-60°C의 온도로 5 시간 이내에 냉각시켰다.
- [0325] 결정화 BMWW 전구체를 함유하는 모액은 pH 전극에 의한 측정을 통해 측정할 때 pH가 11.3이었다.
- [0326] b) pH 조정
- [0327] a)에서 얻어진 모액에, 1400 kg의 10 중량% HNO_3 수용액을 50 r.p.m.(분당 회전수)에서 교반하면서 첨가하였다.

40℃의 현탁액 온도에서 첨가를 수행하였다.

- [0328] 10 중량% HNO₃ 수용액의 첨가 후, 생성된 현탁액을 40℃의 현탁액 온도에서 50 r.p.m.에 교반하면서 5 시간 동안 추가로 교반하였다.
- [0329] 이와 같이 pH 조정된 모액의 pH는 pH 전극에 의한 측정을 통해 측정할 때 7이었다.
- [0330] pH 조정된 모액에 함유된 입자의 Dv10 값은 이전 참조예 5에 기재한 바와 같이 측정할 때 3.0 μm이었고, 각각의 Dv50 값은 4.9 μm이었으며, 각각의 Dv90 값은 8.1 μm이었다.
- [0331] c) 분리
- [0332] b)에서 얻어진 pH 조정 모액으로부터, 상이한 형태의 여과 장치(여과재 Sefar Tetex® 모노(Mono) 24-1100-SK 012가 있는 흡입 여과기, 원심 분리 여과기, 캔들(candle) 여과기)를 사용한 여과에 의해 B-MWW 전구체를 분리하였다. 모든 여과 장치에 대해, b)에서 얻어진 pH 조정 모액의 여과 저항은 이전 참조예 4에 기재한 바와 같이 측정할 때 (30 +/- 10) mPa*s/m²이었다.
- [0333] 그 후 세정수의 전도도가 200 마이크로지멘스/cm 미만일 때까지 여과 케이크를 탈이온수로 세정하였다.
- [0334] b)에서 얻어진 pH 조정 모액의 세정 저항은 이전 참조예 4에 기재한 바와 같이 측정할 때 (30 +/- 10) mPa*s/m²이었다.
- [0335] d) 분무 건조 및 하소
- [0336] c)에 따라 얻어진 세정된 여과 케이크로부터, 고형분이 15 중량%인 수성 현탁액을 제조하였다. 현탁액을 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 분무 건조시켰다:
- [0337] 건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소
- [0338] 온도 건조 가스:
- [0339] - 온도 분무탑(안): 270-340℃
- [0340] - 온도 분무탑(밖): 150-167℃
- [0341] - 온도 여과기(안): 140-160℃
- [0342] - 온도 세정기(안): 50-60℃
- [0343] - 온도 세정기(밖): 34-36℃
- [0344] 압력차 여과기: 8.3-10.3 mbar
- [0345] 노즐:
- [0346] - 2 요소 노즐 공급자 게리그(Gerig); 사이즈 0
- [0347] - 노즐 가스 온도: 실온
- [0348] - 노즐 가스 압력: 2.5 bar
- [0349] 작동 모드: 질소 직선(straight)
- [0350] 사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑
- [0351] 형태: 분무탑 - 여과기 - 세정기
- [0352] 가스 플로우: 1900 kg/h
- [0353] 여과재: Nomex® 니들 펠트(needle-felt) 20 m²
- [0354] 개요 관 펌프에 의한 흡수량(dosage): SP VF 15(공급자: 베더(Verder))
- [0355] 분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로 좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다. 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노

즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.

[0356] 그 후 분무 건조된 물질을 처리량이 0.8 내지 1.0 kg/h 범위인 회전 하소기에서 650℃에 하소 처리하였다.

[0357] 특성화

[0358] 얻어진 제올라이트 물질(BMW)은 붕소 함량 1.3 중량%, 규소 함량 45 중량%, 총 유기 탄소(TOC) 함량 <0.1 중량% 및 XRD에 의해 측정된 결정화도 82%이었다. DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 BET 비표면적은 463 m²/g이었고, DIN 66133에 따른 Hg 세공 측정에 따라 측정된 세공 부피는 5.2 mL/g이었으며, 입자 크기 분포는 5.7 μm의 Dv10, 10.56 μm의 Dv50, 및 18.8 μm의 Dv90을 특징으로 하였다.

[0359] 실시예 1.2 MWW 골격 구조를 가진 탈붕소화 제올라이트 물질의 제조

[0360] a) 탈붕소화

[0361] 1485 kg의 물을 환류 냉각기가 장착된 용기에 넣었다. 40 r.p.m.에서 교반하면서, 실시예 1.1에 따라 얻어진 분무 건조된 물질 99 kg을 물에 현탁하였다. 이어서, 용기를 폐쇄하고, 환류 냉각기를 작동시켰다. 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다. 70 r.p.m.에서 교반하면서, 용기의 내용물을 10 시간 이내에 100℃로 가열하였고, 10 시간 동안 이 온도를 유지하였다. 그 후, 용기의 내용물을 50℃ 미만의 온도로 냉각시켰다.

[0362] MWW 골격 구조를 가진 생성된 탈붕소화 제올라이트 물질을 2.5 bar의 질소 압력 하에 여과에 의해 현탁액으로부터 분리하였고, 탈이온수로 4회 세정하였다. 여과 후, 여과 케이크를 질소 기류에서 6 시간 동안 건조시켰다.

[0363] MWW 골격 구조를 가진 얻어진 탈붕소화 제올라이트 물질은 잔류 수분 함량이 160℃에서 IR(적외선) 스케일을 사용하여 측정할 때 80%이었다.

[0364] b) 분무 건조

[0365] 상기 섹션 c)에 따라 얻어진 잔류 수분 함량이 79%인 질소 건조 여과 케이크로부터, 탈이온수에 의해 수성 현탁액을 제조하였고, 현탁액은 고형분이 15 중량%이었다. 이 현탁액을 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 분무 건조시켰다:

[0366] 건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소

[0367] 온도 건조 가스:

[0368] - 온도 분무탑(안): 290-310℃

[0369] - 온도 분무탑(밖): 140-160℃

[0370] - 온도 여과기(안): 140-160℃

[0371] - 온도 세정기(안): 40-60℃

[0372] - 온도 세정기(밖): 20-40℃

[0373] 압력차 여과기: 6.0-10.0 mbar

[0374] 노즐:

[0375] - 2 요소 노즐: 공급자 니로(Niro), 직경 4 mm

[0376] - 노즐 가스 압력: 2.5 bar

[0377] 작동 모드: 질소 직선

[0378] 사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑

[0379] 형태: 분무탑 - 여과기 - 세정기

[0380] 가스 플로우: 1900 kg/h

[0381] 여과재: Nomex® 니들 펠트 20 m²

[0382] 가요 관 펌프에 의한 흡수량: VF 15(공급자: 베더)

[0383] 분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로

좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다.

