



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월17일

(11) 등록번호 10-2179936

(24) 등록일자 2020년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/02 (2020.01) B01J 29/70 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 39/026 (2013.01)
B01J 29/7007 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7012944

(22) 출원일자(국제) 2013년10월09일

심사청구일자 2018년10월08일

(85) 번역문제출일자 2015년05월15일

(65) 공개번호 10-2015-0074085

(43) 공개일자 2015년07월01일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/071041

(87) 국제공개번호 WO 2014/060260

국제공개일자 2014년04월24일

(30) 우선권주장

12189040.4 2012년10월18일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP03131513 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 제올라이트 물질의 후처리

(57) 요약

본 발명은, 제올라이트 물질의 후처리 방법으로서,

(i) 제올라이트 물질을 제공하는 단계로서, 제올라이트 물질의 골격 구조는 YO_2 및 X_2O_3 을 포함하고, 여기서 Y는 4가 원소이고 X는 3가 원소인 것인 단계;

(ii) (i)에서 제공된 제올라이트 물질에

(a) 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 처리하는 단계,

(b) (a)로부터 수득된 제올라이트 물질을 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 이상의 온도를 갖는 액체 수성 시스템으로 처리하는 단계

를 포함하는 공정을 수행하는 단계

를 포함하고;

(ii)에서 (b) 후, 제올라이트 물질은 (a)에 따른 하나 이상의 추가 처리 및/또는 (b)에 따른 하나 이상의 추가 처리를 임의로 수행하는 것인 후처리 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 35/1014 (2013.01)

B01J 2229/38 (2013.01)

(72) 발명자

파르블레스쿠 안드레이-니콜라

독일 67152 루페르츠베르크 하우프트슈트라쎄 74

양 제프

미국 07452 글렉 락 먼마우스 로드 42

필리 올리히

독일 67435 노이슈타트 암 슈텍켄 14아

(56) 선행기술조사문헌

JP03164423 A

JP03197313 A

JP03242317 A

JP2010215434 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

제올라이트 물질의 후처리 방법으로서,

(i) 제올라이트 물질을 제공하는 단계로서, 제올라이트 물질의 골격 구조가 YO_2 및 X_2O_3 을 포함하고, Y가 4가 원소이고 X가 3가 원소이며, Y가 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, X가 Al, B, In, Ga, Fe 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 단계;

(ii) (i)에서 제공된 제올라이트 물질에

(a) 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 35℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 처리하는 단계로서, 수용액이 유기산 및/또는 무기산을 포함하는 것인 단계,

(b) (a)로부터 수득된 제올라이트 물질을 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 이상의 온도를 갖는 액체 수성 시스템으로 처리하는 단계로서, 액체 수성 시스템이 90 중량% 이상의 물을 포함하는 것인 단계

를 포함하는 공정을 수행하는 단계

를 포함하고, (a)에 따른 수용액의 pH 및 (b)에 따른 액체 수성 시스템의 pH는 pH 감응성 유리 전극을 사용하여 측정하는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, (ii)에 따른 공정은

(a) 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 처리하는 단계,

(b) (a)로부터 수득된 제올라이트 물질을 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 이상의 온도를 갖는 액체 수성 시스템으로 처리하는 단계,

(a) (b)로부터 수득된 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 처리하는 단계

를 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, (a) 후, 제올라이트 물질은 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 미만의 온도를 갖는 액체 수성 시스템에 의한 처리를 수행하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, (a)에서, 수용액은 옥살산, 아세트산, 시트르산, 메탄 설폰산, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 유기산을 포함하고/포함하거나, 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 무기산을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, (a)에서, 수용액은 0 내지 5 범위의 pH를 갖는 것인 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, (a)에서, 제올라이트 물질은 10 분 내지 12 시간 범위의 시간 동안 수용액으로 처리하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, (b)에서, 제올라이트 물질은 80℃ 내지 180℃ 범위의 온도에서 액체 수성 시스템으로 처리하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, (b)에서, 제올라이트 물질은 0.5 시간 내지 24 시간 범위의 시간 동안 액체 수성 시스템으로 처리하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, (b)에서, 제올라이트 물질에 대한 액체 수성 시스템의 중량비가 20:1 내지 2:1 범위인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, (b)에서, 액체 수성 시스템은 99 중량% 이상의 물을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, (ii)에서 (b) 후, 제올라이트 물질은 건조 및/또는 하소를 수행하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, Y가 Si이고, X가 Al인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, (a)에 따른 수용액 및/또는 (b)에 따른 액체 수성 시스템은 하나 이상의 유기산의 하나 이상의 염 및/또는 하나 이상의 무기산의 하나 이상의 염을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 하나 이상의 염은 암모늄 염이고, (i)에서 제공된 제올라이트 물질은 이의 나트륨 형태로 제공되는 것인 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, (i)에서 제올라이트 물질을 제공하는 단계는,

(1) 종결정(seed crystal) 및 하나 이상의 YO_2 공급원 및 하나 이상의 X_2O_3 공급원을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계, 및

(2) (1)에서 제조된 혼합물로부터 제올라이트 물질을 결정화시키는 단계

를 포함하는 유기주형(organotemplate)-무함유 합성 공정을 포함하고, 여기서 (1)에서 사용된 종결정은 (i)에서 제공하고자 하는 제올라이트 물질의 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, (i)에서 제공된 제올라이트 물질은 LEV, CHA, MFI, MWW, BEA 골격 구조를 갖는 것인 방법.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, (i)에서도, 또는 (ii)에서도, 또는 (ii) 후에도, 제올라이트 물질은 물 스팀 처리를 수행하지 않는 것인 방법.

청구항 19

YO_2 및 X_2O_3 를 포함하는 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질로서, Y가 4가 원소이고 X가 3가 원소이고, Y가 Si,

Sn, Ti, Zr, Ge, 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, X가 Al, B, In, Ga, Fe 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 제올라이트 물질이 3730 cm^{-1} 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대 및 3600 cm^{-1} 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대를 나타내는 IR 스펙트럼을 특징으로 하고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율이 0.1 내지 0.9 범위인 제올라이트 물질.

청구항 20

제19항에 있어서, $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 몰비가 20:1 내지 60:1 범위인 제올라이트 물질.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, 제올라이트 물질의 수분 흡수량이 20 중량% 이하인 제올라이트 물질.

청구항 22

제19항 또는 제20항에 있어서, 제올라이트 물질의 IR 스펙트럼이 3730 cm^{-1} 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대 및 3600 cm^{-1} 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대를 나타내고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율이 0.2 내지 0.8 범위인 제올라이트 물질.

청구항 23

제19항 또는 제20항에 있어서, Y가 Si이고, X가 Al인 제올라이트 물질.

청구항 24

제19항 또는 제20항에 있어서, LEV, CHA, MFI, MWW, BEA 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질.

청구항 25

제19항 또는 제20항에 있어서, Y가 Si이고, X가 Al이며, 제올라이트 물질이 탈알루미늄화된 제올라이트 베타인 제올라이트 물질.

청구항 26

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득된 제19항 또는 제20항의 제올라이트 물질, 또는 제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득된 제올라이트 물질.

청구항 27

접촉 공정에서 촉매로서 제19항 또는 제20항에 따른 제올라이트 물질을 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 제올라이트 물질의 후처리 방법으로서, 4가 원소이고 X가 3가 원소인 YO_2 및 X_2O_3 을 포함하는 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 제공하고, 이어서, 이 제공된 제올라이트 물질에 대하여, 5 이하의 pH를 갖는 수용액에 의한 하나 이상의 처리, 이어서 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75°C 이상의 온도의 액체 수성 시스템에 의한 하나 이상의 처리를 포함하는 공정을 수행하는 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 20:1 이상의 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 몰비 및 70% 이상의 결정화도를 갖는 YO_2 및 X_2O_3 을 포함하는 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 촉매로서의, 그 제올라이트 물질 및 본 발명의 방법에 의해 수득가능하거나 수득된 제올라이트 물질의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

제올라이트는 화학 산업, 주로 다양한 화학 및 석유화학 공정의 불균일 촉매작용에서 많이 적용될 수 있다. 일

반적으로, 이들은 미세다공성 구조를 갖는 결정성 알루미늄실리케이트이다. 제올라이트의 특성은, 그 중에서도, 이들의 모양 및 이들의 크기에 따라 분자에 접근가능한 분자 차원의 기공 시스템 형태인 이들의 다공성 구조로부터 기인한 것으로 본다. 몇몇 적용 유형에 선택적 불균일 촉매로서 제공될 수 있는 많은 공지된 제올라이트 골격 구조가 있다. 골격 유형 및 화학적 조성은 이온교환능, 다공성, 접근성, 산도 및 친수성 또는 소수성과 같은 제올라이트의 성질의 원인이 된다.

