



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0070052
(43) 공개일자 2017년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/48 (2006.01) C01B 37/02 (2006.01)
C01B 39/08 (2006.01) C01B 39/40 (2006.01)
C01B 39/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 39/48 (2013.01)
C01B 37/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7009998
(22) 출원일자(국제) 2015년10월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년04월13일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2015/091979
(87) 국제공개번호 WO 2016/058541
국제공개일자 2016년04월21일
(30) 우선권주장
PCT/CN2014/088647 2014년10월15일 중국(CN)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
마우러 스테판
중국 상하이 201204 푸둥 시즌스 빌라스 후아 무
로드 1983 하우스 215
펠러 올리히
독일 67435 노이슈타트 암 스택켄 14아
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

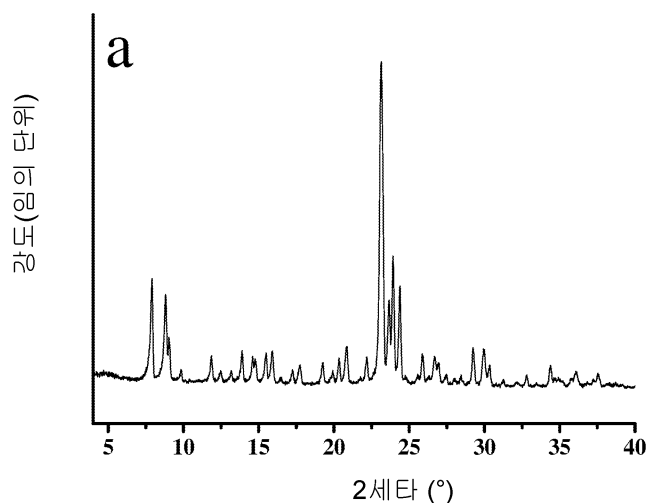
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 제올라이트 물질의 고체열 합성 및 이로부터 수득한 제올라이트

(57) 요약

본원은, Y가 4가 원소를 나타내는 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 (1) 하나 이상의 YO_2 공급원, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물, 및 하나 이상의 구조 유도제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및 (2) 단계 (1)에서 수득한 혼합물을 결정화하여 상기 제올라이트 물질을 수득하는 단계를 포함하고, 이 때 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 상기 혼합물은 YO_2 100 중량%를 기준으로 35 중량% 이하의 H_2O 를 함유한다. 본원은 또한, 상기 방법에 따라 수득되는 제올라이트 물질 및 SiO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 제공하며, 이 때 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서 Q3 신호와 관련된 피크의 총 적분값 대 Q4 신호와 관련된 피크의 총 적분값의 비는 0 : 100 내지 20 : 80의 범위이다. 본원은 또한 상기 제올라이트 물질의 용도를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 39/087 (2013.01)

C01B 39/40 (2013.01)

C01B 39/44 (2013.01)

(72) 발명자

시아오 평-쇼우

중국 질린 130023 창춘 밍더 로드 22 1-10

명 시양쥐

중국 저지양 310058 항조우 유향탕 로드 388

우 천밍

중국 저지양 310058 항조우 유향탕 로드 388

명세서

청구범위

청구항 1

Y가 4가 원소를 나타내는 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 제조하는 방법으로서,

상기 방법은

(1) 하나 이상의 YO_2 공급원, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물, 및 하나 이상의 구조 유도제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

(2) 단계 (1)에서 수득한 혼합물을 결정화하여, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 수득하는 단계

를 포함하고,

이 때 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 상기 혼합물이, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 35 중량% 이하의 H_2O 를 함유하는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Y가 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물이 하나 이상의 플루오라이드 염 및/또는 하이드로젠 플루오라이드를 포함하는, 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도제가 하나 이상의 유기 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 상기 혼합물 중 하나 이상의 구조 유도제: YO_2 의 몰비가 0.01 내지 2의 범위인, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 상기 혼합물 중 플루오라이드: YO_2 의 몰비가 0.01 내지 5의 범위인, 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (1)에서 시드(seed) 결정이 추가로 제공되는, 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (1)에서 하나 이상의 X_2O_3 공급원이 추가로 제공되고, 이 때 X는 3가 원소를 나타내는, 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (2)의 결정화가 상기 혼합물의 가열을 수반하는, 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

단계 (2)에서 상기 혼합물이 자생적인 압력하에서 결정화되는, 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 수득가능한 및/또는 수득된, 골격 구조 중에 YO_2 를 포함하는 제올라이트 물질.

청구항 12

골격 구조 중에 SiO_2 를 포함하는 제올라이트 물질로서, 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서, Q3 신호와 관련된 피크의 총 적분값 대 Q4 신호와 관련된 피크의 총 적분값의 비가 0:100 내지 20:80의 범위인, 제올라이트 물질.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

Q3 신호와 관련된 피크는, -95 내지 -108.75 ppm 범위에 위치한 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 내 피크를 나타내고,

Q4 신호와 관련된 피크는, -108.76 내지 -125 ppm의 범위에 위치한 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 내 피크를 나타내는, 제올라이트 물질.

청구항 14

분자체로서, 흡착제로서, 이온-교환을 위한, 촉매로서 및/또는 촉매 지지체로서의, 제 12 항 또는 제 13 항에 따른 제올라이트 물질의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질의 제조 방법 뿐만 아니라 상기 방법에 따라 수득한 및/또는 수득가능한 제올라이트 물질에 관한 것으로, 이 때 Y는 4가 원소를 나타내며, 상기 방법은 혼합물에 함유된 YO_2 100중량%를 기준으로 35 중량% 이하의 H_2O 를 함유하는 혼합물의 고체열 결정화를 수반한다. 또한, 본 발명은, 예를 들어 본 발명에 따른 전술한 고체열 합성에 의해 달성될 수 있듯이, ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에 함유된 Q3 및 Q4 신호의 특정 상대 강도로 특징지어지는, SiO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 합성된 그대로의 제올라이트 물질에 관한 것이다. 마지막으로, 본 발명은, 본 발명의 물질의 특정 적용에서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 결정질 알루미늄실리케이트계 제올라이트는 높은 표면적, 큰 기공 용적, 균일한 미세 다공성 채널 및 우수한 열 및 열수 안정성으로 인해 정유 및 정밀 화학 제품 생산의 산업적 공정에서 촉매로 널리 사용된다. 초기에는, LTA, FAU, BEA 및 MFI 골격 구조를 갖는 것과 같은 제올라이트가 알칼리성 매질에서 합성되었다. 후에, 플루오라이드를 사용하여 다양한 종류의 제올라이트, 특히 실리카가 풍부한 제올라이트 및 전체-실리카 제올라이트, 예를 들어 MFI, FER, BEA, LTA, TON 및 EUO 골격 구조를 갖는 것을 합성할 수 있음이 발견되었다. 이러한 합성은 용매, 예를 들어 물, 알콜 및/또는 이온성 액체의 존재를 필요로 하며, 따라서, 수열, 용매열 또는 이온열 조건 하에서 수행된다. 최근 문헌 [Ren et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 15173-15176] 및 [Jin et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 9172-9175]은 알루미늄실리케이트계 및 알루미늄포스페이트계 제올라이트의 무-용매 합성을 보고하였고, 이들은, 제올라이트 수율의 증가, 수질 오염의 감소, 및 종래의 합성 방법론에서 접하는 고압 조건의 생략과 같은 이점을 강조하였다. 무-용매 합성 방법론의 중요성은 또한 문헌 [Morris et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 2163-2165]에도 강조되어 있다.

[0003] 문헌 [Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4019-4025]은 유기 템플릿(organotemplate)의 부재 하의 제올라이트, 특히 ZSM-5 및 베타 제올라이트의 무-용매 합성에 관한 것이다.

[0004] 종래의 합성과 비교하여, 상기 고체열 합성은 무-용매 합성과 관련된 모든 이점을 가질 뿐만 아니라 최소한의 유기 템플릿을 사용한다. 이러한 모든 이점을 고려할 때, 고체열 합성의 방법론이 제올라이트 합성의 새로운 장을 열고 가까운 장래에 산업적 생산에 매우 중요할 것이라고 여겨진다.

[0005] 용매 부재 하(특히 물 부재 하)의 제올라이트의 합성 방법을 개발하는 것과 관련하여 진보가 이루어졌음에도 불구하고, 상기 방법은 반응 혼합물에 존재하는 고형 물질의 양을 기준으로 하여 출발 물질에 함유된 상당한 양의 용매, 특히 결정화 수 형태의 물을 여전히 사용한다. 따라서, 용매의 완전 부재가 아니라면 보다 적은 양의 용매, 특히 물을 사용하여 수행될 수 있는 제올라이트 물질의 제조를 위한 합성 절차의 개발에 대한 필요성이 남아있다. 또한, 분자체로서, 흡착체로서, 이온-교환용으로 사용하기 위한 전례없는 물리적 및 화학적 특성을 나타내는 신규한 제올라이트 물질을 제공할 필요성이 있고, 이러한 제올라이트 물질에 기초한 새로운 촉매 및/또는 촉매 지지체에 대한 지속적인 필요성은 말할 필요도 없다.

발명의 내용

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 단지 매우 적은 양의 물의 존재 하에 또는 심지어는 임의의 용매의 완전 부재 하에 수행될 수 있는 제올라이트 물질의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은, 용매 및 특히 물의 부재 하에 수행될 수 있는, 신규한 제조 합성 절차 관점에서 독특한 물리적 및 화학적 특성을 나타내는 신규한 제올라이트 물질을 제공하는 것이다. 따라서, 놀랍게도, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물 및 하나 이상의 구조 유도제의 존재 하에 제올라이트 물질의 합성을 수행함으로써, 고체열 합성을 통해, 상기 반응 혼합물 중의 매우 미미한 양의 물의 존재 하에, 심지어는 물 또는 임의의 다른 용매의 완전 부재 하에, 제올라이트 물질을 결정화하는 것이 가능하다는 것이 밝혀졌다. 또한, 전술한 고체열 합성에 따르면, 골격 구조 내의 구조적 결함 및/또는 불규칙성이 특히 적기 때문에, 전례 없는 물리적 및 화학적 특성을 나타내는 제올라이트 물질을 수득할 수 있다는 것이 예기치 않게 발견되었다. 보다 구체적으로, 물의 부재 하에 제올라이트 물질을 제조함으로써, 상기 제올라이트 물질의 기본 골격 구조를 형성하는 YO_4 -사면체가, 상기 사면체의 실질적으로 모든 모서리가 추가의 사면체에 연결되는 것과 같은 방법으로 서로 결합하여 상기 결정 구조의 결함이 최소화된다는 것이 놀랍게도 발견되었다.

[0007] 따라서, 본 발명은, Y가 4가 원소를 나타내는 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 제조하는 방법으로서,

[0008] 상기 방법은

[0009] (1) 하나 이상의 YO_2 공급원, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물, 및 하나 이상의 구조 유도제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

[0010] (2) 단계 (1)에서 수득한 혼합물을 결정화하여, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 수득하는 단계

[0011] 를 포함하고,

[0012] 이 때 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 상기 혼합물이, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결

정화되는 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로 35 중량% 이하의 H_2O 를 함유한다.

[0013] 본 발명에 따라, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물은 YO_2 100 중량%를 기준으로 35 중량% 이하의 H_2O 를 함유한다. 따라서, YO_2 100 중량%를 기준으로 H_2O 가 35 중량% 이하의 양을 초과하지 않는다면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 H_2O 의 양과 관련하여 특별한 제한은 없다. 따라서, 예로서, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물은, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로 30 중량% 이하의 H_2O 를 함유할 수 있고, 바람직하게는 상기 혼합물은 25 중량% 이하, 보다 바람직하게는 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 15 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하의 H_2O 를 함유할 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물은, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로 0.01 중량% 이하의 H_2O 를 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0014] 단계 (2)에서 결정화된 상기 제올라이트 물질과 관련하여, 제올라이트 물질이 YO_2 를 골격 구조 중에 포함한다면, 나타낼 수 있는 골격 구조에 대해 특별한 제한은 적용되지 않는다. 따라서, 예로서, 단계 (2)에서 결정화된 상기 제올라이트 물질의 골격 구조는 BEA, BEC, CHA, EUO, FAU, FER, HEU, ITH, ITW, LEV, MEL, MFI, MOR, MTN, MWW 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합된 구조로 이루어지는 군으로부터 선택할 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (2)에서 결정화된 상기 제올라이트 물질은, BEA, BEC, CHA, EUO, FAU, FER, HEU, ITH, ITW, LEV, MEL, MFI, MOR, MTN, MWW 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합된 구조로 이루어지는 군으로부터 선택된 골격 구조를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, BEA, BEC, EUO, ITH, ITW, MFI, MTN 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합된 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 골격 구조를 갖는다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (2)에서 결정화된 상기 제올라이트 물질은 BEA, EUO, MFI, MTN 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합된 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 골격 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (2)에서 결정화된 상기 제올라이트 물질은 대안적으로 BEC, ITH 및 ITW, 및 이들 둘 이상의 혼합된 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 골격 구조를 가지는 것이 특히 바람직하다.

[0015] 본 발명의 방법에 따라 제조된 상기 제올라이트 물질의 골격 구조에 함유된 4가 원소 Y와 관련하여, YO_2 로서 4가 원소 Y를 포함하는 제올라이트 물질이 골격 구조 중에 함유되어 있다면, 원칙적으로 임의의 적합한 4가 원소 Y가 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, Y는 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 이 때 Y는 Si를 포함하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 상기 4가 원소 Y가 Si여서 SiO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 본 발명의 방법에 따라 제조되는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 YO_2 공급원에 관해서는 특별한 제한이 적용되지 않아, 임의의 적합한 공급원 또는 공급원의 혼합물이 사용될 수 있다. 본 방법의 바람직한 실시양태, 특히 상기 4가 원소 Y가 Si를 포함하는 실시양태, 및 특히 4가 원소 Y가 Si인 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 SiO_2 공급원이 단계 (1)에서 제공된다. SiO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 수득한다면, 상기 바람직한 양태에 따라 단계 (1)에서 제공될 수 있는 하나 이상의 SiO_2 공급원에 대해서는 특별한 제한이 적용되지 않아, 원칙적으로 임의의 적합한 하나 이상의 SiO_2 공급원이 제공될 수 있다. 따라서, 예로서, 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 YO_2 (특히 SiO_2) 공급원은 실리카, 실리케이트, 규산, 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 YO_2 , 특히 SiO_2 공급원은 실리카, 알칼리 금속 실리케이트, 규산, 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 하나 이상의 YO_2 , 특히 SiO_2 공급원은 건식 실리카(fumed silica), 콜로이드성 실리카, 반응성 비정질 고체 실리카, 실리카 겔, 발열(pyrogenic) 실리카, 리튬 실리케이트, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트, 규산 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 건식 실리카, 실리카 겔, 발열 실리카, 소듐 실리케이트, 규산, 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 하나 이상의 YO_2 , 특히 SiO_2 공급원은 건식 실리카, 실리카

겔, 발열 실리카 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공된 하나 이상의 YO_2 , 특히 SiO_2 공급원은 건식 및/또는 발열 실리카, 바람직하게는 건식 실리카를 포함하는 것이 특히 바람직하고, 하나 이상의 YO_2 공급원은 건식 실리카 및/또는 발열 실리카가 특히 바람직하고, 건식 실리카가 바람직하다.

