



등록특허 10-2410485



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월20일
(11) 등록번호 10-2410485
(24) 등록일자 2022년06월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/48 (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 39/48 (2013.01)
B01J 29/7015 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7000261
- (22) 출원일자(국제) 2015년06월03일
심사청구일자 2020년06월03일
- (85) 번역문제출일자 2017년01월04일
- (65) 공개번호 10-2017-0013989
- (43) 공개일자 2017년02월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/062377
- (87) 국제공개번호 WO 2015/185625
국제공개일자 2015년12월10일
- (30) 우선권주장
14171324.8 2014년06월05일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문현
EP02325143 A2
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 13 항
- 심사관 : 박함용
- (54) 발명의 명칭 CHA 형 제올라이트 물질, 및 사이클로알킬- 및 테트라알킬암모늄 화합물들의 조합물을 사용하여 이를 제조하는 방법

(57) 요 약

본 발명은, (1) YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원, X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물, 및 구조 유도체로서 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및 (2) CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 수득하기 위하여 단계 (1)에서 수득된 혼합물을 결정화시키는 단계를 포함하되, 이때 Y는 4가 원소이고, X는 3가 원소이고, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$, 및 R^7 은 서로 독립적으로 알킬을 나타내고, R^8 은 사이클로알킬을 의미하는, YO_2 및 X_2O_3 을 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 제조하는 방법, 및 본 발명의 방법에 따라 수득될 수 있는 제올라이트 물질 및 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 29/763 (2013.01)

B01J 35/002 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 37/0246 (2013.01)

B01J 2229/186 (2013.01)

B01J 2229/42 (2013.01)

(72) 발명자

뤼츠 로거

독일 68163 만하임 라인담스트라쎄 9

뮐러 울리흐

독일 67435 노이스타트 암 스펙켄 14아

(56) 선 행 기술 조사 문헌

WO2013182974 A1

WO2011064186 A1

US04544538 A

US04610854 A

명세서

청구범위

청구항 1

SiO_2 및 Al_2O_3 을 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 제조하는 방법으로서,

상기 방법은

(1) SiO_2 에 대한 하나 이상의 공급원, Al_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원, 하나 이상의 테트라메틸암모늄 화합물, 및 구조 유도제로서 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

(2) CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 수득하기 위하여 단계 (1)에서 수득된 혼합물을 결정화시키는 단계

를 포함하고,

이때, N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물에 대한 테트라메틸암모늄 화합물의 몰비는 0.45 내지 0.65 범위에 포함되는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서의 결정화가 용매열(solvothermal) 조건 하에서 수행되는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서 제공된 혼합물이, 단계 (1)에서 제공된 혼합물 중에 함유된 구조 유도제로서의 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 함유 화합물 외의 임의의 하나 이상의 유기 템플레이트 총량의 0.1중량% 이하의 양으로 트라이메틸 벤질 암모늄 함유 화합물을 함유하는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 종정(seed crystal)을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 따라 수득가능하고/하거나 수득되는 CHA-형 골격 구조를 갖는 합성 제올라이트 물질.

청구항 6

CHA-형 골격 구조를 가지며, 제 1 항에 따라 수득가능하고/하거나 수득되는, 합성 제올라이트 물질로서,

상기 CHA-형 골격 구조가 SiO_2 및 Al_2O_3 을 포함하고,

상기 제올라이트 물질의 IR-스펙트럼이

$3,720 \text{ cm}^{-1}$ 내지 $3,740\text{cm}^{-1}$ 범위의 제 1 흡수 밴드(B1); 및

$1,850 \text{ cm}^{-1}$ 내지 $1,890\text{cm}^{-1}$ 범위의 제 2 흡수 밴드(B2)

를 포함하고,

상기 제 1 흡수 밴드 대 제 2 흡수 밴드의 최대 흡광도의 비 B1:B2가 0.5 내지 1.55의 범위에 포함되는, 제올라이트 물질.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제올라이트 물질의 입자 크기 D10이 400 내지 2,500 nm 범위에 포함되는, 제올라이트 물질.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 제올라이트 물질의 입자 크기 D50이 600 내지 3,500 nm 범위에 포함되는, 제올라이트 물질.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 제올라이트 물질의 입자 크기 D90이 1,200 내지 4,500 nm 범위에 포함되는, 제올라이트 물질.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 CHA-형 골격이, 골격 구조에 함유된 SiO₂ 100 중량%를 기준으로 5중량% 이하의 원소 P 및/또는 As를 함유하는, 제올라이트 물질.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 제올라이트 물질의 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼이

-102.0 내지 -106.0 ppm 범위의 제 1 피크(P'1), 및

-108.0 내지 -112.5 ppm 범위의 제 2 피크(P'2)

를 포함하고, 이때

상기 제올라이트 물질의 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼의 제 1 피크와 제 2 피크의 적분은, 0.05 내지 0.90 범위에 포함되는 적분 값의 비 P'1:P'2를 제공하는, 제올라이트 물질.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

상기 SiO₂:Al₂O₃의 몰비가 4 내지 200 범위인, 제올라이트 물질.

청구항 13

제 5 항 내지 제 12 항중 어느 한 항에 있어서,

분자체로서, 흡착제로서, 이온-교환을 위한, 촉매로서 및/또는 촉매 지지체로서 사용되는 제올라이트 물질.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제올라이트 물질의 제조 방법, 및 본 발명의 방법으로부터 수득될 수 있거나 그 자체로의 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 특정 적용례에서의 본 발명의 제올라이트 물질의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 분자체는 제올라이트 명칭에 대한 IUPAC 위원회의 규정에 따라 국제 제올라이트 협회의 구조 위원회에 의해 분류된다. 이 분류에 따르면, 구조가 확립된 골격-형 제올라이트 및 다른 결정질 미세다공성 분자체에는 세 글자 코드가 부여되어 있고, 문헌[Atlas of Zeolite Framework Types, 제5판, Elsevier, 런던, 영국 (2001)]에 기재되어 있다.

[0003] 상기 제올라이트 물질 중에서, 카바자이트는 잘 연구된 예로서, 이는 CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 부류의 전통적인 대표 예이다. 카바자이트 같은 알루미노실리케이트 외에, CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 부류는 골격 구조 내에 인을 추가로 포함하는 다수의 화합물을 포함하는데, 이들은 따라서 실리코알루미노포스페이트(SAPO)로 일컬어진다. 상기 화합물에 덧붙여, 골격에 알루미늄 및 인을 함유하지만 실리카를 거의 또는 전혀 함유하지 않고, 따라서 알루미노포스페이트(APO)로 일컬어지는 CHA 구조 유형의 추가적인 분자체가 알려져 있다. CHA-형 골격 구조를 갖는 분자체의 부류에 속하는 제올라이트 물질은 다수의 용도에 사용되며, 구체적으로는 가장 중요한 용도중 둘을 꼽으라면 메탄올에서 올레핀으로의 촉매작용 및 산화질소 NO_x의 선택적 촉매적 환원 같은 광범위한 반응에서 불균일 촉매로서 작용한다. CHA 골격 유형의 제올라이트 물질은 이중-6-고리(D6R) 및 케이지(cage)를 함유하는 3차원 8-원-고리(8MR) 공극/채널 시스템을 특징으로 한다.

[0004] CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질, 특히 구리 이온이 혼입된 카바자이트(Cu-CHA)는 자동차 배기 가스 중 NO_x 분획의 선택적인 촉매적 환원(SCR)을 위한 불균일 촉매로서 널리 사용된다. 작은 공극 개구 및 CHA 케이지 내에서의 구리 이온의 정렬에 기초하여, 이를 촉매 시스템은 독특한 열 안정성을 갖는데, H₂O의 존재하에 700°C 보다 높은 온도를 견딘다.

[0005] CHA의 산업적인 생산을 위해, 이들의 제조를 위한 합성 절차에서 구조 유도제로서 다른 값비싼 유기 템플레이트 (organotemplate) 중에서도 비용 집약적인 1-아다만틸트라이메틸암모늄하이드록사이드를 전형적으로 사용한다. 예를 들어 US 4,544,538 호는 1N-알킬-3-퀴누클리딘올, N,N,N-테트라알킬-1-아다만트암모늄, 또는 N,N,N-트라이알킬-액소-아미노노보르난을 구조 유도제로서 사용하는 SSZ-13의 제조 방법에 관한 것인데, 이때 SSZ-13 제올라이트 물질은 CHA-형 골격 구조를 갖는다.

[0006] 한편, WO-A-2008/083048 호는 종정의 존재하에서 특정 N,N,N-트라이메틸 벤질 4급 암모늄 양이온을 사용하여 SSZ-13을 제조하는 방법에 관한 것이다. 유사하게, WO-A-2008/039742 호는 SSZ-13의 합성에 통상적으로 사용되는 비용 집약적인 N,N,N-테트라메틸-1-아다만트암모늄의 양을 감소시키고자 시도함으로써 비용-효율을 증가시키기 위하여 N,N,N-트라이알킬 벤질 4급 암모늄 양이온과 N,N,N-테트라메틸-1-아다만트암모늄의 혼합물을 유기 템플레이트로서 사용하는, SSZ-13의 제조 방법에 관한 것이다.

[0007] WO-A-2008/033229 호는 유기 템플레이트제로서 다이사이클로알킬암모늄 화합물을 사용하여 미세다공성 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0008] WO 2009/141324 A1 호은 CHA-골격 구조를 갖는 Cu 함유 제올라이트의 직접적 합성 방법에 관한 것으로서, 이때 상기 문헌은, CHA-골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 수득하기 위한 가능한 구조 지시제로서의 몇몇 화합물들 중에서 N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 화합물을 언급한다. 더욱이, 상기 문헌은, 테트라메틸암모늄 화합물일 수 있는 추가의 암모늄 화합물과 조합된 아다만틸트라이메틸암모늄 화합물의 사용을 교시한다.

[0009] 한편, WO 2011/064186 A1 호 및 EP 2 325 143 A2 호는 각각, 하나 이상의 유기 구조 지시제 이외에 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 사용하는, CHA-골격 구조를 갖는 제올라이트의 제조 방법에 관한 것이다. 이에 사용될 수 있는 구조 지시제들중, 상기 문헌들은, CHA-골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 수득하기 위한 가능한 구조 지시제로서의 몇몇 화합물들중에서 N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 화합물을 언급하지만, N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸트라이메틸암모늄 화합물이 전술된 물질을 수득하기 위해 바람직하고 효과적인 것으로 상기 문헌에서 교시되어 있다.

[0010] US 4,610,854 호는 CHA-형 외의 골격 구조를 나타내는 제올라이트 물질인 SSZ-15를 생성시키기 위한 트라이메틸사이클로헥실암모늄의 용도를 개시한다. 한편, US-A-2007/0043249 호는 CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질

을 제조하기 위한, 트라이메틸사이클로헥실암모늄을 비롯한 테트라알킬암모늄 화합물 군의 유기 템플레이트로서의 용도에 관한 것이며, 이때 상기 물질은 개별적인 골격 내에 P_2O_5 를 반드시 함유하는 알루미노- 또는 실리코알루미노포스페이트로 한정된다.

[0011] 문헌[Zones et al. "A Study of Guest/Host Energetics for the Synthesis of Cage Structures NON and CHA" in Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84, pp. 29-36, Elsevier Science B.V. (1994)]은 트라이-메틸사이클로헥실암모늄 양이온을 포함하는 다양한 유기 템플레이트를 사용한 SSZ-13의 합성을 기재하고, 이때 트라이-메틸사이클로헥실암모늄 양이온은, 특히 아다만틸트라이메틸암모늄 양이온의 사용과 비교 시에 매우 낮은 결정화 속도를 보였다. WO 2013/182974 A 호는 48시간 이상의 결정화 시간을 비롯한 CHA-형 제올라이트 물질의 합성용 유기 템플레이트로서 트라이메틸사이클로헥실암모늄 하이드록사이드의 사용에 관한 것이다.

[0012] 결과적으로, CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 비용-효과적인 제조 방법에 대한 요구가 여전히 존재한다. 또한, 특히 다양한 용도에 사용하기 위한, 특히 자동차 배기 가스중 NO_x 의 처리에 사용하기 위한 촉매 특성과 관련하여 CHA-형 골격 구조를 갖는 개선된 제올라이트 물질, 촉매 및/또는 촉매 지지체에 대한 요구가 지속되고 있다. 이는 특히 Cu-카바자이트 및 관련 제올라이트 물질 같은 환경 촉매의 효율 증가를 요구하는 국가적인 입법 및 환경 정책에 비추어 적용된다.

발명의 내용

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 개선된 CHA-형 제올라이트 물질을 제공할 뿐만 아니라, 특히 비용-효과에 비추어 이러한 촉매를 제조하는 개선된 방법을 제공하는 것이다. 그러므로, 놀랍게도, 제올라이트 화학에 전형적인 자기-조직 합성 절차에서 유기 템플레이트로서 특정 사이클로알킬암모늄 화합물을 사용함으로써 개선된 CHA-형 제올라이트를 수득할 수 있음을 발견하였다. 따라서, 특히 필연적으로 본 발명의 방법에 따른 감소된 반응 시간의 관점에서 달성될 수 있는 실질적인 비용-효율성 증가와 관련하여 개선된 상기 제올라이트 물질의 제조 방법의 제공 이외에, 생성된 제올라이트 물질 자체가, 단지 사이클로알킬암모늄 또는 다른 유기 구조 지시체를 홀로 사용한 합성의 생성물과 비교 시에 매우 예상치 못한 특성을 나타냄을 매우 예상치 못하게 발견하였다. 이는, 본 발명의 방법에 따라 수득된 물질의 독특한 물리적 및 화학적 특성에 관한 것뿐만 아니라, 특히 이의 매우 예상치 못한 촉매작용 특성, 더욱 구체적으로는 SCR 촉매작용 적용례에서의 이의 활성의 관점에서의 특성에 관한 것이다.

[0014] 따라서, 본 발명은 (1) Y_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원, X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물, 및 구조 유도제로서 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및 (2) CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 수득하기 위하여 단계 (1)에서 수득된 혼합물을 결정화시키는 단계를 포함하는, Y_2O_3 및 X_2O_3 을 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 제조하는 방법에 관한 것으로, 이때 Y는 4가 원소이고, X는 3가 원소이고, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , 및 R^7 은 서로 독립적으로 알킬을 나타내고, R^8 은 사이클로알킬을 의미한다.

[0015] 그러므로, 본 발명의 방법에 따른 구조 지시제로서의 사이클로알킬암모늄 양이온 및 테트라알킬암모늄 양이온의 특이적 조합물의 사용에 의해 매우 비용-효과적 방법이 제공되며, 이때 더욱 예상치 못하게는, 상기 개선된 방법은 실제로, 각각의 합성 절차에서 단독적 사이클로알킬암모늄 양이온, 또는 단독적으로 또는 테트라알킬암모늄 양이온과 조합된 다른 유기 템플레이트들을 사용하여 수득된 물질과 비교 시에 CHA-골격 구조를 갖는 개선된 제올라이트 물질을 제공한다. 이는 특히, 특히 SCR 적용례에서 사용 시에 공지된 것과 비교 시에 본 발명의 촉매의 놀랍게도 개선된 성능의 관점에서, 종래 기술로부터 공지된 것과는 분명히 구별되는 생성되는 물질에 대해 수득되는 상이한 물리적 및 화학적 특성으로부터 특히 명백하며, 이는 CHA-형 제올라이트 물질이 사용되는 매우 중요한 기술 분야를 구성한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 내지 6은 각각 실시예 2 및 3, 및 비교예 1, 2, 3 및 4에 따라 수득된 결정질 물질에 대해 수득된 IR-스펙트럼을 나타낸다.

도 7은 비교예 5에 따라 수득된 반응 생성물의 X-선 회절 패턴(Cu K 알파-1 선을 사용하여 측정함)을 도시한다. 비교 목적으로, CHA-형 구조의 라인 패턴은 기준으로서 비정질 물질의 회절분석도에 표시된다. 이 도면에서,

각도 2세타(°)가 가로 좌표를 따라 도시되고, 강도가 세로 좌표를 따라 플롯팅된다.

도 8은 비교예 6에 따라 수득된 반응 생성물의 X-선 회절 패턴(Cu K 알파-1 선을 사용하여 측정함)을 도시한다. 반응 생성물을 확인하는 시도에서, 수소 나트륨 알루미늄 실리케이트 구조($H_{1.98}Na_{0.02}Al_2Si_{50}O_{104}$), 석영 구조, 및 CHA-형 구조의 라인 패턴이 기준으로서 비정질 물질의 회절분석도에 표시된다. 이 도면에서, 각도 2세타(°)가 가로 좌표를 따라 도시되고, 강도가 세로 좌표를 따라 플롯팅된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

본 발명에 따라, 본 발명의 방법에서 단계 (1)에서 제공된 혼합물은 임의의 실질적인 양의 Z_2O_5 (이때, Z는 P임) 공급원을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명의 의미 내에서, 본 발명의 방법의 바람직한 특정 실시양태에 따라 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 혼합물에 함유되는 Z_2O_5 의 공급원의 양과 관련하여 용어 "실질적인"은 바람직하게는 YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원에 함유된 YO_2 100중량%를 기준으로 Z_2O_5 의 공급원에 함유된 Z_2O_5 5중량% 이하의 양을 나타내고, 더욱 바람직하게는 YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원에 함유된 YO_2 100중량%를 기준으로 Z_2O_5 의 공급원에 함유된 Z_2O_5 1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.005중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.001중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.0005중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 0.0001중량% 이하의 양을 나타낸다.

[0018]

본 발명에 따라, Z는 P 및 As를 의미하고, 더욱 바람직하게는 Z는 단계 (2)에서 결정화되는 CHA-골격 구조에서 Z_2O_5 에 대한 공급원인 임의의 5가 원소이다.

[0019]

본 발명의 방법에 따라, YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원이 단계 (1)에서 제공되며, 이때 상기 하나 이상의 공급원은, YO_2 및 X_2O_3 을 포함하고 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (2)에서 결정화되기만 하면, 임의의 인지가능한 형태로 제공될 수 있다. 바람직하게는, YO_2 는 그 자체로 제공되고/되거나 화학 잔기로서 YO_2 를 포함하는 화합물 및/또는 본 발명의 방법 동안 YO_2 로 (부분적으로 또는 완전히) 화학적으로 변형되는 화합물로서 제공된다.

[0020]

본 발명의 방법에 사용되는 YO_2 및/또는 그의 전구체와 관련하여, Y가 나타내는 원소가 4가 원소이고 단계 (2)에서 결정화되는 제올라이트 물질에 포함된다면, Y가 나타내는 하나 이상의 원소에 대해 특별한 제한이 없다. 구체적으로, 본 발명의 의미 내에서, YO_2 는 골격 구조에 의해 형성되고 일반적으로 제올라이트 물질에 전형적인 공극 및 강에 존재할 수 있는 비-골격 요소와는 대조적으로 구조 구축 요소로서 제올라이트 물질의 골격 구조에 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히 포함된다. 따라서, 상기 언급된 내용을 고려하여, Y는 임의의 인지가능한 4가 원소를 나타낼 수 있는데, Y는 하나의 4가 원소 또는 몇 가지 4가 원소를 나타낸다. 본 발명에 따라 바람직한 4가 원소는 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들중 임의의 둘 이상의 조합을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, Y는 Si 및/또는 Sn을 나타내고, 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, Y는 Si를 포함하고, 더욱 바람직하게는 Y는 Si이다.

[0021]

Y가 Si 또는 Si와 하나 이상의 다른 4가 원소의 조합을 나타내는 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 단계 (1)에서 바람직하게 제공되는 SiO_2 의 공급원은 또한 임의의 인지가능한 공급원일 수 있다. 그러므로, 예로서, 임의의 유형의 실리카 및/또는 실리케이트 및/또는 실리카 유도체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원은 건식 실리카(fumed silica), 실리카 하이드로졸, 반응성 비정질 고체 실리카, 실리카 젤, 규산, 물유리, 메타규산나트륨 수화물, 세스퀴실리케이트, 다이실리케이트, 콜로이드성 실리카, 화성(pyrogenic) 실리카, 규산 에스터 또는 전술한 화합물중 동일하게 사용될 수 있는 임의의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 특히 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 사용되는 YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원은 건식 실리카, 실리카 하이드로졸, 반응성 비정질 고체 실리카, 실리카 젤, 규산, 콜로이드성 실리카, 규산 에스터, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 특히 바람직한 실시양태에 따라, YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원이 건식 실리카, 실리카 하이드로졸, 반응성 비정질 고체 실리카, 실리카 젤, 콜로이드성 실리카 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 본 발명의 방법에 따라 더욱더 바람직하게는 YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원은 건식 실

리카 및/또는 콜로이드성 실리카, 바람직하게는 콜로이드성 실리카를 포함한다.

[0022]

본 발명의 방법의 단계 (1)에 따른 혼합물에 추가로 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 와 관련하여, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 서로 독립적으로 알킬을 나타낸다면, 단계 (1)에서 제공되는 이들의 유형 및/또는 양이 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 결정화를 허용하는 한, 그의 유형 및/또는 양에 대해서는 특별한 제한이 없다. 따라서, 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 의 알킬 잔기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 와 관련하여, 이들은 예로서 서로 독립적으로, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 (C_1-C_6)알킬을 나타낼 수 있다. 본 발명에 따라, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 동일할 수 있거나, 또는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 둘은 동일할 수 있고 하나는 나머지와 상이할 수 있거나, 또는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 서로 상이할 수 있거나, 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 둘 이상은 동일한 알킬 잔기이고, 더욱더 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 본 발명의 특정 실시양태에 따른 동일한 알킬 잔기이다. 본 발명의 바람직한 실시양태와 관련하여, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 (C_1-C_5)알킬을 나타내고, 더욱 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 (C_1-C_4)알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1-C_3)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱더 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로, 임의적으로 치환된 메틸 또는 에틸을 나타낸다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 하나 이상, 바람직하게는 둘, 보다 바람직하게는 셋, 더욱더 바람직하게는 모두는 임의적으로 치환된 메틸, 바람직하게는 치환되지 않은 메틸을 나타낸다.

[0023]

그러므로, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 따른 혼합물에 추가로 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 에 대해, R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 가 서로 독립적으로, 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 (C_1-C_6)알킬, 바람직하게는 (C_1-C_5)알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1-C_4)알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1-C_3)알킬, 더욱더 바람직하게는 임의적으로 치환된 메틸, 바람직하게는 치환되지 않은 메틸을 나타내는 것이 본 발명에 따라 바람직하다.

[0024]

또한, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 테트라(C_1-C_6)알킬암모늄 화합물, 바람직하게는 테트라(C_1-C_5)알킬암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 테트라(C_1-C_4)알킬암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 테트라(C_1-C_3)알킬암모늄 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하며, 이때 서로 독립적으로 알킬 치환기는 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 것이 본 발명의 방법에 따라 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 테트ラ프로필암모늄 화합물, 에틸트라이프로필암모늄 화합물, 다이에틸다이프로필암모늄 화합물, 트라이에틸프로필암모늄 화합물, 메틸트라이프로필암모늄 화합물, 다이메틸다이프로필암모늄 화합물, 트라이메틸프로필암모늄 화합물, 테트라에틸암모늄 화합물, 트라이에틸메틸암모늄 화합물, 다이에틸다이메틸암모늄 화합물, 에틸트라이메틸암모늄 화합물, 테트라메틸암모늄 화합물, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 테트라에틸암모늄 화합물, 트라이에틸메틸암모늄 화합물, 다이에틸다이메틸암모늄 화합물, 에틸트라이메틸암모늄 화합물, 테트라메틸암모늄 화합물, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 따라, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 임의적으로 치환된 테트라메틸암모늄 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특히 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 하나 이상의 테트라메틸암모늄 화합물을 포함하고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 하나 이상의 테트라메틸암모늄 화합물로 이루어진다.

[0025]

본 발명에 따라, 화합물에 함유되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 가 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 반응 혼합물의 결정화시 구조 유도체로서 작용할 수 있다면, 본 발명의 방법의 단계 (1)에서 제공될 수 있는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물의 유형에 대해서는 특별한 제한이 없다. 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 하나 이상의 염을 함유

한다. 원칙적으로, 상기 바람직한 실시양태에 따라, 또 다시 이들 화합물이 하나 이상의 전술한 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 의 구조 유도 작용에 의해 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 결정화를 가능케 하기만 하면, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 에 대한 대이온과 관련하여서는 특별한 제한이 없다. 그러므로, 예로서, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 할라이드, 하이드록사이드, 설페이트, 나이트레이트, 포스페이트, 아세테이트 및 이들중 둘 이상의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 염을 포함할 수 있다. 할라이드 염과 관련하여, 이들은 바람직하게는 클로라이드 및/또는 브로마이드 염이고, 더욱더 바람직하게는 클로라이드 염을 사용한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 클로라이드, 하이드록사이드, 설페이트 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 염을 포함하고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 및/또는 클로라이드이다. 특히 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 본 발명의 방법의 단계 (1)에 하이드록사이드 염으로서 제공된다.

[0026]

그러므로, 더욱 바람직한 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은, 테트라(C_1-C_6)알킬암모늄 하이드록사이드, 바람직하게는 테트라(C_1-C_5)알킬암모늄 하이드록사이드, 더욱 바람직하게는 테트라(C_1-C_4)알킬암모늄 하이드록사이드, 더욱 바람직하게는 테트라(C_1-C_3)알킬암모늄 하이드록사이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하고, 이때 서로 독립적으로 알킬 치환기는 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화되고, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 에틸트라이프로필암모늄 하이드록사이드, 다이에틸다이프로필암모늄 하이드록사이드, 트라이에틸프로필암모늄 하이드록사이드, 메틸트라이프로필암모늄 하이드록사이드, 다이메틸다이프로필암모늄 하이드록사이드, 트라이메틸프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 트라이에틸메틸암모늄 하이드록사이드, 다이에틸다이메틸암모늄 하이드록사이드, 에틸트라이메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 더욱 바람직하다. 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 트라이에틸메틸암모늄 하이드록사이드, 다이에틸다이메틸암모늄 하이드록사이드, 에틸트라이메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 더욱더 바람직하다. 더욱 바람직한 본 발명의 실시양태에 따라, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은, 임의적으로 치환된 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 포함하고, 더욱 바람직하게는, 단계 (1)에 제공된 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 테트라메틸암모늄 하이드록사이드이다.