[0384] 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.

[0385] 특성화

[0386] MWW 골격 구조를 가진 얻어진, 분무 건조된 제올라이트 물질은 붕소 함량 0.08 중량%, 규소 함량 45 중량%, 총 유기 탄소(TOC) 함량 <0.1 중량% 및 XRD에 의해 측정된 결정화도 79%이었다. DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 BET 비표면적은 451 m²/g이었고, DIN 66133에 따른 Hg 세공 측정에 따라 측정된 세공 부피는 4.99 mL/g이었다. 입자 크기 분포는 5.6 μm의 Dv10, 11.1 μm의 Dv50, 및 24.1 μm의 Dv90을 특징으로 하였다.

[0387] 실시예 1.3 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조

[0388] a) 열수 합성

[0389] 실시예 1.2에 따라 얻어진 MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질에 기초하여, MWW 골격 구조를 가진 티탄 제올라이트 물질을 제조하였다.

[0390] 출발 물질: 탈이온수: 263 kg

[0391] 피페리딘: 97 kg

[0392] 테트라부틸오르토티탄산염: 13.8 kg

[0393] 1.2에 따라 얻어진 제올라이트 물질: 64 kg

[0394] MWW 골격 구조를 가진 제올라이트 물질 64 kg을 제1 용기(A)에 이동시켰다.

[0395] 제2 용기(B)에, 150 kg의 탈이온수를 이동시키고, 80 r.p.m.에서 교반하였다. 97 kg의 피페리딘을 교반하면서 첨가하고, 첨가 중에, 혼합물의 온도를 약 15℃ 증가시켰다. 이어서, 12.8 kg의 테트라부틸오르토티탄산염과 23 kg의 탈이온수를 첨가하였다. 그 후 60 분간 계속 교반하였다.

[0396] 그 후 용기(B)의 혼합물을 용기(A)로 옮기고, 용기(A)에서 교반을 시작하였다(70 r.p.m.). 90.00 kg의 탈이온수를 용기(A)에 채우고, 용기(B)로 이동시켰다.

[0397] 70 r.p.m.에서 상기 교반 후, 도수를 50 r.p.m.으로 감소시키고, 용기(B)의 혼합물을 5 시간 이내에 170℃의 온도로 가열하였다. 50 r.p.m.의 일정 교반 속도에서, 용기(B)의 혼합물 온도를 자생 압력 하에 48 시간 동안 170℃의 실질적으로 일정한 온도에 유지하였다. MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 이 결정화 동안, 10 bar 이하의 압력 증가가 관찰되었다. 이어서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 얻어진 현탁액을 5 시간 이내에 냉각시켰다.

[0398] b) 분무 건조

[0399] 얻어진 현탁액을 물의 농도가 85 중량%이도록 물로 희석하고, 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 바로 분무 건조시켰다:

[0400] 건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소

[0401] 온도 건조 가스:

[0402] - 온도 분무탑(안): 290-310℃

[0403] - 온도 분무탑(밖): 150-170℃

[0404] - 온도 여과기(안): 150-170℃

[0405] - 온도 세정기(안): 30-50℃

[0406] - 온도 세정기(밖): 30-50℃

[0407] 압력차 여과기: 6.0-10.0 mbar

[0408] 노즐:

- [0409] - 2 요소 노즐: 공급자 니로, 직경 4 mm
- [0410] - 노즐 가스 압력: 1.5 bar
- [0411] 작동 모드: 질소 직선
- [0412] 사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑
- [0413] 형태: 분무탑 - 여과기 - 세정기
- [0414] 가스 플로: 1800 kg/h
- [0415] 여과재: Nomex® 니들 펠트 20 m²
- [0416] 개요 관 펌프에 의한 흡수량: SP VF 15(공급자: 베더)
- [0417] 분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로 좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다. 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.
- [0418] 특성화
- [0419] MWW 골격 구조를 가진 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질은 규소 함량 36 중량%, 티탄 함량 2.4 중량%, 총 유기 탄소(TOC) 함량 11 중량%, 질소 함량 2.3 중량%, 및 XRD에 의해 측정된 결정화도 79%이었다. 입자 크기 분포는 5.3 μm 의 Dv10, 11.8 μm 의 Dv50, 및 44.0 μm 의 Dv90을 특징으로 하였다.
- [0420] 실시예 1.4 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 산 처리
- [0421] 실시예 1.3에서 얻어진, MWW 골격 구조를 가진, 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질을 하기에 기재한 바와 같이 산 처리하였다.
- [0422] a) 산 처리
- [0423] 출발 물질: 탈이온수: 1233 kg
- [0424] 질산(10% 수용액) 287 kg
- [0425] 1.3에 따라 얻어진 분무 건조된 Ti-MWW: 76 kg
- [0426] 1233 kg의 탈이온수를 용기에 채웠다. 287 kg의 질산을 첨가하고, MWW 골격 구조를 가진, 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질 76 kg을 50 r.p.m.에서 교반하면서 첨가하였다. 생성된 혼합물을 15분간 더 교반하였다. 이어서, 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다.
- [0427] 용기에서 혼합물을 100℃로 가열하고, 이 온도에서 그리고 자생 압력 하에 교반하면서 1 시간 동안 유지하였다. 그 후 이와 같이 얻어진 혼합물을 1 시간 이내에 50℃ 미만의 온도로 냉각시켰다.
- [0428] b) 분리
- [0429] 냉각된 혼합물을 여과시키고, 여과 케이크를 2.5 bar의 질소 압력 하에 탈이온수로 6회 세정하였다.
- [0430] c) 분무 건조
- [0431] b)로부터 얻어진 여과 케이크로부터, 탈이온수에 의해 수성 현탁액을 제조하였고, 현탁액은 고형분이 85 중량%이었다. 이 현탁액을 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 분무 건조시켰다:
- [0432] 건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소
- [0433] 온도 건조 가스:
- [0434] - 온도 분무탑(안): 200-330℃
- [0435] - 온도 분무탑(밖): 140-165℃
- [0436] - 온도 여과기(안): 140-160℃
- [0437] - 온도 세정기(안): 50-60℃