[0017] 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물과 관련하여, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 본 발명의 공정의 단계 (2)에서 결정화될 수 있다면, 사용될 수 있는 하나 이상의 플루오로라이드 함유 화합물의 유형 또는 사용될 수 있는 다양한 플루오라이드 함유 화합물의 수에 대해 아무런 특별한 제한이 적용되지 않는다. 따라서, 예로서, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물은 하나 이상의 플루오라이드 염 및/또는 하이드로겐 플루오라이드를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물은 하이드로겐 플루오라이드 및/또는 플루오라이드 염을 포함하며, 상기 플루오라이드 염은 암모늄 플루오라이드, 금속 플루오라이드, 유기 플루오라이드 염, 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 암모늄 플루오라이드, 금속 플루오라이드, 유기 플루오라이드 염 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 암모늄 플루오라이드, 알칼리 금속 플루오라이드, 알칼리토금속 플루오라이드, 알킬암모늄 플루오라이드 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 암모늄 플루오라이드, 알칼리 금속 플루오라이드, 모노(C_1-C_4)알킬암모늄 플루오라이드, 다이(C_1-C_4)알킬암모늄 플루오라이드, 트라이(C_1-C_4)알킬암모늄 플루오라이드, 테트라(C_1-C_4)알킬암모늄 플루오라이드 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 암모늄 플루오라이드, 리튬 플루오라이드, 소듐 플루오라이드, 포타슘 플루오라이드, 루비듐 플루오라이드, 세슘 플루오라이드, 모노(C_1-C_3)알킬암모늄 플루오라이드, 다이(C_1-C_3)알킬암모늄 플루오라이드, 트라이(C_1-C_3)알킬암모늄 플루오라이드, 테트라(C_1-C_3)알킬암모늄 플루오라이드 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 암모늄 플루오라이드, 리튬 플루오라이드, 소듐 플루오라이드, 포타슘 플루오라이드, 루비듐 플루오라이드, 세슘 플루오라이드, 포타슘 플루오라이드, 모노(C_1-C_2)알킬암모늄 플루오라이드, 다이(C_1-C_2)알킬암모늄 플루오라이드, 트라이(C_1-C_2)알킬암모늄 플루오라이드, 테트라(C_1-C_2)알킬암모늄 플루오라이드 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 방법에 따르면, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물이, 암모늄 플루오라이드, 하이드로겐 플루오라이드, 소듐 플루오라이드, 칼륨 플루오라이드 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하며, 더욱 바람직하게는, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물이 암모늄 플루오라이드 및/또는 하이드로겐 플루오라이드, 바람직하게는 암모늄 플루오라이드를 포함한다. 그러나, 본 발명에 따르면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물로서 암모늄 플루오라이드가 사용되는 것이 특히 바람직하다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 대안적으로, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물이 암모늄 하이드로겐 다이플루오라이드를 포함하는 것이 바람직하고, 암모늄 하이드로겐 다이플루오라이드가, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 상기 혼합물 중의 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물로서 사용되는 것이 보다 바람직하다.

[0018] 단계 (2)에서 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 결정화될 수 있다면, 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도제에 대해 특별한 제한이 적용되지 않는다. 그러나, 본 발명에 따르면, 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도제는 하나 이상의 유기 화합물, 바람직하게는 알칸 및 이의 유도체, 아민, 암모늄 염, 이미다졸리늄 염 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 화합물을 포함한다. 따라서, 원칙적으로, 본 발명의 방법에서 이들의 사용이, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질의 제조를 허용한다면, 하나 이상의 구조 유도제에 대해 특별한 제한이 적용되지 않아, 제올라이트 물질의 제조에 대한 임의의 적합한 하나 이상의 구조 유도제가 상기 구조 유도제, 특히 당 업계에서 사용되는 유기 화합물 중에서 사용될 수 있다. 따라서, 예로서, 본 발명의 방법에 사용되는 하나 이상의 구조 유도제 중에 하나 이상의 유기 화합물, 특히 알칸 및 이의 유도체, 아민, 암모늄 염 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물이 포함될 수 있으나, 본 발명에 사용될 수 있는 하나 이상의 구조 유도제는 전술한 화합물 및 이의 혼합물에 국한되지 않는다.

[0019] 따라서, 예로서 추가로, 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도제 중에 바람직하게 포함되는 하나 이상의 유기 화합물은 테트라알킬암모늄 염, 알케닐트라이알킬암모늄 염, 아릴트라이알킬암모늄 염, 다이알킬디아릴암모늄 염, 헤테로사이클릭 아민, 헤테로사이클릭 암모늄 염, 아다만틸암모늄 염, 알킬렌다이암모늄 염, N-알킬-트라이알킬렌암모늄 염, N,N'-다이아릴-트라이알킬렌암모늄 염, 알킬아민, 사이클로알킬암모늄 염, 다이알킬

암모늄 염, 퀴누클리딘 및 그의 유도체, 퀴누클리디늄 염, 노보네인 및 그의 유도체, 트라이알킬렌다이아민, 트라이알킬이미다졸리늄 염 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터, 보다 바람직하게는 테트라메틸암모늄 염, 트라이메틸에틸암모늄 염, 다이메틸에틸암모늄 염, 테트라에틸암모늄 염, 트라이에틸프로필암모늄 염, 에틸트라이프로필암모늄 염, 테트라프로필암모늄 염, 트라이메틸프로필암모늄 염, 다이메틸다이프로필암모늄 염, 메틸트라이프로필암모늄 염, N-(2-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N-(1-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N-(1-프로펜-2-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N,N,N-트라이(C₁-C₃)알킬벤질암모늄 염, N,N,N-다이(C₁-C₃)알킬다이벤질암모늄 염, (C₄-C₆)헤테로사이클릭 아민, (C₄-C₆)헤테로사이클릭 암모늄 염, N,N,N-(C₁-C₃)트라이알킬-아다만틸암모늄 염, N,N,N,N',N',N'-헥사(C₁-C₃)알킬-(C₃-C₇)알킬렌다이암모늄 염, N,N'-다이(C₁-C₃)알킬-트라이(C₁-C₃)알킬렌암모늄 염, N,N'-다이아릴-트라이(C₁-C₃)알킬렌다이암모늄 염, 트라이(C₁-C₃)알킬아민, 다이(C₁-C₃)알킬(C₅-C₇)사이클로알킬아민, (C₁-C₃)알킬(C₅-C₇)다이사이클로알킬아민, (C₃-C₇)알킬렌다이아민, N,N,N',N'-테트라(C₁-C₂)알킬(C₃-C₇)알킬렌다이아민, N,N,N-트라이(C₁-C₂)알킬(C₅-C₇)사이클로알킬암모늄 염, 아조니오-바이사이클로(C₆-C₁₀)알칸, 퀴누클리딘 및 그의 유도체, N-(C₁-C₃)알킬퀴누클리디늄 염, 아미노노보네인 및 그의 유도체, 트라이(C₁-C₃)알킬렌다이아민, 트라이(C₁-C₃)알킬이미다졸리늄 염 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터, 보다 바람직하게는 테트라메틸암모늄 염, 다이메틸다이에틸암모늄 염, 테트라에틸암모늄 염, 다이에틸다이프로필암모늄 염, 테트라프로필암모늄 염, 다이메틸다이프로필암모늄 염, N-(2-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N-(1-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N,N,N-트라이에틸벤질암모늄 염, N,N,N-에틸다이메틸벤질암모늄 염, N,N,N-다이에틸메틸벤질암모늄 염, N,N,N-다이에틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-트라이메틸벤질암모늄 염, N,N,N-다이메틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-다이메틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-에틸메틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-다이에틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-에틸프로필다이벤질암모늄 염, N,N,N-메틸프로필다이벤질암모늄 염, N,N,N-다이프로필다이벤질암모늄 염, (C₅-C₆)헤테로사이클릭아민, N,N-(C₁-C₃)다이알킬-이미다졸리늄 염, N,N-다이(C₁-C₃)알킬피페리디늄 염, N,N,N-(C₁-C₂)트라이알킬-아다만틸암모늄 염, N,N,N,N',N',N'-헥사(C₁-C₂)알킬-(C₅-C₇)알킬렌다이암모늄 염, N,N'-다이(C₁-C₂)알킬-트라이(C₁-C₂)알킬렌암모늄 염, N,N'-다이벤질-트라이(C₁-C₂)알킬렌다이암모늄 염, (C₅-C₆)사이클로알킬아민, 트라이(C₁-C₂)알킬아민, 다이(C₁-C₂)알킬(C₅-C₆)사이클로알킬아민, (C₁-C₂)알킬(C₅-C₆)다이사이클로알킬아민, (C₄-C₆)알킬렌다이아민, N,N,N',N'-테트라(C₁-C₂)알킬(C₄-C₆)알킬렌다이아민, N,N,N-트라이(C₁-C₂)알킬(C₅-C₆)사이클로알킬암모늄 염, 아조니오-바이사이클로(C₇-C₉)알칸, 3-퀴누클리딘 및 그의 유도체, N-(C₁-C₂)알킬퀴누클리디늄 염, 아미노노보네인 및 그의 유도체, 트라이(C₁-C₂)알킬렌다이아민, 1,2,3-트라이(C₁-C₂)알킬이미다졸리늄 염, 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 테트라프로필암모늄 염, 테트라에틸암모늄 염, 다이에틸다이메틸암모늄 염, N-(2-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N,N,N-트라이메틸벤질암모늄 염, N,N,N-다이벤질다이메틸암모늄 염, 헥사메틸렌다이이민, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염, N,N-다이메틸-3,3-다이메틸피페리디늄 염, N,N-메틸에틸-3,3-다이메틸피페리디늄 염, N,N-다이메틸-2-메틸피페리디늄 염, N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 염, N,N,N-트라이메틸-2-아다만틸암모늄 염, 헥사메토늄 염, 1-메틸-1-아조니아-4-아자바이사이클로 [2.2.2]옥탄, 1,4-다이벤질-1,4-다이아조니아바이사이클로 [2.2.2]옥탄, 사이클로헥실아민, N,N-다이메틸사이클로헥실아민, N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 염, 1,3,3,6,6-펜타메틸-6-아조니오-바이사이클로[3.2.1]옥탄, N-알킬-3-퀴누클리딘, N-메틸퀴누클리디늄 염, N,N,N-트라이알킬-엑소아미노노보네인, 트라이에틸렌다이아민 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도체는 테트라프로필암모늄 염, 테트라에틸암모늄 염, 헥사메토늄 염, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염, 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 그러나, 본 발명에 따르면, 테트라프로필암모늄 염, 테트라에틸암모늄 염, 헥사메토늄 염, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염, 트라이에틸렌다이아민, 1,2,3-트라이메틸이미다졸리늄 염, 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물이 본 발명의 방법의 단계 (1)에서의 하나 이상의 구조 유도체로서 제공되는 것이 특히 바람직하다.

[0020] 본 발명의 방법의 단계 (1) 및 단계 (2)에서 수득된 상기 혼합물의 결정화 시에 YO₂를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 수득될 수 있다면, 본원에서 정의된 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도체 중에 바람직하게 포함되는 상기 유기 염, 특히 상기 암모늄 염과 관

련하여, 상기 염의 음이온 또는 음이온들에는 특별한 제한이 적용되지 않는다. 따라서, 예로서, 본 발명의 방법의 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따르면, 유기 염, 특히 암모늄 염의 음이온은, 하이드록사이드, 할라이드, 나이트레이트, 나이트라이드, 설페이트, 설파이트, 포스페이트, 포스파이트, 시아나이드 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도제 중에 바람직하게 포함되는 유기 염, 특히 바람직하게는 암모늄 염의 음이온은, 하이드록사이드, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 나이트레이트, 설페이트, 하이드로겐설페이트, 다이하이드로겐설페이트, 시아나이드 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 하이드록사이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 이들의 둘 또는 셋의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 따라, 본원에서 정의된 바와 같은 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도제 중에 바람직하게 포함되는 하나 이상의 유기 염, 특히 하나 이상의 암모늄 염의 음이온이 요오다이드 및/또는 브로마이드이고, 바람직하게는 브로마이드인 것이 특히 바람직하다.

[0021] 본 발명에 따르면, 단계 (1)에서 수득한 혼합물로부터 단계 (2)에서 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 결정화될 수 있다면, 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 하나 이상의 구조 유도제의 양에 대해서는 특별한 제한이 적용되지 않는다. 따라서, 예로서, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물 중의 하나 이상의 구조 유도제: YO_2 의 몰비는 0.01 내지 2의 범위일 수 있으며, 바람직하게는 하나 이상의 구조 유도제: YO_2 의 몰비는 0.03 내지 1, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.5, 보다 바람직하게는 0.07 내지 0.3, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.25의 범위일 수 있다. 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물 중의 하나 이상의 구조 유도제: YO_2 의 몰비가 0.15 내지 0.2의 범위에 포함되는 것이 특히 바람직하다.

[0022] 본 발명의 방법에서 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 제조된다면, 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물의 양에 대해서는, 하나 이상의 구조 유도제에서와 동일하게 적용되어, 원칙적으로 임의의 상정 가능한 양이 사용될 수 있다. 따라서, 예로서, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물 중 플루오라이드: YO_2 의 몰비는 0.01 내지 5의 범위에 포함될 수 있으며, 플루오라이드: YO_2 몰비는 바람직하게는 0.05 내지 3, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2, 보다 바람직하게는 0.15 내지 1.5, 보다 바람직하게는 0.25 내지 1.25의 범위에 포함될 수 있다. 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물 중 플루오라이드: YO_2 의 몰비가 0.5 내지 1.0의 범위에 포함되는 것이 특히 바람직하다.

[0023] 본 발명에 따르면, 하나 이상의 YO_2 공급원, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물 및 하나 이상의 구조 유도제 이외에 하나 이상의 추가 성분이 단계 (1)의 상기 혼합물에 제공될 수 있다. 이와 관련하여, 역시, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 단계 (2)에서 결정화될 수 있다면, 단계 (1)에서 상기 혼합물에 제공될 수 있는 추가 성분의 종류 및/또는 수에 대해서는 특별한 제한이 적용되지 않는다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 시드 결정이 추가로 제공되는 것이 특히 바람직하다. 단계 (2)에서 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 결정화될 수 있다면, 단계 (1)에서 추가로 제공될 수 있는 시드 결정의 양에 대해서는 특별한 제한이 적용되지 않는다. 따라서, 예로서, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100중량%를 기준으로 0.1 내지 20 중량%의 범위로 시드 결정이 단계 (1)에서 추가로 제공될 수 있고, 추가로 제공될 수 있는 시드 결정의 양은 바람직하게는 0.3 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 12 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 8 중량%의 양이다. 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 시드 결정은 5 내지 7 중량% 범위의 양으로 단계 (1)에서 추가로 제공되는 것이 특히 바람직하다.