[0003] 이들의 구조 또는 이들의 조성과 같은 제올라이트 물질의 성질을 개질하기 위하여, 후처리 방법이 종종 이용된다. 통상적인 후처리 방법은 스팀 처리, 산 처리, 또는 염기 처리이다.

[0004] 스팀 처리는 다양한 선택적 반응에 있어서 수증기에 반하여 제올라이트의 활성 및 안정성을 강화시키는데 종종 사용된다. 예를 들면, 제EP 0 013 4333 A1호는 Si/Al 비율을 증가시킴으로써 제올라이트의 활성을 증가시키는 스팀 처리 사용을 교시한다. 이러한 스팀 처리는 Si/Al 비율에 영향을 줄 뿐만 아니라 제올라이트의 산성/염기성 및 친수성/소수성에도 영향을 미친다.

[0005] 산 처리는 유사한 효과를 갖고 제올라이트의 탈알루미늄화도 야기한다. 이러한 산 처리를 위하여, 유기산, 예를 들면, 아세트산, 프로피온산, 옥살산 또는 무기산, 예를 들면, 염산, 질산, 황산 또는 인산이 종종 사용된다. 예를 들면, 제올라이트 물질의 소수성을 증가시키기 위하여 산 처리를 수행하는 제W0 02/057181 A2호를 참조한다.

[0006] 스팀 처리와 산 처리의 조합은 제W0 2009/016153 A2호에 기재되어 있다. 당해 문서에 따르면, 산성 용액에 의한 침출 단계를 수행하여 제올라이트 골격 구조로부터 Al을 제거하기 전에, 낮은 Si/Al 비율을 갖는 인-개질된 분자체에 고온에서 스팀 처리를 수행한다.

[0007] 스팀 처리 및 산 처리는 둘 다 제올라이트 물질의 성질에 큰 영향을 준다. 4가 및 3가 구성 요소 YO_2 및 X_2O_3 을 둘 다 포함하는 제올라이트 물질에 각각 스팀 및/또는 산 처리를 수행함으로써, $YO_2 \cdot X_2O_3$ 몰비가 증가한다. 그러나, 스팀 처리 및/또는 산 처리에 의하여 제올라이트 물질의 결정화도가 감소하고, 제올라이트 물질의 소수성이 감소하는 것으로 확인되었다. 따라서, 스팀 처리 및 산 처리는 둘 다 제올라이트 물질의 무정형 물질로의 부분적 변형을 야기하는 것으로 확인되었다. 추가로, 소수성이 변화함으로써, 제올라이트 물질의 최초 사용 목적은 종종 더 이상 가능하지 않게 된다. 따라서, 목적된 $YO_2 \cdot X_2O_3$ 몰비가 스팀 처리 또는 산 처리에 의해 달성될 수 있음에도, 수득된 제올라이트 물질은, 그 중에서도, 이들을 상업적인 용도에 있어서 흥미있게 만드는 주요 단점들을 갖게 된다.

발명의 내용

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 단점들을 나타내지 않는 제올라이트 물질의 후처리 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 추가로, 본 발명의 목적은 높은 $YO_2 \cdot X_2O_3$ 몰비 및 동시에 높은 결정화도를 갖는 후처리된 제올라이트 물질을 제공하는 것이다. 또한 본 발명의 목적은 높은 $YO_2 \cdot X_2O_3$ 몰비, 높은 결정화도 및 동시에 실라놀 네스트와 같은 내부 결합의 감소된 농도를 갖는 후처리된 제올라이트 물질을 제공하는 것이다. 특히, 산 처리와 같은 $YO_2 \cdot X_2O_3$ 몰비를 증가시키기 위한 제올라이트의 처리는, 예를 들면, 흡수대가 3600 cm^{-1} 내지 3700 cm^{-1} 범위에 위치한 제올라이트 물질의 IR 스펙트럼에서 흡수대를 특징으로 하는 실라놀 네스트의 증가된 형성을 야기하는 것으로 관찰되었다. 본 발명의 의미 내에서, 용어 "실라놀 네스트"는 바람직하게는, 문헌 [Zecchina et al., J. Phys. Chem. 1992, 96, pp. 4991-4997]에 기재된 바와 같이, 예를 들면, 실리케이트의 IR 스펙트럼에서 특징적인 흡수가 3200 cm^{-1} 내지 3650 cm^{-1} 범위에서 확인되는 수소-결합된 Si-OH 기를 의미한다.

[0010] 놀랍게도, YO_2 및 X_2O_3 을 포함하는 제올라이트 물질에 5 이하의 pH를 갖는 수용액에 의한 하나 이상의 처리 및 75°C 이상의 상승된 온도에서 5.5 내지 8 범위의 pH를 갖는 액체 수성 시스템에 의한 하나 이상의 처리를 수행하는 것을 포함하는 후처리 방법은 상기 단점들을 회피할 수 있다는 것을 발견하게 되었다. 또한, 놀랍게도, 상기 후처리 방법 동안 X 원소가 제올라이트 물질로부터 부분적으로 제거됨에도 불구하고, 그러나, 수득된 제올라이트 물질은, 증가된 결정화도 및 심지어는 내부 결합의 감소된 농도를 나타낸다는 것을 발견하게 되었다.

[0011] 따라서, 본 발명은 제올라이트 물질의 후처리 방법으로서,

[0012] (i) 제올라이트 물질을 제공하는 단계로서, 제올라이트 물질의 골격 구조는 YO_2 및 X_2O_3 을 포함하고, 여기서 Y는

4가 원소이고 X는 3가 원소인 것인 단계;

[0013] (ii) (i)에서 제공된 제올라이트 물질에

[0014] (a) 제올라이트 물질을 5 이하 pH를 갖는 수용액으로 처리하는 단계,

[0015] (b) (a)로부터 수득된 제올라이트 물질을 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 이상의 온도를 갖는 액체 수성 시스템으로 처리하는 단계

[0016] 를 포함하는 공정을 수행하는 단계

[0017] 를 포함하고;

[0018] (ii)에서 (b) 후, 제올라이트 물질에 (a)에 따른 하나 이상의 추가 처리 및/또는 (b)에 따른 하나 이상의 추가 처리를 임의로 수행하고; (a)에 따른 수용액의 pH 및 (b)에 따른 액체 수성 시스템의 pH는 pH 감응성 유리 전극을 사용하여 측정하는 것인 후처리 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 따라서, 본 발명의 방법은 2 이상의 (a)에 따른 처리 및/또는 2 이상의 (b)에 따른 처리를 포함할 수 있다. 방법이 2 이상의 (a)에 따른 처리를 포함하는 경우, 특정한 처리(a)의 조건은 또 다른 처리(a)의 조건과 동일하거나 상이할 수 있다. 방법이 2 이상의 (b)에 따른 처리를 포함하는 경우, 특정한 처리(b)의 조건은 또 다른 처리(b)의 조건과 동일하거나 상이할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따라, 일반적으로 골격 구조에 의해 형성된 기공 및 공동 내에 존재할 수 있고 제올라이트 물질에 전형적일 수 있는 비-골격 원소와 대조적으로, 단계(i)에서 제공된 제올라이트 물질의 골격 구조에 포함된 YO_2 및 X_2O_3 은 골격-형성 원소로서 골격 구조에 함유된다.