- [0438] - 온도 세정기(밖): 20-40℃
- [0439] 압력차 여과기: 7.0-11.0 mbar
- [0440] 노즐:
- [0441] - 2 요소 노즐: 공급자 니로, 직경 4 mm
- [0442] - 노즐 가스 처리량: 23 kg/h
- [0443] - 노즐 가스 압력: 2.5 bar
- [0444] 작동 모드: 질소 직선
- [0445] 사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑
- [0446] 형태: 분무탑 - 여과기 - 세정기
- [0447] 가스 플로: 1900 kg/h
- [0448] 여과재: Nomex® 니들 펠트 20 m²
- [0449] 개요 관 펌프에 의한 흡수량: S VF 15(공급자: 베더)
- [0450] 분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로 좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다. 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.
- [0451] 특성화
- [0452] MWW 골격 구조를 가진 분무 건조된 산 처리 티탄 함유 제올라이트 물질은 규소 함량 40 중량%, 티탄 함량 1.6 중량%, 및 총 유기 탄소(TOC) 함량 2.0 중량%이었다.
- [0453] d) 하소
- [0454] 그 후 분무 건조된 물질을 처리량이 0.8-1.0 kg/h인 회전 하소에서 650℃에 하소 처리하였다.
- [0455] 특성화
- [0456] 하소된 물질은 규소 함량 44 중량%, 티탄 함량 1.8 중량% 및 총 유기 탄소(TOC) 함량 0.1 중량% 미만이었다. 골격 구조의 격자 정수(c)는 XRD에 의해 측정할 때 값이 25.2±0.2 옹스트롬이었다. UV/VIS 스펙트럼은 200 내지 215 nm 범위에서 최대 대역을 나타냈고, 여기서 UV/VIS 스펙트럼은 250 nm보다 높은 범위에서 최대 대역을 나타내지 않았다. 각각의 XRD 패턴과 UV/VIS 스펙트럼을 도 1과 2에 도시한다. DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 랭뮤어(Langmuir) 표면은 634 m²/g이었고, DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 다점 BET 비표면적은 458 m²/g이었다. XRD에 의해 측정된 결정화도는 84%이었고, 평균 미결정 크기는 30.5 nm이었다. 입자 크기 분포는 4.5 μm의 Dv10, 8.5 μm의 Dv50, 및 14.6 μm의 Dv90을 특징으로 하였다.
- [0457] **실시예 2: MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조**
- [0458] **실시예 2.1 MWW 골격 구조를 가진 붕소 함유 제올라이트 물질(B-MWW)의 제조**
- [0459] a) 열수 합성
- [0460] 480 kg의 탈이온수를 용기에 공급하였다. 70 rpm(분당 회전수)에서 교반하면서, 166 kg의 붕산을 물에 현탁하였다. 현탁액을 3 시간 더 교반하였다. 이어서, 278 kg의 피페리딘을 첨가하고, 혼합물을 1 시간 더 교반하였다. 생성된 용액에, 400 kg의 Ludox® AS-40을 첨가하고, 생성된 혼합물을 70 rpm에서 1 시간 더 교반하였다.
- [0461] 최종으로 얻어진 혼합물을 결정화 용기로 이동시키고, 자생 압력 하에 및 교반하면서(50 rpm) 5 시간 이내에 170℃로 가열하였다. 170℃의 온도를 120 시간 동안 실질적으로 일정하게 유지하였고; 이 120 시간 동안, 혼합물을 50 rpm에서 교반하였다. 이어서, 혼합물을 50 내지 60℃의 온도로 5 시간 이내에 냉각시켰다. B-MWW를 함유하는 수성 현탁액은 pH 전극에 의한 측정을 통해 측정할 때 pH가 11.3이었다.
- [0462] b) 분리

- [0463] 상기 현탁액으로부터, B-MWW 전구체를 여과에 의해 분리하였다. 그 후 세정수의 전도도가 700 마이크로지멘스/cm 미만일 때까지 탈이온수로 여과 케이크를 세정하였다.
- [0464] c) 분무 건조
- [0465] 이와 같이 얻어진 여과 케이크를 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 분무 건조시켰다:
- [0466] 건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소
- [0467] 온도 건조 가스:
- [0468] - 온도 분무탑(안): 235℃
- [0469] - 온도 분무탑(밖): 140℃
- [0470] 노즐:
- [0471] - 2 요소 노즐: 공급자 게리그; 사이즈 0
- [0472] - 노즐 가스 온도: 실온
- [0473] - 노즐 가스 압력: 1.0 bar
- [0474] 작동 모드: 질소 직선
- [0475] 사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑
- [0476] 형태: 분무탑 - 여과기 - 세정기
- [0477] 가스 플로우: 1500 kg/h
- [0478] 여과재: Nomex® 니들 펠트 20 m²
- [0479] 개요 관 펌프에 의한 흡수량: SP VF 15(공급자: 베타)
- [0480] 분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로 좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다. 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.
- [0481] d) 하소
- [0482] 그 후 분무 건조된 물질을 650℃에서 10 시간 동안 하소 처리하였다.
- [0483] 특성화
- [0484] 얻어진 B-MWW는 붕소 함량 1.9 중량%, 규소 함량 41 중량%, 총 유기 탄소(TOC) 함량 <0.1 중량% 및 XRD에 의해 측정된 결정화도 74%이었다. DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 BET 비표면적은 448 m²/g이었고, DIN 66133에 따른 Hg 세공 측정에 따라 측정된 세공 부피는 5.9 mL/g이었다. 입자 크기 분포는 6.5 μm의 Dv10, 26.9 μm의 Dv50, 및 82.2 μm의 Dv90을 특징으로 하였다.
- [0485] **실시예 2.2 MWW 골격 구조를 가진 탈붕소화 제올라이트 물질의 제조**
- [0486] a) 탈붕소화
- [0487] 9 kg의 물을 환류 냉각기가 장착된 용기에 넣었다. 40 r.p.m.에서 교반하면서, 실시예 2.1에 따라 얻어진 분무 건조된 물질 0.6 kg을 물에 현탁하였다. 이어서, 용기를 폐쇄하고, 환류 냉각기를 작동시켰다. 교반 속도를 250 r.p.m.으로 증가시켰다. 250 r.p.m.에서 교반하면서, 용기의 내용물을 10 시간 이내에 100℃로 가열하였고, 10 시간 동안 이 온도를 유지하였다. 그 후, 용기의 내용물을 50℃ 미만의 온도로 냉각시켰다.
- [0488] MWW 골격 구조를 가진 생성된 탈붕소화 제올라이트 물질을 여과에 의해 현탁액으로부터 분리하였고, 8 L의 탈이온수로 세정하였다. 여과 후, 여과 케이크를 오븐에서 120℃에 16 시간 동안 건조시켰다.
- [0489] 특성화
- [0490] MWW 골격 구조를 가진 건조된 얻어진 제올라이트 물질은 붕소 함량 0.07 중량%, 규소 함량 40 중량%, 및 총 유