[0027]

본 발명의 방법의 단계 (1)에 따른 혼합물에 추가로 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 에서, R^5 , R^6 , 및 R^7 이 서로 독립적으로 알킬을 나타내고 R^8 이 사이클로알킬 잔기를 나타낸다면, 단계 (1)에 제공되는 이의 유형 및/또는 양이 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 결정화를 허용하는 한, 이의 유형 및/또는 양에 대해서 특별한 제한은 없다. 그러므로, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 알킬 잔기 R^5 , R^6 , 및 R^7 에서, 이들은, 예전대, 서로 독립적으로, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 (C_1-C_6)알킬을 나타낸다. 본 발명에 따라, R^5 , R^6 , 및 R^7 은 동일할 수 있거나, R^5 , R^6 , 및 R^7 중 둘 이상은 동일하고, 하나는 다른 것들과 상이할 수 있거나, 또는 R^5 , R^6 , 및 R^7 은 각각 서로 상이할 수 있고, R^5 , R^6 , 및 R^7 중 둘 이상이 동일한 알킬 잔기인 것이 바람직하고, 더욱더 바람직하게는 R^5 , R^6 , 및 R^7 은 본 발명의 특정 실시양태에 따라 동일한 알킬 잔기이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, R^5 , R^6 , 및 R^7 은 서로 독립적으로, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 (C_1-C_5)알킬을 나타내고, 더욱 바람직하게는 R^5 , R^6 , 및 R^7 은 서로 독립적으로 (C_1-C_4)알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1-C_3)알킬로 이루-

어지는 군으로부터 선택되고, 더욱더 바람직하게는 R^5 , R^6 , 및 R^7 은 서로 독립적으로, 임의적으로 치환된 메틸 또는 에틸을 나타낸다. 특히 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, R^5 , R^6 , 및 R^7 중 하나 이상, 바람직하게는 둘, 더욱더 바람직하게는 전부가 임의적으로 치환된 메틸, 바람직하게는 치환되지 않은 메틸을 나타낸다.

[0028] 그러므로, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 따른 혼합물에 추가로 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 에서, R^5 , R^6 , 및 R^7 서로 독립적으로, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 (C_1-C_6)알킬, 바람직하게는 (C_1-C_5)알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1-C_4)알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1-C_3)알킬을 나타내는 것이 본 발명에 따라 바람직하고, 더욱더 바람직하게는 임의적으로 치환된 메틸 또는 에틸을 나타내고, 더욱더 바람직하게는 R^5 , R^6 , 및 R^7 은 임의적으로 치환된 메틸, 바람직하게는 치환되지 않은 메틸을 나타낸다.

[0029] 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 사이클로알킬 잔기 R^8 에서, R^8 은 임의의 적합한 사이클로알킬 기를 나타낼 수 있고, 바람직하게는 임의적으로 헤테로환상이고/하거나 임의적으로 치환된 사이클로알킬로 이루어지는 군으로부터 선택되는 사이클로알킬이다. 임의적으로 헤테로환상의 사이클로알킬 잔기를 형성하는 쇄 원(chain member)의 개수에서, CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 결정화될 수 있다면, 본 발명에 따르면 이에 대해 특별한 제한은 없다. 그러므로, 예컨대, 임의적으로 헤테로환상의 사이클로알킬 잔기는 임의의 적합한 쇄 원의 개수로부터 형성될 수 있고, 고리 잔기는 임의적으로 헤테로환상의 5- 내지 8-원 사이클로알킬, 더욱 바람직하게는 5- 내지 7-원 사이클로알킬, 더욱 바람직하게는 5- 또는 6-원 사이클로알킬로부터 형성되는 것이 바람직하고, 더욱더 바람직하게는 임의적으로 헤테로환상의 사이클로알킬은 6-원 사이클로알킬이다. 본 발명에 따른 임의적으로 헤테로환상의 사이클로알킬 잔기가 치환될 수 있는 잔기에서, 단계 (2)에서 CHA-형 골격을 갖는 제올라이트 물질 구조가 결정화될 수 있다면, 이에 대해 특별한 제한은 또한 없다. 그러므로, 예컨대, 임의적으로 헤테로환상 잔기의 하나 이상의 임의적 치환기는 (C_1-C_3)알킬, (C_1-C_3)알콕시, 하이드록실, 할라이드, (C_1-C_3)카복실, (C_1-C_3)카본일, (C_1-C_3)아민 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터, 바람직하게는 (C_1-C_2)알킬, (C_1-C_2)알콕시, 하이드록실, 클로로, 브로모, 플루오로, 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 메틸, 하이드록실, 클로로, 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 더욱더 바람직하게는 하나 이상의 임의적 치환기는 메틸 및/또는 하이드록소, 바람직하게는 메틸이다. 본 발명의 특정 실시양태에 따른 임의적으로 헤테로환상의 사이클로알킬 잔기 상에 존재하는 치환기의 개수에서, 이의 개수는 1 내지 4개일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 3개, 더욱 바람직하게는 1 또는 2개의 치환기가 임의적으로 헤테로환상의 사이클로알킬 상에 존재하고, 더욱더 바람직하게는 하나의 치환기가 본 발명의 특정 실시양태에 따른 R^8 의 임의적으로 헤테로환상의 사이클로알킬 잔기 상에 존재한다. 본 발명에 따라, 그러나, R^8 이 비치환된 임의적으로 헤테로환상의 사이클로알킬, 더욱더 바람직하게는 사이클로헥실을 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0030] R^8 이 임의적으로 치환된 헤테로환상 사이클로알킬인 본 발명의 실시양태에서 존재할 수 있는 헤테로원자에서, 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 결정화될 수 있다면, 헤테로환상 사이클로알킬 잔기에 존재할 수 있는 헤테로원자의 유형 및 이의 개수에 대해서가 아니면, 본 발명에 따르면 특별한 제한이 적용되지 않는다. 그러므로, 예컨대, 헤테로환상 사이클로알킬에 포함되는 하나 이상의 헤테로원자는 N, O, S, Se, P, Cl, Br, I, 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함할 수 있고, 바람직하게는 하나 이상의 헤테로원자는 N, O, S, Se, P, 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터, 더욱 바람직하게는 N, O, S, 및 이들중 2개 또는 3개의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하고, 더욱더 바람직하게는 하나 이상의 헤테로원자는 N 및/또는 O, 바람직하게는 O를 포함한다. 본 발명의 특정 실시양태에 따른 헤테로환상 사이클로알킬의 쇄 원으로서 함유되는 헤테로원자의 개수에서, 이의 개수는 어디에서든지 1 내지 4개일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 3개, 더욱 바람직하게는 1 또는 2개가 헤테로환상 사이클로알킬에 존재하고, 더욱더 바람직하게는 하나의 헤테로원자가 본 발명의 특정 실시양태에 따른 R^8 의 헤테로환상 사이클로알킬 잔기에 함유된다. 본 발명에 따라, 그러나, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물의 사이클로알킬 잔기 R^8 이 헤테로원자를 함유하지 않은 사이클로알킬, 바람직하게는 사이클로헥실인 것이 본 발명의 따라 특히 바람직하다.

[0031] 그러므로, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 따른 혼합물에 추가로 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온

$R^5R^6R^7R^8N^+$ 에서, R^8 이 임의적으로 헤테로환상이고/하거나 임의적으로 치환된 5- 내지 8-원 사이클로알킬, 바람직하게는 5- 내지 7-원 사이클로알킬, 더욱 바람직하게는 5- 또는 6-원 사이클로알킬을 나타내는 것이 본 발명에 따라 바람직하고, 더욱더 바람직하게는 R^8 은 임의적으로 헤�테로환상이고/하거나 임의적으로 치환된 6-원 사이클로알킬, 바람직하게는 임의적으로 치환된 사이클로헥실, 더욱 바람직하게는 치환되지 않은 사이클로헥실을 나타낸다.

[0032] 더욱이, 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물은 하나 이상의 N,N,N-트라이(C₁-C₄)알킬-(C₅-C₇)사이클로알킬암모늄 화합물, 바람직하게는 하나 이상의 N,N,N-트라이(C₁-C₃)알킬-(C₅-C₆)사이클로알킬암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 N,N,N-트라이(C₁-C₂)알킬-(C₅-C₆)사이클로알킬암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 N,N,N-트라이(C₁-C₂)알킬-사이클로펜틸암모늄 및/또는 하나 이상의 N,N,N-트라이(C₁-C₂)알킬-사이클로헥실암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄, N,N-다이에틸-N-메틸-사이클로헥실암모늄, N,N-다이메틸-N-에틸-사이클로헥실암모늄, N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물, 이들중 둘 이상의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하고, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물이 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물을 포함하는 것이 본 발명의 방법에 따라 더욱더 바람직하고, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물이 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물, 더욱더 바람직하게는 단일의 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물로 이루어지는 것이 더욱더 바람직하다.

[0033] 본 발명에 따라, 이에 함유된 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 가 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 반응 혼합물의 결정화 시에 구조 지시제로서 작용할 수 있다면, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공될 수 있는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물의 유형에 대해 특별한 제한이 없다. 바람직한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물은 하나 이상의 염을 함유한다. 원칙적으로, 상기 바람직한 실시양태에 따라, 또 다시 이들이 하나 이상의 전술한 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 구조 유도 작용에 의해 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 결정화를 가능케 하기만 하면, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 에 대한 대이온에 대한 특별한 제한이 없다. 그러므로, 예컨대, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물은 할라이드, 하이드록사이드, 설페이트, 나이트레이트, 포스페이트, 아세테이트 및 이들중 둘 이상의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 염을 포함할 수 있다. 할라이드 염과 관련하여, 이들은 바람직하게는 클로라이드 및/또는 브로마이드 염이고, 더욱더 바람직하게는 클로라이드 염을 사용한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물은 클로라이드, 하이드록사이드, 설페이트 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 염을 포함하고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물은 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 및/또는 클로라이드이다. 특히 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물은 본 발명의 방법의 단계 (1)에 하이드록사이드 염으로서 제공된다.

[0034] 그러므로, 더욱 바람직한 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (1)에서 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물은 N,N,N-트라이(C₁-C₄)알킬-(C₅-C₇)사이클로알킬암모늄 하이드록사이드, 바람직하게는 N,N,N-트라이(C₁-C₃)알킬-(C₅-C₆)사이클로알킬암모늄 하이드록사이드, 더욱 바람직하게는 N,N,N-트라이(C₁-C₂)알킬-(C₅-C₆)사이클로알킬암모늄 하이드록사이드, 더욱 바람직하게는 N,N,N-트라이(C₁-C₂)알킬-사이클로펜틸암모늄 및/또는 N,N,N-트라이(C₁-C₂)알킬-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하고, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물이 N,N,N-트라이에틸-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드, N,N-다이에틸-N-메틸-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드, N,N-다이메틸-N-에틸-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드, N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드 및 이들중 둘 이상의 혼합물로부터 선택되는 것이 더욱더 바람직하다. 더욱 바람직한 본 발명

의 실시양태에 따라, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물은 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드를 포함하고, 더욱더 바람직하게는 단계 (1)에 제공되는 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물은 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드이다.

[0035] 본 발명에 따라, 단계 (1)에서 제공된 혼합물을 X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원을 추가로 포함하고, 이때 X는 3가 원소이다. 단계 (1)에 제공되는 X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원에 포함되는 3가 원소 X로서 사용될 수 있는 원소와 관련하여, 골격 요소로서 YO_2 및 X_2O_3 을 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (2)에서 결정화되지만 하면, 요소 또는 요소의 혼합물에 대한 본 발명에 따른 특별한 제한이 사용되지 않을 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, X는 Al, B, In, Ga 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 X는 Al 및/또는 B이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, X는 Al을 포함하고, 더욱더 바람직하게는 X는 Al이다.

[0036] 본 발명에 따라, 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원을 포함한다. Al_2O_3 의 하나 이상의 공급원이 혼합물에 함유되는 경우, 상기 하나 이상의 공급원이 알루미나, 알루미네이트, 알루미늄 염 및 이들중 둘 이상의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것이 바람직하며, 이때 알루미네이트는 바람직하게는 알칼리 금속 알루미네이트, 수산화알루미늄 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알루미네이트 염, 알칼리 금속은 바람직하게는 나트륨 및/또는 칼륨이고, 더욱 바람직하게는 나트륨이다. 알칼리 금속은 바람직하게는 나트륨 및/또는 칼륨이고, 더욱 바람직하게는 나트륨이다. 본 발명에 따라, 하나 이상의 X_2O_3 공급원은 알루미나, 알루미늄 염, 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 X_2O_3 공급원은 알루미나, 알루미늄 트라이(C₁-C₅)알콕사이드, $Al(OH)$, $Al(OH)_3$, 알루미늄 할라이드, 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 알루미늄 할라이드는 바람직하게는 알루미늄 클로라이드 및/또는 클로라이드 및/또는 브로마이드, 더욱 바람직하게는 알루미늄 플루오라이드 및/또는 클로라이드, 더욱더 바람직하게는 알루미늄 클로라이드이다. 하나 이상의 X_2O_3 공급원은 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 세페이트, 알루미늄 포스페이트, 알루미늄 플로오로실리케이트, 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 X_2O_3 공급원은 알루미늄 트라이(C₂-C₄)알콕사이드, $Al(OH)$, $Al(OH)_3$, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 세페이트, 알루미늄 포스페이트, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다. X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원이 알루미늄 트라이(C₂-C₃)알콕사이드, $Al(OH)$, $Al(OH)_3$, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 세페이트, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터, 더욱 바람직하게는 알루미늄 트라이프로포사이드, $Al(OH)$, 알루미늄 세페이트, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것이 특별한 제한이 없고, 더욱 바람직하게는 X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원은 알루미늄 트라이이소프로포사이드를 포함하고, 더욱더 바람직하게는 X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원은 알루미늄 트라이이소프로포사이드로 이루어진다.

[0037] 본 발명에 따른 단계 (1)에서는, 임의의 인지가능한 수단에 의해 혼합물을 제조할 수 있으며, 진탕, 바람직하게는 교반에 의한 혼합이 바람직하다.

[0038] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 단계 (1)에 제공되는 혼합물은 하나 이상의 용매를 추가로 포함한다. 본 발명의 방법에 따라, 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 결정화될 수 있기만 하다면, 하나 이상의 용매의 유형 및/또는 수에 대해서나 이들이 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 양에 대해서도 특별한 제한이 없다. 그러나, 본 발명의 방법에 따라, 하나 이상의 용매가 물, 더욱 바람직하게는 중류수를 포함하는 것이 바람직하고, 특히 바람직한 실시양태에 따라 단계 (1)에 제공되는 혼합물중 유일한 용매로서 중류수를 사용한다.

[0039] 하나 이상의 용매를 사용하는 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서는, 이들이 사용될 수 있는 양에 대해서는 특별하게 제한하지 않고, 물, 더욱 바람직하게는 중류수를 사용하는 특히 바람직한 실시양태에서 혼합물의 $H_2O:Y_2O_3$ 몰비는 예컨대 1 내지 50일 수 있고, 바람직하게는 이용되는 몰비는 3 내지 30, 더욱 바람직하게는 5 내지 25, 더욱 바람직하게는 7 내지 20, 더더욱 바람직하게는 9 내지 17의 범위에 포함된다. 물, 바람직하게는

증류수가 단계 (1)에 제공되는 하나 이상의 용매중에 포함되고 더욱더 바람직하게는 단계 (2)에서 결정화되는 반응 혼합물에 사용되는 유일한 용매인 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, $H_2O:YO_2$ 몰비는 11 내지 15의 범위에 포함된다.

[0040] 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 이 본 발명의 방법의 단계 (1)의 혼합물에 제공될 수 있는 양과 관련하여, CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 결정화될 수 있는 한, 특별한 제한이 적용되지 않는다. 그러므로, 예컨대, 혼합물에 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+ : YO_2$ 의 몰비는 0.005 내지 0.5일 수 있고, 바람직하게는 이 몰비는 0.01 내지 0.25, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.2, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.15, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.12, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.15, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.12, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 0.11의 범위에 포함된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (1)에 따른 혼합물에 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+ : YO_2$ 의 몰비는 0.085 내지 0.10의 범위에 포함된다.

[0041] 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 이 본 발명의 방법의 단계 (1)의 혼합물에 제공될 수 있는 양에 대해서도 상응하게 동일하게 적용되어, CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 결정화될 수 있으면, 또한 이에 대해 특별한 제한이 적용되지 않는다. 그러므로, 예컨대, 혼합물에 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+ : YO_2$ 의 몰비는 0.001 내지 2.0일 수 있고, 바람직하게는 이 몰비는 0.005 내지 1.0, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.5, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.3, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.25, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.22, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 0.2, 더욱 바람직하게는 0.09 내지 0.19의 범위에 포함된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (1)에 따른 혼합물에 제공되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+ : YO_2$ 의 몰비는 0.10 내지 0.18의 범위에 포함된다.

[0042] 서로에 대한 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 및 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 양과 관련하여, 이들은 CHA-형 골격 구조가 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 결정화될 수 있으면, 이들은 서로에 대해 임의의 적합한 관계로 사용될 수 있다. 그러므로, 예컨대, 단계 (1)에 따라 제공되는 혼합물에 함유되는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 및 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 몰비와 관련하여 특별한 제한이 적용되지 않아서, $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 몰비는 0.01 내지 5일 수 있고, 바람직하게는 이 몰비는 0.05 내지 2, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.5, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.2, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1.1, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.45 내지 0.65의 범위에 포함된다. 본 발명에 따라, 단계 (1)에 따른 혼합물에 제공되는 $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 몰비는 0.5 내지 0.9의 범위에 포함된다.

[0043] 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 수행되는 결정화와 관련하여, 단계 (1)의 혼합물로부터의 제올라이트 물질의 결정화를 허용하는데 사용되는 실제 수단과 관련하여서는 본 발명에 따라 아무런 특별한 제한이 없다. 그러므로, 임의의 적합한 수단을 이용할 수 있는데, 단계 (1)의 혼합물을 가열함으로써 결정화를 달성하는 것이 바람직하다. 상기 바람직한 실시양태에 따라, 상기 결정화를 달성할 수 있는 온도에 대해서는 특별한 제한이 없으며, 90 내지 250°C, 더욱 바람직하게는 100 내지 220°C, 더욱 바람직하게는 130 내지 200°C, 더욱 바람직하게는 150 내지 190°C, 더욱 바람직하게는 160 내지 180°C에서 가열하면서 결정화를 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 제올라이트 물질의 결정화를 위한 단계 (1) 및 단계 (2)에서 제공되는 혼합물의 바람직한 가열은 165 내지 175°C에서 수행되는 것이 특히 바람직하다.

[0044] 제올라이트 물질의 결정화를 위한 수단으로서 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 바람직하게 이용되는 가열과 관련하여, 상기 가열은 원칙적으로 결정화가 달성되기만 하면 임의의 적합한 압력 하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 단계 (2)에서 정상 기압에 비해 높은 압력이 단계 (1)에 따른 혼합물에 가해진다. 본원의 문맥에서 사용되는 용어 "정상 압력"은 이상적인 경우에 101,325Pa의 압력에 관련된다. 그러나, 이 압력은 당 업자에게 공지되어 있는 경계 내에서 변할 수 있다. 예로서, 이 압력은 95,000 내지 106,000Pa 또는 96,000 내지 105,000Pa 또는 97,000 내지 104,000Pa 또는 98,000 내지 103,000Pa 또는 99,000 내지 102,000Pa 일 수 있다.

- [0045] 단계 (1)에 따른 혼합물에 용매가 존재하는 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서는, 단계 (2)에서의 가열을 용매열(solvochemical) 조건 하에서 수행하는 것이 또한 바람직하며, 이는 예를 들어 오토클레이브 또는 용매열 조건을 발생시키는데 적합한 다른 결정화 용기 내에서 가열을 수행함으로써 사용되는 용매의 자생적인 압력 하에서 혼합물을 결정화시킴을 의미한다. 용매가 물, 바람직하게는 중류수를 포함하는 특히 바람직한 실시양태에서는, 단계 (2)에서의 가열을 열수(hydrothermal) 조건 하에서 바람직하게 수행한다.
- [0046] 결정화를 위해 본 발명에서 사용될 수 있는 장치는, 특히 특정 결정화 조건을 필요로 하는 바람직한 실시양태와 관련하여 결정화 공정의 목적하는 매개변수가 실현될 수 있기만 하면, 특별히 제한되지 않는다. 용매열 조건 하에서, 특히 열수 조건 하에서 수행되는 바람직한 실시양태에서는, 임의의 유형의 오토클레이브 또는 분해 용기를 사용할 수 있다.
- [0047] 뿐만 아니라, 제올라이트 물질을 결정화시키기 위하여 본 발명의 방법의 단계 (2)에서의 바람직한 가열이 수행되는 기간과 관련하여, 가열 기간이 결정화를 달성하는데 적합하기만 하면, 이와 관련하여 특별한 제한은 없다. 그러므로, 예로서, 가열 기간은 3 내지 40시간, 바람직하게는 5 내지 30시간, 더욱 바람직하게는 8 내지 25시간, 더욱 바람직하게는 10 내지 22시간, 더욱 바람직하게는 13 내지 21시간 동안 가열을 수행한다. 본 발명에 따라, 특히 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명의 방법의 단계 (2)에서의 가열은 15 내지 20시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0048] 단계 (2)에서 혼합물을 가열하는 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 제올라이트 물질이 결정화되기만 하면, 전체 결정화 공정 동안 또는 결정화 공정의 하나 이상의 일부 동안만 상기 가열을 수행할 수 있다. 바람직하게는, 전체 결정화 기간 동안 가열을 수행한다.
- [0049] 본 발명의 방법의 단계 (2)의 결정화의 수단과 관련하여, 주로 본 발명에 따라 정적인 조건 하에서 또는 혼합물을 진탕시킴으로써 상기 결정화를 수행할 수 있다. 혼합물을 진탕시킴을 포함하는 실시양태에 따라, 임의의 진동 수단, 반응 용기의 회전 및/또는 반응 혼합물의 기계적인 교반을 이러한 효과를 위해 이용할 수 있도록, 상기 진탕을 수행할 수 있는 수단에 대해서는 특별한 제한이 없으며, 상기 실시양태에 따라 반응 혼합물의 교반에 의해 진탕을 달성하는 것이 바람직하다. 그러나, 다른 바람직한 실시양태에 따라, 정적인 조건 하에서, 즉 결정화 공정 동안 임의의 특정한 진탕 수단 없이 결정화를 수행한다.
- [0050] 일반적으로, 본 발명의 방법은 단계 (1)에서 제공된 혼합물로부터 단계 (2)에서 결정화된 제올라이트 물질의 후처리 및/또는 추가적인 물리적 및/또는 화학적 변형을 위한 추가적인 단계를 임의적으로 포함할 수 있다. 결정화된 물질은 예를 들어 임의의 순서의 단리 및/또는 세척 절차를 거칠 수 있는데, 단계 (2)에서의 결정화로부터 수득된 제올라이트 물질을 바람직하게는 하나 이상의 단리 및 하나 이상의 세척 절차에 가한다.
- [0051] 임의의 인지가능한 수단에 의해 결정화된 생성물의 단리를 달성할 수 있다. 바람직하게는, 여과, 한외여과, 정용여과(diafiltration), 원심분리 및/또는 따라내기 방법에 의해 결정화된 생성물의 단리를 달성할 수 있으며, 여과 방법은 흡입 및/또는 압력 여과 단계를 포함할 수 있다.
- [0052] 하나 이상의 임의적인 세척 절차와 관련하여, 임의의 인지가능한 용매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 사용될 수 있는 세척제는 물, 알콜(예: 메탄올, 에탄올 또는 프로판올), 또는 이들중 둘 이상의 혼합물이다. 혼합물의 예는 메탄올과 에탄올, 또는 메탄올과 프로판올, 또는 에탄올과 프로판올, 또는 메탄올과 에탄올과 프로판올 같은 둘 이상의 알콜의 혼합물, 또는 물과 메탄올, 또는 물과 에탄올, 또는 물과 프로판올, 또는 물과 메탄올과 에탄올, 또는 물과 메탄올과 프로판올, 또는 물과 에탄올과 프로판올, 또는 물과 메탄올과 에탄올과 프로판올 같은 물과 하나 이상의 알콜의 혼합물이다. 물 또는 물과 하나 이상의 알콜의 혼합물, 바람직하게는 물과 에탄올의 혼합물이 바람직하고, 유일한 세척제로서 중류수가 매우 특히 바람직하다.
- [0053] 바람직하게는, 세척제, 바람직하게는 세척수의 pH가 6 내지 8, 바람직하게는 6.5 내지 7.5일 때까지 분리된 제올라이트 물질을 세척한다.
- [0054] 또한, 본 발명의 방법은 하나 이상의 건조 단계를 임의적으로 포함할 수 있다. 일반적으로, 임의의 인지가능한 건조 수단을 이용할 수 있다. 건조 절차는 바람직하게는 가열 및/또는 제올라이트 물질에 진공을 가함을 포함한다. 본 발명의 예상되는 실시양태에서, 하나 이상의 건조 단계는 분무 건조, 바람직하게는 제올라이트 물질의 분무 과립화를 포함할 수 있다.
- [0055] 하나 이상의 건조 단계를 포함하는 실시양태에서, 건조 온도는 바람직하게는 25°C 내지 150°C, 더욱 바람직하게는 60 내지 140°C, 더욱 바람직하게는 70 내지 130°C, 더욱더 바람직하게는 75 내지 125°C이다. 건조 기간은

바람직하게는 2 내지 48시간, 더욱 바람직하게는 4 내지 36시간, 더욱 바람직하게는 6 내지 24시간, 더욱더 바람직하게는 8 내지 12시간이다.

[0056] 일반적으로, 본 발명의 방법에 포함되는 임의적인 세척 및/또는 단리 및/또는 이온-교환 절차는 임의의 인지가능한 순서대로 수행될 수 있고 목적하는 만큼 자주 반복될 수 있다.

[0057] 그러므로, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 제올라이트 물질을 제조하는 방법은 하기 단계중 하나 이상을 추가로 포함하고, 이때 단계 (3) 및/또는 (4) 및/또는 (5) 및/또는 (6)을 임의의 순서대로 수행할 수 있고, 이들 단계중 하나 이상을 1회 이상 바람직하게 반복한다: (3) 바람직하게는 여과에 의해 제올라이트 물질을 단리하는 단계; 및/또는 (4) 제올라이트 물질을 세척하는 단계; 및/또는 (5) 제올라이트 물질을 건조 및/또는 하소하는 단계; 및/또는 (6) 제올라이트 물질에 대해 이온-교환 절차를 수행하는 단계.