[0021] Y 및 X의 화학적 성질에 관한 것인 한, 특정한 제한은 존재하지 않는다. 특히, Y는 임의의 가능한 4가 원소 또는 2 이상의 4가 원소 혼합물일 수 있고, X는 가능한 3가 원소 또는 2 이상의 3가 원소 혼합물일 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 4가 원소는 Si, Sn, Ti, Zr, 및 Ge를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 따른 바람직한 3가 원소는 Al, B, In, Ga 및 Fe를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, Y는 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y는 바람직하게는 Si이고, X는 Al, B, In, Ga, Fe 및 이들의 3 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, X는 바람직하게는 Al이다.

[0022] 일반적으로, 본 발명에 따라, (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 골격 구조는 YO_2 및 X_2O_3 을 포함한다. 바람직하게는, (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 골격 구조의 95 중량% 이상, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상은 YO_2 및 X_2O_3 으로 이루어진다. 따라서, 본 발명의 바람직한 양태에 따라, (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 골격 구조의 95 중량% 이상, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상은 SiO_2 및 Al_2O_3 으로 이루어진다.

[0023] 본 발명에 따라, (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 결정화도는 임의로 특정하게 제한되지 않는다. 결정화도에 관한 것인 한, 본 발명의 내용에 나타난 값은 참조 실시예 2에 기재된 바와 같은 방법에 따라 측정되는 것으로 이해된다. 예로서, (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 결정화도는 50% 내지 100%, 예를 들면, 60% 내지 90% 또는 70% 내지 80% 범위일 수 있다.

[0024] 본 발명에 따라, (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 수분 흡수량(water uptake)은 임의로 특정하게 제한되지 않는다. 수분 흡수량에 관한 것인 한, 본 발명의 내용에 나타난 값은 참조 실시예 1에 기재된 바와 같은 방법에 따라 측정되는 것으로 이해된다. 예로서, (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 수분 흡수량은 10 중량% 내지 30 중량%, 예를 들면, 10 중량% 내지 20 중량% 또는 10 중량% 내지 15 중량% 범위일 수 있다.

[0025] 본 발명에 따라, (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 IR 스펙트럼은 3730 cm^{-1} 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대 및 3600 cm^{-1} 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대를 나타낼 수 있고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 1 보다 클 수 있다. IR 스펙트럼에 관한 것인 한, 본 발명의 내용에 나타난 값은 참조 실시예 3에 기재된 바와 같은 방법에 따라 측정되는 것으로 이해된다.

[0026] 단계(ii)

- [0027] 본 발명에 따라, (i)에서 제공된 제올라이트 물질은 (a) 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 처리하는 단계 및 (b) (a)로부터 수득된 제올라이트 물질에 5.5 내지 8 범위의 pH를 갖는 액체 수성 시스템으로 처리하는 단계를 포함하는 공정을 수행하고, 여기서 처리는 75℃ 이상의 온도에서 수행된다.
- [0028] 바람직하게는, 이로써 수득된 제올라이트 물질에 (a)에 따른 수용액으로 추가 처리를 수행하고, 여기서 (a)에 따른 제1 및 제2 처리는 동일하거나 상이한 조건하에 수행될 수 있다.
- [0029] 바람직하게는, 단계(a)에서 사용되는 액체 수성 시스템은 90 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이상의 물, 가장 바람직하게는 탈이온수를 포함한다.
- [0030] 일반적으로, (b)로부터 수득된 제올라이트 물질에 (a)에 따른 하나 이상의 추가 처리 및/또는 (b)에 따른 하나 이상의 추가 처리를 수행할 수 있다. 따라서, 제1 단계(b) 후, 추가의 단계(a) 및/또는 추가의 단계(b)를 수행할 수 있다. 바람직하게는, 제1 단계(b) 후, 추가의 단계(a)를 수행한다. 따라서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 방법에 관한 것이고, 여기서 (ii)에 따른 공정은
- [0031] (a) 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 처리하는 단계,
- [0032] (b) (a)로부터 수득된 제올라이트 물질을 pH 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 이상의 온도를 갖는 액체 수성 시스템으로 처리하는 단계,
- [0033] (a) (b)로부터 수득된 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 처리하는 단계를 포함한다.
- [0034] 제2 단계(a) 후에는, 제올라이트 물질에 (b)에 따른 처리 후 (a)에 따른 처리의 하나 이상의 추가 순서를 임의로 수행한다. 대안적으로, 제2 단계(a) 후, 방법은 후속적인 단계(a) 없이 (b)에 따른 처리가 뒤따를 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 단계(a) 및 (b)는 교대 순서로 수행될 수 있다. 예로서, 본 발명에 따른 바람직한 순서는 하기를 포함하지만 이에 한정되지 않는다:
- [0035] - (a) (b) (a)
- [0036] - (a) (b) (a) (b)
- [0037] - (a) (b) (a) (b) (a)
- [0038] - (a) (b) (a) (b) (a) (b)
- [0039] - (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a)
- [0040] - (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b)
- [0041] - (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a)
- [0042] - (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b)
- [0043] 따라서, 본 발명은 또한 상기 정의된 바와 같은 방법에 관한 것이고, 여기서 (ii)에 따른 공정은
- [0044] (a) 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 처리하는 단계,
- [0045] (b) (a)로부터 수득된 제올라이트 물질을 pH 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 이상의 온도를 갖는 액체 수성 시스템으로 처리하는 단계,
- [0046] (a) (b)로부터 수득된 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 처리하는 단계
- [0047] 를 포함하고;
- [0048] 마지막 단계(a)로부터 수득된 제올라이트 물질은 (b)에 따른 하나 이상의 추가 처리 후 (a)에 따른 처리의 하나 이상의 추가 처리를 임의로 수행한다.
- [0049] 일반적으로, 본 발명에 따른 단계(a) 및 (b)의 수에 관한 특정한 제한은 없다. 일반적으로, 정해진 단계(a) 후, 하나 이상의 추가의 단계(a)가 수행되는 것이 가능하다. 추가로, 정해진 단계(a) 후, 하나 이상의 추가의 단계(b)가 수행되는 것이 가능하다.
- [0050] 추가로, 하나 이상의 단계(a) 및/또는 하나 이상의 단계(b) 후, 제올라이트 물질은 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 미만, 바람직하게는 50℃ 이하, 보다 바람직하게는 40℃ 이하, 보다 바람직하게는 15℃ 내지 35℃ 범위 온도

의 액체 수성 시스템 처리를 수행한다. 바람직하게는, 이러한 처리 단계는 하나 이상의 단계(a) 후 수행된다.