기 탄소(TOC) 함량 0.1 중량% 미만 및 XRD에 의해 측정된 결정화도 81%이었다. DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 BET 비표면적은 476 m²/g이었다. 입자 크기 분포는 6.3 μm의 Dv10, 38.3 μm의 Dv50, 및 95.2 μm의 Dv90을 특징으로 하였다.

실시예 2.3 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조

실시예 2.2에 따라 얻어진, MWW 골격 구조를 가진, 탈붕소화 제올라이트 물질을 기초로, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 제조하였다.

a) 열수 합성

출발 물질: 탈이온수: 821 g

피페리딘: 300 g

테트라부틸오르토티탄산염: 40 g

2.2에 따라 얻어진 탈붕소화 제올라이트 물질: 200 g

500 g의 증류수를 비커에 채우고, 300 g의 피페리딘을 첨가하고, 혼합물을 5분간 교반하였다. 이후 40 g의 테트라부틸오르토티탄산염을 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 추가 30분간 교반한 후, 321 g의 증류수를 첨가하였다. 10분간 더 교반한 후, 200 g의 제올라이트 물질을 교반하면서 첨가하고, 현탁액을 30분간 더 추가로 교반하였다. 그 후 현탁액을 오토클레이브로 이동시키고, 90분에 170℃로 교반(100 rpm) 하에 가열하고, 거기서 48 시간 유지하였다. 합성 중 압력 증가는 9 bar이다. 이어서, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 함유하는 얻어진 현탁액을 50℃ 아래로 냉각시켰다.

c) 분무 건조

얻어진 현탁액을 물의 농도가 85 중량%이도록 물로 희석하고, 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 바로 분무 건조시켰다:

건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소

온도 건조 가스:

- 온도 분무탑(안): 177℃

- 온도 분무탑(밖): 125℃

- 온도 여과기(안): 115℃

압력차 여과기: 8 mbar

노즐:

- 2 요소 노즐: 2-유체 노즐

- 노즐 가스 처리량: 7.7 m³/h

- 노즐 가스 압력: 2.85 bar

작동 모드: 병류 플로

사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑

가스 플로: 113 m³/h

여과재: PTFE 막이 있는 PE

가요 관 펌프에 의한 흡수량: 3.3 kg/h(현탁액)

분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로 좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다. 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.

[0517] 특성화

[0518] MWW 골격 구조를 가진 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질은 규소 함량 36 중량%, 티탄 함량 2.3 중량%, 총 유기 탄소(TOC) 함량 10.4 중량%, 및 질소 함량 2.5 중량%이었다. 입자 크기 분포는 5.0 μm 의 Dv10, 12.68 μm 의 Dv50, 및 33.4 μm 의 Dv90을 특징으로 하였다.

[0519] 실시예 2.4 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 산 처리

[0520] a) 산 처리

[0521] 실시예 2.3에서 얻어진, MWW 골격 구조를 가진, 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질을 하기에 기재한 바와 같이 산 처리하였다.

[0522] 출발 물질: 탈이온수: 2540 g

[0523] 질산(10% 수용액) 460 g

[0524] 2.3으로부터 얻어진 제올라이트 물질: 150 g

[0525] 2540 g의 탈이온수를 용기에 채웠다. 460 g의 질산을 첨가하고, MWW 골격 구조를 가진, 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질 150 g을 교반하면서 첨가하였다.

[0526] 용기에서 혼합물을 100℃로 가열하고, 이 온도에서 그리고 자생 압력 하에 교반하면서(250 rpm) 1 시간 동안 유지하였다. 그 후 이와 같이 얻어진 혼합물을 1 시간 이내에 50℃ 미만의 온도로 냉각시켰다.

[0527] 냉각된 혼합물을 여과시키고, 여과 케이크를 4 L의 물로 세정하였다. 여과 후, 여과 케이크를 오븐에서 120℃에 10 시간 건조시켰다.

[0528] b) 하소

[0529] 그 후 분무 건조된 제올라이트 물질을 650℃에서 5 시간 동안 하소 처리하였다.

[0530] 특성화

[0531] 하소된 물질은 규소 함량 44 중량%, 티탄 함량 1.9 중량% 및 총 유기 탄소(TOC) 함량 0.1 중량% 미만이었다. 골격 구조의 격자 정수(c)는 XRD에 의해 측정할 때 값이 25.2 ± 0.2 옹스트롬이었다. UV/VIS 스펙트럼은 200 내지 220 nm 범위에서 최대 대역을 나타냈고, 여기서 UV/VIS 스펙트럼은 250 nm보다 높은 범위에서 최대 대역을 나타내지 않았다. 각각의 XRD 패턴과 UV/VIS 스펙트럼을 도 3과 4에 도시한다. DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 랭뮤어 표면은 $643 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고, DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 다점 BET 비표면적은 $479 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. XRD에 의해 측정된 결정화도는 82%이었다.

[0532] 비교예 1: MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조

[0533] 비교예 1.1: MWW 골격 구조를 가진 붕소 함유 제올라이트 물질의 제조

[0534] a) 열수 합성

[0535] 470.4 kg의 탈이온수를 용기에 공급하였다. 70 rpm(분당 회전수)에서 교반하면서, 162.5 kg의 붕산을 물에 현탁하였다. 현탁액을 3 시간 더 교반하였다. 이어서, 272.5 kg의 피페리딘을 첨가하고, 혼합물을 1 시간 더 교반하였다. 생성된 용액에, 392.0 kg의 Ludox® AS-40을 첨가하고, 생성된 혼합물을 70 rpm에서 1 시간 더 교반하였다.