[0058] 이의 임의적 단리, 세척 및/또는 건조 후에, (5)에 따른 제올라이트 물질의 하소와 관련하여, 특별한 제한이 적용되지 않아서, 원칙적으로 상기 하소는 임의의 적합한 기간 동안 임의의 적합한 온도에서 하소될 수 있다. 그러므로, 예컨대, 하소는 400 내지 850°C 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는, 하소는 450 내지 700°C, 더욱 바람직하게는 500 내지 600°C, 더욱 바람직하게는 525 내지 575°C 범위의 온도에서 수행된다. 더욱이, 하소의 기간은 2 내지 48시간일 수 있고, 하소는 바람직하게는 3 내지 24시간, 더욱 바람직하게는 4 내지 12시간, 더욱 바람직하게는 4.5 내지 8시간, 더욱 바람직하게는 5 내지 6시간 범위의 기간 동안 수행된다. 본 발명의 방법에 따라, (5)에 따른 제올라이트 물질의 하소는 400 내지 850°C 범위의 온도에서 2 내지 48시간 동안, 더욱 바람직하게는 450 내지 700°C 범위의 온도에서 3 내지 24시간 동안, 더욱 바람직하게는 500 내지 600°C 범위의 온도에서 4 내지 12시간 동안, 더욱 바람직하게는 525 내지 575°C 범위의 온도에서 4.5 내지 8시간 동안, 더욱 바람직하게는 525 내지 575°C 범위의 온도에서 5 내지 6시간 동안 수행되는 것이 특히 바람직하다.

[0059] 따라서, 본 발명의 방법에 따라, 단계 (2)에서 결정화된 제올라이트 물질을 임의적으로는 이온-교환 절차의 하나 이상의 단계에 가할 수 있으며, 이때 본 발명에 따른 용어 "이온-교환"은 일반적으로 다른 이온(이들은 통상 외부 공급원으로부터 제공됨)에 의해 교환되는 제올라이트 물질에 함유된 비-골격 이온성 원소 및/또는 분자를 가리킨다. 바람직하게는, 비-골격 이온성 원소는 일반적으로 단계 (2)에서 결정화된 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 바람직하게 포함되는 하나 이상의 알칼리 금속 M중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 Na 및/또는 K, 더욱더 바람직하게는 Na를 포함한다.

[0060] 일반적으로, 모든 가능한 이온성 원소 및/또는 분자와의 임의의 인지가능한 이온-교환 절차를 제올라이트 물질상에서 수행할 수 있다. 바람직하게는, 이온성 원소로서, H⁺, NH₄⁺, Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터, 더욱 바람직하게는 H⁺, NH₄⁺, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터, 더욱 바람직하게는 H⁺, NH₄⁺, Cr, Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 바람직하게 선택되는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소를 사용한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이때 더욱 바람직하게는, 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu를 포함하고, 더욱더 바람직하게는, 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu로 이루어진다. 바람직하게는, 제올라이트 물질은 추가적인 이온-교환 절차에 가해지기 전에, 더욱 바람직하게는 Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 Cr, Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱더 바람직하게는 Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소와 이온-교환되기 전에, H⁺ 및/또는 NH₄⁺, 더욱 바람직하게는 NH₄⁺와 먼저 이온-교환되며, 이때 더욱 바람직하게는, 상기 제올라이트 물질은 먼저 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu를 포함하는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소와 이온-교환되고, 더욱 바람직하게는, 상기 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu로 이루어진다. 제올라이트 물질이 추가적인 이온-교환 절차에 가해지기 전에 NH₄⁺로 먼저 이온-교환되는 본 발명의 바

람직한 실시양태와 관련하여, 이는 또한 암모니아 또는 그의 임의의 전구체 화합물을 사용한 적절한 처리에 의해, 제올라이트 물질에 이미 함유된 H^+ 이온이 NH_4^+ 이온으로 변형됨으로써도 달성될 수 있다. 이온-교환되는 하나 이상의 이온성 비-골격 요소와 관련하여, 제올라이트 물질에 존재하는 어느 이온성 비-골격 요소가 전술한 바람직한 실시양태에 따라 이온-교환될 수 있는지에 대해서는 본 발명에 따른 특별한 제한이 없으며, 바람직하게는 이온 교환되는 하나 이상의 이온성 비-골격 요소는 H^+ 및/또는 알칼리 금속을 포함하고, 이때 알칼리 금속은 바람직하게는 Li, Na, K, Cs 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 Li, Na, K 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는 알칼리 금속은 Na 및/또는 K, 더욱더 바람직하게는 Na이다.

[0061] 본 발명의 방법의 추가적인 실시양태에 따라, 제올라이트 물질을 미리 단리, 세척 또는 건조시키지 않고, 단계 (2)에서 결정화된 제올라이트 물질을 바로 하나 이상의 건조 단계, 바람직하게는 분무 건조 및/또는 분무 과립화에 가한다. 본 발명의 방법의 단계 (2)로부터 수득된 혼합물을 분무 건조 또는 분무 과립화 단계에 바로 가하는 것은 단리 및 건조를 단일 단계에서 수행하는 이점이 있다. 결과적으로, 본 발명의 이 실시양태에 따라, 합성 후 후처리 단계의 수가 최소화된 더욱더 바람직한 방법이 제공되며, 그 결과 매우 간단한 방법으로부터 제올라이트 물질을 수득할 수 있다.

[0062] 본 발명의 추가적인 실시양태에 따라, 단계 (2)의 결정화로부터 수득된 제올라이트 물질을 하나 이상의 이온-교환 절차에 가하기 전에 하나 이상의 단리 단계에, 바람직하게는 하나 이상의 단리 단계 후 하나 이상의 세척 단계에, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 단리 단계 후 하나 이상의 세척 단계 후 하나 이상의 건조 단계에 가한다.

[0063] 일반적으로, 본 발명의 방법에 따라 수득되는 제올라이트 물질은 임의의 인지가능한 제올라이트 물질일 수 있고, 바람직하게는 단계 (2)에서 제조된 상기 제올라이트 물질은 CHA-형 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트를 포함한다. CHA-형 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트를 포함하는 바람직한 제올라이트 물질 중에서, 이들의 유형 및/또는 수에 대해서나 또한 제올라이트 물질중 이들의 양에 대해서는 특별한 제한이 없다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, CHA-형 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트는 $(Ni(\text{데타})_2)-UT-6$, 카바자이트, $|Li-Na| [Al-Si-O]-CHA$, DAF-5, 탈수된 Na-카바자이트, K-카바자이트, LZ-218, 린드(Linde) D, 린드 R, 파이(Phi), SSZ-62, UiO-21, 벌헨더조나이트, ZK-14, ZYT-6 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 $(Ni(\text{데타})_2)-UT-6$, 카바자이트, $|Li-Na| [Al-Si-O]-CHA$, DAF-5, 탈수된 Na-카바자이트, K-카바자이트(이란), LZ-218, 린드 D, 린드 R, 파이, SSZ-62, UiO-21, 벌헨더조나이트, ZK-14, ZYT-6 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 제올라이트를 포함하고, 더욱 더 바람직하게는 단계 (2)에서 제조된 제올라이트 물질은 카바자이트를 포함한다.

[0064] 본 발명의 방법에 따라, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 혼합물이, 어떤 지점에서도, 본 발명의 임의의 바람직한 특정 실시양태에 따른 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물 외의 유기 구조 유도체를 임의의 실질적인 양으로 함유하지 않는 것이 특히 바람직하며, 본 발명의 방법에 사용되는 테트라알킬암모늄 화합물 외의 유기 구조 유도체는 바람직하게는 그 자체로만 또는 하나 이상의 본 발명에 따른 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물과 함께 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 합성에 적합하게 사용될 수 있는 임의의 다른 인지가능한 유기 템플레이트를 가리킨다. 본 발명의 바람직한 의미에 따라, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물 외의 유기 구조 유도체는 다이알킬 아민 및/또는 헤테로환상 아민(이들중 둘 이상의 임의의 조합 포함)으로부터 선택되는 임의의 하나 이상의 화합물을 가리키고, 바람직하게는 상기 하나 이상의 다른 유기 구조 유도체는 다이(C_1-C_5)알킬 아민, 5 내지 8개의 고리 구성원을 갖는 산소 함유 헤테로 산소 환상(heterocyclic) 아민, 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 다이(C_2-C_4)알킬 아민, 5 내지 7개의 고리 구성원을 갖는 산소 함유 헤�테로 산소 환상 아민, 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 다이(C_2-C_3)알킬 아민, 5 또는 6 개의 고리 구성원을 갖는 산소 함유 헤�테로 산소 환상 아민 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 및/또는 임의의 적합한 N-알킬-3-퀴누클리딘을 화합물, N,N,N-트라이알킬-엑소아미노노보르난 화합물, N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 화합물, N,N,N-트라이메틸-2-아다만틸암모늄 화합물, N,N,N-트라이메틸 사이클로헥실암모늄 화합물, N,N-다이메틸-3,3-다이메틸피페리디늄 화합물, N,N-메틸에틸-3,3-다이메틸피페리디늄 화합물, N,N-다이메틸-2-메틸피페리디늄 화합물, 1,3,3,6,6-펜타메틸-6-아조니오-바이사이클로(3.2.1)옥탄

화합물, N,N-다이메틸사이클로헥실아민 화합물 또는 임의의 적합한 N,N,N-트라이메틸벤질암모늄 화합물(이들중 둘 이상의 조합 포함) 같은 관련 유기 템플레이트로부터 선택된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (1)에서 제공된 혼합물은 임의의 실질적인 양의 트라이메틸 벤질 암모늄 함유 화합물, 바람직하게는 임의의 실질적인 양의 트라이알킬 벤질 암모늄 화합물을 함유하지 않고, 더욱더 바람직하게는 단계 (1)에서 제공된 혼합물은 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 결정화시키기 위한 구조 유도제로서 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물, 바람직하게는 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드만 함유한다.

[0065] 그러므로, 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 임의의 실질적인 양의 트라이메틸 벤질 암모늄 함유 화합물, 바람직하게는 트라이알킬 벤질 암모늄 화합물을 함유하지 않는 것이 바람직하며, 바람직하게는 단계 (1)에서 제공된 혼합물은 구조 유도제로서 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물 외의 유기 템플레이트를 임의의 실질적인 양으로 함유하지 않고, 더욱 바람직하게는 단계 (1)에서 제공된 혼합물은 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물 외의 구조 유도제를 임의의 실질적인 양으로 함유하지 않고, 더욱더 바람직하게는 단계 (1)에서 제공된 혼합물은 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 결정화시키기 위한 구조 유도제로서 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸 사이클로헥실암모늄 화합물, 바람직하게는 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드만 함유한다.

[0066] 그러나, 본 발명의 구체적인 실시양태에 따라, 상기 하나 이상의 다른 유기 구조 유도제는, 예를 들어 본 발명의 방법에 바람직하게 사용되는 종정에 여전히 존재하는 상기 하나 이상의 다른 유기 구조 유도제의 결과, 불순물 이하로 반응 혼합물에 존재할 수 있다. 그러나, 종정 물질에 함유되는 이러한 다른 유기 템플레이트는, 종정 골격 내에 포획되고 따라서 본 발명의 의미 내에서 구조 유도제로서 작용할 수 없기 때문에, 결정화 공정에 참여할 수 없다.

[0067] 본 발명의 의미 내에서, 단계 (1)에서 제공된 혼합물에 함유되는 구조 유도제로서 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물 외의 임의의 하나 이상의 유기 템플레이트의 양과 관련하여 본원에 사용되는 용어 "실질적으로(substantially)"는 임의의 다른 하나 이상의 유기 템플레이트 0.1중량% 이하, 바람직하게는 0.05중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.001중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.0005중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 0.0001중량% 이하의 총량을 가리킨다. 하나 이상의 다른 유기 템플레이트의 상기 양은 합성 공정에 사용되는 물질중 하나가 조금이라도 존재하는 경우 본 발명의 의미 내에서 "불순물" 또는 "미량"으로 일컬어질 수도 있다. 또한, 용어 "유기 템플레이트" 및 "유기 구조 유도제"는 본원에서 동의어로 사용됨에 유의한다.

[0068] 본 발명의 방법에 따라, 종정은 단계 (1)에서 임의적으로 제공될 수 있고, 상기 종정은 바람직하게는 단계 (2)에서의 결정화로부터 수득되는 골격 구조와 동일 유형의 제올라이트 물질을 포함하고, 더욱 바람직하게는 상기 종정은 본 발명의 방법에 따라 수득되는 제올라이트 물질을 포함한다. 특히 바람직한 실시양태에 따라, 종정은 CHA-형 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트 물질을 포함한다. 상기 바람직한 실시양태에 따라, 종정은, 단계 (2)에서 제올라이트 물질이 결정화되기만 하면 임의의 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 포함할 수 있고, 이는 바람직하게는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이고, 더욱 바람직하게는 종정을 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은 본 발명의 방법에 따라 수득되는 제올라이트 물질이고, 더욱더 바람직하게는 종정을 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은 이후 단계 (2)에서 결정화되는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질과 동일하다. ($Ni(\text{데타})_2$)-UT-6, 카바자이트, $|Li-Na| [Al-Si-O]-CHA$, DAF-5, 탈수(Dehyd.) Na-카바자이트, K-카바자이트, LZ-218, 린데 D, 린데 R, Phi, SSZ-62, UiO-21, 빌헨더조나이트(Willhendersonite), ZK-14, ZYT-6, 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 제올라이트를 포함하고, 더욱 바람직하게는 종정은 카바자이트를 포함한다. 더욱 더 바람직한 실시양태에 따라, 카바자이트가 본 발명의 방법에서 종정으로 사용되고, 바람직하게는 상기 카바자이트 종정은 본 발명의 방법에 따라 수득 가능하거나, 상기 방법에 따라 수득된 것이다.

[0069] 바람직하게는 단계 (1)에서 제공되는 카바자이트 종정과 관련하여, YO_2 및 X_2O_3 를 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (2)에서 결정화되기만 하면, 원칙적으로 이의 화학적 및/또는 물리적 특성에 특별한 제한이 없다. 그러므로, 바람직하게는 본 발명의 방법에서 사용되는 카바자이트 종성의 $SiO_2 : Al_2O_3$ 몰비와

관련하여, 특별한 제한은 적용되지 않아서, 종정은 임의의 적합한 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 나타낼 수 있다. 그러므로, 예컨대, 바람직한 카바자이트 종정의 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 4 내지 200, 바람직하게는 10 내지 100, 더욱 바람직하게는 16 내지 60, 더욱 바람직하게는 20 내지 40, 더욱 바람직하게는 25 내지 35, 더욱더 바람직하게는 29 내지 33 범위일 수 있다.

[0070] 더욱이, 바람직하게는 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 카바자이트 종정에 함유될 수 있는 비-골격 이온성 원소 및/또는 분자와 관련하여, 특별한 제한이 역시 적용되지 않으며, 바람직하게는 하나 이상의 비-골격 요소 및/또는 분자는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소를 포함하고, 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , Li , Na , K , Cs , 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터, 더욱 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , Na , K , 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 H^+ 및/또는 Na , 더욱 바람직하게는 Na 이다.

[0071] 바람직하게는 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 카바자이트 종정의 공극률 및/또는 표면적과 관련하여, 이들은 임의의 적합한 값을 채택할 수 있다. 따라서, DIN 66135에 따라 결정되는 바람직한 카바자이트 종정의 BET 표면적과 관련하여, 이는 100 내지 $850\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 본 발명의 제올라이트 물질의 표면적은 300 내지 $800\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 400 내지 $750\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 500 내지 $700\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 550 내지 $650\text{m}^2/\text{g}$, 더욱더 바람직하게는 580 내지 $640\text{m}^2/\text{g}$ 을 포함한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, DIN 66135에 따라 결정되는 바람직하게는 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 카바자이트 종정의 BET 표면적은 600 내지 $630\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

[0072] 카바자이트 종정 바람직하게는 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 평균 입자 크기와 관련하여, 이는 임의의 인지가능한 입자 크기, 특히 임의의 인지가능한 입자 크기 D10 및/또는 D50 및/또는 D90를 상응하게 나타낼 수 있다. 그러므로, 바람직한 카바자이트 종정의 입자 크기 D10와 관련하여, 특별한 제한은 적용되지 않아서, 예컨대, 이의 입자 크기 D10은 5 내지 200nm 범위에 포함될 수 있다. 본 발명에 따라, 그러나, 바람직한 카바자이트 종정의 입자 크기 D10은 10 내지 150nm, 더욱 바람직하게는 15 내지 100nm, 더욱 바람직하게는 20 내지 70nm, 더욱 바람직하게는 25 내지 50 nm 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 바람직한 카바자이트 종정의 입자 크기 D10은 30 내지 40nm 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하다.

[0073] 평균 바람직한 카바자이트 종정의 입자 크기 D50와 관련하여, 상응하게 동일하게 적용되어서, 원칙적으로, 상기 값은 임의의 인지가능한 값을 채택할 수 있다. 그러므로, 예컨대, 평균 바람직한 카바자이트 종정의 입자 크기 D50은 50 내지 1,000nm 범위에 포함될 수 있고, 바람직하게는 평균 입자 크기 D50은 100 내지 700nm, 더욱 바람직하게는 150 내지 500nm, 더욱 바람직하게는 200 내지 400nm, 더욱 바람직하게는 250 내지 350 nm 범위 내에 있다. 본 발명에 따라, 평균 바람직한 카바자이트 종정의 입자 크기 D50은 270 내지 290 nm 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하다.

[0074] 입자 크기 D10 및 D50와 관련하여 전술된 바와 같이, 일반적으로, 입자 크기 D90에서도 또한 특별한 제한은 적용되지 않아서, 바람직한 카바자이트 종정은 임의의 인지가능한 입자 크기 D90 값을 채택할 수 있다. 그러므로, 예컨대, 바람직한 카바자이트 종정의 입자 크기 D90은 500 내지 3,000nm 범위에 포함될 수 있고, 입자 크기 D90은 800 내지 2,500nm, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 2,000nm, 더욱 바람직하게는 1,200 내지 1,800nm, 더욱 바람직하게는 1,300 내지 1,700nm, 더욱 바람직하게는 1,400 내지 1,650nm, 더욱 바람직하게는 1,450 내지 1,600nm, 더욱 바람직하게는 1,500 내지 1,580 nm 범위에 포함되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 바람직한 카바자이트 종정의 입자 크기 D90은 1,530 내지 1,550nm 범위에 포함되는 것이 특히 바람직하다.

[0075] 최종적으로, 바람직하게는 단계 (1)에서 제공되는 카바자이트 종정은 사용 이전에 임의의 적합한 처리에 적용될 수 있다. 그러므로, 예컨대, 바람직한 카바자이트 종정은 사용 이전에 임의의 이온-교환 및/또는 열 처리로 처리될 수 있어서, 카바자이트 종정이 그대로, 특히 합성으로부터 수득된 하소되지 않은 형태로 사용될 수 있거나, 또는 사용 이전에 하소 처리될 수 있다. 본 발명의 방법에 따라, 그러나, 바람직한 카바자이트 종정은 본 발명의 방법에서 사용 이전에 하소되는 것이 바람직하고, 이때 하소는 바람직하게는 400 내지 850°C 범위의 온도에서 수행되고, 바람직하게는, 하소는 450 내지 700°C, 더욱 바람직하게는 525 내지 650°C, 더욱 바람직하

계는 575 내지 625°C 범위의 온도에서 수행된다. 더욱이, 하소의 기간은 1 내지 48시간 범위일 수 있고, 하소는 바람직하게는 2 내지 24시간, 더욱 바람직하게는 3 내지 12시간, 더욱 바람직하게는 3.5 내지 8시간, 더욱 바람직하게는 4 내지 6시간 범위의 기간 동안 수행된다.

[0076] 본 발명의 방법에 따라, 단계 (2)에서 제올라이트 물질이 결정화되기만 하면, 임의의 적합한 종정의 양이 단계 (1)에 따른 혼합물에 제공될 수 있다. 일반적으로, 단계 (1)에 따른 혼합물에 함유되는 종정의 양은 YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원 중의 YO_2 100중량%를 기준으로 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 12중량%, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 8중량%, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 6중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 5중량%이다. 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원 중의 YO_2 100중량%를 기준으로 3.5 내지 4.5중량%의, 임의의 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따른 종정이 사용된다.

[0077] 단계 (1)에서 제공된 혼합물에 함유될 수 있는 추가적인 원소 또는 화합물과 관련하여서는, 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 수득될 수만 있다면, 이와 관련하여 본 발명에 따른 특별한 제한이 없다. 따라서, 본 발명의 특정 실시양태에 따라, 단계 (1)에서 제공된 혼합물은 하나 이상의 알칼리 금속 M을 포함할 수 있으며, 본 발명의 의미 내에서 하나 이상의 알칼리 금속 M은 바람직하게는 Li, Na, K, Rb, Cs 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 Li, Na, K 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 나타내고, 더욱더 바람직하게는 하나 이상의 알칼리 금속 M은 Na 및/또는 K, 더더욱 바람직하게는 Na를 나타낸다.

[0078] 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 본 발명의 임의의 바람직한 특정 의미에 따라 하나 이상의 알칼리 금속 M을 포함하는 본 발명의 특정 실시양태와 관련하여, 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 수득할 수 있다면, 상기 혼합물에 함유될 수 있는 이들의 양에 대해서는 특별한 제한이 없다. 그러나, 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (2)에서 결정화되는 단계 (1)에 제공된 혼합물은 YO_2 100중량%를 기준으로 3중량% 이하의 하나 이상의 알칼리 금속 M을 함유한다. 더욱 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (1)에서 제공된 혼합물은 YO_2 100중량%를 기준으로 1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.005중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.001중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.0005중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 0.0001중량% 이하의 하나 이상의 금속 M을 함유한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (1)에서 제공되고 단계 (2)에서 결정화되는 혼합물이 알칼리 금속 M을 함유하지 않는 것이 더욱더 바람직하다.

[0079] 본 발명은 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 골격 구조의 Y 원자 및/또는 X 원자중 적어도 일부의 동형 (isomorphous) 치환에 적합한 하나 이상의 원소의 하나 이상의 공급원을 단계 (1)에 따른 혼합물에 첨가하는 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태를 추가로 포함한다. 이와 관련하여, 동형 치환에 적합한 하나 이상의 원소의 상기 하나 이상의 공급원의 유형 및/또는 수에 대해서나 이들이 사용될 수 있는 양에 대해서도 본 발명에 따라 특별한 제한이 없다. 그러므로, 원칙적으로, 동형 치환에 적합한 임의의 하나 이상의 원소가 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 결정화되는 제올라이트 물질의 골격 구조 내로 적어도 부분적으로 혼입되기만 하면, 이들 임의의 원소를 사용할 수 있다. 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 원소는 B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 원소는 B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (1)에 제공되는 동형 치환에 적합한 하나 이상의 원소는 Fe 및/또는 Cu, 바람직하게는 Fe를 포함하고, 더욱더 바람직하게는 하나 이상의 원소는 Fe 및/또는 Cu이다. 특히 바람직한 본 발명의 실시양태에 따라, 단계 (1)에 따른 혼합물중 Y 및/또는 X 원자중 적어도 일부의 동형 치환에 적합한 원소로서 Cu를 첨가한다.

[0080] 상기 나타낸 바와 같이, 본 발명의 방법의 단계 (1)의 혼합물에 바람직하게 제공되는 동형 치환을 위한 하나 이상의 공급원의 양과 관련하여서는 특별한 제한은 적용되지 않는다. 그러므로, 예로서, 본 발명의 방법의 단계 (1)의 혼합물에서 YO_2 대 동형 치환에 적합한 하나 이상의 원소의 몰비는 5 내지 200의 범위를 포함할수 있고, 상기 비가 10 내지 100, 더욱 바람직하게는 20 내지 70, 더욱더 바람직하게는 25 내지 50의 범위에 포함되는 것이 바람직하다. 단계 (1)의 혼합물에 동형 치환에 적합한 하나 이상의 원소가 포함되는 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, YO_2 대 상기 하나 이상의 원소의 몰비가 30 내지 40의 범위에 포함되는 것이 바람직하다.