[0024] 단계 (2)에서, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 결정화될 수 있다면, 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 시드 결정의 유형에 대해서는 특별한 제한이 적용되지 않아, 임의의 상정 가능한 물질을 시드 결정으로 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 상기 시드 결정은 하나 이상의 제올라이트 물질을 포함하고, 바람직하게는 본원에서 정의된 바와 같은 본 발명의 방법의 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 수득한, YO_2 를 포함하는 제올라이트 물질의 골격 구조를 갖는, 하나 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 것이

바람직하다. 따라서, 전술한 바와 같이, 본 발명의 방법에 따라 수득할 수 있는 제올라이트 물질의 골격 구조는 특별한 제한이 없어, 본 발명의 방법에서 바람직하게 사용되는 상기 시드 결정 중에 포함될 수 있는 상기 제올라이트 물질의 골격 구조에 특별한 제한이 없다. 그러나, 본 발명에 따르면, 상기 시드 결정은 BEA, CHA, EUO, FAU, FER, HEU, ITH, LEV, MEL, MFI, MOR, MTN, MWV 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트 물질을 포함하고, 보다 바람직하게는 상기 시드 결정은 BEA, CHA, EUO, FAU, FER, ITH, LEV, MFI, MOR, MTN, MWV 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어지는 군으로부터, 보다 바람직하게는 BEA, EUO, ITH, 및 이들의 둘 또는 셋의 혼합된 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트 물질을 포함한다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 상기 시드 결정에 포함된 하나 이상의 제올라이트 물질은 BEA 및/또는 EUO 골격 구조를 갖고, 보다 더 바람직하게는 BEA 및/또는 EUO 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트 물질 구조가 시드 결정으로서 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공된다. 그러나, 대안적으로, 본 발명의 방법에 따르면, 특히 바람직하게는 상기 시드 결정에 포함된 하나 이상의 제올라이트 물질이 ITH 골격 구조를 갖고, 더더욱 바람직하게는 ITH 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트 물질이 시드 결정으로서 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공된다.

[0025] 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 바람직하게 제공되는 상기 시드 결정 중에 본원에서 정의된 바와 같은 본 발명의 방법의 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 수득된 제올라이트 물질이 포함되는 것이 바람직하며, 바람직하게는 본원에서 정의된 바와 같은 본 발명의 방법의 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 수득되고/되거나 수득가능한 상기 제올라이트 물질이 단계 (1)에서 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질의 제조를 위한 시드 결정으로서 제공된다.

[0026] 하나 이상의 YO_2 공급원, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물, 하나 이상의 구조 유도제에 추가하여, 그리고 선택적인 시드 결정에 추가하여, 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공될 수 있는 추가의 성분과 관련하여, 단계 (1)에서 하나 이상의 X_2O_3 공급원이 추가로 제공될 수 있으며, 이 때 X는 3가 원소를 나타낸다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (1)과 단계 (2)에서 수득된 혼합물의 결정화로부터 YO_2 및 X_2O_3 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 수득하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 3가 원소 X와 관련하여, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 단계 (2)의 결정화로부터 수득될 수 있고, 바람직하게는 단계 (2)의 결정화로부터 YO_2 및 X_2O_3 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 수득될 수 있다면, 특별한 제한 적용 없이 원칙적으로 임의의 적합한 3가 원소 X가 사용될 수 있다. 따라서, 예로서, X는 Al, B, In, Ga, Fe 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 X는 Al, B, Fe 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 방법에 따르면, X는 Fe 및/또는 B이고, 보다 바람직하게는 X는 B인 것이 특히 바람직하다.

[0027] 또한, 단계 (1)에서 추가로 제공될 수 있는 하나 이상의 X_2O_3 공급원에 추가하여 또는 이에 대안적으로, 하나 이상의 Z_2O_5 공급원(여기서, Z는 5가 원소를 나타냄)이 하나 이상의 YO_2 공급원, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물, 하나 이상의 구조 유도제, 선택적인 시드 결정 및 선택적인 X_2O_3 에 추가하여 단계 (1)에서 추가로 제공될 수 있다. YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 본 발명의 방법의 단계 (2)의 결정화로부터 수득될 수 있다면, Y 및 X에 대해 임의의 적합한 5가 원소 Z가 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는데, 상기 5가 원소 Z는, YO_2 및 Z_2O_5 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 단계 (1)과 단계 (2)에서 수득한 혼합물의 결정화로부터 수득될 수 있도록 선택되는 것이 바람직하다. 따라서, 예로서, Z는 P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 이 때 Z는 바람직하게는 P, As, V 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법에 따르면, Z가 P 및/또는 As이고, 보다 바람직하게는 Z가 P인 것이 특히 바람직하다.

[0028] 하나 이상의 YO_2 공급원, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물, 하나 이상의 구조 유도제, 선택적인 시드 결정, 선택적인 하나 이상의 X_2O_3 공급원 및 선택적으로 하나 이상의 Z_2O_5 공급원에 추가하여, 단계 (1)에서 상기 혼합물에 제공될 수 있는 성분에 대한 제한은 없지만, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물이 특정 원소를 특정 양 초과로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 예로서, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물은 알칼리 금속, 특히 나트륨 및/또는 칼륨을 특정 양을 초과하지 않게 함유하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되는 혼합물은, 단

계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로 5 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na를 함유하고, 단계 (1)에서 제공된 상기 혼합물은, 단계 (1)에서 제공되는 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 보다 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na를 함유한다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물은, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 0.001 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na를 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0029]

본 발명에 따르면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 특정 양을 초과하여 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다. 특히, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물이 5 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유하는 것이 보다 바람직하고, 상기 혼합물은 보다 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유한다. 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물이 0.001 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0030]

단계 (1)에서 제공된 상기 혼합물 중 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속, 특히 나트륨 및/또는 칼륨의 양에 관한 바람직한 제한에 부가하여 또는 이에 대안적으로, 상기 혼합물은 인 및/또는 알루미늄을 특정 양을 초과하지 않게 함유하는 것이 바람직하다. 특히, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물은 5 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물은, 단계 (1)에서 제공된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 3 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 포함하는 것이 보다 바람직하며, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 함유한다. 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (1)에서 제공되는 혼합물은 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로 0.001 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0031]

바람직한 생성물이 수득될 수 있다면, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 수득하기 위한 단계 (2)에서 사용할 수 있는 결정화 조건과 관련하여, 상기 결정화 공정의 온도 및 압력에 특별한 제한은 적용되지 않는다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질의 결정화를 허용하기 위해 단계 (2)에서 제공되는 혼합물을 가열하는 것이 필요할 수 있다. YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 결정화될 수 있다면, 단계 (2)에서 결정화가 수행되는 온도에 대해 특별한 제한이 적용되지 않아, 예로서, 단계 (2)의 결정화는 80 내지 220 °C 범위의 온도에서 혼합물의 가열을 수반할 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (2)의 결정화는 상기 혼합물을 100 내지 200 °C, 보다 바람직하게는 110 내지 190 °C 범위를 포함하는 온도에서 가열하는 것을 수반함이 바람직하다. 본 발명에 따르면, 단계 (2)의 결정화는 120 내지 180 °C 범위를 포함하는 온도에서 상기 혼합물을 가열하는 것을 수반함이 특히 바람직하다.

[0032]

단계 (2)에서 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 수득될 수 있다면, 단계 (2)에서 결정화가 수행될 수 있는 압력에 대해서는 특별한 제한이 적용되지 않는다. 따라서, 예로서, 단계 (2)의 결정화는 개방 시스템과 같이 주변 압력 하에 수행될 수 있거나, 또는 주위 압력에 비해 상승된 압력에서 수행될 수 있으며, 특히 예로서 단계 (2)의 결정화는 상기 혼합물의 가열을 수반한다. 따라서, 단계 (2)의 결정화는, Y 제올라이트와 같은 골격 구조 중에 YO_2 를 포함하는 제올라이트 물질을 수득하기 위해 개방 시스템에서 수행될 수 있거나, 또는 결정화가 일어나는 압력을 인위적으로 상승시키거나 및/또는 상기 혼합물의 화학 반응 및/또는 물리적 가열에 의해 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 압력을 생성함으로써 주변 압력에 비해 상승된 압력에서 결정

화될 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (2)에서 상기 혼합물은 자생 압력하에서 결정화되는 것이 바람직하다. 이를 위해, 단계 (2)의 결정화는 바람직하게는 내압 용기에서, 보다 바람직하게는 오토클레이브에서 수행된다.

[0033] YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 수득될 수 있다면, 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 결정화의 지속 시간에 대해서도 역시 특별한 제한이 적용되지 않는다. 단계 (2)의 상기 결정화가 상기 혼합물의 가열을 수반하는 경우, 상기 가열은 0.1 내지 50 일 범위의 기간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 상기 혼합물을 0.3 내지 30 일, 보다 바람직하게는 0.6 내지 13 일, 보다 바람직하게는 0.8 내지 10 일, 보다 바람직하게는 1 내지 7 일, 보다 바람직하게는 1.5 내지 5 일, 보다 바람직하게는 2 내지 4.5 일 범위의 기간 동안 가열한다. 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (2)의 상기 가열이 2.5 내지 3.5 일 범위의 기간 동안 수행되는 것이 특히 바람직하다.

[0034] YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이 수득될 수 있다면, 단계 (1)에서 제공되는 상기 혼합물이 단계 (2)에서 결정화를 위해 제공되는 상태에 대해 특별한 제한은 적용되지 않아, 임의의 등급의 혼합물이 원칙적으로 이를 위해 사용될 수 있다. 그러나, 본 방법의 발명에 따르면, 하나 이상의 YO_2 공급원, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물, 하나 이상의 구조 유도제, 선택적인 시드 결정, 선택적인 하나 이상의 X_2O_3 공급원 및 선택적인 Z_2O_5 의 혼합에 추가하여, 상기 혼합물을 단계 (2)의 결정화 전에 추가로 균질화하는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법에 따르면, 상기 바람직한 균질화는 단계 (2)의 결정화 전에 추가의 혼합 단계에 의해 달성될 수 있으며, 바람직하게는 상기 추가 혼합은 단계 (1)에서 제공된 상기 혼합물의 그라인딩 및/또는 밀링을 포함하며, 보다 바람직하게는 단계 (1)에서 제공된 상기 혼합물을 단계 (2)의 결정화 전에 밀링함으로써 균질화한다.

[0035] 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 상기 혼합물에 추가로 제공될 수 있는 성분과 관련하여, 상기 방법은 또한, 단계 (1)에 따라 혼합물을 제공하고 단계 (1)에서 수득된 혼합물을 결정화하는 단계에 한정되지 않고, 예를 들어, 단계 (2)의 결정화 전에 단계 (1)에서 수득된 상기 혼합물의 전술한 균질화뿐만 아니라 단계 (2)에서 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질의 결정화 후에 수행되는 하나 이상의 단계로서, 단계 (1)에서 혼합물을 제공하기 전에 수행되는 추가 단계 및/또는 단계 (1)에서의 혼합물의 제공과 단계 (2)에서의 이의 결정화 사이에 수행되는 추가 단계를 추가로 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (2)에서 수득된 YO_2 를 포함하는 제올라이트 물질은, 단계 (2)에서 수득된 YO_2 를 포함하는 제올라이트 물질을 하소하는 단계(단계 (3))로 추가로 처리되는 것이 바람직하다.

[0036] 따라서, 본원에서 정의된 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따른 본 발명의 방법은 바람직하게는, (3) 단계 (2)에서 수득한 YO_2 를 포함하는 제올라이트 물질을 하소시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0037] 바람직한 하소가 수행될 수 있는 온도에 대해 특별한 제한은 적용되지 않아, 하소는 예를 들어 300 내지 900 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (2)에서 수득한 YO_2 를 포함하는 제올라이트 물질의 단계 (3)에서의 하소는 400 내지 700 °C 범위, 보다 바람직하게는 450 내지 650 °C의 범위, 보다 바람직하게는 500 내지 600 °C의 범위의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0038] YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질의 제조 방법에 관한 것에 추가하여, 본 발명은 또한, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질에 관한 것으로, 이 때 상기 물질은, 본원에서 기술하는 바와 같이 본 발명의 방법의 특정 또는 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 수득되는 것이다. 또한, 본 발명은, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질에 관한 것으로, 이는 본원에 기술한 본 발명의 방법의 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 수득할 수 있는(즉 수득가능한) 것일 수 있다. 특히, 본 발명은, 실제로 제조되거나 수득되는 방법과는 독립적으로, 본 발명의 방법에 따라 수득될 수 있는, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질에 관한 것으로, 본 발명의 방법에 따라 수득할 수 있는 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 상기 제올라이트 물질은 상기 방법에 의해 직접 수득된 물질로 제한되지 않는다.

[0039] 전술한 제올라이트 물질에 추가하여, 본 발명은 또한 SiO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질에 관한 것으로, 이 때 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR 에서, Q3 신호와 관련된 피크들, 바람직하게는

분리된(deconvoluted) 피크들의 총 적분값 대 Q4 신호와 관련된 피크들, 바람직하게는 분리된 피크들의 총 적분값의 비가 0:100 내지 20:80의 범위이다.

[0040] 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 Q3 및 Q4 신호와 관련된 피크들, 바람직하게는 분리된 피크들의 총 적분값의 비에 대해 전술한 정의를 충족시키는 한, 본 발명에 따르면, ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 갖는, 골격 구조 중에 SiO_2 를 포함하는 본 발명의 제올라이트 물질을 수득할 수 있는 방법에 대해 특별한 제한은 없다. 그러나, 본 발명에 따르면, SiO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질이, 상기 4가 원소 Y가 Si를 포함하고, 보다 바람직하게는 상기 4가 원소가 Si를 나타내는, 본 발명의 방법의 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 수득가능하고/하거나 수득된 것이 바람직하다.

[0041] Q3 신호 대 Q4 신호의 총 적분값의 비가 0:100 내지 20:80의 범위에 포함된다면, 골격 구조 중에 SiO_2 를 포함하는 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR과 관련하여, Q3 및 Q4와 관련된 피크들, 바람직하게는 분리된 피크들의 총 적분값의 비에 대해 특별한 제한은 적용되지 않는다. 그러나, 본 발명에 따르면, Q3 신호와 관련된 피크들, 바람직하게는 분리된 피크들의 총 적분값 대 Q4 신호와 관련된 피크들, 바람직하게는 분리된 피크들의 총 적분값의 비가 2:98 내지 18:82, 보다 바람직하게는 4:96 내지 17:83, 보다 바람직하게는 6:94 내지 16:84, 보다 바람직하게는 8:92 내지 15:85, 보다 바람직하게는 10:90 내지 14:86의 범위에 포함되는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명에 따르면, 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서 Q3 신호와 관련된 피크들, 바람직하게는 분리된 피크들의 총 적분값 대 Q4 신호와 관련된 피크들, 바람직하게는 분리된 피크들의 총 적분값의 비는 11:89 내지 13:87 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0042] 본원에서 사용되는 용어 "합성된 그대로"와 관련하여, 상기 용어는, 본원에 정의된 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질이 이의 합성 이후 임의의 유형의 후-처리를 거치지 않았음을 나타낸다. 특히, 상기 용어는 제올라이트 물질의 합성 직후의 상태를 나타내며, 대부분, 그 합성에 실제로 사용되는 방법 및 선택적으로 추가의 세척 단계(바람직하게는 증류수 세척)에 적용가능하다면, 제올라이트 물질을 반응 용액으로부터 분리하기 위한 제올라이트 물질의 여과와 같은, 상기 반응 혼합물로부터 단리시키는 절차만을 거친다. 본 발명에 따른 용어 "합성된 그대로"는, 바람직하게는, 이의 합성 후, 상기 제올라이트 물질이 표준 주위 온도 및 압력(SATP)에 비해 상승된 온도 및 압력, 즉 25 °C 초과 및 100 kPa 초과의 절대 압력에서 처리되지 않고, 상기 제올라이트 물질이 그 골격의 화학적 및/또는 물리적 변형을 일으킬 수 있는 하나 이상의 물질 또는 물질들의 혼합물과 접촉되지 않고, 보다 바람직하게는 이의 완전한 제조 이후 증류수 이외의 하나 이상의 물질과 접촉되지 않음을 나타낸다. 본 발명에 따르면, 상기 용어 "합성된 그대로"는, 합성 직후의 제올라이트 물질을 나타내며, 선택적인 분리 및 선택적인 정제 후, ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서, 특히 본 발명의 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 정의된 바와 같은 Q3 및 Q4 신호와 관련된 피크, 특히 그들의 ppm 값 및 상대 강도에 변화를 유도하는 처리 절차를 거치지 않은 것이 특히 바람직하다.