[0536] 최종으로 얻어진 혼합물을 결정화 용기로 이동시키고, 자생 압력 하에 및 교반하면서(50 rpm) 5 시간 이내에 170℃로 가열하였다. 170℃의 온도를 120 시간 동안 실질적으로 일정하게 유지하였고; 이 120 시간 동안, 혼합물을 50 rpm에서 교반하였다. 이어서, 혼합물을 50-60℃의 온도로 5 시간 이내에 냉각시켰다. B-MWW를 함유하는 수성 현탁액은 pH 전극에 의한 측정을 통해 측정할 때 pH가 11.3이었다.

[0537] b) 분리

[0538] 상기 현탁액으로부터, B-MWW 전구체를 여과에 의해 분리하였다. 그 후 세정수의 전도도가 700 마이크로지멘스/cm 미만일 때까지 탈이온수로 여과 케이크를 세정하였다.

[0539] c) 분무 건조

- [0540] 이와 같이 얻어진 여과 케이크를 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 분무 건조시켰다:
- [0541] 건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소
- [0542] 온도 건조 가스:
- [0543] - 온도 분무탑(안): 288-291℃
- [0544] - 온도 분무탑(밖): 157-167℃
- [0545] - 온도 여과기(안): 150-160℃
- [0546] - 온도 세정기(안): 40-48℃
- [0547] - 온도 세정기(밖): 34-36℃
- [0548] 압력차 여과기: 8.3-10.3 mbar
- [0549] 노즐:
- [0550] - 2 요소 노즐: 공급자 게리그; 사이즈 0
- [0551] - 노즐 가스 온도: 실온
- [0552] - 노즐 가스 압력: 2.5 bar
- [0553] 작동 모드: 질소 직선
- [0554] 사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑
- [0555] 형태: 분무탑 - 여과기 - 세정기
- [0556] 가스 플로: 1,900 kg/h
- [0557] 여과재: Nomex® 니들 펠트 20 m²
- [0558] 개요 관 펌프에 의한 흡수량: SP VF 15(공급자: 베타)
- [0559] 분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로 좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다. 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.
- [0560] d) 하소
- [0561] 그 후 분무 건조된 물질을 650℃에서 2 시간 동안 하소 처리하였다.
- [0562] 특성화
- [0563] 하소된 물질은 붕소 함량 1.9 중량%, 규소 함량 41 중량%, 총 유기 탄소(TOC) 함량 0.18 중량%이었다. 입자 크기 분포는 6.5 μm의 Dv10, 26.9 μm의 Dv50, 및 82.2 μm의 Dv90을 특징으로 하였다.
- [0564] **비교예 1.2: MWW 골격 구조를 가진 탈붕소화 제올라이트 물질의 제조**
- [0565] a) 탈붕소화
- [0566] 525 kg의 물을 환류 냉각기가 장착된 용기에 넣었다. 40 r.p.m.에서 교반하면서, 비교예 1.1에 따라 얻어진 분무 건조된 물질 35 kg을 물에 현탁하였다. 이어서, 용기를 폐쇄하고, 환류 냉각기를 작동시켰다. 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다. 70 r.p.m.에서 교반하면서, 용기의 내용물을 10 시간 이내에 100℃로 가열하였고, 10 시간 동안 이 온도를 유지하였다. 그 후, 용기의 내용물을 50℃ 미만의 온도로 냉각시켰다.
- [0567] MWW 골격 구조를 가진 생성된 탈붕소화 제올라이트 물질을 2.5 bar의 질소 압력 하에 여과에 의해 현탁액으로부터 분리하였고, 탈이온수로 4회 세정하였다. 여과 후, 여과 케이크를 질소 기류에서 6 시간 동안 건조시켰다.
- [0568] MWW 골격 구조를 가진 얻어진 탈붕소화 제올라이트 물질은 잔류 수분 함량이 160℃에서 IR(적외선) 스케일을 사용하여 측정할 때 79%이었다.

- [0569] b) 분무 건조
- [0570] 상기 섹션 c)에 따라 얻어진 잔류 수분 함량이 79%인 질소 건조 여과 케이크로부터, 탈이온수에 의해 수성 현탁액을 제조하였고, 현탁액은 고형분이 15 중량%이었다. 이 현탁액을 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 분무 건조시켰다:
- [0571] 건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소
- [0572] 온도 건조 가스:
- [0573] - 온도 분무탑(안): 304℃
- [0574] - 온도 분무탑(밖): 147-150℃
- [0575] - 온도 여과기(안): 133-141℃
- [0576] - 온도 세정기(안): 106-114℃
- [0577] - 온도 세정기(밖): 13-20℃
- [0578] 압력차 여과기: 1.3-2.3 mbar
- [0579] 노즐:
- [0580] - 2 요소 노즐: 공급자 니로, 직경 4 mm
- [0581] - 노즐 가스 처리량: 23 kg/h
- [0582] - 노즐 가스 압력: 2.5 bar
- [0583] 작동 모드: 질소 직선
- [0584] 사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑
- [0585] 형태: 분무탑 - 여과기 - 세정기
- [0586] 가스 플로우: 550 kg/h
- [0587] 여과재: Nomex® 니들 펠트 20 m²
- [0588] 개요 관 펌프에 의한 흡수량: VF 10(공급자: 베더)
- [0589] 분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로 좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다.
- [0590] 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.
- [0591] 특성화
- [0592] MWW 골격 구조를 가진 분무 건조된 제올라이트 물질은 붕소 함량 0.08 중량%, 규소 함량 42 중량%, 및 총 유기탄소(TOC) 함량 0.23 중량%이었다. 입자 크기 분포는 6.9 μm 의 Dv10, 22.1 μm 의 Dv50, 및 55.2 μm 의 Dv90을 특징으로 하였다.
- [0593] **비교예 1.3 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 제조**
- [0594] 비교예 1.2에 따라 얻어진 MWW 골격 구조를 가진 탈붕소화 제올라이트 물질에 기초하여, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 제조하였다.
- [0595] a) 열수 합성
- [0596] 출발 물질: 탈이온수: 244.00 kg
- [0597] 피페리딘: 118.00 kg
- [0598] 테트라부틸오르토티탄산염: 10.90 kg
- [0599] 탈붕소화 제올라이트 물질: 54.16 kg