- [0051] 하나 이상의 단계(a) 후 및/또는 하나 이상의 단계(b) 후 및/또는 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 미만, 바람직하게는 50℃ 이하, 보다 바람직하게는 40℃ 이하, 보다 바람직하게는 15℃ 내지 35℃ 범위 온도의 액체 수성 시스템 처리의 하나 이상의 단계 후, 제올라이트 물질은 건조 또는 하소, 또는 건조 및 하소를 수행할 수 있다. 바람직하게는, 건조는 75℃ 내지 200℃, 바람직하게는 100℃ 내지 180℃, 보다 바람직하게는 120℃ 내지 150℃ 범위의 온도에서, 1 시간 내지 100 시간, 바람직하게는 5 시간 내지 80 시간, 보다 바람직하게는 10 시간 내지 70 시간, 보다 바람직하게는 15 시간 내지 25 시간 범위의 시간 동안 수행된다. 건조는 임의의 적합한 대기하에, 예를 들면, 공기, 희박 공기, 질소, 아르곤 등, 바람직하게는 공기 중에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 하소는 400℃ 내지 750℃, 바람직하게는 550℃ 내지 700℃, 보다 바람직하게는 600℃ 내지 680℃ 범위의 온도에서, 0.1 내지 20 시간, 바람직하게는 0.5 시간 내지 15 시간, 1 시간 내지 10 시간, 보다 바람직하게는 2 시간 내지 5 시간 범위의 시간 동안 수행된다. 하소는 임의의 적합한 대기하에, 예를 들면, 공기, 희박 공기, 질소, 아르곤 등, 바람직하게는 공기 중에 수행될 수 있다. 둘 이상의 건조 단계가 수행되는 경우, 이들 단계들은 동일하거나 상이한 조건에서 수행될 수 있다. 둘 이상의 하소 단계가 수행되는 경우, 이들 단계들은 동일하거나 상이한 조건에서 수행될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 하나의 양태에 따라, 하소는 하나 이상의 단계(a) 후 수행되고 하나 이상의 단계(b) 후 수행되지 않는다. 당해 양태에 따라, 예를 들면, 모든 단계(a) 후 하소가 수행되는 것이 가능한 반면, 어느 단계(b) 후에도 하소는 수행되지 않는다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 하소는 하나 이상의 단계(a) 후 또는 하나 이상의 단계(b) 후 수행되지 않는다. 당해 양태에 따라, 예를 들면, 어느 단계(a) 후 및 단계(b) 후 하소를 수행하지 않는 것이 가능하다.
- [0054] (a)에 따른 처리
- [0055] (a)에 따라, 제올라이트 물질은 5 이하의 pH를 갖는 수용액으로 처리한다. 바람직하게는, (a)에서 사용되는 수용액은 0 내지 5, 보다 바람직하게는 0 내지 4, 보다 바람직하게는 0 내지 3, 보다 바람직하게는 0 내지 2 범위의 pH를 갖는다.
- [0056] (a)에서 사용되는 수용액의 pH는 물에 용해되는 하나 이상의 산의 적합한 양에 의해 조절된다. 일반적으로, 수용액이 상기 정의된 바와 같은 pH를 갖는 한, 수용액은 하나 이상의 산 이외에 하나 이상의 염기를 함유하는 것이 가능하다. 바람직하게는, (a)에서 사용되는 수용액은 물 및 물에 용해된 하나 이상의 산으로 이루어진다.
- [0057] 본 발명에 따라, (a)에서 수용액은 하나 이상의 유기산 또는 하나 이상의 무기산 또는 하나 이상의 유기산과 하나 이상의 무기산의 혼합물을 포함한다. 원칙적으로, 임의의 가능한 산이 (a)에서 사용되는 수용액에 포함될 수 있다. 바람직하게는, 유기산은 옥살산, 아세트산, 시트르산, 메탄 설폰산, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 무기산은 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 하나 이상의 무기산이 사용된다. 바람직하게는, 무기산은 질산이다.
- [0058] 일반적으로, (a)에서 사용되는 수용액의 pH가 상기 정의된 바와 같은 한, (a)에서 사용되는 수용액에 포함된 유기산 및 무기산의 농도에 관한 특정한 제한은 없다.
- [0059] 바람직하게는, 제올라이트 물질은 (a)에서 20℃ 내지 100℃, 보다 바람직하게는 25℃ 내지 95℃, 보다 바람직하게는 30℃ 내지 90℃, 보다 바람직하게는 35℃ 내지 85℃, 보다 바람직하게는 40℃ 내지 80℃, 보다 바람직하게는 45℃ 내지 75℃, 보다 바람직하게는 50℃ 내지 70℃, 보다 바람직하게는 55℃ 내지 65℃ 범위의 온도에서 수용액으로 처리된다. (a) 동안, 제올라이트 물질은 둘 이상의 상이한 온도에서 처리될 수 있다.
- [0060] 바람직하게는, 제올라이트 물질은 (a)에서 10 분 내지 12 시간, 보다 바람직하게는 0.5 시간 내지 6 시간, 보다 바람직하게는 1 시간 내지 2 시간 범위의 시간 동안 수용액으로 처리된다.
- [0061] 일반적으로, (a)에 따른 처리는 임의의 적합한 방법에 따라 수행될 수 있다. 바람직하게는, 제올라이트 물질은 수용액에 현탁된다. (a) 동안, 제올라이트 물질을 함유하는 수용액을 교반하는 것이 추가로 바람직하다. 교반 속도는 (a) 동안 필수적으로 일정하게 유지되거나 변경될 수 있다. 가장 바람직하게는, 제올라이트 물질을 제1 교반 속도로 수용액에 현탁시키고, 제올라이트 물질을 완벽하게 현탁시킨 후, 상기 교반 속도를 변경시키고, 바람직하게는 증가시킨다. 교반 속도는, 예를 들면, 수용액의 용적, 사용된 제올라이트 물질의 양, 바람직한 온도 등에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기 기재된 온도에서 처리 수행 하에 교반 속도는 용기 크기에 따라 바람직하게는 5 r.p.m. 내지 300 r.p.m.(분당 회전수) 범위이다.

- [0062] 바람직하게는, (a)에 따른 처리 동안 제올라이트 물질에 대한 수용액의 중량비는 2:1 내지 10:1, 보다 바람직하게는 2:1 내지 5:1 범위이고, 보다 바람직하게는 (a)에 따른 처리 동안 제올라이트 물질에 대한 수용액의 중량비는 3:1이다.
- [0063] (a)에 따른 수용액으로 제올라이트 물질을 처리한 후, 제올라이트 물질은 바람직하게는 현탁액으로부터 적합하게 분리된다. 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 분리하는 모든 방법이 가능하다. 이들 방법은, 예를 들면, 여과, 한외여과, 정용여과 및 원심분리 방법을 포함한다. 특히 단계(a)가 본 발명의 방법의 마지막 단계인 경우, 분무-건조 공정 또는 분무-과립화에 의한 제올라이트 물질의 분리가 가능하다. 이들 방법의 둘 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따라, 제올라이트 물질은 바람직하게는 여과 방법에 의해 현탁액으로부터 분리된다. 상기 논의된 바와 같이, 단계(a) 후, 바람직하게는 분리된 제올라이트 물질에 75℃ 이하의 온도에서 세척 단계, 및/또는 건조 및/또는 하소를 수행할 수 있다. 세척제는 물, 알코올, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 또는 프로판올, 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 혼합물의 예는 둘 이상의 알코올, 예를 들면, 메탄올 및 에탄올, 또는 메탄올 및 프로판올, 또는 에탄올 및 프로판올, 또는 메탄올 및 에탄올 및 프로판올의 혼합물, 또는 물 및 하나 이상의 알코올, 예를 들면, 물 및 메탄올, 또는 물 및 에탄올, 또는 물 및 프로판올, 또는 물 및 메탄올 및 에탄올, 또는 물 및 메탄올 및 프로판올, 또는 물 및 에탄올 및 프로판올, 또는 물 및 메탄올 및 에탄올 및 프로판올의 혼합물이다. 물, 또는 물 및 하나 이상의 알코올의 혼합물, 바람직하게는 물 및 에탄올의 혼합물이 바람직하다. 단독 세척제로서 물이 특히 바람직하다. 세척제, 바람직하게는 세척수가 400 마이크로시멘스/cm 이하, 바람직하게는 300 마이크로시멘스/cm 이하, 보다 바람직하게는 200 마이크로시멘스/cm 이하의 도전율을 갖을 때까지 세척 공정을 계속하는 것이 바람직하다.
- [0064] (b)에 따른 처리
- [0065] (a)에 따라 수용액으로 제올라이트 물질을 제1 처리 후, 임의로 세척되고/세척되거나 건조되고/건조되거나 하소된 제올라이트 물질에 (b)에 따른 처리를 수행하고, 여기서 제올라이트 물질은 5.5 내지 8 범위의 pH 및 75℃ 이상의 온도를 갖는 액체 수성 시스템으로 처리된다.
- [0066] 수성 시스템이 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전하게 이의 액체 상태로 제공되는 한, (b)에서 사용되는 반응 조건은 특정하게 제한되지 않는다. 특히, 하기 기재된 바람직한 온도에 관하여, 숙련가는 용매 시스템을 액체 상태로 유지하기 위하여 처리 수행 하에 각각의 압력을 선택할 것이다.
- [0067] 바람직하게는, 제올라이트 물질은 (b)에서 80℃ 내지 180℃, 보다 바람직하게는 80℃ 내지 150℃, 보다 바람직하게는 80℃ 내지 120℃, 보다 바람직하게는 80℃ 내지 100℃, 보다 바람직하게는 85℃ 내지 95℃ 범위의 온도에서 액체 수성 시스템으로 처리된다.
- [0068] 바람직하게는, 제올라이트 물질은 (b)에서 0.5 시간 내지 24 시간, 바람직하게는 1 시간 내지 18 시간, 보다 바람직하게는 6 시간 내지 10 시간 범위의 시간 동안 액체 수성 시스템으로 처리된다.
- [0069] 일반적으로, (b)에 따른 처리는 임의의 적합한 방법에 따라 수행될 수 있다. 바람직하게는, 제올라이트 물질은 액체 수성 시스템에 현탁된다. (b) 동안, 제올라이트 물질을 함유하는 액체 수성 시스템을 교반하는 것이 추가로 바람직하다. 교반 속도는 (b) 동안 필수적으로 일정하게 유지되거나 변경될 수 있다. 가장 바람직하게는, 제올라이트 물질을 제1 교반 속도로 액체 수성 시스템에 현탁시키고, 제올라이트 물질을 완벽하게 현탁시킨 후, 상기 교반 속도를 변경시키고, 바람직하게는 증가시킨다. 교반 속도는, 예를 들면, 액체 수성 시스템의 용적, 사용된 제올라이트 물질의 양, 바람직한 온도 등에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기 기재된 온도에서 처리 수행 하에 교반 속도는 용기 크기에 따라 바람직하게는 5 r.p.m. 내지 300 r.p.m.(분당 회전수) 범위이다.
- [0070] 바람직하게는, (b)에 따른 처리 동안 제올라이트 물질에 대한 액체 수성 시스템의 중량비는 20:1 내지 2:1, 보다 바람직하게는 15:1 내지 3:1, 보다 바람직하게는 14:1 내지 4:1, 보다 바람직하게는 13:1 내지 6:1, 보다 바람직하게는 12:1 내지 8:1 범위이다.
- [0071] 바람직하게는, (b)에서 사용되는 액체 수성 시스템의 50 중량% 이상은 물로 이루어진다. 액체 수성 시스템의 pH가 상기 정의된 범위인 한, 액체 수성 시스템은 물 이외에 하나 이상의 적합한 성분, 예를 들면, 알코올, 바람직하게는 탄소수 1, 2, 3, 4 또는 5, 바람직하게는 탄소수 1, 2 또는 3의 단쇄 알코올, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 및/또는 산, 및/또는 염기, 및/또는 이들의 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, (b)에서 사용되는 액체 수성 시스템의 90 중량% 이상, 보다 바람직하게는 95 중량% 이상, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이상은 물로 이루어진다.