[0043] ^{29}Si MAS NMR이, Q4 신호와 관련된 피크들, 바람직하게는 분리된 피크들의 검출, 및 Q3 신호와 관련된 최종 피크들, 바람직하게는 분리된 피크들의 검출을 허용한다면, ^{29}Si MAS NMR의 특정 측정법 및 그 스펙트럼의 분리(deconvolution)에 대해 특별한 제한은 적용되지 않는다. 본 발명에 따르면, 상기 분리는 피크핏(PeakFit) 소프트웨어(버전 4.11, 시스탯 소프트웨어 사(Systat Software Inc.), 캘리포니아주 산호세 소재)를 사용하여 수행하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명에 따르면, ^{29}Si MAS NMR의 측정 및 이의 분리는 본원의 실험 부분에 기재된 절차에 따라 수행되는 것이 바람직하다.

[0044] ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서 확인된 Q4 및 최종 Q3 신호로부터의 분리된 피크의 강도와 관련하여, 각각의 Q3 및 Q4 신호의 총 적분값이 계산되는 분리된 피크의 최소 강도에 대해 특별한 제한은 적용되지 않는다. 그러나, 본 발명에 따르면, 분리 후 피크의 적분값이, 1 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및 Q3 신호로부터의 분리된 피크의 총 강도를 기준으로, 1 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및 최종 Q3 신호로부터의 분리된 피크를 나타내는 것이 바람직하고, 분리 후 피크의 적분값이, 2 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및 Q3 신호로부터의 분리된 피크의 총 강도를 기준으로, 2 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및 최종 Q3 신호로부터의 분리된 피크를 나타내는 것이 보다 바람직하고, 분리 후 피크의 적분값이, 3 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및 Q3 신호로부터의 분리된 피크의 총 강도를 기준으로, 3 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및 최종 Q3 신호로부터의 분리된 피크를 나타내는 것이 보다 바람직하고, 분리 후 피크의 적분값이, 4 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및

Q3 신호로부터의 분리된 피크의 총 강도를 기준으로, 4 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및 최종 Q3 신호로부터의 분리된 피크를 나타내는 것이 보다 바람직하다. 그러나, 본 발명에 따르면, 분리 후 피크의 적분값이, 5 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및 Q3 신호로부터의 분리된 피크의 총 강도를 기준으로, 5 % 이상의 상대 강도를 나타내는 Q4 및 최종 Q3 신호로부터의 분리된 피크를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0045] SiO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR에서 Q4 및 최종 Q3 신호의 최대 ppm 값과 관련하여, 각각의 신호가 Q4 및 최종 Q3 신호, 즉 각 산소 브릿지(bridge) 통해 직접 인접한 네 개의 규소 원자를 갖는 규소 원자(Q4 실리카 중 $[\text{Si}(\text{SiO}_4)]$)로부터의 신호 및 각 산소 브릿지를 통해 직접 인접한 세 개의 규소 원자만을 갖는 규소 원자(Q3 실리카 중 $[\text{Si}(\text{SiO}_3(\text{OR}))]$)로부터의 신호로 할당될 수 있다면, 특별한 제한은 적용되지 않는다(이 때 R은 Si가 아니며, R은 바람직하게는 H이다). 그러나, 본 발명에 따르면, Q3 신호와 관련된 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 내 피크, 바람직하게는 Q3 신호와 관련된 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 내 분리된 피크는 -95 내지 -108.75 ppm의 범위에 있는 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 내 피크를 나타내고, Q4 신호와 관련된 피크, 바람직하게는 분리된 피크는 -108.76 내지 -125 ppm의 범위에 있는 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 내 피크를 나타내는 것이 바람직하다. 본 발명에 따르면, 또한, Q3 신호와 관련된 피크, 바람직하게는 분리된 피크는 -98 내지 -108.7 ppm의 범위에 있는 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 내 피크를 나타내고, Q4 신호와 관련된 피크, 바람직하게는 분리된 피크는 -108.8에서 -122 ppm의 범위에 있는 피크를 나타내며, 보다 바람직하게는, Q3 신호와 관련된 피크는 약 -100 내지 -108.5 ppm의 범위에 있는 피크를 나타내고 Q4 신호와 관련된 피크는 -109 내지 -120 ppm의 범위에 있는 피크를 나타내며, 보다 바람직하게 Q3 신호와 관련된 피크는 -101 내지 -108 ppm의 범위에 있는 피크를 나타내고 Q4 신호와 관련된 피크는 -109.5 내지 -119 ppm 범위에 있는 피크를 나타낸다. 본 발명에 따르면, Q3 신호와 관련된 피크, 바람직하게는 분리된 피크가 -101.5 내지 -107.5 ppm의 범위에 있는 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 내의 피크를 나타내고, Q4 신호와 관련된 피크, 바람직하게는 분리된 피크는 -110 내지 -118 ppm의 범위에 있는 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 내의 피크를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0046] 본 발명에 따르면, 골격 구조 중에 SiO_2 를 포함하는 합성된 그대로의 제올라이트 물질에 함유될 수 있는 추가의 성분, 특히 골격 구조 중에 함유될 수 있는 Si 이외의 추가의 원소들에 대해 특별한 제한이 적용되지 않는다. 따라서, 본 발명에 따르면, 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 골격 구조는, X가 3가 원소를 나타내는 X_2O_3 를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 골격 구조에 추가로 포함될 수 있는 3가 원소에 대해 특별한 제한이 적용되지 않아, Si에 추가하여 임의의 적합한 3가 원소 또는 3가 원소의 조합이 존재할 수 있다. 그러나, 상기 3가 원소 X는 Al, B, In, Ga, Fe 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 골격 구조가 X_2O_3 를 추가로 포함하는 실시양태에서, X가 Fe 및/또는 B를 포함하고, 바람직하게는 B를 포함하고, 보다 바람직하게는 X가 Fe 및/또는 B, 바람직하게는 B인 것이 특히 바람직하다.

[0047] 내부에 SiO_2 를 포함하는 합성된 그대로의 제올라이트 물질이 가질 수 있는 특정 골격 구조에 관해서는, 본 발명에 따르면 특별한 제한이 적용되지 않아, 제올라이트 물질은 원칙적으로 유추할 수 있는 임의의 골격 구조를 가질 수 있다. 따라서, 예로서, 본 발명의 합성된 그대로의 제올라이트 물질은 BEA, BEC, CHA, EUO, FAU, FER, HEU, ITH, ITW, LEV, MEL, MFI, MOR, MTN, MWW 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 상기 제올라이트 물질은 BEA, BEC, CHA, EUO, FAU, FER, ITH, ITW, LEV, MFI, MOR, MTN, MWW 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 BEA, EUO, MFI, MTN 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명에 따르면, 합성된 그대로의 제올라이트 물질은 BEA, EUO, MFI, MTN 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 골격 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다. 그러나, 본 발명에 따르면, 대안적으로, 합성된 그대로의 제올라이트 물질이 BEC, ITH 및 ITW, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 골격 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0048] 본 발명의 제올라이트 물질에 함유될 수 있는 추가의 성분에 관해 원칙적으로는 아무런 제한이 없음에도 불구하고, 본 명세서에서 정의된 바와 같은 본 발명의 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따른 구조 골격 중에 SiO_2 를 포함하는 제올라이트 물질은 특정 원소를 특정 양을 초과하여 함유하지 않는다. 따라서, 예로서,

SiO₂를 골격 구조 중에 포함하는 본 발명의 제올라이트 물질은 알칼리 금속, 특히 나트륨 및/또는 칼륨을 특정 양을 초과하여 함유하지 않는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따르면, SiO₂를 골격 구조 중에 포함하는 본 발명의 제올라이트 물질은, 골격 구조 중에 함유된 SiO₂ 100 %를 기준으로, 5 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na를 함유하는 것이 바람직하고, SiO₂를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질은, 골격 구조 중에 함유된 SiO₂ 100 %를 기준으로, 보다 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na 함유한다. 그러나, 본 발명에 따르면, 본 발명의 제올라이트 물질은 골격 구조에 함유된 SiO₂ 100 중량%를 기준으로 0.001 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na를 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0049] 본 발명에 따르면, SiO₂를 골격 구조 중에 포함하는 본 발명의 제올라이트 물질은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 특정 양을 초과하여 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다. 특히, SiO₂를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질은 그 골격 구조 중에 포함된 SiO₂ 100 중량%를 기준으로, 5 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유하는 것이 바람직하고, 상기 제올라이트 물질은 보다 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유한다. 본 발명에 따르면, SiO₂를 골격 구조 중에 포함하는 본 발명의 제올라이트 물질은, 그 골격 구조에 함유된 SiO₂ 100 중량%를 기준으로, 0.001 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0050] SiO₂를 골격 구조 중에 포함하는 본 발명의 제올라이트 물질 내의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속, 특히 나트륨 및/또는 칼륨의 양과 관련된 상기 바람직한 제한에 추가하여 또는 대안적으로, 상기 제올라이트 물질은 인 및/또는 알루미늄을 특정 양을 초과하여 함유하지 않는 것이 바람직하다. 특히, SiO₂를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질은, SiO₂를 포함하는 본 발명의 제올라이트 물질에 함유된 SiO₂ 100 중량%를 기준으로, 5 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따르면, 제올라이트 물질은, 골격 구조에 함유된 SiO₂ 100 중량%를 기준으로, 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 따르면, SiO₂를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질은, 골격 구조에 함유된 SiO₂ 100 중량%를 기준으로, 0.001 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0051] 본 발명에 따르면, 제올라이트 물질이 나타낼 수 있는 표면적에 대해 특별한 제한은 없다. 따라서, 예로서, 본 발명의 제올라이트 물질은 150 내지 800 m²/g 범위의 BET 표면적을 나타낼 수 있으며, 바람직하게는 본원에서 정의된 바와 같은 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따른 본 발명의 제올라이트 물질은 175 내지 700 m²/g, 보다 바람직하게는 200 내지 650 m²/g, 보다 바람직하게는 225 내지 625 m²/g, 보다 바람직하게는 250 내지 600 m²/g, 보다 바람직하게는 275 내지 575 m²/g 범위의 BET 표면적을 나타낸다. 그러나, 본 발명에 따르면, 제올라이트 물질은 300 내지 550 m²/g 범위의 BET 표면적을 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0052] 그러나, 본 발명에 따르면, 상기 제올라이트 물질은 150 내지 600 m²/g 범위, 바람직하게는 175 내지 500 m²/g 범위, 보다 바람직하게는 200 내지 450 m²/g, 보다 바람직하게는 225 내지 425 m²/g, 보다 바람직하게는 250 내지 400 m²/g, 보다 바람직하게는 275 내지 375 m²/g, 보다 바람직하게는 300 내지 350 m²/g 범위의 BET 표면적을 갖는 것이 대안적으로 바람직하다.

[0053] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 제올라이트 물질은 300 내지 800 m²/g, 바람직하게는 350 내지 750 m²/g, 보다 바람직하게는 400 내지 700 m²/g, 보다 바람직하게는 425 내지 650 m²/g, 보다 바람직하게는 450 내지 625 m²/g, 보다 바람직하게는 475 내지 600 m²/g, 보다 바람직하게는 500 내지 575 m²/g, 보다 바람직하게는 525 내지 550 m²/g의 BET 표면적을 갖는 것이 대안적으로 바람직하다.

[0054] 본 발명에 따르면, 본 발명의 제올라이트 물질의 BET 표면적에 대한 값을 결정하는 방법에 관해 특별한 제한은

없어, 원칙적으로 임의의 적합한 방법을 이를 위해 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 본원에 나타낸 바와 같은 BET 표면적에 대한 값은 ISO 9277:2010 측정 표준에 따라 측정하는 것이 바람직하다.

[0055] 마지막으로, 본 발명은 또한, 본원에 기술된 본 발명의 방법의 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따라 수득되고/되거나 수득가능한 제올라이트 물질의 용도뿐만 아니라 본원에 기술된 특정 및 바람직한 실시양태 중 어느 하나에 따른 SiO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질의 용도에 관한 것이다. 이와 관련하여, 원칙적으로, 전술한 본 발명의 물질을 사용할 수 있는 가능한 용도에 특별한 제한이 적용되는 것은 아니지만, 본 발명은 특히 분자체(molecular sieve)로서, 흡착제로서, 이온-교환을 위한, 촉매로서 및/또는 촉매 지지체로서의, 이들의 용도에 관한 것이다.

[0056] 본 발명은 하기 실시양태를 포함하며, 이들은 하기에서 정의된 각각의 상호의존적으로 기재된 바와 같이 실시양태들의 특정 조합을 포함한다.

[0057] 1. Y가 4가 원소를 나타내는 YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 제조하는 방법으로서,

[0058] 상기 방법은

[0059] (1) 하나 이상의 YO_2 공급원, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물 및 하나 이상의 구조 유도제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

[0060] (2) 단계 (1)에서 수득한 혼합물을 결정화하여, YO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질을 수득하는 단계

[0061] 를 포함하고,

[0062] 이 때, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물이, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 35 중량% 이하의 H_2O 를 함유하고, YO_2 100중량%를 기준으로 바람직하게는 30 중량% 이하, 보다 바람직하게는 25 중량% 이하, 보다 바람직하게는 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 15 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하의 H_2O 를 함유하는, 방법.

[0063] 2. 실시양태 1에 있어서,

[0064] 단계 (2)에서 결정화된 제올라이트 물질이 BEA, BEC, CHA, EUO, FAU, FER, HEU, ITH, ITW, LEV, MEL, BEC, CHA, EUO, FAU, FER, ITH, ITW, LEV, MFI, MOR, MTN, MWV 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 골격 구조를 갖고, 바람직하게는 BEA, BEC, CHA, EUO, FAU, FER, ITH, ITW, LEV, MFI, MOR, MTN, MWV 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 BEA, BEC, EUO, ITH, ITW, MFI, MTN 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 BEC, ITH 및 ITW, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터, 또는 BEA, EUO, MFI, MTN 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 골격 구조를 갖는, 방법.

[0065] 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서,

[0066] Y가 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 Y가 Si인, 방법.

[0067] 4. 실시양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서,

[0068] 하나 이상의 YO_2 공급원이 실리카, 실리케이트, 규산 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하며, 바람직하게는 실리카, 알칼리 금속 실리케이트, 규산 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 건식 실리카, 콜로이드성 실리카, 반응성 비정질 고체 실리카, 실리카 겔, 발열 실리카, 리튬 실리케이트, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트, 규산 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 건식 실리카, 실리카 겔, 발열 실리카, 리튬 실리케이트, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트, 규산 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 건식 실리카, 실리카 겔, 발열 실리카 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나

이상의 화합물을 포함하며, 보다 바람직하게는 하나 이상의 YO_2 공급원이 건식 및/또는 발열 실리카, 바람직하게는 건식 실리카인, 방법.