- [0081] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 또는 본 발명의 방법에 따라 수득될 수 있는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 생성시키는 임의의 인지가능한 방법에 의해 수득되는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 관한 것이며, 특히 본 발명의 방법은 본원에 정의되는 그의 임의의 바람직한 특정 실시양태를 할당한다.
- [0082] 더욱이, 또한 본 발명은 바람직하게는 청구항 1 내지 24 중 어느 하나의 방법에 따라 수득가능하고/하거나 수득되는 합성형 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 관한 것이고, 이때 CHA-형 골격 구조는 Y_2O_3 및 X_2O_3 를 포함하되, 여기서 Y는 4가 원소이고, X는 3가 원소이고, 상기 제올라이트 물질의 IR-스펙트럼은 3,720 내지 3,740 cm^{-1} 범위의 제 1 흡수 밴드(B1); 및 1,850 내지 1,890 cm^{-1} 범위의 제 2 흡수 밴드를 포함하고, 이때 제 1 흡수 밴드 대 제 2 흡수 밴드 B1 : B2의 최대 흡광도 비는 0.5 내지 1.55, 바람직하게는 0.8 내지 1.45, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.4, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 1.38, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 1.37, 더욱 바람직하게는 1.3 내지 1.36, 더욱 바람직하게는 1.33 내지 1.35를 포함한다.
- [0083] 3,720 내지 3,740 cm^{-1} 범위의 제 1 흡수 밴드(B1)와 관련하여, 상기 밴드는 제올라이트 물질의 단리된 또는 거의 단리된 실란올, 특히 표면 실란올 기로부터의 하이드록실 기의 스트레칭 진동(stretching vibration)에 기인한다. 본 발명에 따라, 3,722 내지 3,738 cm^{-1} , 더욱 바람직하게는 3,724 내지 3,736 cm^{-1} , 더욱 바람직하게는 3,726 내지 3,734 cm^{-1} , 더욱 바람직하게는 3,728 내지 3,733 cm^{-1} , 더욱 바람직하게는 3,729 내지 3,732 cm^{-1} 범위인 것이 바람직하다. 한편, 1,850 내지 1,890 cm^{-1} 범위의 제 2 흡수 밴드와 관련하여, 상기 흡수는, 1,855 내지 1,885 cm^{-1} , 더욱 바람직하게는 1,860 내지 1,880 cm^{-1} , 더욱 바람직하게는 1,865 내지 1,875 cm^{-1} , 더욱 바람직하게는 1,870 내지 1,872 cm^{-1} 범위인 것이 바람직하다. 그러므로, 본 발명에 따라, 제 1 흡수 밴드(B1)는 3,722 내지 3,740 cm^{-1} 이며 제 2 흡수 밴드(B2)는 1,855 내지 1,885 cm^{-1} 인 것이 특히 바람직하고, 더욱 바람직하게는, (B1)은 3,724 내지 3,740 cm^{-1} 이며 (B2)는 1,860 내지 1,880 cm^{-1} 이고, 더욱 바람직하게는, (B1)은 3,726 내지 3,740 cm^{-1} 이며 (B2)는 1,865 내지 1,875 cm^{-1} 이고, 더욱 바람직하게는, (B1)은 3,728 내지 3,740 cm^{-1} 이며 (B2)는 1,870 내지 1,872 cm^{-1} 이고, 더욱 바람직하게는, (B1)은 3,729 내지 3,740 cm^{-1} 이며 (B2)는 1,870 내지 1,872 cm^{-1} 이다.
- [0084] IR-스펙트럼이 수득되는 합성형 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 상태와 관련하여, 일반적으로, 특별한 제한이 본 발명의 합성 제올라이트 물질에 적용되지는 않아서, IR-스펙트럼에서의 제 1 및 제 2 흡수 밴드가 본원에서 정의된 바와 같은 경우, 흡수 밴드 값 및 최대 흡광도 비는 직접적으로 결정화 후에 또는 임의의 하나 이상의 적합한 세척, 건조 및 하소 단계에 의한 임의의 적합한 후처리 후에 수득되는 합성 제올라이트 물질의 IR-스펙트럼을 지칭할 수 있다. 본 발명에 따라, 그러나, IR-스펙트럼은 결정화된 상태 자체의 제올라이트 물질로부터 직접 수득되는 것이 바람직하고, 이때 단리, 세척 및 건조 후 물질은 유기 템플레이트의 제거를 위해 오직 하소로 처리되고, 바람직하게는 하소는 본원에 정의된 임의의 특정의 바람직한 실시양태에 따라 수행되며, 더욱 바람직하게는 하소는 550°C에서 5시간 동안 공기 하에 수행된다.
- [0085] 본 발명에 따른 합성 제올라이트 물질의 추가의 물리적 및/또는 화학적 특징과 관련하여, 제올라이트 물질이 CHA-형 골격 구조를 나타내며 합성 제올라이트 물질의 IR-스펙트럼이 본원에 정의된 임의의 특정의 바람직한 본 발명의 실시양태에 따른 흡수 밴드를 나타내기만 하면, 특별한 제한은 적용되지는 않는다. 결과적으로, 제올라이트 물질의 평균 입자 크기와 관련하여, 이는 따라서 임의의 인지가능한 입자 크기, 특히 임의의 인지가능한 입자 크기 D10 및/또는 D50 및/또는 D90를 나타낼 수 있다. 본 발명의 의미 내에서, 용어 "D10", "D50", 및 "D90"은 각각 본 발명의 합성 제올라이트 물질의 수치로 된 입자 크기를 의미하며, 이때 D10은, 이 수치의 제올라이트 물질의 입자의 10%가 상기 값 미만에 있고, D10은, 이 수치의 제올라이트 물질의 입자의 50%가 상기 값 미만에 있고, D90은, 이 수치의 제올라이트 물질의 입자의 10%가 상기 값 미만에 있다.
- [0086] 본 발명의 제올라이트 물질의 입자 크기 D10과 관련하여, 특별한 제한은 적용되지 않아서, 예컨대, 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 500 내지 2,500nm 범위에 포함될 수 있다. 본 발명에 따라, 그러나, 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 600 내지 2,000nm, 더욱 바람직하게는 800 내지 1,800nm, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 1,600nm, 더욱 바람직하게는 1,200 내지 1,500nm 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 1,300 내지 1,400 nm 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하다.

- [0087] 본 발명에 따라, 다르게는, 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 200 내지 1,000nm, 더욱 바람직하게는 250 내지 800nm, 더욱 바람직하게는 300 내지 600nm, 더욱 바람직하게는 325 내지 500nm 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 350 내지 450 nm 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0088] 본 발명의 제올라이트 물질의 입자 크기 D50과 관련하여, 상응하게 동일하게 적용되어서, 원칙적으로, 상기 값은 임의의 인지가능한 값을 채택할 수 있다. 그러므로, 예컨대, 제올라이트 물질의 평균 입자 크기 D50은 700 내지 3,500nm 범위에 포함될 수 있고, 바람직하게는 평균 입자 크기 D50은 900 내지 3,000nm, 더욱 바람직하게는 1,100 내지 2,800nm, 더욱 바람직하게는 1,300 내지 2,500nm, 더욱 바람직하게는 1,500 내지 2,200nm, 더욱 바람직하게는 1,550 내지 2,000nm, 더욱 바람직하게는 1,600 내지 1,900 nm 범위 내에 있다. 본 발명에 따라, 본 발명의 제올라이트 물질의 평균 입자 크기 D50은 1,650 내지 1,850 nm 범위에 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0089] 본 발명에 따라, 다르게는, 제올라이트 물질의 입자 크기 D50은 400 내지 1,400nm, 더욱 바람직하게는 450 내지 1,100nm, 더욱 바람직하게는 500 내지 900nm, 더욱 바람직하게는 525 내지 700 nm 범위에 있는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 제올라이트 물질의 입자 크기 D50은 550 내지 650 nm 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0090] 입자 크기 D10 및 D50에 대해 전술된 바와 같이, 일반적으로, 입자 크기 D90에 대해서도 특별한 제한은 적용되지 않아서, 본 발명의 제올라이트 물질은 임의의 인지가능한 입자 크기 D90 값을 채택할 수 있다. 그러므로, 예컨대, 본 발명의 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 900 내지 4,500nm 범위에 포함될 수 있고, 입자 크기 D90은 1,100 내지 4,000nm, 더욱 바람직하게는 1,400 내지 3,800nm, 더욱 바람직하게는 1,600 내지 3,500nm, 더욱 바람직하게는 1,800 내지 3,200nm, 더욱 바람직하게는 2,000 내지 2,900nm, 더욱 바람직하게는 2,100 내지 2,700nm, 더욱 바람직하게는 2,200 내지 2,600nm, 더욱 바람직하게는 2,250 내지 2,550 nm 범위에 포함되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 2,300 내지 2,500nm 범위에 포함되는 것이 특히 바람직하다.
- [0091] 본 발명에 따라, 다르게는, 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 800 내지 2,000nm, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 1,700nm, 더욱 바람직하게는 1,100 내지 1,500nm, 더욱 바람직하게는 1,150 내지 1,300 nm 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 제올라이트 물질의 입자 크기 D90이 1,200 내지 1,250 nm 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0092] 본 발명의 제올라이트 물질의 IR-스펙트럼의 결정과 관련하여, 입자 크기 D10 및/또는 D50 및/또는 D90이 결정되는 제올라이트 물질의 상태에 관해 원칙적으로 특별한 제한은 적용되지 않는다. 그러므로, 본 발명의 의미 내에서, 본 발명의 제올라이트 물질의 입자 크기 D10 및/또는 D50 및/또는 D90은 결정화된 상태 그대로이거나 또는 임의의 하나 이상의 적합한 세척, 건조 및 하소 단계에 의한 임의의 적합한 후처리로 처리된 후의 제올라이트 물질의 개별 입자 크기를 의미한다. 본 발명에 따라, 그러나, 입자 크기 D10 및/또는 D50 및/또는 D90은 결정화된 상태 그대로의 제올라이트 물질로부터 직접 수득되는 것이 바람직하고, 바람직하게는 제올라이트 물질은, 임의적 단리, 임의적 세척, 및/또는 임의적 건조 이외에 결정화 후에 임의의 추가 처리로 처리되지 않는다. 그러므로, 본 발명에 따라, 본원에서 정의되는 입자 크기 D10 및/또는 D50 및/또는 D90은 단리, 세척, 및/또는 건조 후에, 바람직하게는 단리, 세척 및 건조 후에 결정화된 상태 그대로의 제올라이트 물질로부터 직접 수득되는 것이 더욱 바람직하다. 그러나, 입자 크기 D10 및/또는 D50 및/또는 D90은 결정화된 상태 그대로의 제올라이트 물질로부터 직접 수득되는 것이 본 발명에 따라 바람직하고, 이때 단리, 세척 및 건조 후 물질은 유기 템플레이트의 제거를 위해 오직 하소로 처리되고, 바람직하게는 하소는 본원에 정의된 임의의 특정의 바람직한 실시양태에 따라 수행되며, 더욱 바람직하게는 하소는 550°C에서 5시간 동안 공기 하에 수행된다.
- [0093] 본 발명에 따라, 입자 크기 D10, 평균 입자 크기 D50, 및 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 정의된 범위 내에 포함되는 것이 더욱 바람직하고, 이때 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 1,200 내지 1,500nm, 더욱 바람직하게는 1,250 내지 1,450nm, 더욱 바람직하게는 1,300 내지 1,400nm 범위에 포함되고, 제올라이트 물질의 평균 입자 크기 D50은 1,550 내지 1,950nm, 바람직하게는 1,600 내지 1,900nm, 더욱 바람직하게는 1,650 내지 1,850nm 범위에 포함되고, 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 2,000 내지 2,900nm, 바람직하게는 2,100 내지 2,700nm, 더욱 바람직하게는 2,200 내지 2,600nm, 더욱 바람직하게는 2,250 내지 2,550nm, 더욱 바람직하게는 2,300 내지 2,500nm 범위에 포함된다. 더욱 바람직하게는, 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 1,200 내지 1,500nm 범위에 포함되고, 제올라이트 물질의 평균 입자 크기 D50은 1,550 내지 1,950nm 범위에 포함되고, 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 2,000 내지 2,900nm, 바람직하게는 2,100 내지 2,700 nm 범위에 포함되는 것이 바람직하다.

더욱 바람직하게는, 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 1,250 내지 1,450nm 범위에 포함되고, 평균 입자 크기 D50은 1,600 내지 1,900 nm 범위에 포함되고, 입자 크기 D90은 2,200 내지 2,600nm, 더욱 바람직하게는 2,250 내지 2,550nm 범위에 포함된다. 본 발명에 따라, 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 1,300 내지 1,400nm 범위에 포함되고, 평균 입자 크기 D50은 1,650 내지 1,850nm 범위에 포함되고, 입자 크기 D90은 2,300 내지 2,500nm 범위에 포함되는 것이 특히 바람직하다.

[0094] 본 발명에 따라, 다르게는, 입자 크기 D10, 평균 입자 크기 D50, 및 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 정의된 범위 내에 포함되는 것이 바람직하고, 이때 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 325 내지 500nm 범위에 포함되고, 제올라이트 물질의 평균 입자 크기 D50은 525 내지 700nm 범위에 포함되고, 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 800 내지 2,000nm 범위에 포함된다. 더욱 바람직하게는, 제올라이트 물질의 입자 크기 D10은 350 내지 450nm 범위에 포함되고, 제올라이트 물질의 평균 입자 크기 D50은 550 내지 650nm 범위에 포함되고, 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 1,100 내지 1,500 nm 범위에 포함되는 것이 바람직하다.

[0095] 본 발명에 따라, 제올라이트 물질의 CHA-형 골격 구조의 Y 원자 및/또는 X 원자의 적어도 일부가 하나 이상의 원소에 의해 동형 치환되는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, CHA-형 골격 구조의 Y 원자 및/또는 X 원자를 치환할 수 있는 하나 이상의 원소에 대해서는 특별하게 제한하지 않고, 바람직하게는 상기 원소는 B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱더 바람직하게는 하나 이상의 원소는 B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 실시양태에 따라, 특히 본 발명의 다른 제올라이트 물질의 특히 바람직한 실시양태에 따라, CHA-형 골격 구조의 Y 원자 및/또는 X 원자중 적어도 일부는 Fe 및/또는 Cu, 바람직하게는 Cu에 의해 동형 치환된다.

[0096] CHA-형 골격 구조의 Y 원자 및/또는 X 원자중 적어도 일부를 치환하는 제올라이트 물질중 하나 이상의 원소의 양과 관련하여서는 본 발명에 따라 특별히 제한되는 바가 없다. 그러므로, 예로서, CHA-형 골격 구조에서 YO_2 대 동형 치환되는 하나 이상의 원소의 몰비는 2 내지 100일 수 있고, 몰비는 바람직하게는 5 내지 50, 더욱 바람직하게는 8 내지 30, 더욱더 바람직하게는 10 내지 20, 더욱더 바람직하게는 13 내지 15의 범위를 구성한다. 특히 바람직한 실시양태에 따라, CHA형 골격 구조에서 YO_2 대 Y 원자 및/또는 X 원자를 동형 치환하는 하나 이상의 원소의 몰비는 13 내지 15의 범위를 구성한다.

[0097] 본 발명의 제올라이트 물질의 CHA-형 골격 구조와 관련하여, 골격 요소로서 그에 함유되는 YO_2 및 X_2O_3 외에, 추가적인 골격 요소로서 그에 함유될 수 있는 임의의 다른 원소에 대해 특별한 제한은 없다. 따라서, 제올라이트 물질의 CHA-형 골격 구조에 함유될 수 있는 본 발명의 바람직한 특정 실시양태에 따른 동형 치환에 적합한 바람직한 원소 외에 또는 그에 덧붙여, 전술한 것 외의 임의의 다른 하나 이상의 원소가 하나 이상의 4가 원소 Y 및 하나 이상의 3가 원소 X에 덧붙여 골격 요소로서 그에 함유될 수 있다. 그러나, 본 발명의 특정 실시양태에 따라, CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 임의의 실질적인 양의 P 및/또는 As를 골격 요소로서 그에 함유하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명의 의미 내에서, 본 발명의 제올라이트 물질의 골격 구조에 함유되는 원소의 양과 관련된 용어 "실질적인"은 바람직하게는 골격 구조에 함유된 YO_2 100중량%를 기준으로 골격 요소 5중량% 이하, 바람직하게는 1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.005중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.001중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.0005중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 0.0001중량% 이하의 양을 가리킨다.

[0098] CHA-형 골격을 갖는 제올라이트 물질이 임의의 실질적인 양의 P 및/또는 As를 함유하지 않는 상기 특히 바람직한 실시양태에 따라, CHA-형 골격이 P, As, V 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소 실질적인 양, 더욱 바람직하게는 P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta 및 이들중 둘 이상의 조합 실질적인 양을 함유하지 않는 것이 본 발명에 따라 또한 바람직하다. 본 발명의 또 다른 특히 바람직한 실시양태에 따라, CHA-형 골격 구조를 갖는 본 발명의 제올라이트 물질은 골격 요소로서 임의의 5가 원소 Z를 실질적인 양 함유하지 않는다.

[0099] 제올라이트 물질이 임의의 실질적인 양의 SSZ-13 및/또는 SSZ-15를 포함하지 않는 것이 본 발명에 따라 또한 바람직하며, 본 발명의 의미 내에서 SSZ-13 및/또는 SSZ-15의 양과 관련하여 "실질적인"은 본 발명의 임의의 바람직한 특정 실시양태에 따라 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질 100중량%를 기준으로 SSZ-13 및/또는 SSZ-15 5중량% 이하, 바람직하게는 1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1중량%

% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.005중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.001중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.0005중량% 이하, 더더욱 바람직하게는 0.0001중량% 이하의 양을 일컫는다.

[0100] 본 발명의 제올라이트 물질에 의해 표시되는 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 몰비와 관련하여서는 임의의 인지가능한 몰비를 채택할 수 있다. 그러므로, 예로서, 본 발명의 물질의 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 몰비는 4 내지 200의 범위를 구성할 수 있고, 바람직하게는 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 몰비는 10 내지 100, 더욱 바람직하게는 16 내지 60, 더욱 바람직하게는 20 내지 40, 더더욱 바람직하게는 23 내지 35의 범위를 구성한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 제올라이트 물질의 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 몰비는 25 내지 30의 범위에 포함된다.

[0101] 본 발명에 따라, CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은 YO_2 를 포함한다. 원칙적으로, Y는 임의의 인지가능한 4가 원소를 나타내고, Y는 하나의 4가 원소 또는 몇 가지 4가 원소를 나타낸다. 본 발명에 따라 바람직한 4가 원소는 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들의 조합을 포함한다. 더욱 바람직하게는, Y는 Si, Ti, Zr 또는 상기 4가 원소의 임의의 조합, 더더욱 바람직하게는 Si 및/또는 Sn을 의미한다. 본 발명에 따라, Y가 Si를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0102] 제올라이트 물질의 CHA-골격 구조에 임의적으로 포함되는 X_2O_3 과 관련하여, X는 원칙적으로 임의의 인지가능한 3가 원소를 나타낼 수 있고, X는 하나의 3가 원소 또는 몇 가지 3가 원소를 의미한다. 본 발명에 따라 바람직한 3가 원소는 Al, B, In, Ga 및 이들의 조합을 포함한다. 더욱 바람직하게는, X는 Al, B, Ga 또는 상기 3가 원소의 임의의 조합, 더더욱 바람직하게는 Al 및/또는 B를 의미한다. 본 발명에 따라, X가 Al을 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0103] CHA-형 골격 구조를 갖는 본 발명의 제올라이트 물질의 골격 요소에 덧붙여, 상기 제올라이트 물질은 바람직하게는 골격 구조를 구성하지 않고 따라서 골격 구조에 의해 형성되는 공극 및/또는 강에 존재하고 일반적으로 제올라이트 물질에 전형적인 비-골격 요소의 하나 이상의 유형을 추가로 함유한다. 이와 관련하여, 제올라이트 물질에 함유될 수 있는 비-골격 요소의 유형에 대해서나 이들이 그에 존재할 수 있는 양에 대해서는 특별한 제한이 없다. 그러나, 제올라이트 물질이 이온성 비-골격 요소로서 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소를 포함하는 것이 바람직하며, 다시 제올라이트 물질에 존재할 수 있는 이온성 비-골격 요소의 유형 또는 상이한 유형의 수에 대해서나 이들의 개별적인 양에 대해서 특별한 제한을 적용하지 않는다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 이온성 비-골격 요소는 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소를 포함하고, 더욱 바람직하게는 이들은 H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , Mg, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 이온성 비-골격 요소는 Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소를 포함하며, 이때 더욱 바람직하게는, 상기 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu를 함유하고, 더욱더 바람직하게는 상기 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu로 이루어진다.

[0104] 임의의 특정의 바람직한 본 발명의 실시양태에 따른 본 발명의 제올라이트 물질에 함유될 수 있는 하나 이상의 비-골격 원소의 양과 관련하여, 일반적인 제한은 적용되지 않아서, 원칙적으로 임의의 적합한 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소의 양이 비-골격 원소로서 함유될 수 있다. 그러므로, 예컨대, 본 발명의 제올라이트 물질에서 이온성 비-골격 원소로서 포함되는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는, 제올라이트 물질에 포함되는 Y 100 중량%를 기준으로 0.01 내지 25 중량% 범위의 양으로 함유될 수 있고, 바람직하게는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 0.05 내지 15.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 6.0 중량%, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 4.0 중량%, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 3.5 중량%, 더욱 바람직하게는 2.0 내지 3.0 중량% 범위의 양으로 제올라이트 물질에 함유된다. 본 발명에 따라, 그러나, 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 제올라이트 물질에 포함되는 Y 100 중량%를 기준으로 2.3 내지 2.7 중량% 범위의 양으로 제올라이트 물질에 함유되는 것이 특히 바람직하다.

[0105] X_2O_3 (여기에서, X는 Al을 포함하거나 바람직하게는 Al임)을 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 본 발명의 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR과 관련하여, NMR 스펙트럼에 포함될 수 있는 신호의 수 및/또는 개별적인 ppm 값 및/또는 상대적 강도에 대해서는 특별한 제한이 없다. 그러나, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명의 물질의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼은 55.0 내지 61.5ppm 범위의 제 1 피크(P1) 및 -0.0 내지 -7.0ppm 범위의 제 2 피크(P2)를 포함하고, 이때 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼의 제 1 피크와 제 2 피크의 적분은, 바람직하게는 1:(0.005-0.17)의 적분 값의 비 P1:P2를 제공한다. 더욱 바람직하게는, 제 1 피크(P1)는 56.0 내지 60.5ppm의 범위에 포함되고, 제 2 피크(P2)는 -0.5 내지 -6.0ppm의 범위에 포함되고, 제 1 피크와 제 2 피크의 적분은, 1:(0.01-0.16)의 적분 값의 비 P1:P2를 제공한다. 더욱 바람직하게는, 제 1 피크(P1)는 56.5 내지 60.0ppm의 범위에 포함되고, 제 2 피크(P2)는 -1.0 내지 -5.5ppm의 범위에 포함되고, 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분은, 1:(0.03-0.15)의 적분 값의 비 P1:P2를 제공한다. 더욱 바람직하게는, 제 1 피크(P1)는 57.0 내지 59.5ppm의 범위에 포함되고, 제 2 피크(P2)는 -1.5 내지 -5.0ppm의 범위에 포함되고, 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분은, 1:(0.05-0.145)의 적분 값의 비 P1:P2를 제공한다. 더욱 바람직하게는, 제 1 피크(P1)는 57.5 내지 59.0ppm의 범위에 포함되고, 제 2 피크(P2)는 -2.0 내지 -4.5ppm의 범위에 포함되고, 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분은, 1:(0.08-0.14)의 적분 값의 비 P1:P2를 제공한다. 더욱 바람직하게는, 제 1 피크(P1)는 57.8 내지 58.7ppm의 범위에 포함되고, 제 2 피크(P2)는 -2.3 내지 -4.1ppm의 범위에 포함되고, 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분은, 1:(0.10-0.135)의 적분 값의 비 P1:P2를 제공한다. 더욱 바람직하게는, 제 1 피크(P1)는 58.0 내지 58.5ppm의 범위에 포함되고, 제 2 피크(P2)는 -2.5 내지 -3.8ppm의 범위에 포함되고, 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분은, 1:(0.11-0.13)의 적분 값의 비 P1:P2를 제공한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은 58.1 내지 58.3ppm 범위의 제 1 피크(P1) 및 -2.7 내지 -3.6ppm, 바람직하게는 -2.8 내지 -3.4ppm 범위의 제 2 피크(P2)를 포함하고, 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR에서의 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분은, 바람직하게는 1:(0.115-0.125)의 적분 값의 비 P1:P2를 제공한다.

[0106] 제올라이트 물질을 ^{27}Al MAS NMR 실험에 가한다는 언급과 관련하여 본 발명에 따라 특별한 제한은 없다. 그러나, 특히 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼에서 발견되는 제 1 피크 및 제 2 피크의 강도와 관련하여, CHA-형 골격 구조를 갖는 본 발명의 제올라이트 물질을, 알루미늄 제거 처리(dealumination) 또는 더욱 바람직하게는 결정화된 상태 그대로의 제올라이트 물질에 존재하는 골격 알루미늄의 함량에 실질적으로 영향을 줄 수 있는 임의의 처리에 가하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, X가 Al을 포함하는 임의의 바람직한 특정 실시양태에 따른 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은, ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼 및 따라서 그에서 수득되는 값을 가리키며, 이때 제올라이트 물질은 임의의 합성 후 처리를 거치지 않고, 따라서 처리되지 않은 결정화된 상태 그대로의 제올라이트 물질이다. 그러나, 본 발명에 따라, X가 Al을 포함하는 임의의 바람직한 특정 실시양태에 따른 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은, 이의 단리, 세척 및 건조 후에, 상기 물질이 오직 유기 템플레이트의 제거를 위한 하소로 처리된, 결정화된 상태 그대로의 제올라이트 물질로부터 수득되는 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼 및 따라서 그에서 수득되는 값을 가리키며, 이때 바람직하게는 하소는 본원에서 정의되는 임의의 특정의 바람직한 실시양태에 따라 수행되고, 더욱 바람직하게는 하소는 550°C에서 5시간 동안 공기 하에 수행된다.