- [0600] MWW 골격 구조를 가진 탈붕소화 제올라이트 물질 54.16 kg을 제1 용기(A)에 이동시켰다.
- [0601] 제2 용기(B)에, 200.00 kg의 탈이온수를 이동시키고, 80 r.p.m.에서 교반하였다. 118.00 kg의 피페리딘을 교반하면서 첨가하고, 첨가 중에, 혼합물의 온도를 약 15℃ 증가시켰다. 이어서, 10.90 kg의 테트라부틸오르토티탄 산염과 20.00 kg의 탈이온수를 첨가하였다. 그 후 60 분간 계속 교반하였다.
- [0602] 그 후 용기(B)의 혼합물을 용기(A)로 옮기고, 용기(A)에서 교반을 시작하였다(70 r.p.m.). 24.00 kg의 탈이온수를 용기(A)에 채우고, 용기(B)로 이동시켰다.
- [0603] 그 후 용기(B)에서 혼합물을 70 r.p.m.에서 60분간 교반하였다. 교반 시작 시, 용기(B)에서 혼합물의 pH는 pH 전극에 의해 측정할 때 12.6이었다.
- [0604] 70 r.p.m.에서 상기 교반 후, 도수를 50 r.p.m.으로 감소시키고, 용기(B)의 혼합물을 5 시간 이내에 170℃의 온도로 가열하였다. 50 r.p.m.의 일정 교반 속도에서, 용기(B)의 혼합물 온도를 자생 압력 하에 120 시간 동안 170℃의 실질적으로 일정한 온도에 유지하였다. Ti-MWW의 이 결정화 동안, 10.6 bar 이하의 압력 증가가 관찰되었다. 이어서, pH가 12.6인 얻어진 현탁액을 5 시간 이내에 냉각시켰다.
- [0605] 냉각된 현탁액을 여과시키고, 분리된 모액을 폐수 배출로 이동시켰다. 여과 케이크를 2.5 bar의 질소 압력 하에 탈이온수로 4회 세정하였다. 마지막 세정 단계 후, 여과 케이크를 질소 기류에서 6 시간 동안 건조시켰다.
- [0606] b) 분무 건조
- [0607] 246 kg의 상기 여과 케이크로부터, 수성 현탁액을 탈이온수에 의해 제조하였고, 현탁액은 고형분이 15 중량%이었다. 이 현탁액을 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 분무 건조시켰다:
- [0608] 건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소
- [0609] 온도 건조 가스:
- [0610] - 온도 분무탑(안): 304℃
- [0611] - 온도 분무탑(밖): 147-152℃
- [0612] - 온도 여과기(안): 133-144℃
- [0613] - 온도 세정기(안): 111-123℃
- [0614] - 온도 세정기(밖): 12-18℃
- [0615] 압력차 여과기: 1.8-2.8 mbar
- [0616] 노즐:
- [0617] - 2 요소 노즐: 공급자 니로, 직경 4 mm
- [0618] - 노즐 가스 처리량: 23 kg/h
- [0619] - 노즐 가스 압력: 2.5 bar
- [0620] 작동 모드: 질소 직선
- [0621] 사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑
- [0622] 형태: 분무탑 - 여과기 - 세정기
- [0623] 가스 플로우: 550 kg/h
- [0624] 여과재: Nomex® 니들 펠트 20 m²
- [0625] 개요 관 펌프에 의한 흡수량: VF 10(공급자: 베더)
- [0626] 분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로 좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다. 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.

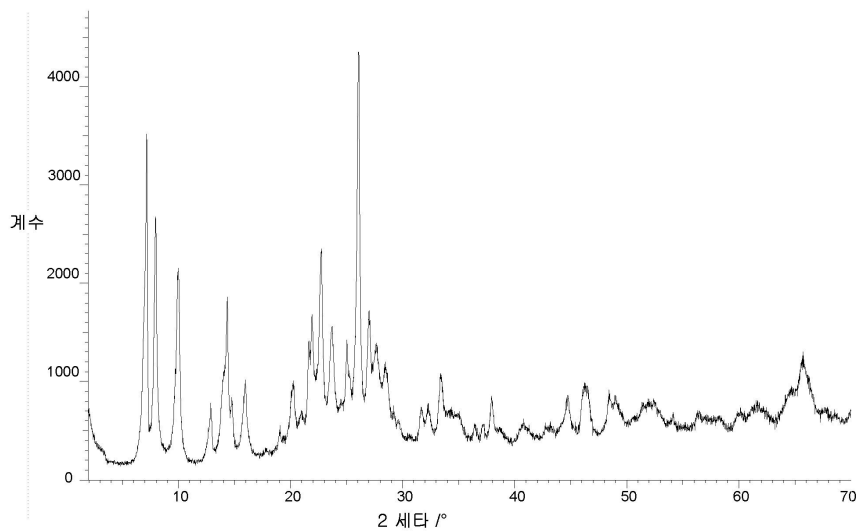
- [0627] 특성화
- [0628] MWW 골격 구조를 가진 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질은 규소 함량 37 중량%, 티탄 함량 2.4 중량%, 및 총 유기 탄소(TOC) 함량 7.5 중량%이었다. 입자 크기 분포는 6.9 μm 의 Dv10, 22.1 μm 의 Dv50, 및 65.2 μm 의 Dv90을 특징으로 하였다.
- [0629] **비교예 1.4: MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 산 처리**
- [0630] 비교예 1.3에서 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 하기에 기재한 바와 같이 산 처리하였다.
- [0631] a) 산 처리
- [0632] 출발 물질: 탈이온수: 690.0 kg
- [0633] 질산(53% 수용액) 900.0 kg
- [0634] 1.3으로부터 얻어진 분무 건조된 제올라이트 물질: 53.0 kg
- [0635] 670.0 kg의 탈이온수를 용기에 채웠다. 900 kg의 질산을 첨가하고, MWW 골격 구조를 가진, 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질 53.0 kg를 50 r.p.m.에서 교반하면서 첨가하였다. 생성된 혼합물을 15분간 더 교반하였다. 이어서, 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다.
- [0636] 1 시간 이내에, 용기에서 혼합물을 100℃로 가열하고, 이 온도에서 그리고 자생 압력 하에 교반하면서 20 시간 동안 유지하였다. 그 후 이와 같이 얻어진 혼합물을 2 시간 이내에 50℃ 미만의 온도로 냉각시켰다.
- [0637] b) 분리
- [0638] 냉각된 혼합물을 여과시키고, 여과 케이크를 2.5 bar의 질소 압력 하에 탈이온수로 6회 세정하였다. 마지막 세정 단계 후, 여과 케이크를 질소 기류에서 10 시간 건조시켰다. 6회 세정 단계 후 세정수는 pH가 약 2.7이었다. 225.8 kg의 건조된 여과 케이크를 얻었다.
- [0639] c) 분무 건조
- [0640] b)로부터 얻어진 여과 케이크로부터, 탈이온수에 의해 수성 현탁액을 제조하였고, 현탁액은 고형분이 15 중량%이었다. 이 현탁액을 분무탑에서 하기 분무 건조 조건으로 분무 건조시켰다:
- [0641] 건조 가스, 노즐 가스: 공업용 질소
- [0642] 온도 건조 가스:
- [0643] - 온도 분무탑(안): 304-305℃
- [0644] - 온도 분무탑(밖): 151℃
- [0645] - 온도 여과기(안): 141-143℃
- [0646] - 온도 세정기(안): 109-118℃
- [0647] - 온도 세정기(밖): 14-15℃
- [0648] 압력차 여과기: 1.7-3.8 mbar
- [0649] 노즐:
- [0650] - 2 요소 노즐: 공급자 니로, 직경 4 mm
- [0651] - 노즐 가스 처리량: 23 kg/h
- [0652] - 노즐 가스 압력: 2.5 bar
- [0653] 작동 모드: 질소 직선
- [0654] 사용된 장치: 1개 노즐이 있는 분무탑
- [0655] 형태: 분무탑 - 여과기 - 세정기