[0069] 5. 실시양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서,

[0070] 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물이 하나 이상의 플루오라이드 염 및/또는 하이드로젠 플루오라이드, 바람직하게는 하이드로젠 플루오라이드 및/또는 암모늄 플루오라이드, 금속 플루오라이드, 유기 플루오라이드 염 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 암모늄 플루오라이드, 알칼리 금속 플루오라이드, 알칼리 토금속 플루오라이드, 알킬암모늄 플루오라이드 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 암모늄 플루오라이드, 알칼리 금속 플루오라이드, 모노(C_1-C_4)알킬암모늄 플루오라이드, 다이(C_1-C_4)알킬암모늄 플루오라이드, 트라이(C_1-C_4)알킬암모늄 플루오라이드, 테트라(C_1-C_4)알킬암모늄 플루오라이드 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 암모늄 플루오라이드, 리튬 플루오라이드, 소듐 플루오라이드, 포타슘 플루오라이드, 루비듐 플루오라이드, 세슘 플루오라이드, 모노(C_1-C_3)알킬암모늄 플루오라이드, 다이(C_1-C_3)알킬암모늄 플루오라이드, 트라이(C_1-C_3)알킬암모늄 플루오라이드, 테트라(C_1-C_3)알킬암모늄 플루오라이드 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 암모늄 플루오라이드, 리튬 플루오라이드, 소듐 플루오라이드, 포타슘 플루오라이드, 모노(C_1-C_2)알킬암모늄 플루오라이드, 다이(C_1-C_2)알킬암모늄 플루오라이드, 트라이(C_1-C_2)알킬암모늄 플루오라이드, 테트라(C_1-C_2)알킬암모늄 플루오라이드 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 플루오라이드 염을 포함하고,

[0071] 보다 바람직하게는, 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물이, 암모늄 플루오라이드 및/또는 하이드로젠 플루오라이드, 바람직하게는 암모늄 플루오라이드를 포함하고, 보다 바람직하게는 상기 암모늄 플루오라이드가 하나 이상의 플루오라이드 함유 화합물로서, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에서 사용되는, 방법.

[0072] 6. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서,

[0073] 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도체가 하나 이상의 유기 화합물을 포함하고, 이 때 상기 하나 이상의 유기 화합물이 바람직하게는 알칸 및 이의 유도체, 아민, 암모늄 염, 이미다졸리늄 염 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터,

[0074] 더욱 바람직하게는 테트라알킬암모늄 염, 알케닐트라이알킬암모늄 염, 아릴트라이알킬암모늄 염, 다이알킬다이아릴암모늄 염, 헤테로사이클릭 아민, 헤테로사이클릭 암모늄 염, 아다만틸암모늄 염, 알킬렌다이암모늄 염, N-알킬-트라이알킬렌암모늄 염, N,N'-다이아릴-트라이알킬렌암모늄 염, 알킬아민, 사이클로알킬암모늄 염, 다이알킬암모늄 염, 퀴누클리딘 및 그의 유도체, 퀴누클리디늄 염, 노보네인 및 그의 유도체, 트라이알킬렌다이아민, 트라이알킬이미다졸리늄 염 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터,

[0075] 보다 바람직하게는 테트라메틸암모늄 염, 트라이메틸에틸암모늄 염, 다이메틸에틸암모늄 염, 테트라에틸암모늄 염, 트라이에틸프로필암모늄 염, 에틸트라이프로필암모늄 염, 테트라프로필암모늄 염, 트라이메틸프로필암모늄 염, 다이메틸다이프로필암모늄 염, 메틸트라이프로필암모늄 염, N-(2-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N-(1-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N-(1-프로펜-2-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N,N,N-트라이(C_1-C_3)알킬벤질암모늄 염, N,N,N-다이(C_1-C_3)알킬다이벤질암모늄 염, (C_4-C_6)헤테로사이클릭 아민, (C_4-C_6)헤테로사이클릭 암모늄 염, N,N,N-(C_1-C_3)트라이알킬-아다만틸암모늄 염, N,N,N,N',N',N'-헥사(C_1-C_3)알킬-(C_3-C_7)알킬렌다이암모늄 염, N,N'-다이(C_1-C_3)알킬-트라이(C_1-C_3)알킬렌암모늄 염, N,N'-다이아릴-트라이(C_1-C_3)알킬렌다이암모늄 염, 트라이(C_1-C_3)알킬아민, 다이(C_1-C_3)알킬(C_5-C_7)사이클로알킬아민, (C_1-C_3)알킬(C_5-C_7)다이사이클로알킬아민, (C_3-C_7)알킬렌다이아민, N,N,N',N'-테트라(C_1-C_2)알킬(C_3-C_7)알킬렌다이아민, N,N,N-트라이(C_1-C_2)알킬(C_5-C_7)사이클로알킬암모늄 염, 아조니오-바이사이클로(C_6-C_{10})알칸, 퀴누클리디늄 및 이의 유도체, N-(C_1-C_3)알킬퀴누클리디늄 염, 아미노노보네인 및 이의 유도체, 트라이(C_1-C_3)알킬렌다이아민, 트라이(C_1-C_3)알킬이미다졸리늄 염, 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터,

[0076] 보다 바람직하게는 테트라메틸암모늄 염, 다이메틸다이에틸암모늄 염, 테트라에틸암모늄 염, 다이에틸다이프로필암모늄 염, 테트라프로필암모늄 염, 다이메틸다이프로필암모늄 염,

N-(2-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄, N-(1-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N,N,N-트라이에틸벤질암모늄 염, N,N,N-에틸다이메틸벤질암모늄 염, N,N,N-다이에틸메틸벤질암모늄 염, N,N,N-다이에틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-트라이메틸벤질암모늄 염, N,N,N-다이메틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-다이메틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-에틸메틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-다이에틸다이벤질암모늄 염, N,N,N-에틸프로필다이벤질암모늄 염, N,N,N-메틸프로필다이벤질암모늄 염, N,N,N-다이프로필다이벤질암모늄 염, (C₅-C₆)헥테로사이클릭아민, N,N-(C₁-C₃)다이알킬-이미다졸리늄 염, N,N-다이(C₁-C₃)알킬피페리디늄 염, N,N,N-(C₁-C₂)트라이알킬-아다만틸암모늄 염, N,N,N,N',N',N'-헥사(C₁-C₂)알킬-(C₅-C₇)알킬렌다이암모늄 염, N,N'-다이(C₁-C₂)알킬-트라이(C₁-C₂)알킬렌암모늄 염, N,N'-다이벤질-트라이(C₁-C₂)알킬렌다이암모늄 염, (C₅-C₆)사이클로알킬아민, 트라이(C₁-C₂)알킬아민, 다이(C₁-C₂)알킬(C₅-C₆)사이클로알킬아민, (C₁-C₂)알킬(C₅-C₆)다이사이클로알킬아민, (C₄-C₆)알킬렌다이아민, N,N,N',N'-테트라(C₁-C₂)알킬(C₄-C₆)알킬렌다이아민, N,N,N-트라이(C₁-C₂)알킬(C₅-C₆)사이클로알킬암모늄 염, 아조니오-바이사이클로(C₇-C₉)알칸, 3-퀴누클리디늄 및 이의 유도체, N-(C₁-C₂)알킬퀴누클리디늄 염, 아미노노보네인 및 이의 유도체, 트라이(C₁-C₂)알킬렌다이아민, 1,2,3-트라이(C₁-C₂)알킬이미다졸리늄 염, 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터,

[0077] 보다 바람직하게는 테트라프로필암모늄 염, 테트라에틸암모늄 염, 다이에틸다이메틸암모늄 염, N-(2-프로펜-1-일)-트라이-n-프로필암모늄 염, N,N,N-트라이메틸벤질암모늄 염, N,N,N-다이벤질다이메틸암모늄 염, 헥사메틸렌다이아민, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염, N,N-다이메틸-3,3-다이메틸피페리디늄 염, N,N-메틸에틸-3,3-다이메틸피페리디늄 염, N,N-다이메틸-2-메틸피페리디늄 염, N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 염, N,N,N-트라이메틸-2-아다만틸암모늄 염, 헥사메토늄 염, 1-메틸-1-아조니아-4-아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 1,4-다이벤질-1,4-다이아조니아바이사이클로 [2.2.2]옥탄, 사이클로헥실아민, N,N-다이메틸사이클로헥실아민, N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 염, 1,3,3,6,6-펜타메틸-6-아조니오-바이사이클로[3.2.1]옥탄, N-알킬-3-퀴누클리디늄, N-메틸퀴누클리디늄 염, N,N,N-트라이알킬-엑소아미노노보네인, 트라이에틸렌다이아민, 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0078] 보다 바람직하게는 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 구조 유도체가 테트라프로필암모늄 염, 테트라에틸암모늄 염, 헥사메토늄 염, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염, 트라이에틸렌다이아민, 1,2,3-트라이메틸이미다졸리늄 염, 및 이들 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물을 포함하는, 방법.

[0079] 7. 실시양태 6에 있어서,

[0080] 암모늄 염들의 음이온이 서로 독립적으로, 하이드록사이드, 할라이드, 나이트레이트, 나이트라이트, 셀페이트, 설파이트, 포스페이트, 포스파이트, 시아나이드 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 하이드록사이드, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 나이트레이트, 설파이트, 하이드로젠설파이트, 다이하이드로젠설파이트, 시아나이드 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 하이드록사이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드 및 이들의 둘 또는 셋의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 상기 암모늄 염의 음이온은 아이오다이드 및/또는 브로마이드, 바람직하게는 브로마이드인, 방법.

[0081] 8. 실시양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서,

[0082] 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물 중 하나 이상의 구조 유도제:Y₀₂의 몰비가 0.01 내지 2, 바람직하게는 0.03 내지 1, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.5, 보다 바람직하게는 0.07 내지 0.3, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.25, 및 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.2인, 방법.

[0083] 9. 실시양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서,

[0084] 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물 중의 플루오라이드:Y₀₂의 몰비가 0.01 내지 5, 바람직하게는 0.05 내지 3, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2, 보다 바람직하게는 0.15 내지 1.5, 보다 바람직하게는 0.25 내지 1.25, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.0의 범위인, 방법.

[0085] 10. 실시양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서,

- [0086] 시드 결정이, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%의 범위로 단계 (1)에서 추가로 제공되고, YO_2 100 중량%를 기준으로, 바람직하게는 0.3 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 12 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 8 중량%, 보다 더 바람직하게는 5 내지 7 중량%의 범위로 제공되는, 방법..
- [0087] 11. 실시양태 10에 있어서,
- [0088] 시드 결정이 하나 이상의 제올라이트 물질을 포함하며, 이 때 하나 이상의 제올라이트 물질은 바람직하게는 BEA, CHA, EUO, FAU, FER, HEU, ITH, LEV, MEL, MFI, MOR, MTN, MWW 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조를 포함하여 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 BEA, CHA, EUO, FAU, FER, ITH, LEV, MFI, MOR, MTN, MWW, 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조를 포함하여 이루어진 군으로부터 선택된 골격 구조를 가질 수 있고, 보다 바람직하게는 상기 시드 결정에 포함된 상기 하나 이상의 제올라이트 물질은 ITH 또는 BEA 및/또는 EUO 골격 구조를 갖는, 방법.
- [0089] 12. 실시양태 10에 있어서,
- [0090] 상기 시드 결정은, 실시양태 1 내지 12 및 14 내지 23 중 어느 하나에 따라 수득된, YO_2 를 포함하는 제올라이트 물질의 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트 물질을 포함하고, 바람직하게는 상기 시드 결정의 제올라이트 물질이 실시양태 1 내지 12 및 14 내지 23 중 어느 하나에 따라 수득가능한 및/또는 수득되는, 방법.
- [0091] 13. 실시양태 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서,
- [0092] 하나 이상의 X_2O_3 공급원이 단계 (1)에서 추가로 제공되고, 이 때 X는 3가 원소를 나타내며, X는 Al, B, In, Ga, Fe 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 보다 바람직하게는 Al, B, Fe 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 X가 Fe 및/또는 B이고, 보다 바람직하게는 B인, 방법.
- [0093] 14. 실시양태 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서,
- [0094] 하나 이상의 Z_2O_5 공급원이 단계 (1)에서 추가로 제공되고, 이 때 Z는 5가 원소를 나타내며, Z는 바람직하게는 P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 P, As, V 및 이들 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 보다 바람직하게는 Z는 P 및/또는 As, 바람직하게는 P인, 방법.
- [0095] 15. 실시양태 1 내지 14 중 어느 하나에 있어서,
- [0096] 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물이, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 5 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na를 함유하고, YO_2 100 중량%를 기준으로, 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.001 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na를 함유하는, 방법.
- [0097] 16. 실시양태 15에 있어서,
- [0098] 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물이, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 5 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유하고, YO_2 100 중량%를 기준으로 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.001 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유하는, 방법.
- [0099] 17. 실시양태 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서,
- [0100] 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물이, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화된 상기 혼합물에 함유된 YO_2 100 중량%를 기준으로, 5 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 함유하고, YO_2 100 중량%를 기

준으로 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.001 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 포함하는, 방법.

- [0101] 18. 실시양태 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서,
- [0102] 단계 (2)의 결정화는, 바람직하게는 80 내지 220 °C, 바람직하게는 100 내지 200 °C, 보다 바람직하게는 110 내지 200 °C 190 °C, 보다 바람직하게는 120 내지 180 °C의 온도에서 상기 혼합물을 가열하는 것을 수반하는, 방법.
- [0103] 19. 실시양태 18에 있어서,
- [0104] 단계 (2)에서, 상기 혼합물을 자생적인 압력하에서 결정화시키고, 바람직하게 단계 (2)의 결정화를 내압 용기에서, 바람직하게는 오토클레이브에서 수행하는 방법.
- [0105] 20. 실시양태 18 또는 19에 있어서,
- [0106] 단계 (2)의 결정화가, 0.1 내지 50 일, 바람직하게는 0.3 내지 30 일, 보다 바람직하게는 0.6 내지 13 일, 보다 바람직하게는 1.5 내지 5 일, 보다 바람직하게는 2 내지 4.5 일, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 3.5 일 범위의 기간 동안 상기 혼합물을 가열하는 것을 수반하는, 방법.
- [0107] 21. 실시양태 1 내지 20 중 어느 하나에 있어서,
- [0108] 단계 (1)에서 혼합물을 제공한 후 단계 (2)에서 결정화하기 전에, 상기 혼합물을 바람직하게는 혼합에 의해, 보다 바람직하게는 그라인딩 및/또는 밀링에 의해, 보다 바람직하게는 단계 (1)에서 제공되는 혼합물의 밀링에 의해 균질화하는, 방법.
- [0109] 22. 실시양태 1 내지 21 중 어느 하나에 있어서,
- [0110] (3) 단계 (2)에서 수득한 $Y\text{O}_2$ 를 포함하는 제올라이트 물질을 하소시키는 단계
- [0111] 를 포함하는 방법.
- [0112] 23. 실시양태 22에 있어서,
- [0113] 상기 하소가, 300 내지 900 °C, 바람직하게는 400 내지 700 °C, 보다 바람직하게는 450 내지 650 °C, 보다 바람직하게는 500 내지 600 °C 범위의 온도에서 수행되는, 방법.
- [0114] 24. 실시양태 1 내지 23 중 어느 하나의 방법에 따라 수득가능한 및/또는 수득된 $Y\text{O}_2$ 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질.
- [0115] 25. 바람직하게는 실시양태 1 내지 23 중 어느 하나의 방법에 따라 수득가능한 및/또는 수득된 SiO_2 를 골격 구조 중에 포함하는 제올라이트 물질로서, 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서, Q3 신호와 관련된 피크, 바람직하게는 분리된 피크의 총 적분값 대 Q4 신호와 관련된 피크, 바람직하게는 분리된 피크의 총 적분값의 비가 0:100 내지 20:80, 바람직하게는 2:98 내지 18:82, 보다 바람직하게는 4:96 내지 17:83, 보다 바람직하게는 6:94 내지 16:84, 보다 바람직하게는 8:92 내지 15:85, 바람직하게는 10:90 내지 14:86, 보다 바람직하게는 11:89 내지 13:87인, 제올라이트 물질.
- [0116] 26. 실시양태 25에 있어서,
- [0117] ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서 Q3 신호와 관련된 피크, 바람직하게는 분리된 피크는 -95 내지 -108.75 ppm 범위에 있는 피크를 나타내며, 바람직하게는 보다 바람직하게는 -98 내지 -108.7 ppm, 보다 바람직하게는 -100 내지 -108.5 ppm, 보다 바람직하게는 -101 내지 -108 ppm, 보다 바람직하게는 -101.5 내지 -107.5 ppm 범위의 피크를 나타내고,
- [0118] ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼에서 Q4 신호와 관련된 피크, 바람직하게는 분리된 피크는 -108.76 내지 -125 ppm 범위에 있는 피크를 나타내며, 바람직하게는 -108.8 내지 -122 ppm, 보다 바람직하게는 -109 내지 -120 ppm, 보다 바람직하게는 -109.5 내지 -119 ppm, 보다 바람직하게는 -110 내지 -118 ppm 범위의 피크를 나타내는, 제올라이트

물질.