[0072] 본 발명의 처리(ii)에 따른 방법에 의하여, 증가된 $YO_2:X_2O_3$ 몰비의 제올라이트 물질을 수득할 수 있다는 것이 확인되었다. 게다가, 수득된 제올라이트 물질은 수분 흡수량에 의해 측정된 바, 유지되거나 살짝 감소된 소수성을 갖는 것으로 확인되었다. 놀랍게도, 제올라이트 골격 구조로부터 X의 제거를 위한 통상적인 침출 공정, 예를 들면, 본 발명의 방법의 (b)에서 정의된 바와 같은 추가 처리 없이, (a)에서 정의된 바와 같은 산 처리에 의해서만 수득된 제올라이트 물질과 비교시, 상기 수득된 제올라이트 물질은 XRD 측정에 의해 측정된 바, 증가된 결정화도를 갖는다. 보다 놀랍게도, 당해 방식으로 수득된 상기 제올라이트 물질은 제올라이트 물질의 IR 스펙트럼에 의해 증명된 바, 내부 결함의 감소된 농도를 함유하는 것으로 확인되었고, 제1 흡수대는 3730 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 이의 최대값을 갖고, 상기 제1 흡수대는 표면 실라놀 기로부터 기인할 수 있고, 제2 흡수대는 3600 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 이의 최대값을 갖고, 상기 제2 흡수대는 실라놀 네스트로부터 기인할 수 있고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 처리(ii)에 따른 방법 후 1 미만으로 상당히 감소된다. 다시, 본 발명의 의미 내에서, 용어 "표면 실라놀" 또는 "표면 실라놀 기"는 바람직하게는, 문헌 [Zecchina et al., J. Phys. Chem. 1992, 96, pp. 4991-4997]에 기재된 바와 같이, 예를 들면, 실리케이트의 IR 스펙트럼이 3650 내지 3800 cm^{-1} 범위에서 확인되는 특징적 흡수를 갖고 수소-결합되지 않은 Si-OH 기를 의미한다. 보다 특히, 제올라이트 물질의 정해진 IR 스펙트럼의 평가로부터 수득된 제1 흡수대에 대한 제2 흡수대의 강도비는 정해진 제올라이트 물질에서 실라놀 네스트의 상대 농도 및 특히 제올라이트 물질의 처리, 예를 들면, 이의 산 처리의 결과로서 실라놀 네스트 농도에서 변화에 관한 믿을만한 지표를 구성한다. 보다 특히, 제1 흡수대에 대한 제2 흡수대의 강도비의 감소는 제올라이트 물질에서 실라놀 네스트의 상대 농도의 감소를 나타내는 반면, 이의 증가는 따라서 실라놀 네스트의 상대 농도의 증가를 반영한다.

[0073] 제올라이트 물질을 (b)에 따른 수용액으로 처리한 후, 제올라이트 물질은 바람직하게는 현탁액으로부터 적합하게 분리된다. 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 분리하는 모든 방법이 가능하다. 이들 방법은, 예를 들면, 여과, 한외여과, 정용여과 및 원심분리 방법을 포함한다. 특히 단계(b)가 본 발명의 방법의 마지막 단계인 경우, 분무-건조 공정 또는 분무-과립화에 의한 제올라이트 물질의 분리가 가능하다. 이들 방법의 둘 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따라, 제올라이트 물질은 바람직하게는 여과 방법에 의해 현탁액으로부터 분리된다. 상기 논의된 바와 같이, 단계(a) 후, 바람직하게는 분리된 제올라이트 물질에 75℃ 이하의 온도에서 세척 단계, 및/또는 건조 및/또는 하소를 수행할 수 있다. 세척제는 물, 알코올, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 또는 프로판올, 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 혼합물의 예는 둘 이상의 알코올, 예를 들면, 메탄올 및 에탄올, 또는 메탄올 및 프로판올, 또는 에탄올 및 프로판올, 또는 메탄올 및 에탄올 및 프로판올의 혼합물, 또는 물 및 하나 이상의 알코올, 예를 들면, 물 및 메탄올, 또는 물 및 에탄올, 또는 물 및 프로판올, 또는 물 및 메탄올, 및 에탄올 또는 물 및 메탄올 및 프로판올, 또는 물 및 에탄올 및 프로판올, 또는 물 및 메탄올 및 에탄올 및 프로판올의 혼합물이다. 물, 또는 물 및 하나 이상의 알코올의 혼합물, 바람직하게는 물 및 에탄올의 혼합물이 바람직하다. 단독 세척제로서 물이 특히 바람직하다. 세척제, 바람직하게는 세척수가 400 마이크로시멘스/cm 이하, 바람직하게는 300 마이크로시멘스/cm 이하, 보다 바람직하게는 200 마이크로시멘스/cm 이하의 도전율을 갖을 때까지 세척 공정을 계속하는 것이 바람직하다.

[0074] 이온 교환

[0075] 본 발명의 양태에 따라, 제올라이트 물질에 (ii)에서 하나 이상의 이온-교환 과정을 임의로 수행한다. 일반적으로, 임의의 가능한 이온-교환 과정이 수행될 수 있다. 바람직하게는, 교환되는 이온은 (a)에 따른 하나 이상의 수용액 및/또는 (b)에 따른 하나 이상의 액체 수성 시스템, 바람직하게는 (a)에 따른 하나 이상의 수용액에 포함된다. 당해 경우에, 수용액 또는 액체 수성 시스템, 바람직하게는 수용액은 하나 이상의 유기산 및/또는 하나 이상의 무기산의 하나 이상의 염을 포함한다. 바람직하게는, 교환되는 이온인 당해 염의 양이온은 H^+ , NH_4^+ , 리튬, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 바륨, 전이 금속, 및 이들의 조합으로 이루어진 군, 보다 바람직하게는 H^+ , NH_4^+ , 리튬, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 바륨, 란타늄, 세륨, 니켈, 플레티늄, 팔라듐, 철, 구리 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 보다 바람직하게는 하나 이상의 양이온 원소는 H^+ 및/또는 NH_4^+ , 바람직하게는 NH_4^+ 를 포함한다. 당해 경우에, (i)에서 제공된 제올라이트 물질은 이의 나트륨 형태로 제공되는 것이 보다 바람직하다.