- [0656] 가스 플로: 550 kg/h
- [0657] 여과재: Nomex® 니들 펠트 20 m²
- [0658] 개요 관 펌프에 의한 흡수량: VF 10(공급자: 베더)
- [0659] 분무탑은 길이가 2,650 mm, 직경이 1,200 mm인 수직으로 배열된 실린더로 이루어졌고, 실린더는 밑에서 원뿔로 좁아졌다. 원추의 길이는 600 mm이었다. 실린더 선두에, 분무화 수단(2 요소 노즐)이 배열되었다. 분무 건조된 물질을 분무탑의 여과기 하류에서 건조 가스로부터 분리한 후, 건조 가스를 세정기로 통과시켰다. 현탁액을 노즐의 내부 개구부로 통과시키고, 개구부를 둘러싸는 고리 형상 슬릿으로 노즐 가스를 통과시켰다.
- [0660] 특성화
- [0661] MWW 골격 구조를 가진 분무 건조된 산 처리 티탄 함유 제올라이트 물질은 규소 함량 42 중량%, 티탄 함량 1.6 중량%, 및 총 유기 탄소(TOC) 함량 1.7 중량%이었다.
- [0662] d) 하소
- [0663] 그 후 분무 건조된 물질을 회전 하소기에서 650℃에 2 시간 동안 하소 처리하였다.
- [0664] 특성화
- [0665] 하소된 물질은 규소 함량 42.5 중량%, 티탄 함량 1.6 중량% 및 총 유기 탄소(TOC) 함량 0.15 중량%이었다. 골격 구조의 격자 정수(c)는 XRD에 의해 측정할 때 값이 25.5 ± 0.2 옹스트롬이었다. UV/VIS 스펙트럼은 200 내지 220 nm 범위에서 제1 최대 대역, 250 내지 265 nm 범위에서 제2 최대 대역, 및 320 내지 340 nm 범위에서 제3 최대 대역을 나타냈다. 각각의 XRD 패턴과 UV/VIS 스펙트럼을 도 5와 6에 도시한다. DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 랭뮤어 표면은 612 m²/g이었고, DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착에 의해 측정된 다점 BET 비표면적은 442 m²/g이었다. DIN 66133에 따른 Hg 세공 측정에 따라 측정된 총 침입 부피는 4.9 ml/g이었다. XRD에 의해 측정된 결정화도는 80%이었고, 평균 미결정 크기는 31 nm이었다. 입자 크기 분포는 7.8 μm의 Dv10, 29.8 μm의 Dv50, 및 93.6 μm의 Dv90을 특징으로 하였다.
- [0666] 실시예 1, 2 및 비교예 1의 결과 비교
- [0667] 실시예 1과 실시예 2를 본 발명에 따라, 즉 탈붕소화 처리하고, 이어서 티탄의 열수 혼입 처리하는 붕소 함유 제올라이트 물질을 제공하는 것을 포함하는 방법에 의해 수행하며, 여기서 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 분무 건조 전에 모액으로부터 분리하지 않지만, 티탄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액을 직접 분무 건조시키며, 이와 같이 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 추가로 산 처리한다.
- [0668] 비교예 1을 탈붕소화 처리하고, 이어서 티탄의 열수 혼입 처리하는 붕소 함유 제올라이트 물질을 제공하는 것을 포함하는 방법에 따라 수행하며, 여기서 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 분무 건조 전에 모액으로부터 분리하고, 이와 같이 얻어진, MWW 골격 구조를 가진, 분무 건조된 티탄 함유 제올라이트 물질을 추가로 산 처리한다.
- [0669] 본 발명에 따른 실시예 1과 실시예 2로부터 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 비교예 1에 따라 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질과 비교하여 층간 거리가 감소한다. 이러한 층간 거리는 골격 구조의 격자 정수(c)로 표시되며, 본 발명에 따라 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질에 대한 값은 25.2 ± 0.2 옹스트롬이며, 비교예 1에 따라 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질에 대한 값은 25.5 ± 0.2 옹스트롬이다.
- [0670] 추가로, 본 발명에 따라 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질은 총 유기 탄소(TOC) 함량이 비교예 1에 따라 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질(0.15 중량%)과 비교하여 더 낮다(0.1 중량% 미만).
- [0671] 또한, 본 발명에 따라 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 UV/VIS 스펙트럼은 200 내지 220 nm 범위의 최대 대역을 나타냈고, 250 nm보다 높은 범위의 최대 대역을 나타내지 않았다. 이에 비해, 비교예 1에 따라 얻어진 티탄 함유 제올라이트 물질의 UV/VIS 스펙트럼은 200 내지 220 nm 범위의 최대 대역, 및 또한 250 내지 265 nm 범위의 최대 대역, 그 외에 320 내지 340 nm 범위의 최대 대역을 나타냈다.
- [0672] 실시예 3: 프로펜의 에폭시화용 촉매로서 MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질의 시험