- [0119] 27. 실시양태 25에 있어서,
- [0120] 상기 제올라이트 물질의 골격 구조는, X가 3가 원소를 나타내는 X_2O_3 를 추가로 포함하고, 이 때 X는 바람직하게는 Al, B, In, Ga, Fe 및 이들 둘 이상의 조합으로부터 선택되며, X는 바람직하게는 Fe 및/또는 B이고, 더욱 바람직하게는 B인, 제올라이트 물질.
- [0121] 28. 실시양태 25 또는 26에 있어서,
- [0122] 제올라이트 물질이 BEA, BEC, CHA, EUO, FAU, FER, HEU, ITH, ITW, LEV, MEL, MFI, MOR, MTN, MWW 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어지는 군으로부터, 바람직하게는 BEA, BEC, CHA, EUO, FAU, FER, ITH, ITW, LEV, MFI, MOR, MTN, MWW, 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어지는 군으로부터, 보다 바람직하게는 BEA, BEC, EUO, ITH, ITW, MFI, MTN, 및 TON, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어지는 군으로부터, 보다 바람직하게는 BEC, ITH, 및 ITW, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어지는 군으로부터, 또는 BEA, EUO, MFI, MTN, 및 이들 둘 이상의 혼합 구조로 이루어지는 군으로부터 선택된 골격 구조를 갖는, 제올라이트 물질.
- [0123] 29. 실시양태 25 내지 27 중 어느 하나에 있어서,
- [0124] 상기 제올라이트 물질이, 골격 구조 중에 함유된 SiO_2 100 중량%를 기준으로 5 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na를 함유하고, SiO_2 100 중량%를 기준으로 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.001 중량% 이하의 Na 및/또는 K, 바람직하게는 Na를 함유하는, 제올라이트 물질.
- [0125] 30. 실시양태 28에 있어서,
- [0126] 상기 제올라이트 물질이, 골격 구조 중에 함유된 SiO_2 100 중량%를 기준으로 5 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유하고, SiO_2 100 중량%의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 기준으로 바람직하게는 3 중량%, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.001 중량% 이하의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 포함하는, 제올라이트 물질.
- [0127] 31. 실시양태 25 내지 30 중 어느 하나에 있어서,
- [0128] 상기 제올라이트 물질은, 골격 구조 중에 함유된 SiO_2 100 중량%를 기준으로 5 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 함유하고, SiO_2 100 중량%를 기준으로 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.001 중량% 이하의 P 및/또는 Al을 함유하는, 제올라이트 물질
- [0129] 32. 실시양태 25 내지 31 중 어느 하나에 있어서,
- [0130] 상기 제올라이트 물질이 ISO 9277:2010에 따라 150 내지 800 m^2/g 범위, 바람직하게는 175 내지 700 m^2/g 범위, 보다 바람직하게는 200 내지 650 m^2/g , 보다 바람직하게는 225 내지 625 m^2/g , 보다 바람직하게는 250 내지 600 m^2/g , 보다 바람직하게는 275 내지 575 m^2/g , 보다 바람직하게는 300 내지 550 m^2/g 범위의 BET 표면적을 갖는, 제올라이트 물질.
- [0131] 33. 분자체로서, 흡착체로서, 이온-교환을 위한, 촉매로서 및/또는 촉매 지지체로서의, 실시양태 24 내지 32 중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질의 용도.

도면의 간단한 설명

- [0132] 도 1은 실시예 1에 따라 수득된 결정질 물질의 X-선 회절 패턴(Cu K 알파-1 선을 사용하여 측정됨)을 도시한다. 이 도면에서, 각도 2세타($^\circ$)가 가로 좌표를 따라 도시되고, 임의 단위의 강도가 세로 좌표를 따라 플롯팅된다.

도 2는 실시예 1의 샘플로부터 수득된 (분리된) ^{29}Si CP-MAS NMR을 도면의 하부 부분에 스펙트럼 "A"로서 도시한다. 비교 목적으로, 결정화 수의 존재 하에 실리카라이트-1의 합성으로부터 수득된 샘플의 (분리된) ^{29}Si CP-MAS NMR을 도면의 상부 부분에 비교 스펙트럼 "B"로서 도시한다. 이 도면에서 ppm 값은 가로 좌표를 따라 플롯팅된다.

도 3 내지 7 및 12는 실시예 2 내지 5, 8 및 10에 따라 수득된 결정질 물질의 X-선 회절 패턴(Cu K 알파-1 선을 사용하여 측정됨)을 각각 도시한다. 각 도면에서, 각도 2세타($^{\circ}$)가 가로 좌표를 따라 도시되고, 임의 단위의 강도가 세로 좌표를 따라 플롯팅된다.

도 8 및 11은 실시예 8 및 9의 샘플로부터 각각 수득된 ^{29}Si CP-MAS NMR을 도시하며, ppm 값은 가로 좌표를 따라 플롯팅된다.

도 9는 실시예 8의 샘플로부터 수득된 (분리된) ^{29}Si CP-MAS NMR을 도시하며, ppm 값은 가로 좌표를 따라 플롯팅된다.

도 10은 실시예 9에 따라 수득된 결정질 물질의 X-선 회절 패턴(Cu K 알파-1 선을 사용하여 측정됨)을 도시한다. 흑색의 실선으로 표시된 회절 패턴은 합성된 그대로의 결정질 물질로부터 수득되었고, 회색의 실선으로 표시된 회절 패턴을 하소된 생성물로부터 수득되었다. 이 도면에서, 각도 2세타($^{\circ}$)가 가로 좌표를 따라 도시되고, 임의 단위의 강도가 세로 좌표를 따라 플롯팅된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0133] 실시예

[0134] Cu K 알파-1 선($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하는 리가쿠 얼티메이트(Rigaku Ultimate) VI X 선 회절계를 사용하여, 분말화된 물질 상에서 X-선 회절 실험을 수행하였다.

[0135] (^1H - ^{29}Si) 교차 편광을 이용한 ^{29}Si MAS 고체-상태 NMR 실험은, 500 MHz ^1H 라머주파수(Larmor frequency)를 갖는 브루커 애반스(Bruker AVANCE) 500 분광기를 사용하여 수행하였다. 샘플을 4 mm ZrO_2 로터에 패키징하고 실온에서 10 kHz 매직 앵글 스피닝(Magic Angle Spinning) 하에서 측정하였다. ^{29}Si 스펙트럼은, 펄스 폭 $4 \mu\text{s}$ 의 $^{29}\text{Si}(\pi/2)$ 펄스 여기, 스펙트럼 내 -95.6 ppm 에 상응하는 ^{29}Si 캐리어 주파수 및 10 초의 스캔 재순환 지연(scan recycle delay)을 사용하여 수득하였다. 27.78 kHz 고출력 양성자 디커플링 하에서 10 밀리초동안 신호를 획득하여, 최대 17 시간 동안 축적하였다. 스펙트럼을, 브루커 탑스핀(Bruker Topspin)을 사용하여 30 Hz 지수(exponential) 라인 확대, 수동 위상 조정 및 전체 스펙트럼 폭에 걸친 수동 기준선 보정을 사용하여 처리하였다. 스펙트럼의 분리는, 피크핏(PeakFit) 소프트웨어(버전 4.11, 시스템 소프트웨어 사, 캘리포니아주 산호세 소재)를 사용하여 달성되었으며, 이 때 기본 설정인 "선형, D2"를 허용 오차("Tol %") 3.0 %로 사용하고, 스무딩("Sm %")을 1.00 %의 값으로 설정하고, 피크 유형 설정 "분광" 및 "로렌츠 영역(Lorentz Area)"를 사용하고, 자동스캔을 "다양한 폭(Vary Widths)" 옵션을 사용하여 1.50 %의 진폭("Amp %")으로 설정하였다. 스펙트럼은, 실리카의 공명을 -91.5 ppm 으로 설정하여, 외부 2 차 표준으로서 카올리나이트(Kaolinite)를 기준으로 하였다.

[0136] 실시예 1: 실리카라이트-1의 열 고체 합성

[0137] 1.6 g의 고체 실리카 겔((청도 해양 화학 시약 주식회사(Qingdao Haiyang Chemical Reagent Co., Ltd.)), 0.15 g의 NH_4F (98 %, (알라딘 케미스트리 주식회사(Aladdin Chemistry Co., Ltd.) 및 0.25 g의 테트라프로필암모늄 브로마이드(98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사)를 막자사발(mortar)에 하나씩 차례로 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 15 시간 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다.

[0138] MFI-유형 골격 구조를 나타내는 실시예 1에서 수득한 제올라이트 생성물의 XRD 패턴을 도 1에 도시하였다.

[0139] 또한, 결정질 생산물의 분리된 ^{29}Si CP-MAS NMR 스펙트럼을 도 2의 스펙트럼 "A"에 도시하였다. 보다 구체적으로, 상기 분리는 -117.3 ppm (16 %), -113.3 ppm (20 %), -112.5 ppm (10 %) 및 -110.4 ppm (23 %)에서 Q4 신호로 (각 피크에 대한 적분값을 괄호 내에 나타냄), -107.1 ppm (12 %)에서 단일 Q3 신호로 할당된 피크를

제공하였다.

[0140] 비교 목적을 위해, 반응 혼합물에 함유된 결정화 수의 존재 하에 제조된 실리카라이트-1에 대해 수득된 분리된 ^{29}Si CP-MAS NMR 스펙트럼이 도 2의 비교 스펙트럼 "B"에 도시되어 있으며, 이 때 상기 분리는 -116.1 ppm(23 %) 및 -112.8 ppm(56 %)에서 Q4 신호로, -106.0 ppm(9 %) 및 -101.7 ppm(12 %)에서 2 개의 Q3 신호로 할당된 피크를 제공하였다.

[0141] 따라서, 도 2의 ^{29}Si NMR 스펙트럼의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이, Q3 신호와 관련된 피크의 총 적분값 대 Q4 신호와 관련된 피크의 총 적분값의 비가 21:79인 것을 나타내는 비교 스펙트럼 "B"에서, 상당히 많은 양의 Q3 신호가 관찰된다. 이에 반하여, 본 발명의 물질의 ^{29}Si NMR 스펙트럼은, Q3 신호와 관련된 피크의 총 적분값 대 피크의 전체 적분값의 비가 단지 12:88를 나타낸다. 따라서, 본 발명의 방법에 따라, 반응 혼합물 중의 물의 부재 하에 수득된 실리카라이트-1은, 4 개의 이웃하는 SiO_4 -사면체에 연결되지 않은 SiO_4 -사면체 부분으로 인한 골격 구조 내 구조적 결함(이는 ^{29}Si NMR 스펙트럼에서 Q3 신호로서 검출될 수 있음)이 현저히 적다.

[0142] **실시예 2:** 제올라이트 베타의 고체열 합성

[0143] 고체 실리카겔(칭다오 해양 화학 시약 주식회사) 1.6 g, NH_4F (98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 1.25 g, 테트라에틸암모늄 브로마이드(98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 1.75 g, 및 제올라이트 베타 시트(Si/Al 몰비=12.5) 0.16 g을 막자사발에 하나씩 차례로 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. 140 °C에서 5 일 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다.

[0144] BEA-유형 골격 구조를 나타내는 실시예 2에서 수득한 제올라이트 생성물의 XRD 패턴을 도 3에 도시하였다.

[0145] **실시예 3:** EU-1의 고체열 합성

[0146] 고체 실리카겔(칭다오 해양 화학 시약 주식회사) 1.6 g, NH_4F (98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 1.0 g, 헥사메토늄 브로마이드(J&K 사이언티픽 주식회사) 1.0 g, 및 EU-1 시트(Si/Al 몰비=25) 0.1 g을 막자사발에 하나씩 차례로 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. 180 °C에서 3 일 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다.

[0147] EUO-유형 골격 구조를 나타내는 실시예 3에서 수득한 제올라이트 생성물의 XRD 패턴을 도 4에 도시하였다.

[0148] **실시예 4:** ZSM-22의 고체열 합성

[0149] 고체 실리카겔(칭다오 해양 화학 시약 주식회사) 1.6 g, NH_4F (98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 1.0 g, 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(98 %, 상하이 쉹 지에 케미칼 주식회사(Shanghai Cheng Jie Chemical Co., Ltd.)) 0.51 g을 하나씩 차례로 막자사발에 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. 180 °C에서 3 일 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다.

[0150] TON-유형 골격 구조를 나타내는 실시예 4에서 얻은 제올라이트 생성물의 XRD 패턴을 도 5에 도시하였다.

[0151] **실시예 5:** ZSM-39의 고체열 합성

[0152] 고체 실리카겔(칭다오 해양 화학 시약 주식회사) 1.6 g, NH_4F (98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 1.0 g, 및 트라이에틸렌다이아민(98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 0.8 g을 하나씩 차례로 막자사발에 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. 180 °C에서 3 일 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다.

[0153] 실시예 5에서 수득한 MTN-유형 골격 구조를 나타내는 제올라이트 생성물의 XRD-유형을 도 6에 도시하였다.

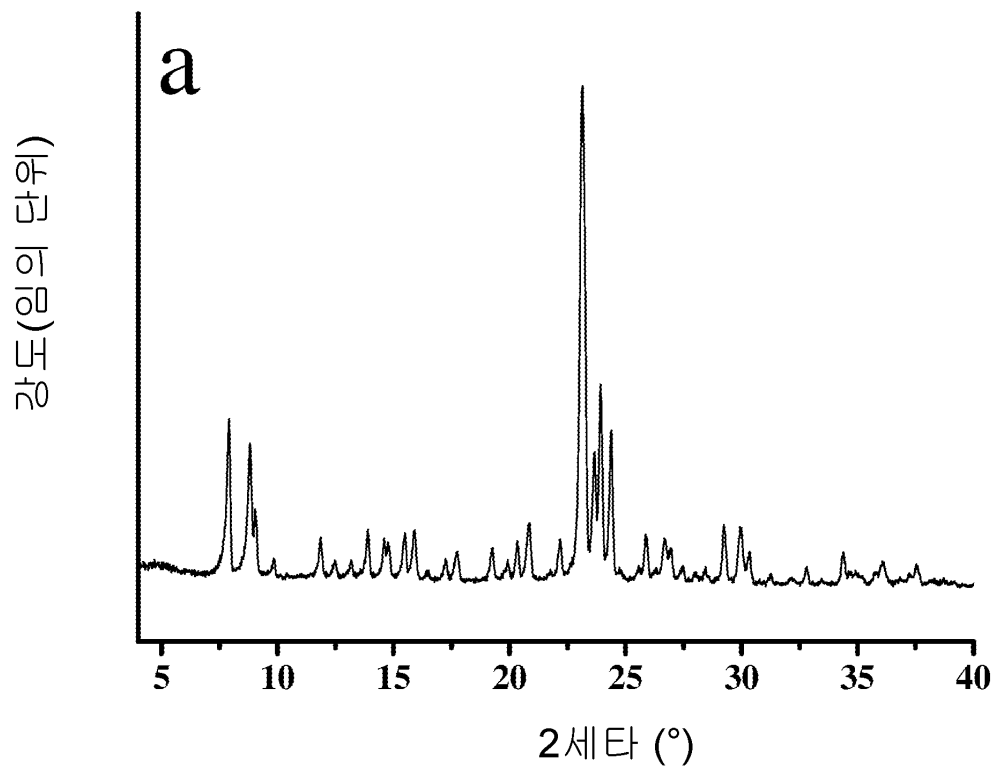
[0154] **실시예 6:** B-ZSM-5의 고체열 합성

[0155] 고체 실리카겔(칭다오 해양 화학 시약 주식회사) 1.6 g, NH_4F (98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 0.15 g, B_2O_3 0.03 g, 및 테트라프로필암모늄 브로마이드(98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 0.25 g을 막자사발에 하나씩 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. 180 °C에서 15 시간 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다. 유도 결합 플라즈마(ICP)를 통한 샘플의 분석은 생성물의 규소 대 붕소 몰비가 31임을 제공하였다.