[0076] 따라서, 본 발명의 특히 바람직한 양태에 따라, (a)에 따른 수용액 및/또는 (b)에 따른 액체 수성 시스템, 바람

직하게는 (a)에 따른 수용액은 하나 이상의 유기산의 하나 이상의 염 및/또는 하나 이상의 무기산의 하나 이상의 염, 바람직하게는 하나 이상의 무기산의 하나 이상의 염을 포함하고, 여기서 하나 이상의 염은 바람직하게는 암모늄 염이다.

[0077] 단계(i)

[0078] 일반적으로, 골격 구조가 YO_2 및 X_2O_3 을 포함하고, 여기서 Y는 4가 원소이고 X는 3가 원소인 한, 단계(i)에서 제공되는 제올라이트 물질이 제공되는 방식에는 제한이 없다. 바람직하게는, 제올라이트 물질은 상업적 공급원로부터 구입하거나 적합한 합성 공정에 따라 제조한다. 합성 공정 중에서, 열수 공정이 예로서 언급될 수 있고, 여기서 상기 공정은 구조 유도제, 예를 들면, 유기주형의 존재 또는 부재하에 및/또는 종결정의 부재 또는 존재하에 수행될 수 있다. 바람직하게는, (i)에서 제공된 제올라이트 물질은 제올라이트 분말 형태 또는 분무 분말 또는 분무 과립 형태, 바람직하게는 제올라이트 분말 형태이다.

[0079] 바람직하게는, 및 특히 골격 구조 BEA를 갖는 제올라이트 물질에 있어서, (i)에서 제공된 제올라이트 물질은

[0080] (1) 종결정 및 하나 이상의 YO_2 공급원 및 하나 이상의 X_2O_3 공급원을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계, 및

[0081] (2) (1)에서 제조된 혼합물로부터 제올라이트 물질을 결정화시키는 단계

[0082] 를 포함하는 유기주형(organotemplate)-무함유 합성 공정에 의해 제공되고,

[0083] (1)에서 사용되는 종결정은 (i)에서 제공하고자 하는 제올라이트 물질의 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 포함한다.

[0084] 단계(i)에서 제올라이트 물질을 제공하는 상기 바람직한 합성에 따라, (1)에서 제공되고 (2)에서 결정화된 혼합물은 제올라이트 물질의 합성에 특정하게 사용되는 유기 구조 유도제의 불순물, 특히 특정한 테트라아실암모늄 염 및/또는 관련 유기주형, 예를 들면, 테트라에틸암모늄 및/또는 디벤질메틸암모늄 염, 및 디벤질-1,4-디아자비사이클로[2,2,2]옥탄을 어느 시점에서든 더 이상 함유하지 않는다. 이러한 불순물은, 예를 들면, 바람직한 합성에서 사용되는 종결정에 여전히 존재하는 유기 구조 유도제로 인한 것일 수 있다. 종결정 물질 중에 함유된 유기주형은, 그러나, 이들이 종결정 골격 내에 간혀 본 발명의 의미 내에서 구조 유도제로서 작용하지 않을 수 있기 때문에 결정화 공정에서 침전되지 않을 수 있다.

[0085] 본 발명에 따라, (1)로부터 수득된 제올라이트 물질은 (2)에서 결정화된다. 이러한 목적을 위하여, YO_2 를 포함하는 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 (2)에서 결정화될 수 있는 한, YO_2 는 (1)에서 임의의 가능한 형태로 제공될 수 있다. 바람직하게는, YO_2 는 이와 같이 및/또는 YO_2 를 화학적 잔기로 포함하는 화합물 및/또는 본 발명의 방법 동안 YO_2 로 (부분적으로 또는 전체적으로) 화학적으로 변형되는 화합물로서 제공된다. Y가 Si, 또는 Si와 하나 이상의 추가의 4가 원소의 조합물을 의미하는 본 발명의 바람직한 양태에서, 단계(1)에서 제공되는 SiO_2 공급원은 임의의 가능한 공급원일 수 있다. 따라서, 예를 들면, 모든 유형의 실리카 및 실리케이트, 바람직하게는 폼 실리카, 실리카 하이드로졸, 반응성 무정형 고체 실리카, 실리카 겔, 규산, 물유리, 나트륨 메타실리케이트 하이드레이트, 세스퀴실리케이트 또는 디실리케이트, 콜로이드성 실리카, 발열성 실리카, 규산 에스테르, 또는 테트라알콕시실란, 또는 이들 화합물의 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0086] (1)에 따른 혼합물이 하나 이상의 SiO_2 공급원을 포함하는 바람직한 합성 방법의 바람직한 양태에 따라, 상기 공급원은 바람직하게는 실리카 및 실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물, 바람직하게는 알칼리 금속 실리케이트를 포함한다. 바람직한 알칼리 금속 실리케이트 중에서, 하나 이상의 공급원은 바람직하게는 물유리, 보다 바람직하게는 규산나트륨 및/또는 규산칼륨, 바람직하게는 규산나트륨을 포함한다. 본 발명의 특히 바람직한 양태에서, SiO_2 공급원은 규산나트륨이다. 게다가, 실리카를 포함하는 추가의 바람직한 양태에서, 나트륨 물유리가 특히 바람직하다.

[0087] 제올라이트 물질이 X_2O_3 을 포함하는 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 하나 이상의 X_2O_3 공급원이 바람직한 합성 방법의 단계(1)에서 제공된다. 일반적으로, X_2O_3 을 포함하는 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계(2)에서 결정화될 수 있는 한, X_2O_3 은 임의의 가능한 형태로 제공될 수 있다. 바람직하게는, X_2O_3 은 이와 같이 및/또는 X_2O_3 을 화학적 잔기로 포함하는 화합물 및/또는 본 발명의 방법 동안 X_2O_3 로, 부분적으로 또는 전체적으로, 화

학적으로 변형되는 화합물로서 제공된다.