[0107] 그러므로, 제올라이트 물질, 바람직하게는 처리되지 않은 결정화된 상태 그대로의 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR이 하기 피크를 포함하는, CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 실시양태가 본 발명에 따라 바람직하다:

[0108] 55.0 내지 61.5ppm, 바람직하게는 56.0 내지 60.5ppm, 더욱 바람직하게는 56.5 내지 60.0ppm, 더욱 바람직하게는 57.0 내지 59.5ppm, 더욱 바람직하게는 57.5 내지 59.0ppm, 더욱 바람직하게는 57.8 내지 58.7ppm, 더욱 바람직하게는 58.0 내지 58.5ppm, 더욱더 바람직하게는 58.1 내지 58.3ppm 범위의 제 1 피크(P1); 및

[0109] -0.0 내지 -7.0ppm, 더욱 바람직하게는 -0.5 내지 -6.0ppm, 더욱 바람직하게는 -1.0 내지 -5.5ppm, 더욱 바람직하게는 -1.5 내지 -5.0ppm, 더욱 바람직하게는 -2.0 내지 -4.5ppm, 더욱 바람직하게는 -2.3 내지 -4.1ppm, 더욱 바람직하게는 -2.5 내지 -3.8ppm, 더욱 바람직하게는 -2.7 내지 -3.6ppm, 더욱더 바람직하게는 -2.8 내지 -3.4ppm 범위의 제 2 피크(P2);

- [0110] 여기에서, 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR에서의 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분은, 바람직하게는 1:(0.005-0.17), 더욱 바람직하게는 1:(0.01-0.16), 더욱 바람직하게는 1:(0.03-0.15), 더욱 바람직하게는 1:(0.05-0.145), 더욱 바람직하게는 1:(0.08-0.14), 더욱 바람직하게는 1:(0.10-0.135), 더욱 바람직하게는 1:(0.11-0.13), 더욱더 바람직하게는 1:(0.115-0.125)의 범위에 포함되는 적분 값의 비 P1:P2를 제공한다.
- [0111] YO_2 (여기에서, Y는 Si를 포함하거나 바람직하게는 Si임)을 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 본 발명의 제올라이트 물질의 ^{27}Si MAS NMR과 관련하여, NMR 스펙트럼에 나타날 수 있는 신호의 수 및/또는 개별적인 ppm 값 및/또는 상대적 강도에 대해서는 특별한 제한이 없다. 그러나, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명의 물질의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼은
- [0112] -102.0 내지 -106.0 ppm 범위의 제 1 피크(P'1), 및
- [0113] -108.0 내지 -112.5 ppm 범위의 제 2 피크(P'2)
- [0114] 를 포함하고, 더욱 바람직하게는, 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼의 제 1 피크와 제 2 피크의 적분은, 바람직하게는 0.05 내지 0.90 범위에 포함되는 적분 값의 비 P'1:P'2를 제공한다. 더욱 바람직하게는, 제 1 피크(P'1)는 -102.5 내지 -105.5 ppm, 바람직하게는 -103.0 내지 -105.0 ppm의 범위에 포함되고, 제 2 피크(P'2)는 -109.0 내지 -111.5 ppm의 범위에 포함되고, 제 1 피크와 제 2 피크의 적분은, 0.10 내지 0.70, 바람직하게는 0.15 내지 0.60 범위에 포함되는 적분 값의 비 P'1:P'2를 제공한다. 더욱 바람직하게는, 제 1 피크(P'1)는 -103.2 내지 -104.8 ppm, 바람직하게는 -103.4 내지 -104.5 ppm의 범위에 포함되고, 제 2 피크(P'2)는 -109.5 내지 -111.0 ppm의 범위에 포함되고, 제 1 피크와 제 2 피크의 적분은, 0.20 내지 0.50, 바람직하게는 0.25 내지 0.45 범위에 포함되는 적분 값의 비 P'1:P'2를 제공한다. 더욱 바람직하게는, 제 1 피크(P'1)는 -103.6 내지 -104.3 ppm의 범위에 포함되고, 제 2 피크(P'2)는 -110.0 내지 -110.5 ppm의 범위에 포함되고, 제 1 피크와 제 2 피크의 적분은, 0.30 내지 0.40, 더욱 바람직하게는 0.32 내지 0.38 범위에 포함되는 적분 값의 비 P'1:P'2를 제공한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR은 -103.8 내지 -104.1 ppm 범위의 제 1 피크(P'1) 및 -110.2 내지 -110.3 ppm 범위의 제 2 피크(P'2)를 포함하고, 제올라이트 물질의 MAS NMR에서의 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분은, 바람직하게는 0.34 내지 0.36의 적분 값의 비 P'1:P'2를 제공한다.
- [0115] 제올라이트 물질을 ^{29}Si MAS NMR 실험에 가한다는 언급과 관련하여 본 발명에 따라 특별한 제한은 없다. 그러나, 특히 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼과 관련하여 본원에서 주어진 값은, 임의의 합성 후 처리를 거치지 않고, 따라서 처리되지 않은 결정화된 상태 그대로의 제올라이트 물질인 제올라이트 물질로부터 수득된다. 그러나, 본 발명에 따라, ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼과 관련하여 본원에서 주어진 값은, 이의 단리, 세척 및 건조 후에, 상기 물질이 오직 유기 템플레이트의 제거를 위한 하소로 처리된, 결정화된 상태 그대로의 제올라이트 물질로부터 직접 수득되는 것이 더욱 바람직하고, 이때 바람직하게는 하소는 본원에서 정의되는 임의의 특정의 바람직한 실시양태에 따라 수행되고, 더욱 바람직하게는 하소는 550°C에서 5시간 동안 공기 하에 수행된다.
- [0116] 그러므로, 임의의 특정의 바람직한 본 발명의 실시양태에 정의된 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR이 하기 피크를 포함하는 것이 본 발명에 따라 바람직하다:
- [0117] -102.0 내지 -106.0 ppm, 바람직하게는 -102.5 내지 -105.5 ppm, 바람직하게는 -103.0 내지 -105.0 ppm, 바람직하게는 -103.2 내지 -104.8 ppm, 바람직하게는 -103.4 내지 -104.5 ppm, 바람직하게는 -103.6 내지 -104.3 ppm, 더욱더 바람직하게는 -103.8 내지 -104.1 ppm 범위의 제 1 피크(P'1); 및
- [0118] -108.0 내지 -112.5 ppm, 바람직하게는 -109.0 내지 -111.5 ppm, 바람직하게는 -109.5 내지 -111.0 ppm, 바람직하게는 -110.0 내지 -110.5 ppm, 더욱더 바람직하게는 -110.2 내지 -110.3 ppm 범위의 제 2 피크(P'2);
- [0119] 여기에서, 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR에서의 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분은, 바람직하게는 0.05 내지 0.90, 바람직하게는 0.10 내지 0.70, 더욱 바람직하게는 0.15 내지 0.60, 더욱 바람직하게는 0.20 내지 0.50, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 0.45, 더욱 바람직하게는 0.30 내지 0.40, 더욱 바람직하게는 0.32 내지 0.38, 더욱더 바람직하게는 0.34 내지 0.36의 범위에 포함되는 적분 값의 비 P'1:P'2를 제공한다.
- [0120] 본 발명의 제올라이트 물질의 적합한 물리적 및/또는 화학적 특징에 대해 본 발명에 따라 특별하게 제한하는 바

가 없다. 그러므로, 예를 들어 본 발명의 물질의 공극률 및/또는 표면적과 관련하여, 이들은 임의의 적합한 값을 채택할 수 있다. 따라서, DIN 66135에 따라 결정되는 제올라이트 물질의 BET 표면적과 관련하여, 이는 100 내지 $850\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 본 발명의 제올라이트 물질의 표면적은 300 내지 $800\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 400 내지 $750\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 500 내지 $700\text{m}^2/\text{g}$, 더욱더 바람직하게는 550 내지 $650\text{m}^2/\text{g}$, 더욱더 바람직하게는 580 내지 $620\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, DIN 66135에 따라 결정되는 제올라이트 물질의 BET 표면적은 590 내지 $610\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

[0121] 일반적으로, 본 발명의 제올라이트 물질에 함유될 수 있는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 구체적인 유형 또는 유형들에 대해서는 본 발명에 따른 특별한 제한이 없다. 그러나, 본 발명의 제올라이트 물질이 ($\text{Ni}(\text{데타})_2$)-UT-6, 카바자이트, $|\text{Li}-\text{Na}|[\text{Al}-\text{Si}-\text{O}]-\text{CHA}$, DAF-5, 탈수된 Na-카바자이트, K-카바자이트, LZ-218, 린드 D, 린드 R, 파이, SSZ-62, UiO-21, 빌핸더조나이트, ZK-14, ZYT-6 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 제올라이트를 포함하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, CHA-형 골격 구조를 갖는 본 발명의 제올라이트 물질은 ($\text{Ni}(\text{데타})_2$)-UT-6, 카바자이트, $|\text{Li}-\text{Na}|[\text{Al}-\text{Si}-\text{O}]-\text{CHA}$, DAF-5, 탈수된 Na-카바자이트, K-카바자이트(이란), LZ-218, 린드 D, 린드 R, 파이, SSZ-62, UiO-21, 빌핸더조나이트, ZK-14, ZYT-6 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 제올라이트를 포함한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명의 제올라이트 물질은 카바자이트를 포함하고, 더욱 더 바람직하게는 본 발명의 바람직한 특정 실시양태에 따른 본 발명의 제올라이트 물질은 카바자이트이다.

[0122] 그의 용도의 구체적인 요구에 따라, 본 발명의 제올라이트 물질을 상기 분리 기법, 예컨대 따라내기, 여과, 원심분리 또는 분무로부터 수득되는 분말, 분무 분말 또는 분무 과립의 형태 같이 그 자체로 사용할 수 있다.

[0123] 다수의 산업상의 용도에서는, 흔히 사용자중 일부는 분말 또는 분무된 물질로서의 제올라이트 물질, 즉 모액으로부터 물질을 분리하고(임의적으로는 세척 및 건조를 포함함) 후속 하소시킴으로써 수득되는 제올라이트 물질을 사용하지 않고, 소정 성형품으로 추가로 가공된 제올라이트 물질을 사용하기를 원한다. 이러한 성형품은 특히 다수의 산업상의 공정, 예컨대 본 발명의 제올라이트 물질을 촉매 또는 흡착제로서 사용하는 다수의 공정에서 요구된다.

[0124] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명의 제올라이트 물질을 포함하는 성형품에 관한 것이다.

[0125] 일반적으로는, 예를 들어 적합한 압축에 의해 분말 또는 분무된 물질을 임의의 다른 화합물 없이 성형하여, 목적하는 기하학적 형태, 예를 들어 태블릿(tablet)형, 원통형, 구형 등의 성형품을 수득할 수 있다.

[0126] 바람직하게는, 분말 또는 분무된 물질을 적합한 내화성 결합제와 결합하거나 적합한 내화성 결합제로 코팅한다. 일반적으로, 적합한 결합제는 결합제 없이 존재할 수 있는 물리적 흡착을 능가하는, 제올라이트 물질 입자가 결합되도록 하는 접착력 및/또는 응집력을 부여하는 모든 화합물이다. 이러한 결합제의 예는 예컨대 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 또는 MgO 같은 금속 산화물 또는 점토, 또는 이들 화합물중 둘 이상의 혼합물이다. 사용될 수 있는 천연 발생 점토는 몬모릴로나이트 및 카올린 계열을 포함하고, 이를 카올린 계열은 서브벤토나이트 및 딕시(Dixie), 맥나미(McNamee), 조지아(Georgia) 및 플로리다(Florida) 점토로 통상적으로 알려져 있는 카올린 또는 주요 무기질 구성성분이 할로이사이트, 카울리나이트, 덱카이트, 낙크라이트 또는 아녹사이트인 다른 카올린을 포함한다. 이러한 점토는 처음에 채광된 원료 상태로 또는 초기에 하소, 산 처리 또는 화학적 변형을 시켜 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아 및 실리카-티타니아뿐만 아니라 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아 같은 삼원 조성물 등의 다공성 매트릭스 물질과 복합체화시킬 수 있다.

[0127] 그러므로, 본 발명의 제올라이트 물질은 미립자 촉매의 압축된 상(bed)으로서, 또는 플레이트, 안장, 튜브 등과 같은 성형된 부품으로서 사용하기 위하여 임의의 다른 적합한 형태의 압출물, 펠렛, 태블릿 또는 입자의 형태로 제공될 수도 있다.

[0128] 또한 바람직하게는, 임의적으로 상기 기재된 바와 같이 적합한 내화성 결합제와 혼합하거나 결합제로 코팅한 후, 분말 또는 분무된 물질을 예컨대 물로 슬러리를 형성시키고, 이를 적합한 내화성 담체 위에 침착시킨다. 슬러리는 또한 예컨대 안정화제, 소포제, 촉진제 등과 같은 다른 화합물도 포함할 수 있다. 전형적으로는, 담체는 내부를 관통하여 연장되는 복수개의 미세하고 평행한 기체 유동 통로를 갖는 하나 이상의 내화성 본체를

포함하는 "허니콤(honeycomb)" 담체로서 흔히 일컬어지는 부재를 포함한다. 이러한 담체는 당 업계에 널리 공지되어 있고, 코디어라이트 등과 같은 임의의 적합한 물질로 제조될 수 있다.

[0129] 일반적으로, 상기 기재된 제올라이트 물질은 문자체, 흡착제, 촉매, 촉매 지지체 또는 그의 결합체로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 제올라이트 물질은 선택적인 문자 분리, 예컨대 탄화수소 또는 아민 분리를 위한 무수 기체 또는 액체에 대한 문자체로서; 이온 교환체로서; 화학적 담체로서; 흡착제, 특히 탄화수소 또는 아민을 분리하기 위한 흡착제로서; 또는 촉매로서 사용될 수 있다. 가장 바람직하게는, 본 발명에 따른 제올라이트 물질은 촉매로서 및/또는 촉매 지지체로서 사용된다.

[0130] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명의 제올라이트 물질은 촉매 공정에서, 바람직하게는 촉매 및/또는 촉매 지지체로서, 더욱 바람직하게는 촉매로서 사용된다. 일반적으로, 본 발명의 제올라이트 물질은 임의의 인지가능한 촉매 공정에서 촉매 및/또는 촉매 지지체로서 사용될 수 있으며, 이때 하나 이상의 유기 화합물, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 탄소-탄소 및/또는 탄소-산소 및/또는 탄소-질소 결합을 포함하는 유기 화합물, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 탄소-탄소 및/또는 탄소-산소 결합을 포함하는 유기 화합물, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 탄소-탄소 결합을 포함하는 유기 화합물의 전환을 포함하는 공정이 바람직하다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서는, 제올라이트 물질을 유체 촉매적 분해(FCC) 공정에서 촉매 및/또는 촉매 지지체로서 사용한다.

[0131] 또한, 본 발명에 따라 저급 알콜(메탄올, 에탄올), 에터(다이메틸 에터, 메틸 에틸 에터), 에스터(다이메틸 카본에이트, 메틸 폼에이트) 등과 같은 산소화물을 올레핀으로 전환시킴으로써 비-석유 공급원료로부터 경질 올레핀을 생성시키기 위하여, 특히 저급 알콜의 경질 올레핀으로의 전환에, 제올라이트 물질을 촉매로서 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명의 제올라이트 물질을 메탄올의 올레핀으로(MTO)의 전환에 사용한다.

[0132] 본 발명의 추가적인 실시양태에 따라, 하나 이상의 질소-산소 결합을 포함하는 하나 이상의 화합물의 전환을 포함하는 촉매적 공정에 본 발명의 제올라이트 물질을 바람직하게 사용한다. 본 발명에 따라 특히 바람직한 것은 산화질소 NO_x 의 선택적인 환원; NH_3 의 산화, 특히 디젤 시스템에서 NH_3 슬립(slip)의 산화; N_2O 의 분해를 위한 선택적인 촉매적 환원(SCR) 공정에서 제올라이트 물질을 촉매 및/또는 촉매 지지체로서 사용하는 것이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 질소-산소 결합을 포함하는 하나 이상의 화합물의 전환을 포함하는 촉매적 공정에 사용되는 제올라이트 물질은 Cu 및/또는 Fe, 더욱 바람직하게는 Cu를 포함한다.

[0133] 그러므로, 본 발명은 또한 적합한 환원 조건 하에서 NO_x 를 함유하는 스트림을 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써 산화질소 NO_x 를 선택적으로 환원시키는 방법; 적합한 산화 조건 하에서 NH_3 을 함유하는 스트림을 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써 NH_3 을 산화시키는 방법, 특히 디젤 시스템에서 NH_3 슬립을 산화시키는 방법; 적합한 분해 조건 하에서 N_2O 를 함유하는 스트림을 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써 N_2O 를 분해시키는 방법; 적합한 조건 하에서 방출 스트림을 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써 예혼합 압축 착화 (Homogeneous Charge Compression Ignition; HCCI) 엔진 같은 고급 방출 시스템 (Advanced Emission System)에서 배출물을 제어하는 방법; 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 첨가제로서 사용하는 유체 촉매적 분해 FCC 공정; 적합한 전환 조건 하에서 유기 화합물을 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써 상기 유기 화합물을 전환시키는 방법; 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 함유하는 촉매를 사용하는 "정적 공급원 (stationary source)" 공정에 관한 것이다.

[0134] 그러므로, 본 발명은 또한 바람직하게는 암모니아 및/또는 우레아를 또한 함유하는 산화질소 NO_x 함유 기상 스트림을, 바람직하게는 성형된 촉매 형태의, 더욱더 바람직하게는 제올라이트 물질이 적합한 내화성 담체, 더욱 바람직하게는 "허니콤" 담체 상에 침착되는 성형된 촉매로서의 본 발명에 따른 제올라이트 물질 또는 본 발명에 따라 수득될 수 있거나 수득되는 제올라이트 물질과 접촉시키는, 산화질소 NO_x 를 선택적으로 환원시키는 방법에 관한 것이다.

[0135] 본 발명에 따른 제올라이트 물질 또는 본 발명에 따라 수득될 수 있거나 수득되는 제올라이트 물질을 함유하는 촉매를 사용하여 환원되는 산화질소는 임의의 공정에 의해, 예컨대 폐 기체 스트림으로서 수득될 수 있다. 특히, 아디프산, 질산, 하이드록실아민 유도체, 카프로락탐, 글라이옥살, 메틸-글라이옥살, 글라이옥실산을 생성

시키는 공정에서 또는 질소 물질을 연소시키는 공정에서 수득되는 폐 기체 스트림을 언급할 수 있다.

[0136] 가장 바람직하게는, 본 발명에 따른 제올라이트 물질 또는 본 발명에 따라 수득될 수 있거나 수득되는 제올라이트 물질은, 산화질소 NO_x의 선택적인 환원, 즉 산화질소의 선택적인 촉매적 환원을 위해, 성형된 촉매로서, 더욱 더 바람직하게는 제올라이트 물질이 적합한 내화성 담체, 더욱더 바람직하게는 "허니콤" 담체 상에 침착되는 성형된 촉매로서 사용된다. 구체적으로, 본 발명에 따른 제올라이트 물질이 촉매 활성 물질로서 사용되는 산화질소의 선택적인 환원을 암모니아 또는 우레아의 존재하에서 수행한다. 암모니아는 고정식 발전기에 선택되는 환원제인 한편, 우레아는 이동식 SCR 시스템에 선택되는 환원제이다. 전형적으로, SCR 시스템은 엔진 및 차량 디자인에 통합되고, 또한 전형적으로 하기 주요 구성요소를 함유한다: 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 함유하는 SCR 촉매; 우레아 저장 탱크; 우레아 펌프; 우레아 첨가 시스템; 우레아 주입기/노즐; 및 개별적인 제어 단위장치.

[0137] 또한, 본 발명에 따라, 제올라이트 물질을 유기 화합물용 분자 트랩으로서 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 임의의 유형의 유기 화합물이 제올라이트 물질에 포획될 수 있으며, 화합물이 나중에 제올라이트 물질로부터 방출될 수 있도록 화합물이 가역적으로 포획되는 것이 바람직한데, 이때 바람직하게는 유기 화합물은 온도 증가 및/또는 압력 감소에 의해 바람직하게는 전환 없이 방출된다. 또한, 분자 구조의 미세공극 시스템을 관통하도록 하는 치수를 갖는 유기 화합물을 포획하는데 제올라이트 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 포획된 화합물이 화학적 유도체 및/또는 그의 분해 생성물(바람직하게는 그의 열분해 생성물)로 적어도 부분적으로 전환되면서 방출되는 것이 바람직하다.

[0138] 특정한 촉매 조성물 또는 상이한 목적의 조성물을 제조할 때, 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 하나 이상의 다른 촉매 활성 물질 또는 의도된 목적과 관련하여 활성인 물질과 블렌딩함을 또한 알 수 있다. 하나 이상의 전이금속 같은 하나 이상의 추가적인 금속의 존재 또는 부재하에 및/또는 전이금속 같은 다른 금속의 규정된 양의 존재 또는 부재하에 YO₂:X₂O₃ 몰비, 특히 SiO₂:Al₂O₃ 몰비 면에서 상이할 수 있는 본 발명에 따른 둘 이상의 물질을 블렌딩할 수도 있으며; 이때 특히 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 전이금속은 Cu 및/또는 Fe, 더욱 바람직하게는 Cu를 포함한다. 둘 이상의 상이한 본 발명의 물질을 하나 이상의 다른 촉매 활성 물질 또는 의도된 목적과 관련하여 활성인 물질과 블렌딩할 수도 있다.

[0139] 또한, 촉매를 기재 상에 배치할 수 있다. 기재는 촉매를 제조하는데 전형적으로 사용되는 임의의 물질일 수 있고, 통상 세라믹 또는 금속 허니콤 구조를 포함한다. 통로가 내부를 관통하는 기체 유동에 개방되도록(기재를 통한 허니콤 유동으로 일컬어짐) 기재의 입구 면 또는 출구 면으로부터 내부를 관통하여 연장되는 미세하고 평행한 기체 유동 통로를 갖는 유형의 모노리식(monolithic) 기재 같은 임의의 적합한 기재를 사용할 수 있다. 유체 입구에서 유체 출구까지 본질적으로 직선 경로인 통로는 촉매 물질이 워시코트(washcoat)로서 배치된 벽에 의해 한정되어, 통로를 통해 유동하는 기체가 촉매 물질과 접촉하도록 한다. 모노리식 기재의 유동 통로는 벽이 얇은 채널이고, 이 채널은 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인 곡선형, 육각형, 난형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 단면 형상 및 크기일 수 있다. 이러한 구조는 단면적 1제곱인치(2.54cm×2.54cm)당 약 60 내지 약 400개 이상의 기체 유입 개구(즉, 셀)를 함유할 수 있다.

[0140] 기재는 또한 벽-유동 필터 기재일 수도 있는데, 여기에서는 채널이 교대로 차단되어 한 방향(입구 방향)에서 채널에 들어가는 기상 스트림이 채널 벽을 통해 유동하여 다른 방향(출구 방향)에서 채널로부터 나가도록 한다. 촉매 조성물은 관통 유동 필터 또는 벽-유동 필터에 코팅될 수 있다. 벽 유동 기재가 사용되는 경우, 생성되는 시스템은 기상 오염물질과 함께 미립자 물질을 제거할 수 있을 것이다. 벽-유동 필터 기재는 코디어라이트, 티탄산알루미늄 또는 탄화규소 같은 당 업계에 통상적으로 공지되어 있는 물질로부터 제조될 수 있다. 벽 유동 기재 상에서의 촉매 조성물의 로딩량은 공극률 및 벽 두께 같은 기재 특성에 따라 달라질 것이며, 전형적으로는 관통 유동 기재에서의 로딩량보다 낮을 것으로 생각된다.

[0141] 세라믹 기재는 임의의 적합한 내화성 물질, 예를 들어 코디어라이트, 코디어라이트-알루미나, 질화규소, 지르콘 멀라이트, 스포듀민(spodumene), 알루미나-실리카 마그네시아, 규산지르콘, 실리마나이트, 규산마그네슘, 지르콘, 페탈라이트, 알파-알루미나, 알루미노실리케이트 등으로부터 제조될 수 있다.

[0142] 본 발명의 실시양태의 촉매에 유용한 기재는 또한 특성상 금속성일 수 있고, 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 구성될 수 있다. 금속 기재는 물결 모양의 시트 또는 모노리식 형태 같은 다양한 형상으로 사용될 수 있다. 적합한 금속 지지체는 티탄 및 스테인레스 강 같은 내열성 금속 및 금속 합금뿐만 아니라 철이 실질적인 또는 주된 성분인 다른 합금을 포함한다. 이러한 합금은 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할

수 있으며, 이들 금속의 총량은 유리하게는 합금의 15중량% 이상을 구성할 수 있는데, 예를 들어 크롬 10 내지 25중량%, 알루미늄 3 내지 8중량% 및 니켈 20중량% 이하이다. 합금은 또한 망간, 구리, 바나듐, 티탄 등과 같은 하나 이상의 다른 금속을 소량 또는 미량으로 함유할 수 있다. 금속 기재의 표면을 고온, 예컨대 1000°C 이상에서 산화시켜, 기재의 표면 상에 산화물 층을 형성시킴으로써 합금의 내식성을 개선할 수 있다. 이러한 고온-유도되는 산화는 내화성 금속 산화물 지지체와 기재에 대한 촉매적 촉진 금속 성분의 접착력을 향상시킬 수 있다.

- [0143] 다른 실시양태에서는, 연속 기포 기재 상에 본 발명에 따른 제올라이트 물질을 침착시킬 수 있다. 이러한 기재는 당 업계에 널리 공지되어 있고, 전형적으로는 내화성 세라믹 또는 금속 물질로 제조된다.
- [0144] 특히 바람직한 것은 화학량론적 연소에 필요한 수준(즉, 희박(lean))보다 과량의 공기를 사용하는 연소 조건에서 작동되는 내연 기관, 특히 디젤 기관의 배기 가스로부터 산화질소 NO_x 를 제거하기 위한, 본 발명에 따른 제올라이트 물질 또는 본 발명에 따라 수득될 수 있거나 수득되는 제올라이트 물질을 함유하는 촉매의 용도이다.
- [0145] 그러므로, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 제올라이트 물질 또는 본 발명에 따라 수득될 수 있거나 수득되는 제올라이트 물질을 함유하는 촉매를 활성 물질로서 사용하는, 화학량론적 연소에 필요한 수준(즉, 희박 조건)보다 과량의 공기를 사용하는 연소 조건에서 작동되는 내연 기관, 특히 디젤 기관의 배기 가스로부터 산화질소 NO_x 를 제거하는 방법에 관한 것이다.
- [0146] 따라서, 본 발명은 특히 촉매 분야 및/또는 배기 가스의 처리에서의, 본 발명의 제올라이트 물질의 용도에 관한 것으로, 상기 배기 가스 처리는 산업상 배기 가스 처리 및 자동차 배기 가스 처리를 포함한다. 이들 용도 및 다른 용도에서, 본 발명의 제올라이트 물질은 예컨대 분자체, 촉매 및/또는 촉매 지지체로서 사용될 수 있다.
- [0147] 배기 가스 처리에서의 본 발명의 제올라이트 물질의 사용을 포함하는 본 발명의 실시양태에서는, 제올라이트 물질을 바람직하게는 산업상의 배기 가스 또는 자동차 배기 가스의 처리에, 더욱 바람직하게는 상기 용도에서 분자체로서 사용한다. 특히 바람직한 실시양태에서, 배기 가스 처리에 사용되는 제올라이트 물질은 탄화수소 트랩에 포함된다.
- [0148] 그러므로, 본 발명은 또한 분자체로서, 흡착제로서, 이온-교환을 위한, 촉매로서 및/또는 촉매 지지체로서, 바람직하게는 산화질소 NO_x 의 선택적인 촉매적 환원(SCR)용, NH_3 의 산화, 특히 디젤 시스템에서 NH_3 슬립의 산화용, N_2O 의 분해용 촉매로서; 유체 촉매적 분해(FCC) 공정에서 첨가제로서; 및/또는 유기 전환 반응, 바람직하게는 알콜의 올레핀으로의 전환, 더욱 바람직하게는 메탄올에서 올레핀(MTO)으로의 전환에서의 촉매로서의, 본 발명에 따른 제올라이트 물질, 특히 본원에 정의되는 그의 바람직한 실시양태 및 특히 바람직한 실시양태에 따른 제올라이트 물질의 용도에 관한 것이다. 그러나, 본 발명에 따라, CHA-형 골격 구조를 갖는 무-유기 템플레이트 제올라이트 물질을 산화질소 NO_x 의 선택적인 촉매적 환원(SCR)용 촉매로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0149] 본 발명은 하기 실시양태를 포함하고, 이들은 본원에 정의되는 개별적인 상호의존 관계에 의해 표시되는 바와 같이 실시양태의 특정 조합을 포함한다:
- [0150] 1. YO_2 및 X_2O_3 을 포함하는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 제조하는 방법으로서,
- [0151] 상기 방법은
- [0152] (1) YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원, X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ -함유 화합물, 및 구조 유도제로서 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{N}^+$ -함유 화합물을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0153] (2) CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 수득하기 위하여 단계 (1)에서 수득된 혼합물을 결정화시키는 단계
- [0154] 를 포함하고,
- [0155] 이때 상기 Y가 4가 원소이고, X가 3가 원소이고,
- [0156] $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$, 및 R^7 이 서로 독립적으로 알킬을 나타내고, R^8 이 사이클로알킬을 의미하는, 방법.