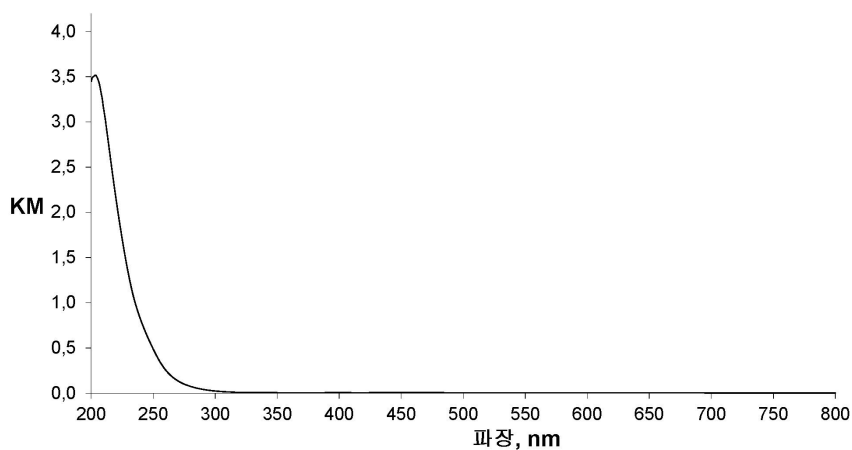
- [0673] 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1로부터 얻어진, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질을 참조예 2에 기재한 바와 같이 PO 시험하였다. 하기 값을 얻었다:
- [0674] 실시예 1에 따라 얻어진 제올라이트 물질: 11.5 중량% PO
- [0675] 실시예 2에 따라 얻어진 제올라이트 물질: 10.1 중량% PO
- [0676] 비교예 1에 따라 얻어진 제올라이트 물질: 9.8 중량% PO
- [0677] 명백히, 이들 시험에서는 본 발명에 따른, MWW 골격 구조를 가진 티탄 함유 제올라이트 물질이 산화제로서 과산화수소를 사용하는, 용매로서 아세토니트릴에서 프로펜으로부터 프로필렌 옥사이드의 제조를 위한 양호한 촉매로서 역할할 수 있으며, 선행 기술의 교시에 따라 제조된 각 제올라이트 물질보다 더 양호한 특성을 가진다는 사실을 보여준다.

도면

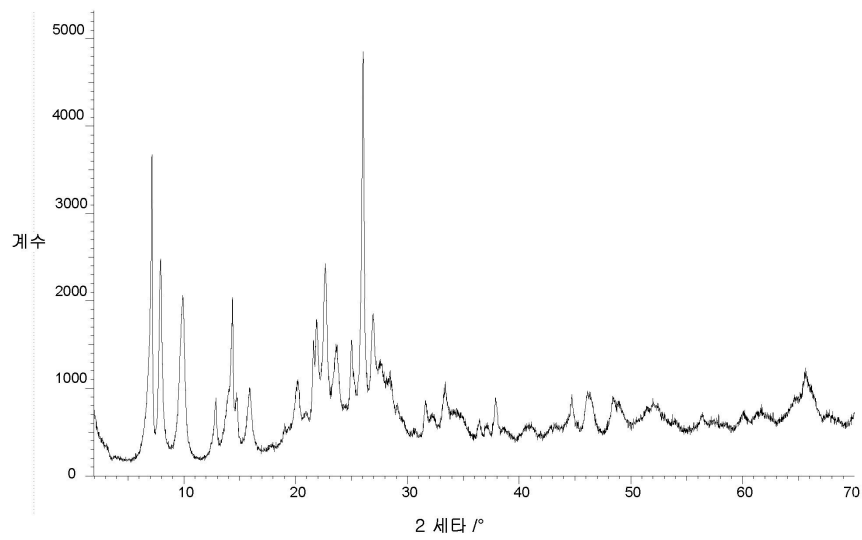
도면1



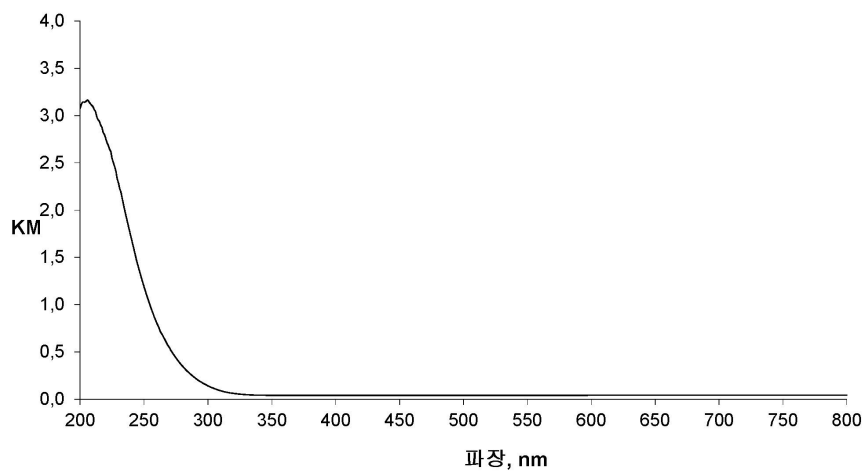
도면2



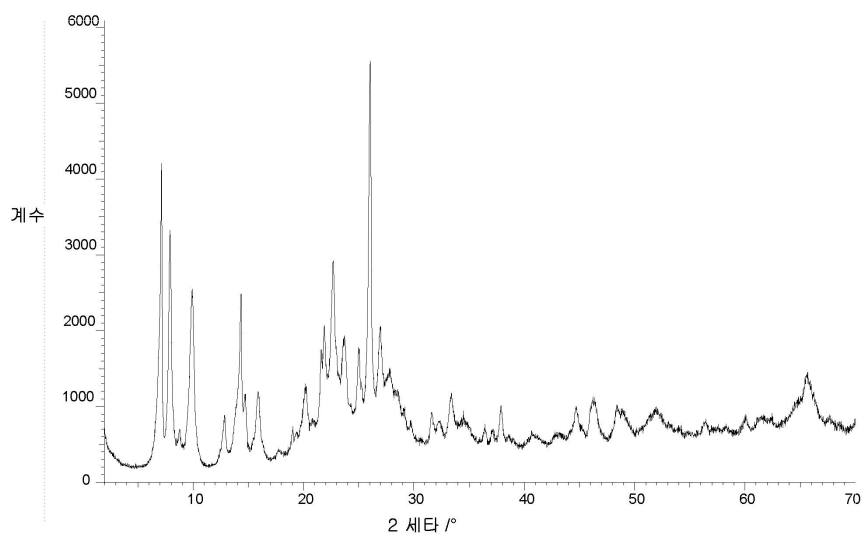
도면3



도면4



도면5



도면6