- [0088] X가 Al, 또는 Al과 하나 이상의 추가의 3가 원소의 조합물인 바람직한 합성 방법의 바람직한 양태에 따라, (1)에서 제공된 Al_2O_3 공급원은 임의의 가능한 공급원일 수 있다. 예를 들면, 임의의 유형의 알루미늄 및 알루미늄이트, 알루미늄 염, 예를 들면, 알칼리 금속 알루미늄이트, 알루미늄 알코올레이트, 예를 들면, 알루미늄 트리이소프로필레이트, 또는 수화된 알루미늄, 예를 들면, 알루미늄 트리하이드레이트, 또는 이의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는, Al_2O_3 공급원은 알루미늄 및 알루미늄이트, 바람직하게는 알루미늄이트, 보다 바람직하게는 알칼리 금속 알루미늄이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 혼합물을 포함한다. 바람직한 알칼리 금속 알루미늄이트 중에서, 하나 이상의 공급원은 바람직하게는 알루미늄산나트륨 및/또는 알루미늄산칼륨, 보다 바람직하게는 알루미늄산나트륨을 포함한다. 바람직한 합성 방법의 특히 바람직한 양태에서, Al_2O_3 공급원은 알루미늄산나트륨이다.
- [0089] 바람직한 합성 방법의 추가의 바람직한 양태에 따라, 종결정이 (1)에서 제공되고, 상기 종결정은 (i)에서 제공되는 제올라이트 물질의 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 포함한다. 일반적으로, 제올라이트 물질이 (2)에서 결정화되는 한, 상기 종결정은 임의의 제올라이트 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 종결정에 포함된 제올라이트 물질은 본 발명의 바람직한 양태에 따라 수득가능하거나 바람직하게는 수득된 제올라이트 물질이다. 보다 바람직하게는, 종결정에 포함된 제올라이트 물질은 그 후 (2)에서 결정화되는 제올라이트 물질과 동일한 것이다.
- [0090] 본 발명에 따라, 제올라이트 물질이 (2)에서 결정화되는 한, 종결정의 임의의 적합한 양이 (1)에 따른 혼합물에서 제공될 수 있다. 일반적으로, (1)에 따른 혼합물에 함유된 종결정의 양은, 하나 이상의 YO_2 공급원에서, YO_2 100 중량%를 기준으로 하여, 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 35 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1.5 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 5 중량%, 심지어 보다 바람직하게는 2.5 내지 3.5 중량% 범위이다.
- [0091] 바람직한 합성 방법에 따른 (1)에서, 혼합물은 임의의 가능한 수단에 의해 제조될 수 있고, 아지테이션, 바람직하게는 교반 수단에 의한 혼합이 바람직하다.
- [0092] 본 발명의 바람직한 양태에서, (1)에 따른 혼합물은 추가로 용매를 포함한다. 제올라이트 물질이 바람직한 합성 방법의 (2)에서 결정화될 수 있는 한, 임의의 가능한 용매가 임의의 가능한 양으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 용매는 물을 포함하고, 여기서 혼합물의 $H_2O:YO_2$ 물비는 1:1 내지 100:1, 바람직하게는 5:1 내지 70:1, 보다 바람직하게는 10:1 내지 50:1, 보다 바람직하게는 12:1 내지 35:1, 보다 바람직하게는 15:1 내지 25:1, 보다 바람직하게는 16:1 내지 20:1, 특히 바람직하게는 17:1 내지 18:1 범위이다. 특히 바람직한 양태에서, (1)에서 제공된 용매는 증류수이다.
- [0093] 일반적으로, 제올라이트 물질이 본 발명의 (2)에서 혼합물로부터 결정화되는 한, 본 발명의 (1)의 혼합물을 제공하기 위한 단일 성분들은 임의의 순서로 첨가될 수 있다. 이는, 예를 들면, 임의의 용매 및 하나 이상의 X_2O_3 공급원 첨가 후, 하나 이상의 YO_2 공급원 첨가를 포함할 수 있고, 그 후에, 종결정이 혼합물에 첨가된다. 대안적으로, 임의의 용매 및 하나 이상의 X_2O_3 공급원 첨가가 먼저이고, 그 후 종결정이 첨가되고, 하나 이상의 YO_2 공급원이 그 후에 첨가된다.
- [0094] 일반적으로, 제올라이트 물질이 단계(1)에 따른 혼합물로부터 결정화되는 한, 본 발명의 바람직한 양태에 따른 (2)는 임의의 가능한 방식으로 수행될 수 있다. 혼합물은 아지테이션 수단이 임의로 사용되는 임의의 유형의 용기에서 결정화될 수 있고, 상기 아지테이션은 바람직하게는 용기의 회전 및/또는 혼합물 교반, 보다 바람직하게는 혼합물의 교반에 의해 달성된다.
- [0095] 바람직한 합성 방법에 따라, 혼합물은 바람직하게는 (2)에서 결정화 과정의 적어도 일부분 동안 가열된다. 일반적으로, 제올라이트 물질이 혼합물로부터 결정화되는 한, 혼합물은 결정화의 임의의 가능한 온도로 가열될 수 있다. 바람직하게는, 혼합물은 80 내지 200℃, 보다 바람직하게는 90 내지 180℃, 보다 바람직하게는 95 내지 170℃, 보다 바람직하게는 100 내지 160℃, 보다 바람직하게는 110 내지 150℃, 심지어 보다 바람직하게는 115 내지 145℃ 범위의 결정화 온도로 가열된다.
- [0096] 본 발명의 바람직한 양태의 (2)에서 바람직한 가열은 제올라이트 물질의 결정화에 적합한 임의의 가능한 방식으로 수행될 수 있다. 일반적으로, 가열은 하나의 결정화 온도에서 수행되거나 상이한 온도 사이에서 다양하게 수

행될 수 있다. 바람직하게는, 결정화 온도에 도달하기 위하여 열 램프를 사용하고, 예로서, 가열 속도는 10℃/시간 내지 150℃/시간, 보다 바람직하게는 15℃/시간 내지 70℃/시간, 보다 바람직하게는 20℃/시간 내지 50℃/시간, 보다 바람직하게는 25℃/시간 내지 40℃/시간, 심지어 보다 바람직하게는 30℃/시간 내지 35℃/시간 범위일 수 있다.

[0097] 용매가 단계(1)에 따른 혼합물 중에 존재하는 본 발명의 방법의 바람직한 양태에서, 단계(2)에서 가열은 용매열 조건하에 수행되는 것이 추가로 바람직하고, 이는, 예를 들면, 오토클레이브 또는 용매열 조건을 발생시키는데 적합한 기타 결정화 용기에서 가열을 수행함으로써, 사용되는 용매의 자생 압력하에 혼합물이 결정화되는 것을 의미한다. 용매가 물, 바람직하게는 증류수를 포함하거나 이로서 이루어진 특히 바람직한 양태에서, 단계(2)에서 가열은 따라서 바람직하게는 열수 조건하에 수행된다.

[0098] 특정한 결정화 조건을 필요로 하는 바람직한 양태에 관하여, 결정화 공정을 위하여 목적되는 매개변수가 실현될 수 있는 한, 본 발명에서 결정화를 위해 사용될 수 있는 장치는 특정하게 제한되지 않는다. 용매열 조건하에 수행되는 바람직한 양태에서, 임의의 유형의 오토클레이브 또는 소화조가 사용될 수 있다.

[0099] 결정화된 생성물의 단리는 임의의 가능한 수단에 의해 달성될 수 있다. 바람직하게는, 결정화된 생성물의 단리는 여과, 환외여과, 정용여과, 원심분리 및/또는 디캔테이션 방법의 수단으로 달성될 수 있고, 여기서 여과 방법은 흡입 및/또는 압력 여과 단계를 포함할 수 있다. 후속적으로, 수득된 제올라이트 물질에 75℃ 미만, 바람직하게는 20 내지 35℃ 범위의 온도에서 하나 이상의 세척 과정을 수행한다.

[0100] 하나 이상의 임의의 세척 과정에 관하여, 임의의 가능한 용매가 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 세척제는, 예를 들면, 물, 알코올, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 또는 프로판올, 또는 이들의 2 이상의 혼합물이다. 혼합물의 예는 둘 이상의 알코올, 예를 들면, 메탄올 및 에탄올, 또는 메탄올 및 프로판올, 또는 에탄올 및 프로판올, 또는 메탄올 및 에탄올 및 프로판올의 혼합물, 또는 물 및 하나 이상의 알코올, 예를 들면, 물 및 메탄올, 또는 물 및 에탄올, 또는 물 및 프로판올, 또는 물 및 메탄올 및 에탄올, 또는 물 및 메탄올 및 프로판올, 또는 물 및 에탄올 및 프로판올, 또는 물 및 메탄올 및 에탄올 및 프로판올의 혼합물이다. 물, 또는 물 및 하나 이상의 알코올의 혼합물, 바람직하게는 물 및 에탄올의 혼합물이 바람직하고, 증류수는 오직 세척제로서만 매우 특히 바람직하다.

[0101] 바람직하게는, 분리된 제올라이트 물질은 세척제, 바람직하게는 세척수가 400 마이크로시멘스/cm 이하, 바람직하게는 300 마이크로시멘스/cm 이하, 보다 바람직하게는 200 마이크로시멘스/cm 이하의 도전율을 갖을 때까지 세척된다.

[0102] 일반적으로, 본 발명의 방법은 (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 후처리 및/또는 추가의 물리적 및/또는 화학적 변형을 위한 추가의 단계를 임의로 포함할 수 있다. 제공된 제올라이트 물질에, 예를 들면, 임의의 순서의 단리 및/또는 세척 과정을 수행하고, (i)에서 제공된 제올라이트 물질에 바람직하게는 하나 이상의 단리 및 하나 이상의 세척 과정을 수행한다.