- [0157] 2. 상기 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 바람직하게는 임의의 실질적인 양의 Z_2O_5 의 공급원을 함유하지 않고, 상기 Z가 P, 바람직하게는 P 및 As이며, 더욱 바람직하게는 Z가 단계 (2)에서 결정화되는 CHA-형 콜격 구조에서 Z_2O_5 의 공급원인 임의의 5가 원소인, 실시양태 1의 방법.
- [0158] 3. 상기 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$, 및 R^7 이 서로 독립적으로, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 (C_1-C_6)알킬, 바람직하게는 (C_1-C_5)알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1-C_4)알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1-C_3)알킬, 더욱더 바람직하게는 임의적으로 치환된 메틸 또는 에틸을 나타내고, 더욱더 바람직하게는 상기 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$, 및 R^7 이 임의적으로 치환된 메틸, 바람직하게는 치환되지 않은 메틸을 나타내는, 실시양태 1 또는 2의 방법.
- [0159] 4. 상기 R^8 이 임의적으로 헤테로환상이고/하거나 임의적으로 치환된 5- 내지 8-원 사이클로알킬, 바람직하게는 5- 내지 7-원 사이클로알킬, 더욱 바람직하게는 5- 또는 6-원 사이클로알킬을 나타내고, 더욱더 바람직하게는 상기 R^8 이 임의적으로 헤테로환상이고/하거나 임의적으로 치환된 6-원 사이클로알킬, 바람직하게는 임의적으로 치환된 사이클로헥실, 더욱 바람직하게는 치환되지 않은 사이클로헥실을 나타내는, 실시양태 1 내지 3중 어느 하나에 따른 방법.
- [0160] 5. 상기 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물이 하나 이상의 N,N,N-트라이(C_1-C_4)알킬-(C_5-C_7)사이클로알킬암모늄 화합물, 바람직하게는 하나 이상의 N,N,N-트라이(C_1-C_3)알킬-(C_5-C_6)사이클로알킬암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 N,N,N-트라이(C_1-C_2)알킬-(C_5-C_6)사이클로알킬암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 N,N,N-트라이(C_1-C_2)알킬-사이클로펜틸암모늄 및/또는 하나 이상의 N,N,N-트라이(C_1-C_2)알킬-사이클로헥실암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 N,N,N-트라이에틸-사이클로헥실암모늄, N,N-다이에틸-N-메틸-사이클로헥실암모늄, N,N-다이메틸-N-에틸-사이클로헥실암모늄, N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물을 포함하고, 더욱 바람직하게는 상기 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물이 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물을 포함하고, 더욱 바람직하게는 상기 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물이 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물로 이루어지는, 실시양태 1 내지 4중 어느 하나에 따른 방법.
- [0161] 6. 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물이 테트라(C_1-C_6)알킬암모늄 화합물, 바람직하게는 테트라(C_1-C_5)알킬암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 테트라(C_1-C_4)알킬암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 테트라(C_1-C_3)알킬암모늄 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하며, 이때 서로 독립적으로 알킬 치환기는 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화되고, 더욱 바람직하게는, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은, 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 테트라프로필암모늄 화합물, 에틸트라이프로필암모늄 화합물, 다이에틸다이프로필암모늄 화합물, 트라이에틸프로필암모늄 화합물, 메틸트라이프로필암모늄 화합물, 다이메틸다이프로필암모늄 화합물, 트라이메틸프로필암모늄 화합물, 테트라에틸암모늄 화합물, 트라이에틸메틸암모늄 화합물, 다이에틸다이메틸암모늄 화합물, 에틸트라이메틸암모늄 화합물, 테트라메틸암모늄 화합물, 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 임의적으로 치환되고/되거나 임의적으로 분지화된 테트라에틸암모늄 화합물, 트라이에틸메틸암모늄 화합물, 다이에틸다이메틸암모늄 화합물, 에틸트라이메틸암모늄 화합물, 테트라메틸암모늄 화합물, 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는, 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 임의적으로 치환된 테트라메틸암모늄 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특히 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 하나 이상의 테트라메틸암모늄 화합물을 포함하고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물은 하나 이상의 테트라메틸암모늄 화합물로 이루어지는, 실시양태 1 내지 5중 어느 하나에 따른 방법.
- [0162] 7. 상기 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물 및/또는 상기 하나 이상의 테트라알킬암모

늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물이 염, 바람직하게는 할라이드(바람직하게는 클로라이드 및/또는 브로마이드, 더욱 바람직하게는 클로라이드), 하이드록사이드, 설페이트, 나이트레이트, 포스페이트, 아세테이트 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 클로라이드, 하이드록사이드, 설페이트 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 염이고, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ -함유 화합물 및/또는 상기 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물이 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 및/또는 클로라이드, 더욱더 바람직하게는 테트라알킬암모늄 하이드록사이드인, 실시양태 1 내지 6중 어느 하나에 따른 방법.

[0163] 8. Y가 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y가 바람직하게는 Si인, 실시양태 1 내지 7중 어느 하나에 따른 방법.

[0164] 9. YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원이 건식 실리카, 실리카 하이드로졸, 반응성 비정질 고체 실리카, 실리카 젤, 규산, 물유리, 메타규산나트륨 수화물, 세스퀴실리케이트, 다이실리케이트, 콜로이드성 실리카, 규산 에스터 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 건식 실리카, 실리카 하이드로졸, 반응성 비정질 고체 실리카, 실리카 젤, 규산, 콜로이드성 실리카, 규산 에스터, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 건식 실리카, 실리카 하이드로졸, 반응성 비정질 고체 실리카, 실리카 젤, 콜로이드성 실리카 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하고, 더욱더 바람직하게는 YO_2 에 대한 하나 이상의 공급원이 건식 실리카 및/또는 콜로이드성 실리카, 바람직하게는 콜로이드성 실리카를 포함하는, 실시양태 1 내지 8중 어느 하나에 따른 방법.

[0165] 10. X가 Al, B, In, Ga 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, X가 바람직하게는 Al 및/또는 B이고, 더욱 바람직하게는 Al인, 실시양태 1 내지 9중 어느 하나에 따른 방법.

[0166] 11. X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원이 알루미나, 알루미네이트, 알루미늄 염 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 알루미나, 알루미늄 염 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 알루미나, 알루미늄 트라이(C_1-C_5)알콕사이드, $Al(OH)_3$, 할로겐화알루미늄(바람직하게는 플루오르화알루미늄 및/또는 염화알루미늄 및/또는 브롬화알루미늄, 더욱 바람직하게는 플루오르화알루미늄 및/또는 염화알루미늄, 더욱더 바람직하게는 염화알루미늄), 황산알루미늄, 인산알루미늄, 플루오르화규소산 알루미늄 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 알루미늄 트라이(C_2-C_4)알콕사이드, $Al(OH)_3$, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 인산알루미늄 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 알루미늄 트라이(C_2-C_3)알콕사이드, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_3$, 염화알루미늄, 황산알루미늄 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 알루미늄 트라이프로포사이드, $Al(OH)_3$, 황산알루미늄, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하고, 더욱 바람직하게는 X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원이 알루미늄 트라이이소-프로포사이드를 포함하고, 더욱더 바람직하게는 X_2O_3 에 대한 하나 이상의 공급원이 알루미늄 트라이이소-프로포사이드로 이루어지는, 실시양태 1 내지 10중 어느 하나에 따른 방법.

[0167] 12. 단계 (1)에 따른 혼합물이 하나 이상의 용매를 추가로 포함하고, 상기 하나 이상의 용매가 바람직하게는 물, 바람직하게는 중류수를 포함하고, 더욱 바람직하게는 물, 바람직하게는 중류수는 단계 (1)에 따른 혼합물에 하나 이상의 용매로서 함유되는, 실시양태 1 내지 11중 어느 하나에 따른 방법.

[0168] 13. 단계 (1)에 따라 제공되는 혼합물에서 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$: YO_2 의 몰비가 0.005 내지 0.5, 바람직하게는 0.01 내지 0.25, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.2, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.15, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.15, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.12, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 0.1, 더욱더 바람직하게는 0.085 내지 0.010인, 실시양태 1 내지 12중 어느 하나에 따른 방법.

[0169] 14. 단계 (1)에 따라 제공되는 혼합물에서 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$: YO_2 의 몰비가 0.001 내지 2.0, 바람직하게는 0.005 내지 1.0, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.5, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.3, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.25, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.22, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 0.2, 더욱 바람직하게는 0.09 내지 0.19, 더욱더 바람직하게는 0.10 내지 0.18인, 실시양태 1 내지 13중 어느 하나에

따른 방법.

- [0170] 15. 단계 (1)에 따라 제공되는 혼합물중의 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 대 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 $R^1R^2R^3R^4N^+$: $R^5R^6R^7R^8N^+$ 의 몰비가 0.01 내지 5, 바람직하게는 0.05 내지 2, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.5, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.2, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1.1, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.1, 더욱 바람직하게는 0.45 내지 0.65, 더욱더 바람직하게는 0.5 내지 0.9의 범위인, 실시양태 1 내지 14중 어느 하나에 따른 방법.
- [0171] 16. 상기 단계 (2)에서의 결정화가 바람직하게는 90 내지 250°C, 더욱 바람직하게는 100 내지 220°C, 더욱 바람직하게는 130 내지 200°C, 더욱 바람직하게는 150 내지 190°C, 더욱 바람직하게는 160 내지 180°C, 더욱 바람직하게는 165 내지 175°C에서 혼합물을 가열함을 포함하는, 실시양태 1 내지 15중 어느 하나에 따른 방법.
- [0172] 17. 상기 단계 (2)에서의 결정화를 용매열 조건 하에서, 바람직하게는 열수 조건 하에서 수행하는, 실시양태 1 내지 16중 어느 하나에 따른 방법.
- [0173] 18. 상기 단계 (2)에서의 결정화가 3 내지 40시간, 바람직하게는 5 내지 30시간, 더욱 바람직하게는 8 내지 25시간, 더욱 바람직하게는 10 내지 21시간, 더욱 바람직하게는 13 내지 20시간, 더욱더 바람직하게는 15 내지 20시간 동안 혼합물을 가열함을 포함하는, 실시양태 1 내지 17중 어느 하나에 따른 방법.
- [0174] 19. 상기 단계 (2)에서의 결정화가 교반에 의해 혼합물을 진탕함을 포함하는, 실시양태 1 내지 18중 어느 하나에 따른 방법.
- [0175] 20. 상기 방법이,
- [0176] (3) 바람직하게는 여과에 의해 제올라이트 물질을 단리하는 단계;
- [0177] (4) 제올라이트 물질을 세척하는 단계;
- [0178] (5) 제올라이트 물질을 건조 및/또는 하소하는 단계; 및/또는
- [0179] (6) 제올라이트 물질에 대해 이온-교환 절차를 수행하는 단계
- [0180] 중 하나 이상을 추가로 포함하고,
- [0181] 상기 단계 (3) 및/또는 (4) 및/또는 (5) 및/또는 (6)을 임의의 순서대로 수행할 수 있고, 상기 단계중 하나 이상을 1회 이상 바람직하게 반복하는, 실시양태 1 내지 19중 어느 하나에 따른 방법.
- [0182] 21. 하나 이상의 단계 (6)에서, 제올라이트 골격에 함유된 하나 이상의 이온성 비-골격 요소를 바람직하게는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소에 대해 이온-교환시키며, 상기 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소가 H^+ , NH_4^+ , Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터, 더욱 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터, 더욱 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , Cr, Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 바람직하게 선택되고, 이때 더욱 바람직하게는 상기 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu를 포함하고, 더욱더 바람직하게는 상기 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu로 이루어지고,
- [0183] 상기 하나 이상의 이온성 비-골격 요소가 바람직하게는 H^+ 및/또는 알칼리 금속을 포함하고, 알칼리 금속이 Li, Na, K, Cs 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 Li, Na, K 및 이들중 둘 이상의 조합을 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 상기 알칼리 금속이 Na 및/또는 K, 더욱더 바람직하게는 Na인, 실시양태 20의 방법.
- [0184] 22. 상기 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 임의의 실질적인 양의 트라이메틸 벤질 암모늄 함유 화합물, 바람직하게는 트라이알킬 벤질 암모늄 화합물을 함유하지 않고, 바람직하게는 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온 $R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물 외의 유기 템플레이트를 구조 유도제로서 임의의 실질적인 양으로 함유하지 않고, 더욱 바람직하게는 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 하나 이상의 테트라알킬암모늄 양이온

$R^5R^6R^7R^8N^+$ -함유 화합물 외의 구조 유도체를 임의의 실질적인 양으로 함유하지 않고, 더욱더 바람직하게는 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 단계 (2)에서 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 결정화시키기 위한 구조 유도체로서 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 화합물, 바람직하게는 N,N,N-트라이메틸-사이클로헥실암모늄 하이드록사이드만 함유하는, 실시양태 1 내지 21중 어느 하나에 따른 방법.

[0185] 23. 상기 단계 (1)에서 제공된 혼합물이 종정, 바람직하게는 CHA-형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 종정을 추가로 포함하며, 상기 종정의 제올라이트 물질이 바람직하게는 실시양태 1 내지 22 중 어느 하나에 따라 수득가능하고/하거나 수득되는, 실시양태 1 내지 22중 어느 하나에 따른 방법.

[0186] 24. 단계 (1)에 따른 혼합물중의 종정의 양이 Y_{O_2} 에 대한 하나 이상의 공급원 중의 Y_{O_2} 100중량%를 기준으로 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 12중량%, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 8중량%, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 6중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 5중량%, 더욱더 바람직하게는 Y_{O_2} 100중량%를 기준으로 3.5 내지 4.5중량% 범위인, 실시양태 23에 따른 방법.

[0187] 25. 실시양태 1 내지 24 중 어느 하나의 방법에 따라 수득가능하고/하거나 수득되는, CHA-형 골격 구조를 갖는 합성 제올라이트 물질.

[0188] 26. 바람직하게는 실시양태 1 내지 24 중 어느 하나의 방법에 따라 수득가능하고/하거나 수득되는, CHA-형 골격 구조를 갖는 합성 제올라이트 물질로서, 이때 상기 CHA-형 골격 구조가 Y_{O_2} 및 X_2O_3 를 포함하되, 여기서 Y는 4가 원소이고, X는 3가 원소이고, 상기 제올라이트 물질의 IR-스펙트럼은, $3,720$ 내지 $3,740\text{ cm}^{-1}$ 범위의 제 1 흡수 밴드(B1); 및 $1,850$ 내지 $1,890\text{ cm}^{-1}$ 범위의 제 2 흡수 밴드를 포함하고, 이때 제 1 흡수 밴드 대 제 2 흡수 밴드 B1 : B2의 최대 흡광도 비는 0.5 내지 1.55, 바람직하게는 0.8 내지 1.45, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.4, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 1.38, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 1.37, 더욱 바람직하게는 1.3 내지 1.36, 더욱 바람직하게는 1.33 내지 1.35를 포함하는, 제올라이트 물질.

[0189] 27. 제올라이트 물질의 입자 크기 D10이 500 내지 2,500nm, 바람직하게는 600 내지 2,000nm, 더욱 바람직하게는 800 내지 1,800nm, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 1,600nm, 더욱 바람직하게는 1,200 내지 1,500nm, 더욱 바람직하게는 1,300 내지 1,400 nm 범위에 포함되는, 실시양태 26에 따른 제올라이트 물질.

[0190] 28. 제올라이트 물질의 평균 입자 크기 D50이 700 내지 3,500nm, 바람직하게는 900 내지 3,000nm, 더욱 바람직하게는 1,100 내지 2,800nm, 더욱 바람직하게는 1,300 내지 2,500nm, 더욱 바람직하게는 1,500 내지 2,200nm, 더욱 바람직하게는 1,550 내지 2,000nm, 더욱 바람직하게는 1,600 내지 1,900 nm, 더욱 바람직하게는 1,650 내지 1,850 nm 범위에 포함되는, 실시양태 26에 따른 제올라이트 물질.

[0191] 29. 제올라이트 물질의 입자 크기 D90이 900 내지 4,500nm, 바람직하게는 1,100 내지 4,000nm, 더욱 바람직하게는 1,400 내지 3,800nm, 더욱 바람직하게는 1,600 내지 3,500nm, 더욱 바람직하게는 1,800 내지 3,200nm, 더욱 바람직하게는 2,000 내지 2,900nm, 더욱 바람직하게는 2,100 내지 2,700nm, 더욱 바람직하게는 2,200 내지 2,600nm, 더욱 바람직하게는 2,250 내지 2,550 nm, 더욱 바람직하게는 2,300 내지 2,500nm 범위에 포함되는, 실시양태 26에 따른 제올라이트 물질.

[0192] 30. 상기 제올라이트 물질의 입자 크기 D10가 1,200 내지 1,500nm, 더욱 바람직하게는 1,250 내지 1,450nm, 더욱 바람직하게는 1,300 내지 1,400nm 범위에 포함되고,

[0193] 상기 제올라이트 물질의 평균 입자 크기 D50은 1,550 내지 1,950nm, 바람직하게는 1,600 내지 1,900nm, 더욱 바람직하게는 1,650 내지 1,850nm 범위에 포함되고,

[0194] 상기 제올라이트 물질의 입자 크기 D90은 2,000 내지 2,900nm, 바람직하게는 2,100 내지 2,700nm, 더욱 바람직하게는 2,200 내지 2,600nm, 더욱 바람직하게는 2,250 내지 2,550nm, 더욱 바람직하게는 2,300 내지 2,500nm 범위에 포함되는, 실시양태 26에 따른 제올라이트 물질.

[0195] 31. 실시양태 26 내지 30중 어느 하나에 따라 수득가능하고/하거나 수득되는 CHA-형 골격 구조를 갖는 합성 제올라이트 물질로서, 상기 CHA-형 골격 구조가 Y_{O_2} 및 X_2O_3 을 포함하고, CHA-형 골격이 P 및/또는 As, 바람직하게는 P, As, V 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, 더욱 바람직하게는 P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 임의의 실질적인 양으로 함유하지 않고, 더욱더 바람직하게는 상기 골격 구조가 골격 요소로서 임의의 5가 원소

Z를 실질적인 양 함유하지 않는 합성 제올라이트 물질.

[0196] 32. 상기 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼이 55.0 내지 61.5ppm, 바람직하게는 56.0 내지 60.5ppm, 더욱 바람직하게는 56.5 내지 60.0ppm, 더욱 바람직하게는 57.0 내지 59.5ppm, 더욱 바람직하게는 57.5 내지 59.0ppm, 더욱 바람직하게는 57.8 내지 58.7ppm, 더욱 바람직하게는 58.0 내지 58.5ppm, 더욱더 바람직하게는 58.1 내지 58.3ppm 범위의 제 1 피크(P1); 및 -0.0 내지 -7.0ppm, 바람직하게는 -0.5 내지 -6.0ppm, 더욱 바람직하게는 -1.0 내지 -5.5ppm, 더욱 바람직하게는 -1.5 내지 -5.0ppm, 더욱 바람직하게는 -2.0 내지 -4.5ppm, 더욱 바람직하게는 -2.3 내지 -4.1ppm, 더욱 바람직하게는 -2.5 내지 -3.8ppm, 더욱 바람직하게는 -2.7 내지 -3.6ppm, 더욱더 바람직하게는 -2.8 내지 -3.4ppm 범위의 제 2 피크(P2)를 포함하고, 상기 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼의 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분이 1:(0.005-0.17), 바람직하게는 1:(0.01-0.16), 더욱 바람직하게는 1:(0.03-0.15), 더욱 바람직하게는 1:(0.05-0.145), 더욱 바람직하게는 1:(0.08-0.14), 더욱 바람직하게는 1:(0.10-0.135), 더욱 바람직하게는 1:(0.11-0.13), 더욱더 바람직하게는 1:(0.115-0.125)의 적분 값의 비 P1:P2를 제공하는, 실시양태 26 내지 31중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질.

[0197] 33. 상기 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼이 -102.0 내지 -106.0ppm, 바람직하게는 -102.5 내지 -105.5ppm, 바람직하게는 -103.0 내지 -105.0ppm, 바람직하게는 -103.2 내지 -108.8ppm, 바람직하게는 -103.4 내지 -104.5ppm, 바람직하게는 -103.6 내지 -104.3ppm, 더욱더 바람직하게는 -103.8 내지 -104.1ppm 범위의 제 1 피크(P'1); 및 -108.0 내지 -112.5ppm, 바람직하게는 -109.0 내지 -111.5ppm, 바람직하게는 -109.5 내지 -111.0ppm, 바람직하게는 -110.0 내지 -110.5ppm, 더욱더 바람직하게는 -110.2 내지 -110.3ppm 범위의 제 2 피크(P'2)를 포함하고, 상기 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼의 제 1 피크 및 제 2 피크의 적분이 0.05 내지 0.90, 바람직하게는 0.10 내지 0.70, 더욱 바람직하게는 0.15 내지 0.60, 더욱 바람직하게는 0.15 내지 0.60, 더욱 바람직하게는 0.20 내지 0.50, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 0.45, 더욱 바람직하게는 0.30 내지 0.40, 더욱 바람직하게는 0.32 내지 0.38, 더욱더 바람직하게는 0.34 내지 0.36의 적분 값의 비 P'1:P'2를 제공하는, 실시양태 26 내지 32중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질.

[0198] 34. 상기 CHA-형 골격이 P 및/또는 As, 바람직하게는 P, As, V 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, 더욱 바람직하게는 P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 임의의 실질적인 양으로 함유하지 않고, 더욱더 바람직하게는 상기 골격 구조가 골격 요소로서 임의의 5가 원소 Z를 실질적인 양 함유하지 않고, 상기 제올라이트 물질이 바람직하게는 SSZ-13 및/또는 SSZ-15를 포함하지 않는, 실시양태 26 내지 33중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질.

[0199] 35. 상기 $\text{YO}_2\text{:X}_2\text{O}_3$ 물비가 4 내지 200, 바람직하게는 10 내지 100, 더욱 바람직하게는 16 내지 60, 더욱 바람직하게는 20 내지 40, 더욱 바람직하게는 23 내지 35, 더욱더 바람직하게는 25 내지 30인, 실시양태 26 내지 34중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질.

[0200] 36. 상기 Y가 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y가 바람직하게는 Si인, 실시양태 26 내지 35중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질.

[0201] 37. 상기 X가 Al, B, In, Ga 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, X가 바람직하게는 Al 및/또는 B, 더욱 바람직하게는 Al인, 실시양태 26 내지 36중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질.

[0202] 38. 상기 제올라이트 물질이 이온성 비-골격 요소로서 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소를 포함하고, 상기 이온성 비-골격 요소로서 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소가 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , Mg, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소를 포함하고, 더욱 바람직하게는, 상기 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu를 함유하고, 더욱더 바람직하게는 상기 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소는 Cu 및/또는 Fe, 바람직하게는 Cu로 이루어지는, 실시양

태 26 내지 37중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질.

[0203] 39. 상기 하나 이상의 양이온 및/또는 양이온성 원소가, YO_2 100중량%를 기준으로 0.01 내지 25중량%, 바람직하게는 0.05 내지 15.0중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10.0중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 6.0중량%, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 4.0중량%, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 3.5중량%, 더욱 바람직하게는 2.0 내지 3.0중량%, 더욱 바람직하게는 2.3 내지 2.7 중량%의 양으로 제올라이트 물질에 포함되는, 실시양태 38에 따른 제올라이트 물질.

[0204] 40. DIN 66135에 따라 결정되는 제올라이트 물질의 BET 표면적이 100 내지 $850\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 300 내지 $800\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 400 내지 $750\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 500 내지 $700\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 550 내지 $650\text{m}^2/\text{g}$, 더욱더 바람직하게는 580 내지 $620\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 590 내지 $610\text{m}^2/\text{g}$ 인, 실시양태 26 내지 39중 어느 하나에 따른 제올라이트 물질.

[0205] 41. 분자체로서, 흡착제로서, 이온-교환을 위한, 촉매로서 및/또는 촉매 지지체로서, 바람직하게는 산화질소 NO_x 의 선택적인 촉매적 환원(SCR)용, NH_3 의 산화, 특히 디젤 시스템에서 NH_3 슬립의 산화용, N_2O 의 분해용 촉매로서; 유체 촉매적 분해(FCC) 공정에서 첨가제로서; 및/또는 유기 전환 반응, 바람직하게는 알콜의 올레핀으로의 전환, 더욱 바람직하게는 메탄올에서 올레핀(MTO)으로의 전환에서의 촉매로서의, 실시양태 25 내지 40중 어느 하나에 따른 CHA-형 골격 구조를 갖는 합성 제올라이트 물질의 용도.

실시예

[0207] Cu K 알파-1 선을 사용하는 솔(Sol)-X 검출기가 장치된 어드밴스(Advance) D8 씨리즈 2 회절계[브루커(Bruker)/AXS]를 이용하여, 분밀화된 물질 상에서 X-선 회절 실험을 수행하였다.

[0208] 250ms 재순환 지연 및 20ms 수집을 이용하여 10kHz 매직 앵글 스피닝(Magic Angle Spinning) 하에서 15° -펄스로 직접 여기시킴으로써, ^{27}Al MAS 고상 NMR 실험을 측정하였다. 50Hz 지수 선 확장으로 데이터를 처리하였다.

[0209] 300kHz ^1H 라르모어(Larmor) 주파수를 갖는 브루커 어밴스(Bruker Avance) 분광계를 사용하여 ^{29}Si MAS 고상 NMR 실험을 수행하였다. 30 Hz 지수 선 확장(exponential line broadening), 수동식 폐이싱(phasing), 및 전체 스펙트럼 폭에 대한 수동식 기준선 보정에 의해 브루커 탑스핀(Bruker Topspin)을 사용하여 스펙트럼을 가공하였다. 스펙트럼은 트라이메틸실릴 M 기의 공명을 12.5ppm으로 설정함에 의해 외부 제 2 표준으로서 중합체 Q8M8을 기준으로 하였다.

[0210] 담체 물질을 갖지 않는 샘플로부터 IR-스펙트럼을 수득하였는데, 이때 상기 샘플을 측정하기 전에 고진공하에 300°C에서 3시간동안 가열하였다. CaF_2 창이 있는 고진공 측정 셀 내에서 니콜렛(Nicolet) 6700 분광계를 사용하여 측정을 수행하였다. 수득된 데이터를 흡광도 값으로 변환시켰고, 기준선 보정 후 스펙트럼 상에서 분석을 수행하였다.