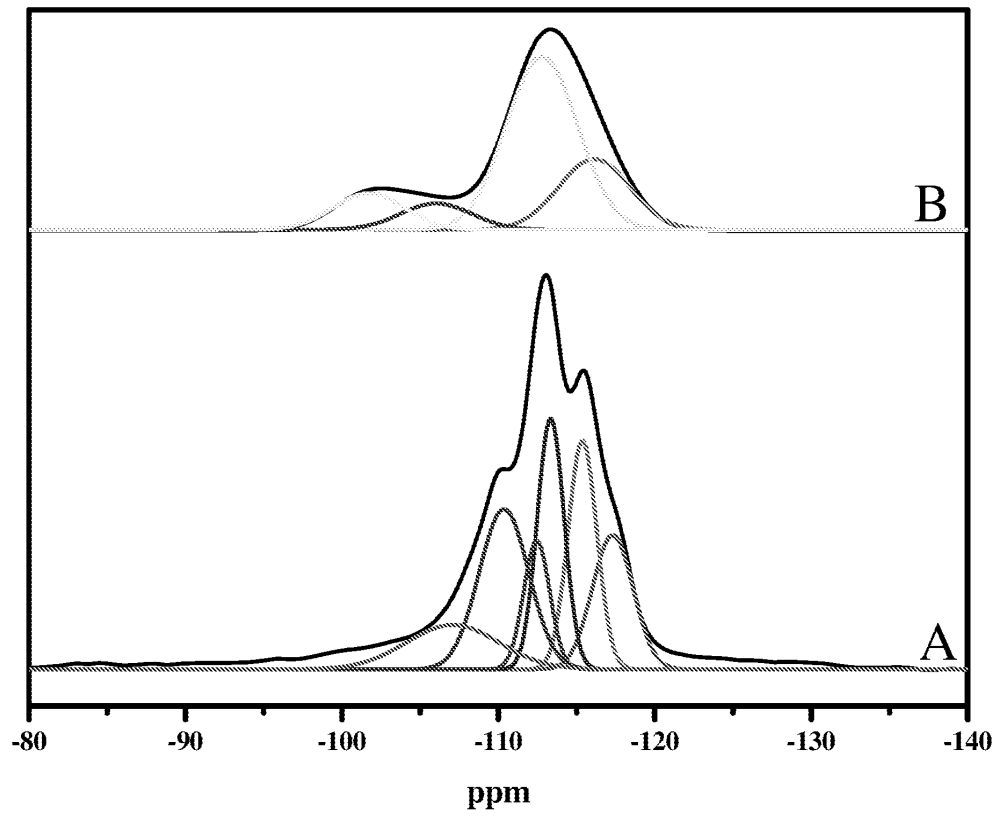
- [0156] **실시예 7:** Fe-ZSM-5의 고체열 합성
- [0157] 고체 실리카겔(칭다오 해양 화학 시약 주식회사) 1.6 g, NH_4F (98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 0.3 g, FeCl_3 0.07 g 및 테트라프로필암모늄 브로마이드(98 %, 알라딘 케미스트리 주식회사) 0.3 g을 막자사발에 하나씩 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. 180 °C에서 15 시간 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다. 유도 결합 플라즈마(ICP)를 통한 샘플의 분석은 생성물의 규소 대 붕소 몰비가 80임을 제공하였다.
- [0158] **실시예 8:** ITQ-13의 고체열 합성
- [0159] SiO_2 1.6 g, NH_4F 1.0 g, 헥사메토늄 브로마이드 0.3 g 및 ITQ-13 시드 0.05 g을 막자사발에 하나씩 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. 180 °C에서 18 시간 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다. ISO 9277:2010에 따라 결정된 생성물의 BET 표면적은 $325 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 제공하고, 미세공극 면적의 t-플롯은 $319 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 제공하고, 미세공극 부피의 t-플롯은 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 값을 제공하였다.
- [0160] ITH-유형 골격 구조를 나타내는 실시예 8에서 수득한 제올라이트 생성물의 XRD 패턴을 도 7에 도시하였다.
- [0161] 또한, 결정질 생성물의 ^{29}Si CP-MAS NMR 스펙트럼뿐만 아니라 분리된 ^{29}Si CP-MAS NMR 스펙트럼을 각각 도 8 및 9에 도시하였다. 도 8에서, 피크는 ^{29}Si CP-MAS NMR 스펙트럼에서 -107.3, -112.5 및 -116.3 ppm에서 각각 발견되었다. 도 9에서, ^{29}Si CP-MAS NMR 스펙트럼의 분리는 -108.8 ppm(34.6 %), -113.6 ppm(58.5 %), -117.9 ppm(5.7 %) 및 -103.5 ppm(1.2 %)에서의 피크를 제공하며, 각 피크에 대한 적분값이 괄호 안에 표시되어 있다.
- [0162] **실시예 9:** ITQ-17의 고체열 합성
- [0163] SiO_2 1.6 g, NH_4F 0.5 g, 및 트라이에틸렌다이아민 1.1 g을 막자사발에 하나씩 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. 140 °C에서 9 일 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다. ISO 9277:2010에 따라 결정된 생성물의 BET 표면적은 $541 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 제공하고, 미세공극 면적의 t-플롯은 $508 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 제공하고, 미세공극 부피의 t-플롯은 $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 값을 제공하였다.
- [0164] BEC-유형 골격 구조를 나타내는 실시예 8에서 수득한 제올라이트 생성물의 XRD 패턴을 도 10에 도시하였으며, 여기서, 합성된 그대로의 생성물로부터 수득된 회절 다이어그램을 흑색 실선으로 도시하고, 하소된 생성물로부터 수득한 회절 다이어그램을 회색 실선으로 도시하였다.
- [0165] 또한, 결정질 생성물의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 도 11에 도시하였다.
- [0166] **실시예 10:** ITQ-12의 고체열 합성
- [0167] SiO_2 1.6 g, NH_4F 1.5g 및 1,2,3-트라이메틸이미다졸륨 아이오다이드 1.5 g을 막자사발에 하나씩 첨가하고 함께 혼합하였다. 5 분 동안 그라인딩한 후, 분말 혼합물을 오토클레이브로 옮기고 밀봉하였다. 180 °C에서 3 일 동안 가열한 후, 샘플을 완전히 결정화하였다.
- [0168] ITW-유형 골격 구조를 나타내는 실시예 10에서 수득한 제올라이트 생성물의 XRD 패턴을 도 12에 도시하였다.