[0211] 샘플의 입자 크기 분포는, 100g H_2O 에서 0.1g의 제올라이트 분말을 분산시키고, 10분 동안 초음파 처리하여 수행하였다. 동적 광 산란을, 각각의 샘플에 10초 측정 시간으로 5회 수행하여 멜버른 제타 사이저(Malvern Zeta Sizer) 소프트웨어를 사용하는 제타사이저 나노 ZS 상에서 수행하였다. 주어진 값은 평균 입자 크기 수치(nm)이다.

[0212] **실시예 1:** 트라이메틸사이클로헥실암모늄 및 테트라메틸암모늄을 사용한, CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 제조

[0213] 692.01g N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 20중량% 용액)를 56.54g의 알루미늄트라이이소프로필레이트 및 150.62g 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 25중량% 용액)와 혼합하였다. 그 후, 692.01g의 콜로이드성 실리카(루독스(LUDOX) AS 40; H_2O 중 40중량% 콜로이드성 용액) 및 종정으로서의 카바자이트 11g을 교반된 혼합물에 첨가하였다. 생성된 겔을, 2.5 L의 총 부피를 갖는 교반형 오토클레이브에 넣었다. 오토클레이브를 7시간 내로 170°C로 가열하였다. 그 온도를 30시간 동안 일정하게 유지시켰다. 그 후, 오토클레이브를 실온으로 냉각시켰다. 그 후, 고체를 여과에 의해 분리시키고, 세척수가 pH 7이 될 때까지 중류수로 강하게 세척하였다. 최종적으로, 고체를 10시간 동안 120°C에서 건조시켜 308g의 생성물을 수득한 후, 이를

550°C에서 5시간 동안 공기 하에 하소시켰다.

[0214] XRD에 의한 상기 물질의 특성화(characterization)에 의해 생성물의 CHA-형 골격 구조가 확인되었고, 117nm의 평균 결정 크기 및 88%의 결정도를 제공하였다. 상기 물질은 $630\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 나타내었다. 하소 전 원소 분석은 샘플에서 36중량% Si, 2.2중량% Al, 11.8중량% C, 1.6중량% N 및 0.07중량% Na를 나타냈고, 따라서 31의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 원자 비(SAR)를 수득하였다.

[0215] 하소된 샘플의 입자 크기 분포는 1.4 μm 의 D10 값, 1.89 μm 의 D50 값, 및 2.58 μm 의 D90 값을 수득하였다.

[0216] 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR은 -103.8 및 -110.2ppm에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 0.397 및 1의 상대 강도를 각각 수득하였다.

[0217] 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은 58.3 및 -0.7ppm에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 1 및 0.112의 상대 강도를 각각 수득하였다.

[0218] **실시예 2:** 트라이메틸사이클로헥실암모늄 및 테트라메틸암모늄을 사용한, CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 제조

[0219] 534.54g N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 20중량% 용액)를 56.54g의 알루미늄트라이이소프로필레이트 및 150.62g 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 25중량% 용액)와 혼합하였다. 그 후, 692.01g의 콜로이드성 실리카(루독스 AS 40; H_2O 중 40중량% 콜로이드성 용액) 및 종정으로서의 카바자이트 11g을 교반된 혼합물에 첨가하였다. 생성된 젤을, 2.5 L의 총 부피를 갖는 교반형 오토클레이브에 넣었다. 오토클레이브를 7시간 내로 170°C로 가열하였다. 그 온도를 30시간 동안 일정하게 유지시켰다. 그 후, 오토클레이브를 실온으로 냉각시켰다. 그 후, 고체를 여과에 의해 분리시키고, 세척수가 pH 7이 될 때까지 중류수로 강하게 세척하였다. 최종적으로, 고체를 10시간 동안 120°C에서 건조시켜 327g의 생성물을 수득한 후, 이를 550°C에서 5시간 동안 하소시켜 296g의 백색 분말을 수득하였다.

[0220] XRD에 의한 상기 물질의 특성화에 의해 생성물의 CHA-형 골격 구조가 확인되었고, 117nm의 평균 결정 크기 및 92%의 결정도를 제공하였다. 상기 물질은 $613\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적, $1.07\text{ cm}^3/\text{g}$ 의 공극 부피 및 0.68 nm의 중간 공극 폭을 나타내었다. 하소 전 원소 분석은 샘플에서 36중량% Si, 2.9중량% Al, 12.9중량% C, 1.6중량% N 및 0.13중량% Na를 나타냈고, 따라서 25의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 원자 비(SAR)를 수득하였다.

[0221] 하소된 샘플의 IR-스펙트럼이 도 1에 도시되며, 여기서 특히 $3,732\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,866\text{ cm}^{-1}$ 에서 최대치를 갖는 흡수 밴드가 보일 수 있고, 이는 후자에 대한 전자의 최대 흡수 비가 1.33임을 나타낸다.

[0222] 하소된 샘플의 입자 크기 분포는 1.3 μm 의 D10 값, 1.69 μm 의 D50 값, 및 2.25 μm 의 D90 값을 수득하였다.

[0223] 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR은 -104.1 및 -110.3ppm에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 0.334 및 1의 상대 강도를 각각 수득하였다.

[0224] 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은 58.3 및 -6.3ppm에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 1 및 0.124의 상대 강도를 각각 수득하였다.

[0225] **실시예 3:** 트라이메틸사이클로헥실암모늄 및 테트라메틸암모늄을 사용한, CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 제조

[0226] 276.8kg N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 20중량% 용액)를 34.80kg의 알루미늄트라이이소프로필레이트 및 77.99kg 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 25중량% 용액)와 혼합하였다. 그 후, 358.32kg의 콜로이드성 실리카(루독스 AS 40; H_2O 중 40중량% 콜로이드성 용액) 및 5.73kg CHA 씨드(seed)를 교반된 혼합물에 첨가하였다. 생성된 젤을, 1600 L의 총 부피를 갖는 교반형 오토클레이브에 넣었다. 오토클레이브를 7시간 내로 170°C로 가열하였다. 그 온도를 18시간 동안 일정하게 유지시켰다. 그 후, 오토클레이브를 실온으로 냉각시켰다. 그 후, 고체를 여과에 의해 분리시키고, 세척수가 pH 7이 될 때까지 강하게 세척하였다. 최종적으로, 고체를 10시간 동안 120°C에서 건조시켰다. 그 물질을 550°C에서 5시간 동안 하소시켰다.

- [0227] XRD에 의한 상기 물질의 특성화에 의해 생성물의 CHA-형 골격 구조가 확인되었고, 118nm의 평균 결정 크기 및 92%의 결정도를 제공하였다. 상기 물질은 $654\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적, $1.09\text{ cm}^3/\text{g}$ 의 공극 부피 및 0.68 nm의 중간 공극 폭을 나타내었다. 하소 전 원소 분석은 샘플에서 37중량% Si, 2.8중량% Al, 12.9중량% C, 1.6중량% N 및 0.11중량% Na를 나타냈고, 따라서 25의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 원자 비(SAR)를 수득하였다.
- [0228] 하소된 샘플의 IR-스펙트럼이 도 2에 도시되며, 여기서 특히 $3,733\text{ cm}^{-1}$ 및 1.866 cm^{-1} 에서 최대치를 갖는 흡수 밴드가 보일 수 있고, 이는 후자에 대한 전자의 최대 흡수 비가 1.35임을 나타낸다.
- [0229] 하소된 샘플의 입자 크기 분포는 $0.40\mu\text{m}$ 의 D10 값, $0.58\mu\text{m}$ 의 D50 값, 및 $0.89\mu\text{m}$ 의 D90 값을 수득하였다.
- [0230] 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR은 -104.2 및 -110.5ppm에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 0.394 및 1의 상대 강도를 각각 수득하였다.
- [0231] 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은 58.5 및 -2.7ppm에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 1 및 0.225의 상대 강도를 각각 수득하였다.
- [0232] **비교예 1:** 아다만틸트라이메틸암모늄 및 테트라메틸암모늄을 사용한, CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 제조
554.6g 1-아다만틸트라이메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 20.44중량% 용액)를 101.9g의 알루미늄트라이이소프로필레이트 및 210.9g 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 25중량% 용액)와 혼합하였다. 그 후, 1036.2g의 콜로이드성 실리카(루독스 AS 40; H_2O 중 40중량% 콜로이드성 용액) 및 종정으로서의 카바자이트 20.7g을 96.4의 중류수와 함께 교반된 혼합물에 첨가하였다. 생성된 젤을 2.5 L의 총 부피를 갖는 교반형 오토클레이브에 넣었다. 오토클레이브를 7시간 내로 170°C 로 가열하였다. 그 온도를 16시간 동안 일정하게 유지시켰다. 그 후, 오토클레이브를 실온으로 냉각시켰다. 그 후, 고체를 여과에 의해 분리시키고, 세척수가 pH 7이 될 때까지 중류수로 강하게 세척하였다. 최종적으로, 고체를 10시간 동안 120°C 에서 건조시켜 327g의 생성물을 수득한 후, 이를 600°C 에서 5시간 동안 하소시켜 296g의 백색 분말을 수득하였다.
- [0233] XRD에 의한 상기 물질의 특성화에 의해 생성물의 CHA-형 골격 구조가 확인되었고, 119nm의 평균 결정 크기 및 90%의 결정도를 제공하였다. 상기 물질은 $644\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적, $0.72\text{cm}^3/\text{g}$ 의 공극 부피 및 0.18nm의 중간 공극 폭을 나타내었다. 하소된 물질의 원소 분석은 샘플에서 42중량% Si, 3.1중량% Al 및 0.15중량% Na를 나타냈고, 따라서 26의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 원자 비(SAR)를 수득하였다.
- [0234] 하소된 샘플의 IR-스펙트럼이 도 3에 도시되며, 여기서 특히 $3,732\text{ cm}^{-1}$ 및 1.869 cm^{-1} 에서 최대치를 갖는 흡수 밴드가 보일 수 있고, 이는 후자에 대한 전자의 최대 흡수 비가 1.72임을 나타낸다.
- [0235] 하소된 샘플의 입자 크기 분포는 $0.311\mu\text{m}$ 의 D10 값, $0.476\mu\text{m}$ 의 D50 값, 및 $0.766\mu\text{m}$ 의 D90 값을 수득하였다.
- [0236] 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR은 -104.1 및 -110.3ppm에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 0.311 및 1의 상대 강도를 각각 수득하였다.
- [0237] 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은 58.6 및 -0.8ppm에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 1 및 0.1752의 상대 강도를 각각 수득하였다.
- [0238] **비교예 2:** 아다만틸트라이메틸암모늄 및 테트라메틸암모늄을 사용한, CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 제조
536.6g 1-아다만틸트라이메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 21.39중량% 용액)를 103.9g의 알루미늄트라이이소프로필레이트 및 213.6g 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 25중량% 용액)와 혼합하였다. 그 후, 1049.1g의 콜로이드성 실리카(루독스 AS 40; H_2O 중 40중량% 콜로이드성 용액) 및 종정으로서의 카바자이트 21.0g을 97.6g의 중류수와 함께 교반된 혼합물에 첨가하였다. 생성된 젤을 2.5 L의 총 부피를 갖는 교반형 오토클레이브에 넣었다. 오토클레이브를 8시간 내로 170°C 로 가열하였다. 그 온도를 24시간 동안 일정하게 유지시켰다. 그 후, 오토클레이브를 실온으로 냉각시켰다. 그 후, 고체를 여과에 의해 분리시키고, 세척수가 pH 7이 될 때까지

증류수로 강하게 세척하였다. 최종적으로, 고체를 10시간 동안 120°C에서 건조시킨 후, 600°C에서 5시간 동안 하소시켜 457g의 백색 분말을 수득하였다.

[0241] XRD에 의한 상기 물질의 특성화에 의해 생성물의 CHA-형 골격 구조가 확인되었고, 111nm의 평균 결정 크기 및 92%의 결정도를 제공하였다. 상기 물질은 $635\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적, $1.13\text{cm}^3/\text{g}$ 의 공극 부피 및 0.49nm 의 중간 공극 폭을 나타내었다. 하소된 물질의 원소 분석은 샘플에서 41중량% Si, 3.1중량% Al 및 0.11중량% Na를 나타냈고, 따라서 26의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 원자 비(SAR)를 수득하였다.

[0242] 하소된 샘플의 IR-스펙트럼이 도 4에 도시되며, 여기서 특히 $3,733\text{ cm}^{-1}$ 및 1.871 cm^{-1} 에서 최대치를 갖는 흡수 밴드가 보일 수 있고, 이는 후자에 대한 전자의 최대 흡수 비가 1.59임을 나타낸다.

[0243] 하소된 샘플의 입자 크기 분포는 $0.257\mu\text{m}$ 의 D10 값, $0.578\mu\text{m}$ 의 D50 값, 및 $1.1\mu\text{m}$ 의 D90 값을 수득하였다.

[0244] 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR은 -104.6 및 -110.6ppm 에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 0.288 및 1의 상대 강도를 각각 수득하였다.

[0245] 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은 58.7 및 -3.5ppm 에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 1 및 0.267의 상대 강도를 각각 수득하였다.

비교예 3: 트라이메틸사이클로헥실암모늄을 사용한, CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 제조

[0247] 291.3g 트라이메틸사이클로헥실암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 35.0중량% 용액)를 42.88 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{ H}_2\text{O}$ 및 160.84ml 1M 수성 NaOH 와 혼합하였다. 그 후, 482.62g 의 콜로이드성 실리카(루독스 AS 40; H_2O 중 40중량% 콜로이드성 SiO_2)를 교반된 혼합물에 첨가하였다. 생성된 겔을 2.5L 의 총 부피를 갖는 밀봉형 오토클레이브에 넣고, 이를 48시간 동안 170°C로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수득된 CHA-골격 구조를 갖는 나트륨 함유 제올라이트를 여과에 의해 분리시키고, 2000ml 의 증류수로 3회 세척하였다. 그 후, 상기 물질을 10시간 동안 120°C에서 공기 하에 건조시켜 245.5g 의 백색 분말을 수득하였다. 그 후 생성물을 5시간 동안 550°C에서 1K/분의 가열 속도로 공기 하에 하소시켰다.

[0248] XRD에 의한 상기 물질의 특성화에 의해 생성물의 CHA-형 골격 구조가 확인되었고, 150nm의 평균 결정 크기 및 92%의 결정도를 제공하였다. 상기 물질은 $627\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 나타내었다. 하소된 물질의 원소 분석은 샘플에서 37.5중량% Si, 1.6중량% Al 및 0.1중량% Na를 나타냈고, 따라서 45의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 원자 비(SAR)를 수득하였다.

[0249] 하소된 샘플의 IR-스펙트럼이 도 5에 도시되며, 여기서 특히 $3,729\text{ cm}^{-1}$ 및 1.872 cm^{-1} 에서 최대치를 갖는 흡수 밴드가 보일 수 있고, 이는 후자에 대한 전자의 최대 흡수 비가 1.46임을 나타낸다.

[0250] 하소된 샘플의 입자 크기 분포는 $0.49\mu\text{m}$ 의 D10 값, $0.637\mu\text{m}$ 의 D50 값, 및 $0.839\mu\text{m}$ 의 D90 값을 수득하였다.

[0251] 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR은 -103.8 및 -110.4ppm 에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 0.266 및 1의 상대 강도를 각각 수득하였다.

[0252] 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은 57.5 및 -0.0ppm 에서 피크를 나타내며, 이때 피크의 적분은, 상기 신호들에서 1 및 0.005의 상대 강도를 각각 수득하였다.

비교예 4: 아다만틸트라이메틸암모늄을 사용한, CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 제조

[0254] 174.6g H_2O 를 478.8g 의, H_2O 중 20중량% 아다만틸트라이메틸암모늄 하이드록사이드 용액과 함께 교반하였다. 10분 후, 80.4g 알루미늄트라이이소프로필레이트를 반응 혼합물에 용해시키고, 이어서 60분 후에 963.4g 의 콜로이드성 실리카(루독스 AS 40; H_2O 중 40중량% 콜로이드성 SiO_2)를 첨가하였다. 최종적으로, 반응 혼합물을 30분 동안 교반한 후에, 이를 오토클레이브에 넣고, 이를 20시간 동안 170°C로 가열하였다. 오토클레이브를 실온으로 냉각시킨 후, 생성된 분산액을 H_2O 중 10중량% HNO_3 용액을 사용하여 pH 7로 조정하였다. 그 후, 생성된 고체를 여과하고, 전도도가 $200\mu\text{S}$ 미만으로 도달될 때까지 증류수로 세척하였다. 그 후, 먼저 고체를 10시간 동

안 120°C에서 건조시키고, 그 후 6시간 동안 600°C에서 공기 하에 하소시켜 391g의 백색 분말을 수득하였다.

[0255] XRD에 의한 상기 물질의 특성화에 의해 생성물의 CHA-형 골격 구조가 확인되었고, 55nm의 평균 결정 크기 및 88%의 결정도를 제공하였다. 상기 물질은 $615\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적, $1.59\text{cm}^3/\text{g}$ 의 공극 부피 및 0.88nm의 중간 공극 폭을 나타내었다. 하소된 물질의 원소 분석은 샘플에서 40.5중량% Si, 3.1중량% Al 및 0.62중량% Na를 나타냈고, 따라서 31의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 원자 비(SAR)를 수득하였다.

[0256] 하소된 샘플의 IR-스펙트럼이 도 6에 도시되어며, 여기서 특히 $3,733\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,870\text{ cm}^{-1}$ 에서 최대치를 갖는 흡수 밴드가 보일 수 있고, 이는 후자에 대한 전자의 최대 흡수 비가 2.43임을 나타낸다.

[0257] 하소된 샘플의 입자 크기 분포는 34nm의 D10 값, $0.28\mu\text{m}$ 의 D50 값, 및 $1.54\mu\text{m}$ 의 D90 값을 수득하였다.

[0258] 제올라이트 물질의 ^{29}Si MAS NMR은 -104.0 및 -110.5ppm에서 피크를 나타냈다. 제올라이트 물질의 ^{27}Al MAS NMR은 58.1에서 피크를 나타냈다.

[0259] **비교예 5:** 테트라메틸암모늄과 조합된 소량의 트라이메틸사이클로헥실암모늄을 사용한, CHA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 제조

[0260] 트라이메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드를 트라이메틸사이클로헥실암모늄으로 대체한 것을 제외하고는, WO 2011/064186 A1의 실시예 1을 반복하였다. 더욱 구체적으로는, 267.6g N,N,N-트라이메틸사이클로암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 20중량% 용액)를 62.03g의 알루미늄트라이이소프로필레이트 및 154.92g 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 25중량% 용액)와 혼합하였다. 그 후, 692.01g 루독스 AS 40(H_2O 중 40중량% 콜로이드성 용액)을 210ml H_2O 와 함께 교반된 혼합물에 첨가하였다. 생성된 젤을 2.5 L의 총 부피를 갖는 교반형 오토클레이브에 넣었다. 오토클레이브를 7시간 내로 170°C로 가열하였다. 그 온도를 48시간 동안 일정하게 유지시켰다. 그 후, 오토클레이브를 실온으로 냉각시켰다. 그 후, 고체를 여과에 의해 분리시키고, 세척수가 pH 7이 될 때 까지 H_2O 로 강하게 세척하였다. 최종적으로, 고체를 10시간 동안 120°C에서 건조시켰다.

[0261] XRD에 의한 생성물의 특성화가 도 7에 도시되어 있고, 비정질 물질임이 밝혀졌다. 비교를 위해, CHA-형 구조의 라인 패턴을 참조용으로서 상기 비정질 물질의 회절분석도에 나타냈다.

[0262] 따라서, 구조 지시제로서 하기 문현에 교시된 N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 템플레이트 대신에 트라이메틸사이클로헥실암모늄 템플레이트를 사용하여 WO 2011/064186 A1의 절차를 수행하는 것은 본 발명에 따른 CHA-형 골격을 갖는 제올라이트 물질을 제공하지 않으며, 오히려 어떠한 제올라이트 물질의 생성도 허용하지 않았다.

[0263] **비교예 6:** 테트라메틸암모늄과 조합된 소량의 트라이메틸사이클로헥실암모늄을 사용한, CHA 골격 구조를 갖는 붕소-함유 제올라이트 물질의 제조

[0264] 트라이메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드를 트라이메틸사이클로헥실암모늄으로 대체한 것을 제외하고는, EP 2325143 A2의 실시예 1을 반복하였다. 더욱 구체적으로는, 577.9g N,N,N-사이클로헥실트라이메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 13.3중량%), 203.8 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(H_2O 중 25중량% 용액) 및 163.4ml H_2O (DI)를 10분 동안 비이커에서 교반하였다. 그 후, 31g 붕산(순도 99.6%)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 추가 60분 동안 교반하였다. 999.6g의, 콜로이드성 실리카(루독스 AS 40)의 수성 혼탁액을 반응 혼합물에 첨가하고, 이어서 추가 20분 동안 교반한 후, EP 2325143 A2의 실시예 A에 따라 제조된 20g의 B-CHA 종정을 이에 분산시켰다. 최종적으로, 분산액을 오토클레이브에 옮겼다. 결정화를, 200rpm의 교반 속도로 72시간 동안 160°C에서 수행하였다.

[0265] 수득된 고체 물질을 여과에 의해 모액으로부터 분리시켰다. 그 후, 수득된 필터케이크를 공기 하에 240분 동안 120°C에서 건조시켰다(120°C로 30분 내의 가열 속도). 생성된 백색 분말로부터 X-선 회절분석도를 기록하였다.

[0266] XRD에 의한 생성물의 특성화가 도 8에 도시되어 있다. XRD 라인 패턴의 데이터뱅크를 사용한 패턴 분석에 의해, 많은 결정질 화합물의 혼합물로 구성되어 있음이 밝혀졌고, 이때 전부가 규명될 수는 없었으며, 단지 일부만이 심지어 잠재적으로 CHA-형 구조에 전형적인 회절 패턴을 보였다.

[0267] 따라서, 구조 지시제로서 하기 문현에 교시된 N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 템플레이트 대신에 트라이메틸사이클로헥실암모늄 템플레이트를 사용하여 EP 2325143 A2의 절차를 수행하는 경우는 본 발명에 따른 CHA-형 골격을 갖는 순수 제올라이트 물질을 제공하지 않으며, 오히려 단지 소량의 부분만이 CHA-형 골격 구조를 보일 수

있는 생성물의 복합 혼합물을 초래하였다. 특히, 상기 혼합물은 CHA-구조를 갖는 제올라이트 물질을 함유해야 하는 경우, 이는 낮은 수율로 생성될 뿐만 아니라, 오히려, 가능하게는 조금인 경우에도, 이의 단리를 위해 고가의 정제 절차를 필요로 한다.

[0268] 실시예 4: SCR 촉매 시험

[0269] 촉매 시험에서, 실시예 및 비교예에서 수득된 샘플을, 교환된 제올라이트이 총 중량을 기준으로 2.2 내지 2.9중량% 범위의 구리 담지량을 갖는 CHA-형 글리 구조를 갖는 제올라이트 물질을 수득하기 위해 암모늄 및 구리와 순차적으로 이온-교환하였다. 그 후, 폴리에틸렌 옥사이드 및 H₂O로 압출하고, 압출물을 공기 하에 5시간 동안 540°C에서 하소하였다. 그 후, 고체를 0.5 내지 1mm의 크기로 체질하였다. 수득된 스플릿된(split) 분획을, 10부피% H₂O와 함께 공기 하에 850°C에서 6시간 동안 시효시켰다. 압출된 분말에 대한 SCR 시험을 80,000 h⁻¹의 기체 시공 속도 GHSV를 사용하고 500ppm NO, 500ppm NH₃, 5% H₂O, 10% O₂, 잔량의 N₂를 갖는 기체 스트림을 사용하여 200, 300 및 450°C에서 각각 수행하였다.

[0270] 분말("분말 시험")에 대해 수행된 촉매작용 시험 외에, 이온-교환된 샘플을 2.1g/in³의 워시코트로 모노리스(monolith)(("코어 시험")) 상에 추가로 코팅하였다. 그 후 워시코팅된 샘플을 10부피% H₂O와 함께 공기 하에 750°C에서 5시간 동안 시효시켰다. 워시코팅된 샘플에 대한 SCR 시험을, 80,000 h⁻¹의 기체 시공 속도GHSV를 사용하고, 500ppm NO, 500ppm NH₃, 5% H₂O, 10% O₂(공기로서), 및 잔량의 N₂를 갖는 기체 스트림을 사용하여 200 및 600°C에서 각각 수행하였다. 분말 및 워시코트 샘플의 시험의 결과를 표 1에 기재하였다.