도면

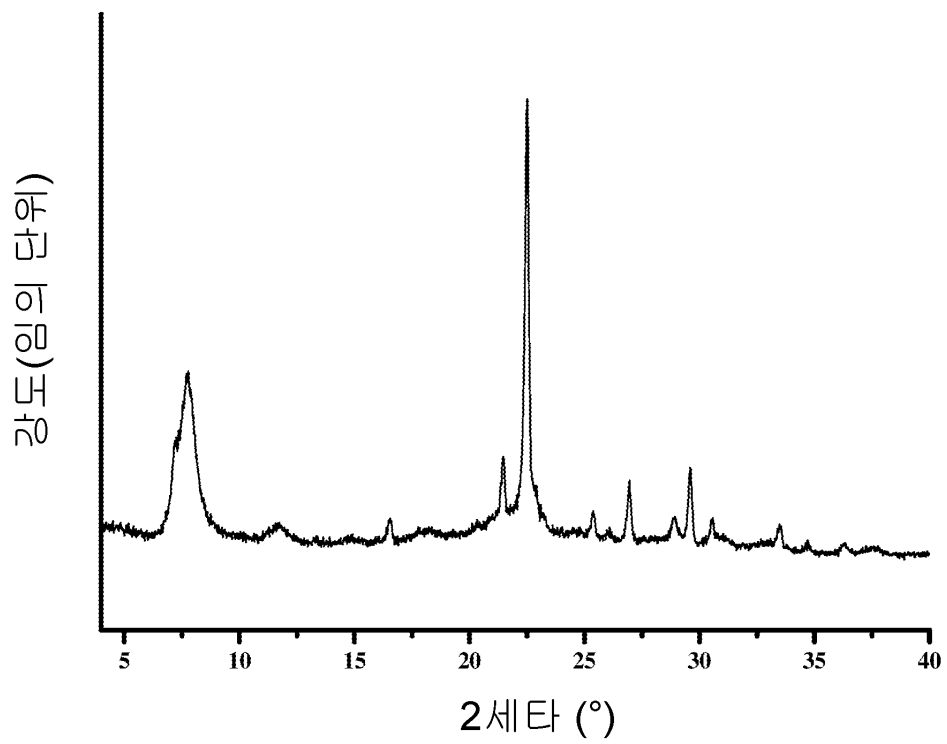
도면1



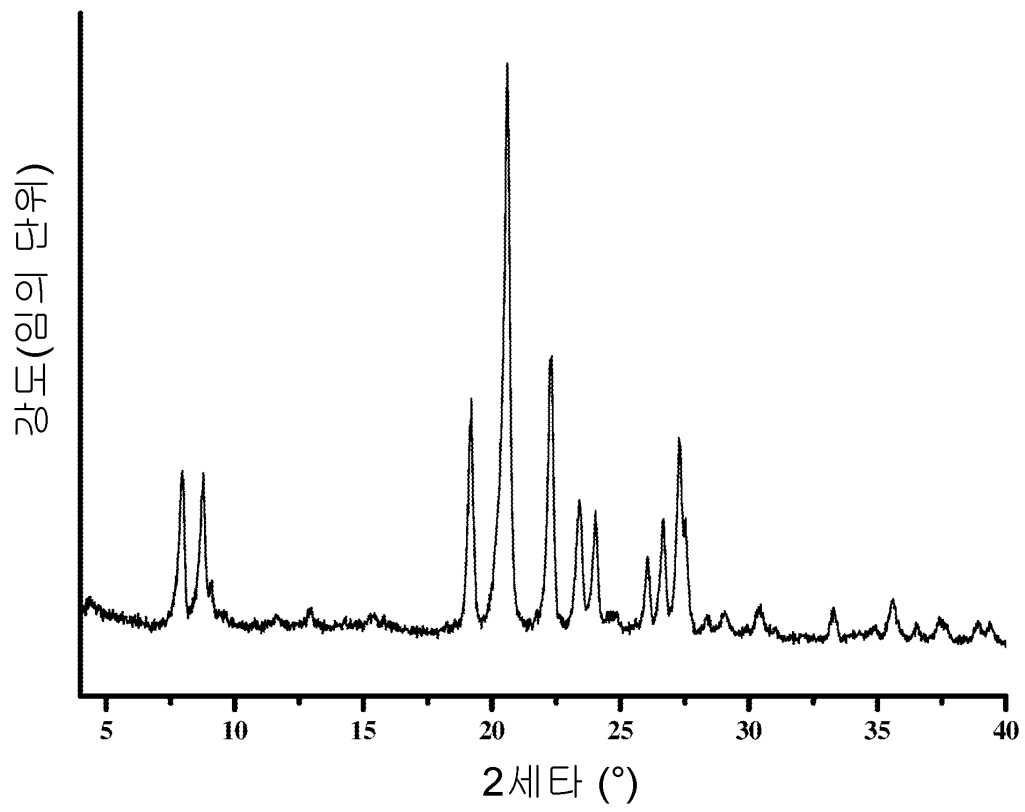
도면2



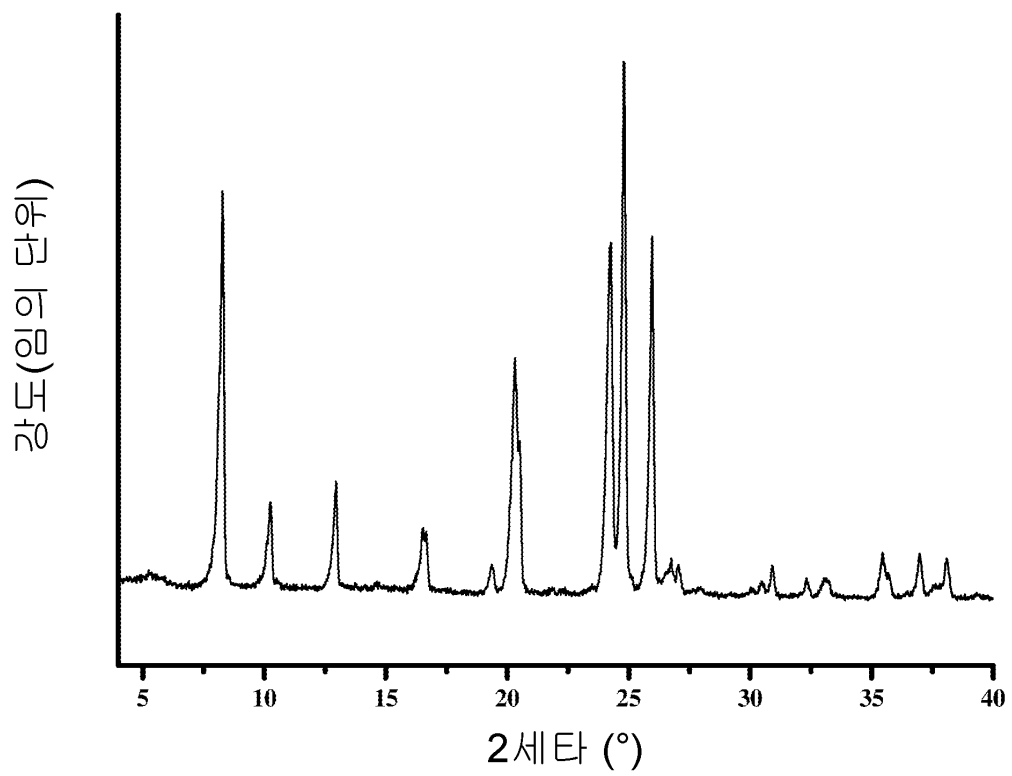
도면3



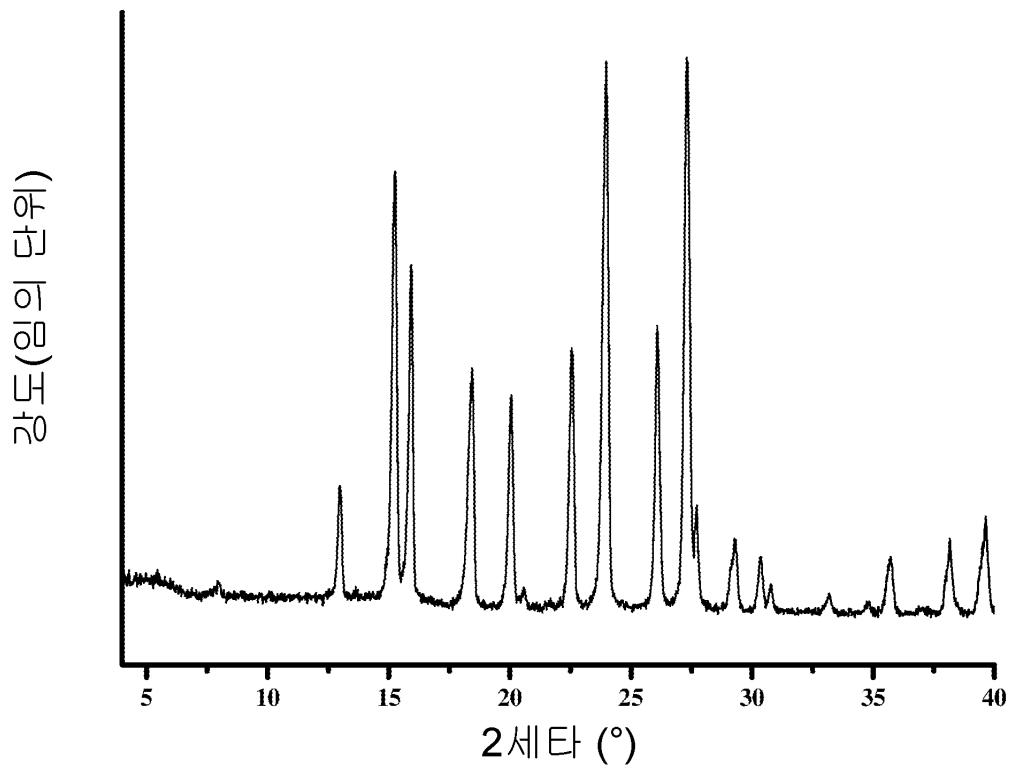
도면4



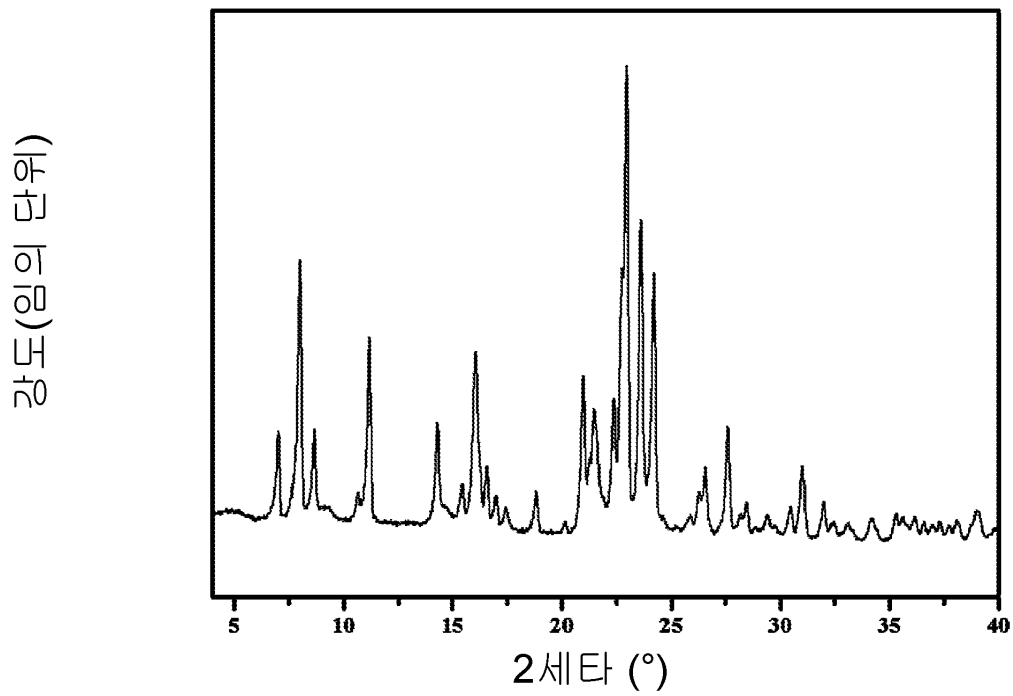
도면5



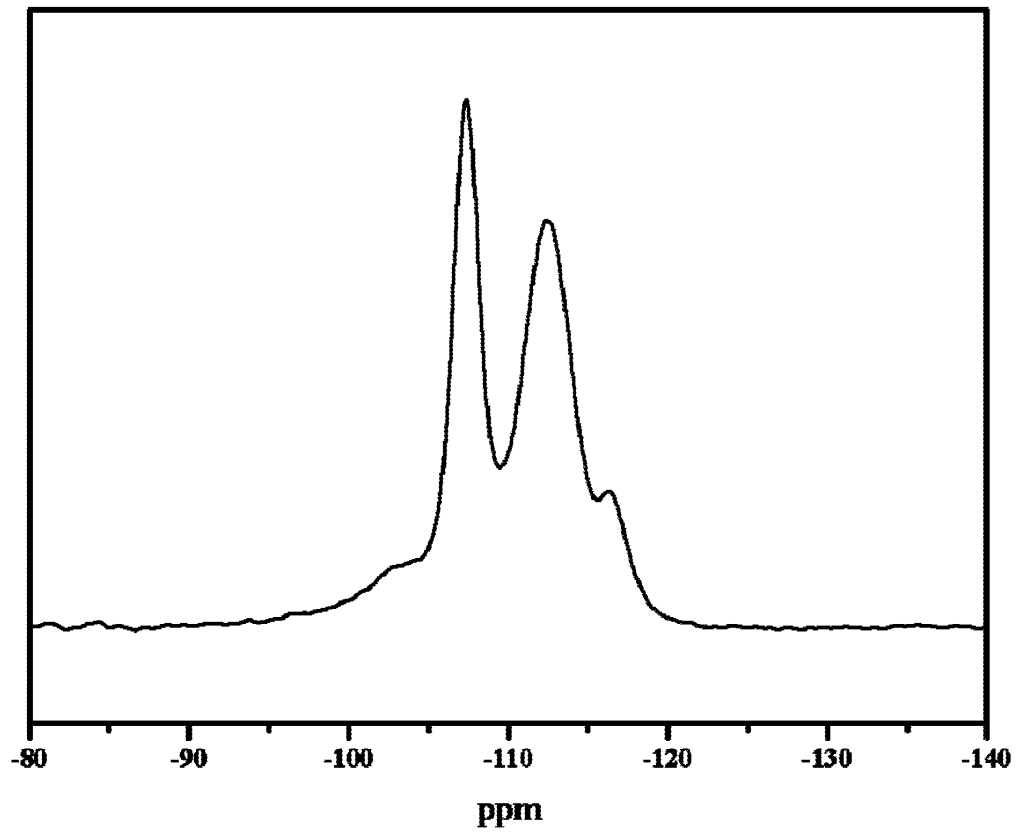
도면6



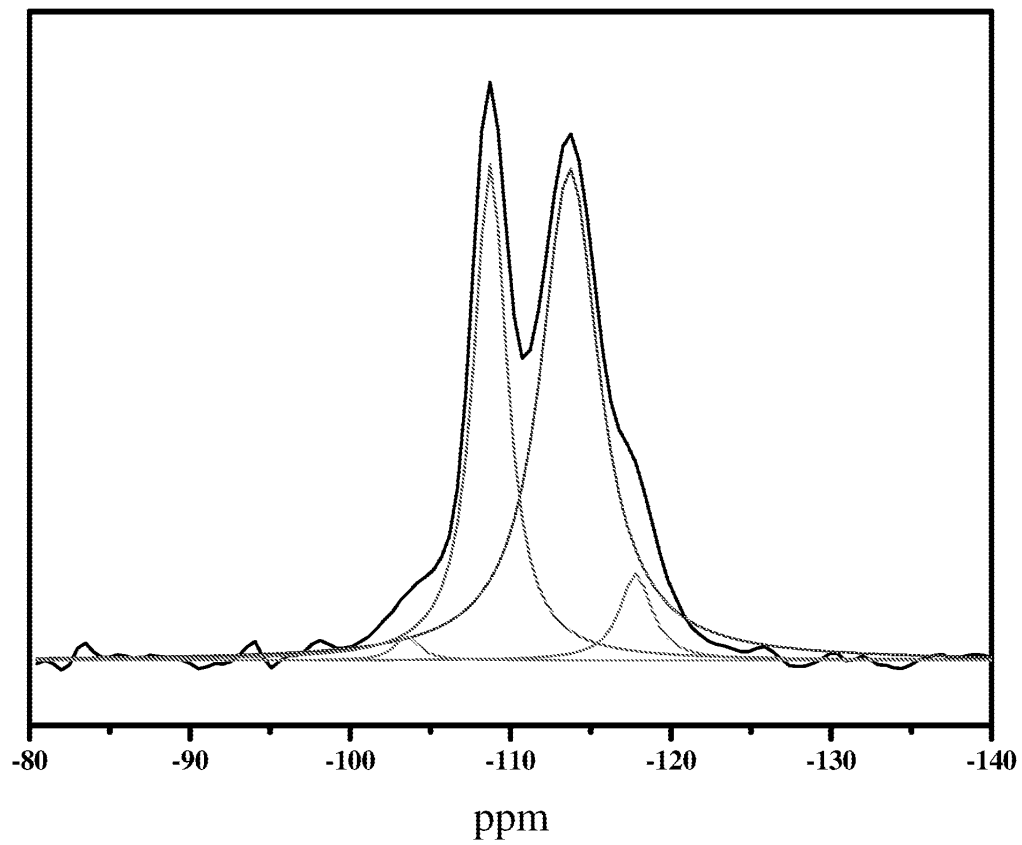
도면7



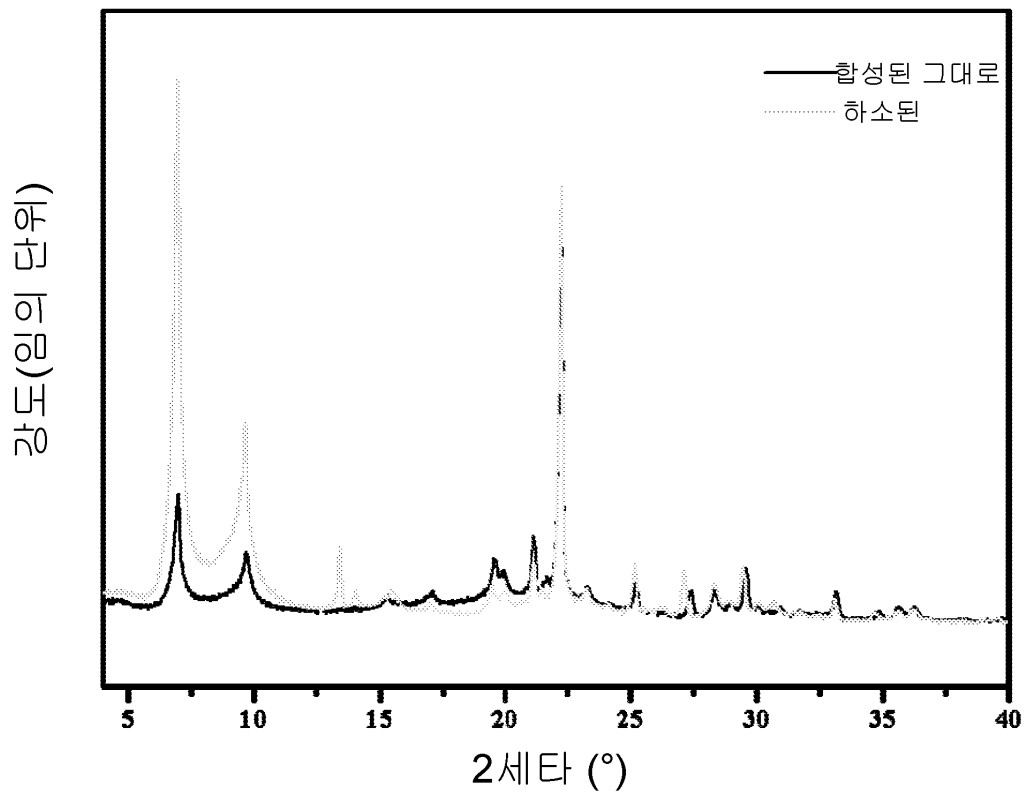
도면8



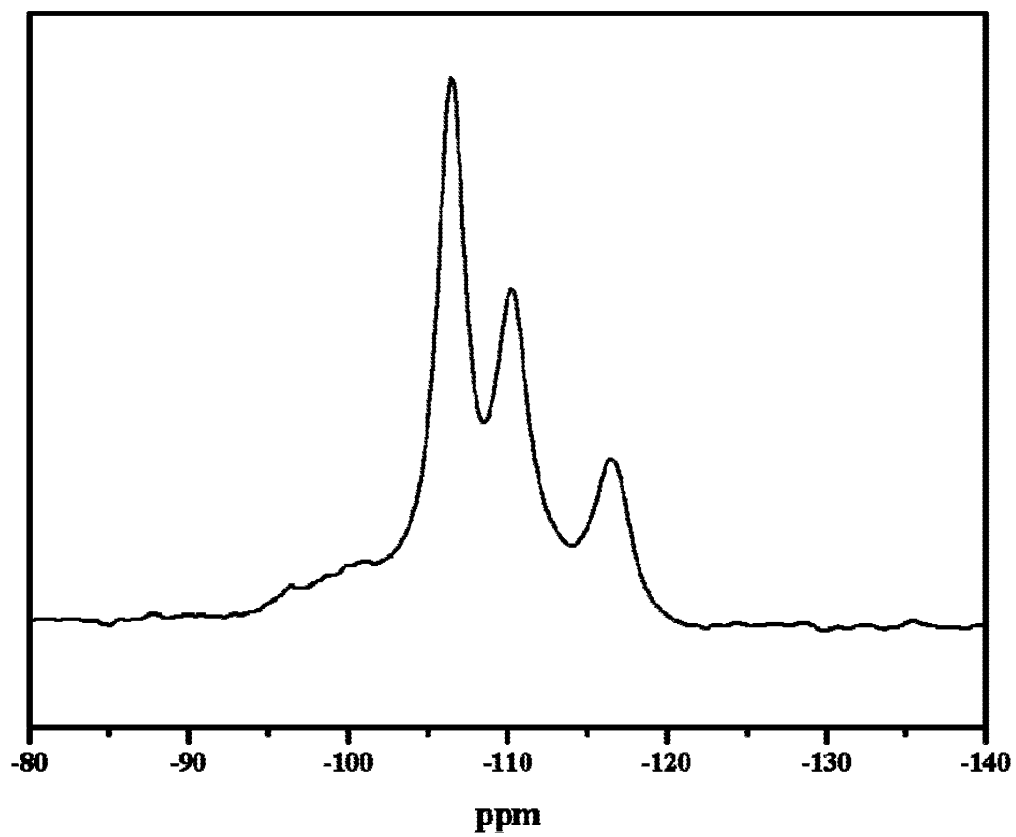
도면9



도면10



도면11



도면12