표 1: SCR 시험의 결과

		실시예 1	실시예 2	실시예 3			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
Cu [중량%]		2.3	2.5	2.2	2.7	2.9	2.5	2.3	2.5	2.3
분말 시험	200°C에서의 NO _x 전환율[%]	71	75	85	n.a	n.a	77	67	82	75
	300°C에서의 NO _x 전환율[%]	80	84	89	n.a	n.a	82	69	96	84
	450°C에서의 NO _x 전환율[%]	78	80	85	n.a	n.a	76	69	77	74
코어 시험	200°C에서의 NO _x 전환율[%]	n.a	67	65	73	75	n.a	71	64	62
	600°C에서의 NO _x 전환율[%]	n.a	83	88	76	77	n.a	78	65	67

[0272]

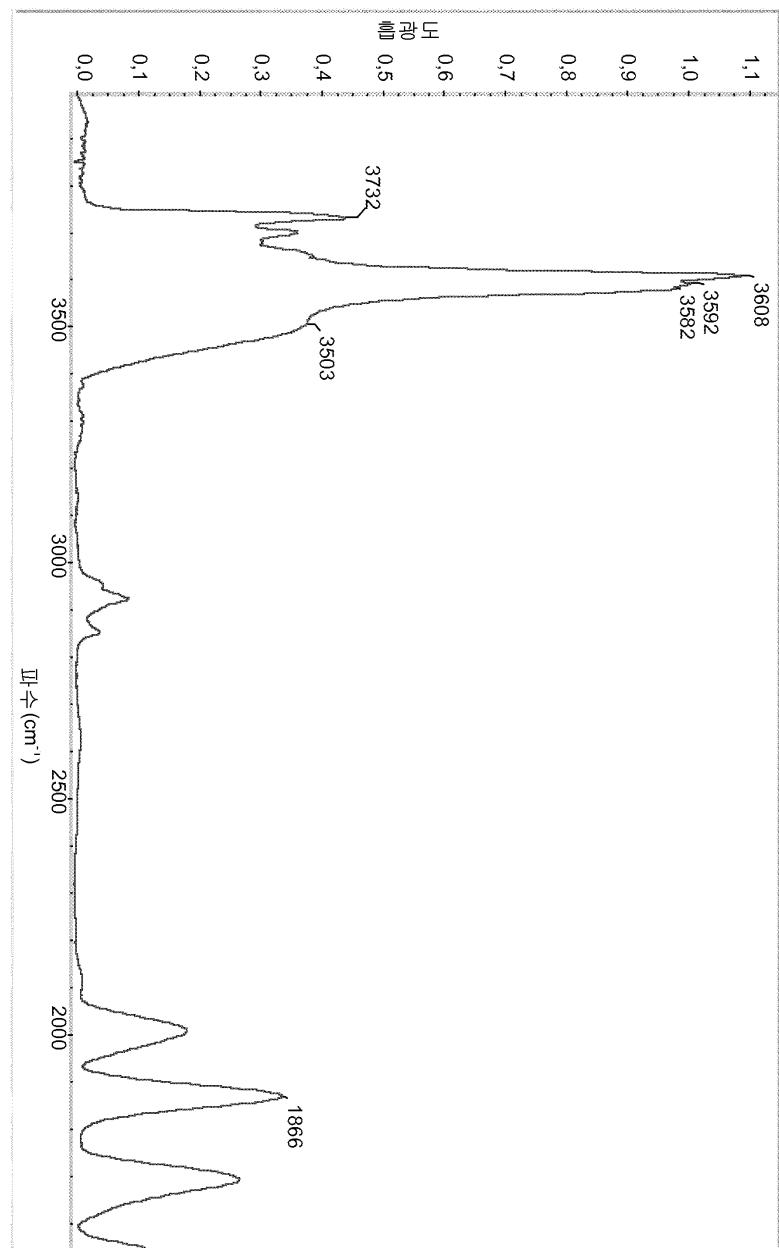
[0273] 따라서, 상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예를 사용하여 수득된 결과는, 테트라알킬암모늄 양이온 및 사이클로알킬암모늄 양이온의 특정 조합물을 사용하여 합성된 본 발명의 실시예에 따라 수득된 제올라이트 물질이, 특히 보다 높은 온도에서 SCR 촉매분해에서 개선된 성능을 나타냄을 명확히 보여 준다. 이는, NO_x 방출의 감소, 예컨대 자동차 배기 가스의 처리를 위해 당업계에서 전형적으로 사용하는 바와 같이 코팅된 모노리스 상에서 수행되는 "코어 시험"에서 수득된 결과와 비교 시에 특히 명확하다. 따라서, 유사한 또는 동일한 구리 담지량을 갖는 본 발명의 촉매가 보다 낮은 온도에서 대등한 전환율을 나타내지만, 상기 전환은 온도를 상승시키는 경우 놀라울 정도로 증가되어 600°C에서 비교예에 따라 수득된 촉매를 확실하게 능가한다. 테트라알킬암모늄 양이온을 사용하지만 당업계에 공지된 구조 지시제와 조합하여 수득된 비교예 1 및 2에서 NO_x의 전환에서의 소정의 개선이 관찰될 수 있지만, 활성에서의 상기 증가는 실시예 2 및 3에 따른 본 발명의 촉매에서 관찰된 활성에서의 급등에 비해 명확히 열등하다는 사실의 관점에서 본 발명의 촉매에서 관찰된 효과는 매우 예상치 못한 것이다. 실질적인 상기 활성 증가를 비교예 3 및 4에서 구조 지시제 이외에 테트라알킬암모늄 양이온 없이

수득된 물질에서 수득된 결과와 비교 시에도 상응하게 동일하게 적용된다. 결과적으로, 본 발명의 물질의 예상치 못한 특성 및 SCR에서 특히 현저한 촉매작용 성능이 테트라알칼암모늄 양이온과 함께 본 발명의 방법에서 사용된 것과는 상이한 구조 지시체와의 조합에 의해 및 단독의 특정 구조 지시체에 의해 성취될 수 없는, 특정 구조 지시체와 테트라알칼암모늄 양이온의 매우 특이적 조합에서 관찰되는 상승적 효과의 결과임은 본원에서 수행된 비교 시험을 언급함으로써 명확하게 입증되었다.

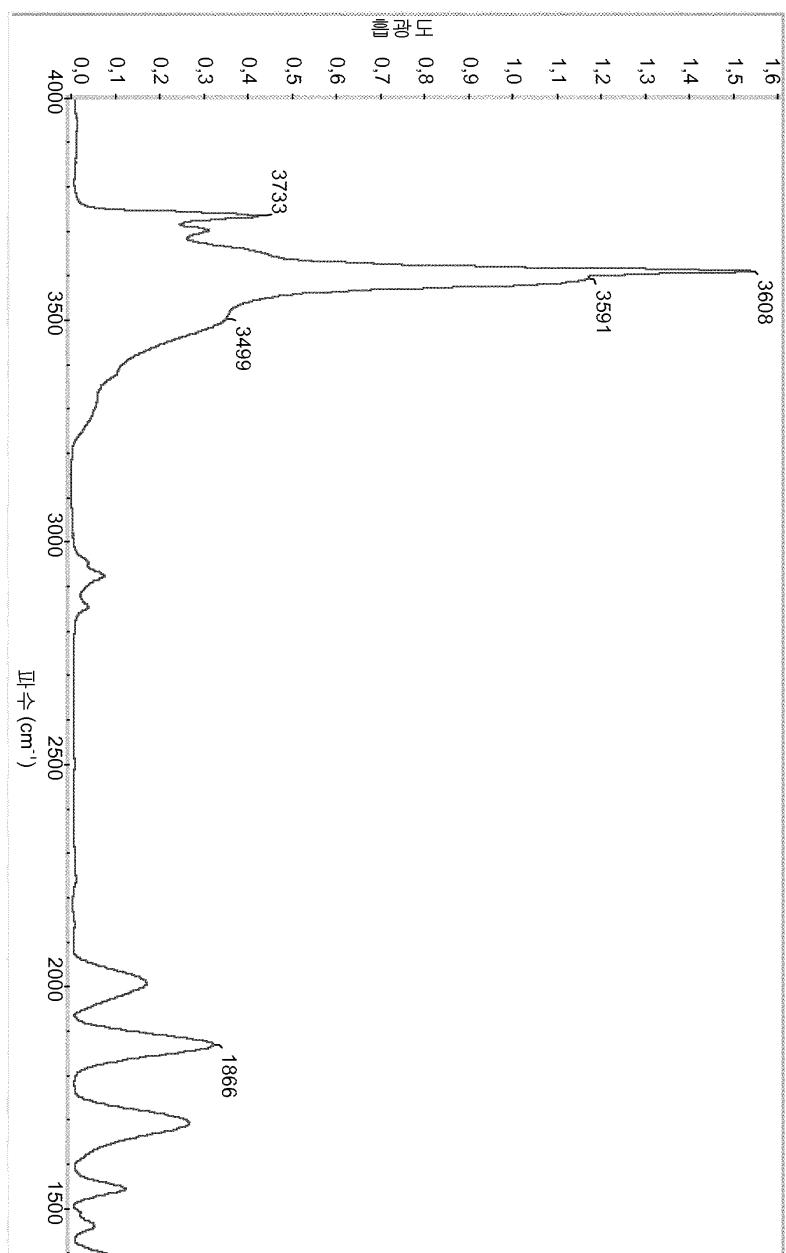
[0274] 따라서, 본 발명에 의해 제공된 CHA-형 골격을 갖는 제올라이트 물질은 예전대 공지 기술에 따라 수득될 수 있는 제올라이트 물질과는, 고유의 물리적 특성 면에서뿐만 아니라 선택적 촉매작용 감소에 의해 특히 NO_x 전환에서의 매우 예상치 못한 화학적 특성 면에서 그 자체로 구별되어 예전대 매우 효율적인 SCR 촉매에 대한 특히 유망한 후보가 되게 한다. 이는 또한, 비싸지 않은 구조 지시체를 사용하여 특히 신속한 본 발명의 합성 절차에 의해 가능하게 된 매우 비용-효과적 제조의 관점에 적용된다.

도면

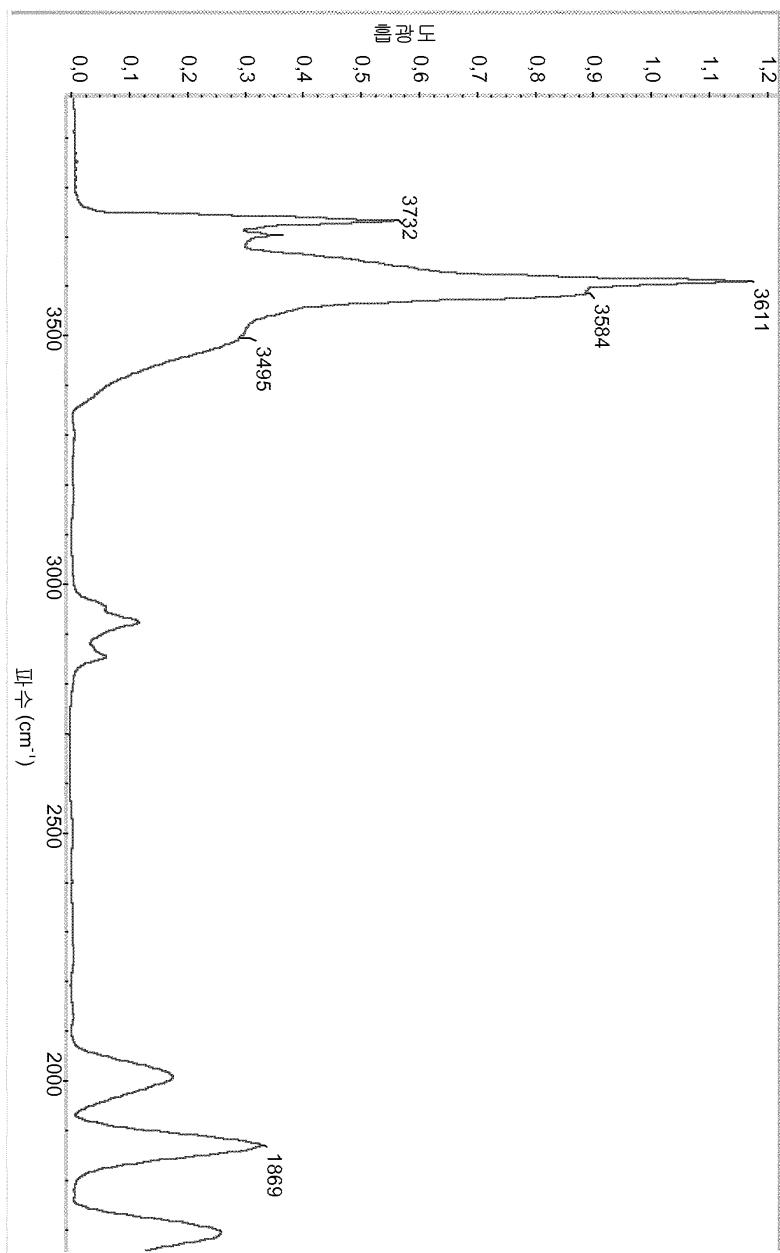
도면1



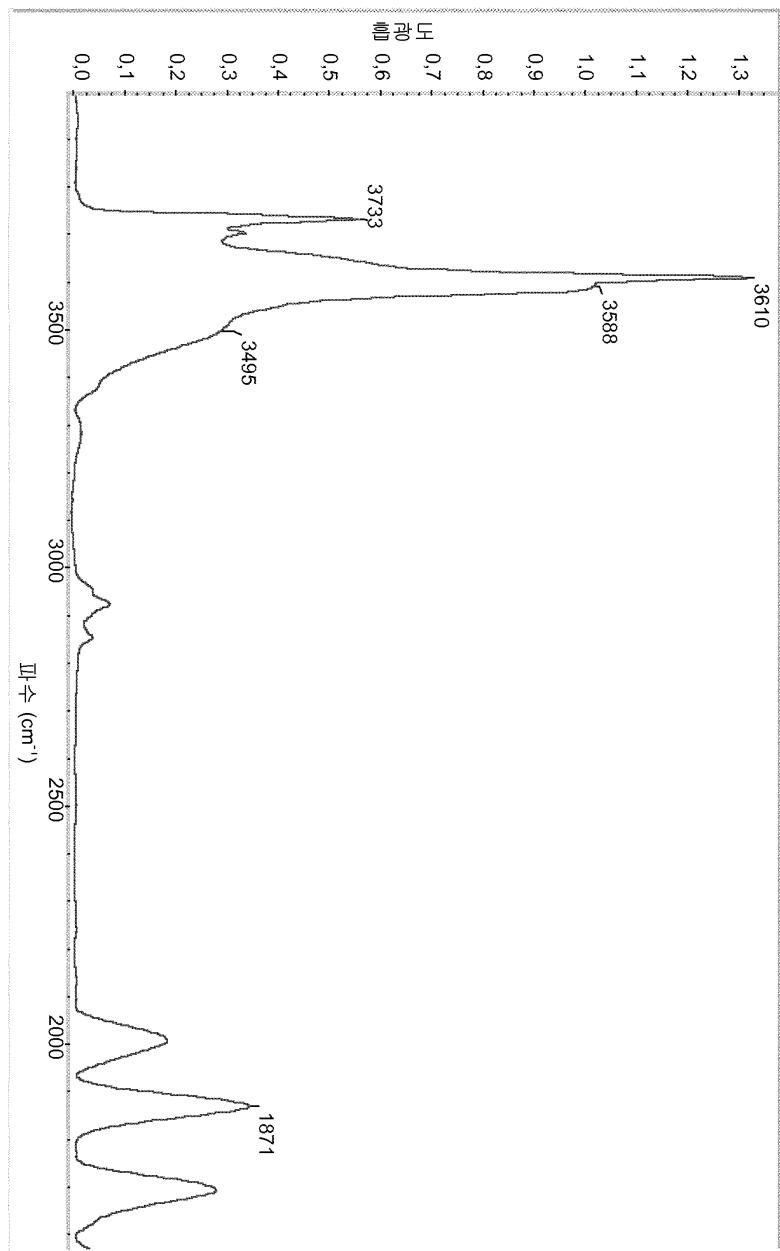
도면2



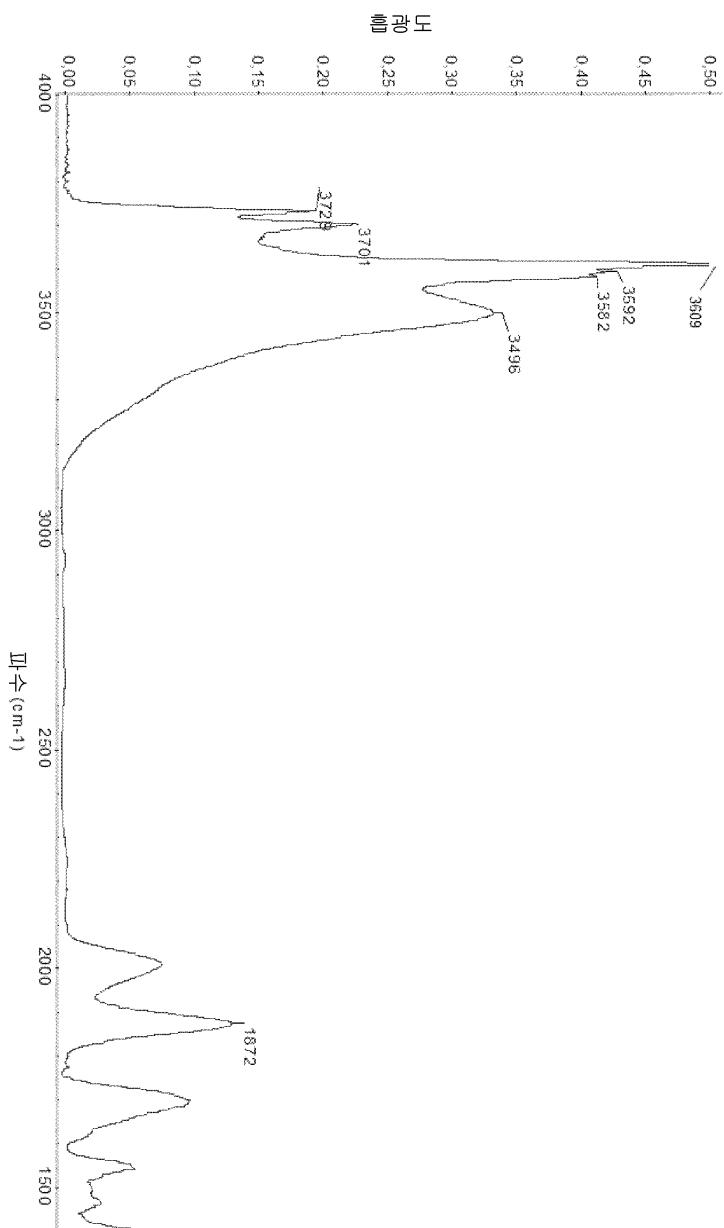
도면3



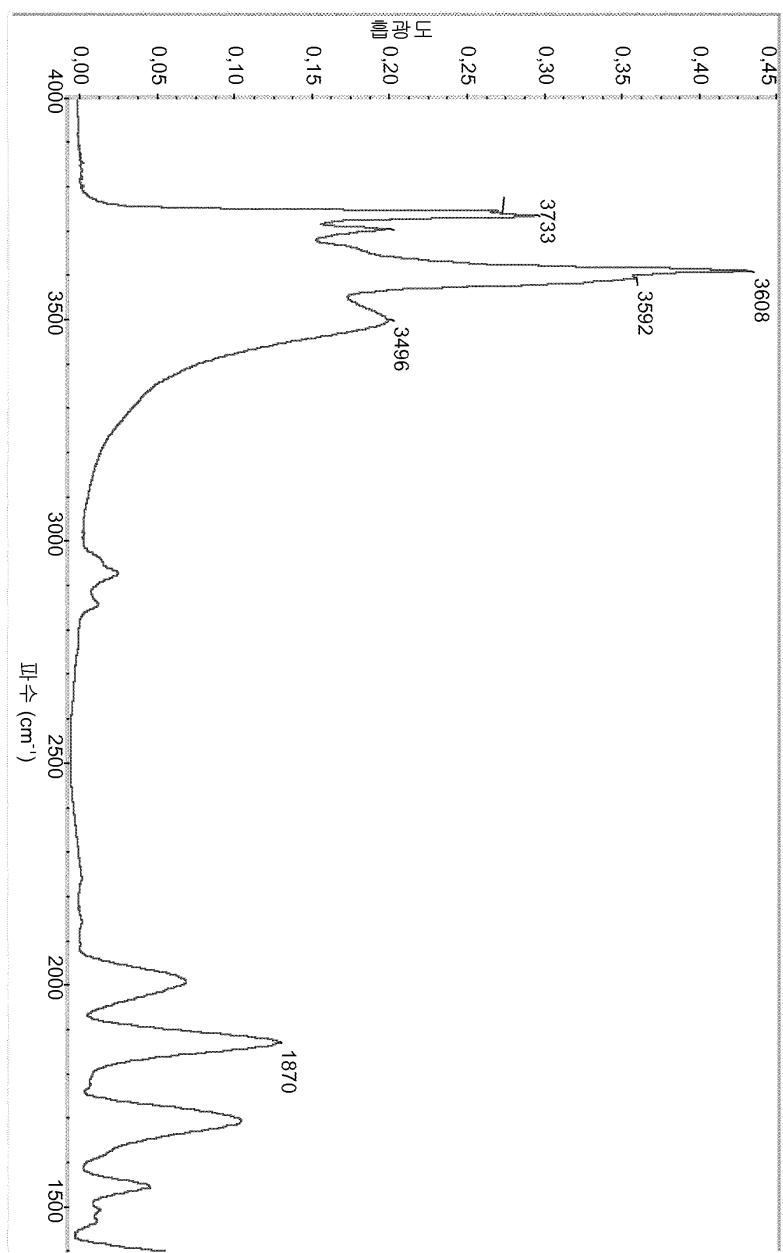
도면4



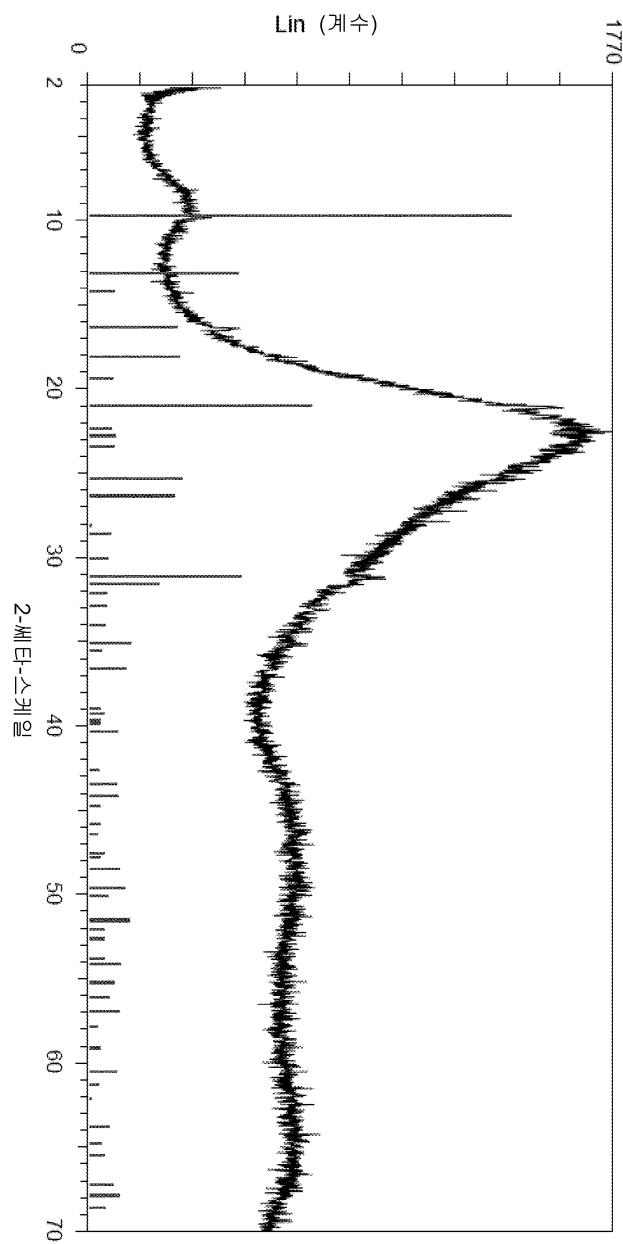
도면5



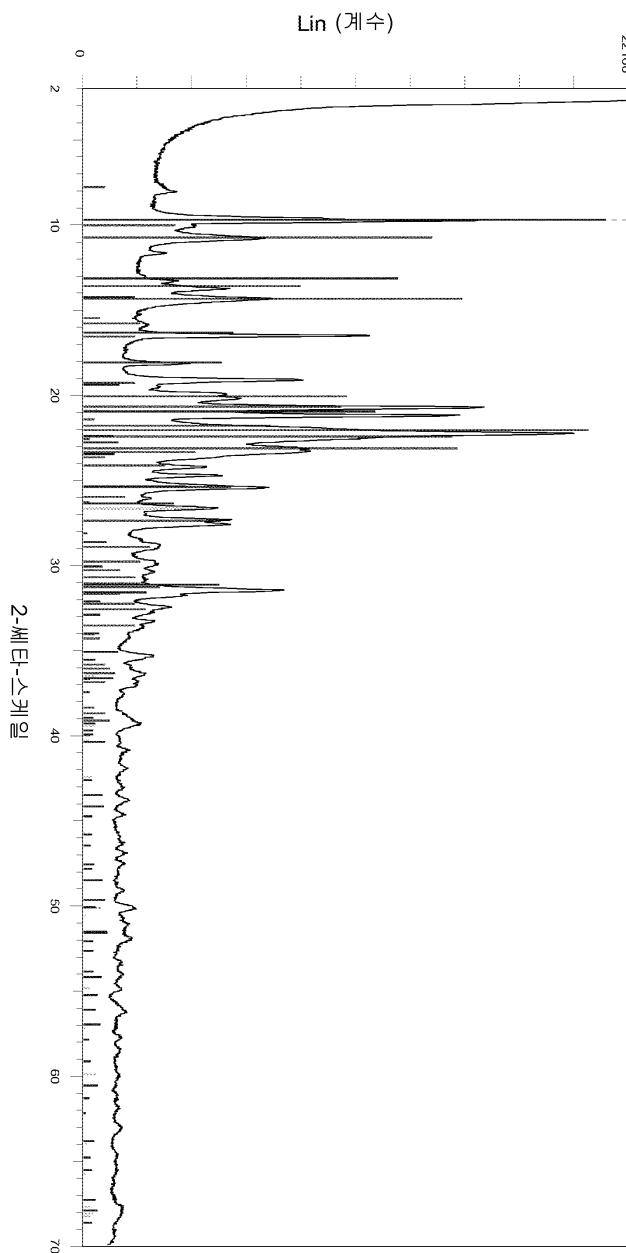
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

CHA-형 골격 구조를 가지며, 바람직하게는 제 1 항에 따라 수득가능하고/하거나 수득되는, 합성 제올라이트 물질로서,

상기 CHA-형 골격 구조가 SiO_2 및 Al_2O_3 을 포함하고,

상기 제올라이트 물질의 IR-스펙트럼이

$3,720$ 내지 $3,740\text{cm}^{-1}$ 범위의 제 1 흡수 밴드(B1); 및

1,850 내지 $1,890\text{cm}^{-1}$ 범위의 제 2 흡수 밴드(B2)

를 포함하고,

상기 제 1 흡수 밴드 대 제 2 흡수 밴드의 최대 흡광도의 비 B1:B2가 0.5 내지 1.55의 범위에 포함되는, 제올라이트 물질.

【변경후】

CHA-형 골격 구조를 가지며, 제 1 항에 따라 수득가능하고/하거나 수득되는, 합성 제올라이트 물질로서,

상기 CHA-형 골격 구조가 SiO_2 및 Al_2O_3 을 포함하고,

상기 제올라이트 물질의 IR-스펙트럼이

$3,720$ 내지 $3,740\text{cm}^{-1}$ 범위의 제 1 흡수 밴드(B1); 및

$1,850$ 내지 $1,890\text{cm}^{-1}$ 범위의 제 2 흡수 밴드(B2)

를 포함하고,

상기 제 1 흡수 밴드 대 제 2 흡수 밴드의 최대 흡광도의 비 B1:B2가 0.5 내지 1.55의 범위에 포함되는, 제올라이트 물질.