[0103] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 분리 및 세척된 제올라이트 물질에 하나 이상의 건조 단계를 임의로 수행한다. 일반적으로, 임의의 가능한 건조 수단이 사용될 수 있다. 건조 과정은 바람직하게는 제올라이트 물질에 대한 가열 및/또는 진공 적용을 포함한다. 본 발명의 예상된 양태에서, 하나 이상의 건조 단계는 제올라이트 물질의 분무 건조, 바람직하게는 분무 과립화를 포함할 수 있다. 임의로, 제올라이트 물질에 (ii)에 따른 처리를 수행하기 전에, (i)로부터 수득된 분무 건조된 제올라이트 물질에 하소를 수행한다.

[0104] 본 발명의 특히 바람직한 양태에 따라, 제올라이트 물질에 (i)에서, 또는 (ii)에서, 또는 (ii) 후, 물 스팀 처리를 수행하지 않고, 바람직하게는 스팀 처리를 수행하지 않는다.

[0105] 바람직한 제올라이트 물질

[0106] (i)에서 제공된 제올라이트 물질의 골격 구조는 특정하게 제한되지 않는다.

[0107] 일반적으로, 제올라이트 물질은 하기 세글자 코드에 따른 골격 구조 유형을 갖을 수 있다: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MMFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT,

NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN SFO, SGT, SOD, SSS, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG 및 ZON. 세글자 코드 및 이의 정의에 관하여, 문헌 ["Atlas of Zeolite Framework Types", 5th edition, Elsevier, London, England(2001)]을 참조한다.

[0108] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, (i)에서 제공된 제올라이트 물질은 LEV, CHA, MFI, MWW, BEA 골격 구조를 갖고, 골격 구조는 바람직하게는 BEA이고, 제올라이트 물질은 보다 바람직하게는 제올라이트 베타(zeolite Beta)이다.

[0109] 바람직하게는, 본 발명에 따라, (ii)에 따른 방법은 제올라이트 물질의 골격 구조로부터 X의 적어도 일부분을 제거하는 과정이다. (i)에 따라 제공된 제올라이트 물질의 조성에 따라, $YO_2:X_2O_3$ 몰비는 본 발명의 방법에 의해 20% 이상, 바람직하게는 25% 이상, 예를 들면, 25% 이상, 30% 이상, 35% 이상, 40% 이상, 45% 이상, 50% 이상 증가한다. 놀랍게도, $YO_2:X_2O_3$ 몰비가 증가함에도 불구하고, 본 발명의 일련의 단계(a) 및 (b)는 결정화도에서 손실을 나타내지 않는 제올라이트 물질을 수득할 수 있는 확인되었다. 상당히 대조적으로, 심지어 $YO_2:X_2O_3$ 몰비를 증가시키면서 동시에 결정화도를 증가시킬 수 있다는 것이 확인되었다.

[0110] 특히 50% 내지 100%, 예를 들면, 60% 내지 90%, 또는 70% 내지 80% 범위의 결정화도를 갖는 (i)에서 제공된 제올라이트 물질에 있어서, $YO_2:X_2O_3$ 몰비를 증가시키면서, 동시에, 결정화도를 증가시킬 수 있다는 것이 확인되었고, 여기서 상기 증가된 결정화도는 70% 내지 105%, 바람직하게는 75% 내지 100% 범위이다.

[0111] 따라서, 본 발명은 YO_2 및 X_2O_3 을 포함하는 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 관한 것이고, 여기서 Y는 4가 원소이고 X는 3가 원소이고, (a)에 따른 하나의 처리 후, (b)에 따른 하나의 처리 후, 제올라이트 물질은 바람직하게는 12:1 이상의 합성후 증가된 $YO_2:X_2O_3$ 몰비를 갖고, 보다 바람직하게는 증가된 몰비는 12:1 내지 60:1 범위에 속한다. (a)에 따른 하나 이상의 추가 처리가 수행되는 경우, 제올라이트 물질은 바람직하게는 20:1 이상의 합성후 증가된 $YO_2:X_2O_3$ 몰비를 갖고, 보다 바람직하게는 증가된 몰비는 20:1 내지 60:1 범위에 속한다. 바람직하게는, (a)에 따른 하나의 처리 후, (b)에 따른 하나의 처리 후, 제올라이트 물질은 12:1 내지 60:1 범위의 $YO_2:X_2O_3$ 몰비를 갖는다. (a)에 따른 하나 이상의 추가 처리가 적용되는 경우, 제올라이트 물질은 바람직하게는 20:1 내지 60:1, 보다 바람직하게는 20:1 내지 40:1 범위의 $YO_2:X_2O_3$ 몰비를 갖는다.

[0112] 따라서, 본 발명은 또한 YO_2 및 X_2O_3 을 포함하는 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 관한 것이고, 여기서 Y는 4가 원소이고 X는 3가 원소이고, 제올라이트 물질은 바람직하게는 12:1 이상의 합성-후-증가된 $YO_2:X_2O_3$ 몰비 및 70% 이상의 결정화도를 갖는다. 보다 바람직하게는, $YO_2:X_2O_3$ 몰비는 12:1 내지 60:1, 바람직하게는 20:1 내지 60:1, 보다 바람직하게는 20:1 내지 40:1 범위이고, 결정화도는 70% 내지 105%, 바람직하게는 75% 내지 100% 범위이다.

[0113] 추가로, 놀랍게도 본 발명의 방법은 (i)에서 제공된 바와 같은 제올라이트 물질의 소수성을 필수적으로 일정하게 유지하거나 심지어 증가시키는 것으로 확인되었다. 본 출원의 당해 내용에서 사용되는 용어 "소수성"은 제올라이트 물질의 수분 흡수량에 의해 특정된다. 일반적으로, 제올라이트 물질의 수분 흡수량이 낮을수록 소수성은 높아진다.

[0114] 따라서, 본 발명은 또한 제올라이트 물질의 수분 흡수량이 20 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량% 범위, 보다 바람직하게는 10 중량% 내지 20 중량% 범위, 보다 바람직하게는 12 중량% 내지 20 중량% 범위, 보다 바람직하게는 12 중량% 내지 18 중량% 범위에 속하는 상기 정의된 바와 같은 제올라이트 물질에 관한 것이다.

[0115] 추가로, 본 발명의 방법은 제올라이트 물질의 실라놀 기 특성에 긍정적인 영향을 주는 것으로 확인되었다. 특히, 본 발명의 제올라이트 물질의 적외선 스펙트럼에서, 실라놀 기의 제1 유형은 3730 cm^{-1} 내지 3750 cm^{-1} 영역에서 최대값을 갖는 제1 흡수대에 의해 표현되고, 상기 제1 흡수대는 표면 실라놀 기로부터 기인할 수 있고, 실라놀 기의 제2 유형은 3600 cm^{-1} 내지 3700 cm^{-1} 영역에서 최대값을 갖는 제2 흡수대에 의해 표현되고, 상기 제2 흡수대는 실라놀 네스트로부터 기인할 수 있다. 상기 기재된 바와 같이, 제1 IR 흡수대에 대한 제2 IR 흡수대의 강도비에 관하여, 상기 비율의 감소는 제올라이트 물질 중의 내부 결함(즉, 실라놀 네스트)의 상대적인 농

도의 감소를 나타내고, 이는 본 발명의 방법의 단계(ii)(b)에서 액체 수성 시스템에 의한 처리에 의해 유도된다. 보다 특히, 산 처리에 의해 $YO_2:X_2O_3$ 물비를 증가시키기 위한 제올라이트 물질의 처리는 제1 흡수대의 강도 증가를 특징으로 하는 표면 실라놀 기의 증가된 형성을 야기하는 반면, 제2 흡수대의 강도에 의해 반영되는 실라놀 네스트의 농도는 $YO_2:X_2O_3$ 물비를 증가시키기 위한 처리 상에서 비교적 일정하게 남아 있는 것이 관찰될 수 있다. 결과적으로, 제올라이트 물질의 정해진 IR 스펙트럼의 평가로부터 수득된 제1 흡수대에 대한 제2 흡수대의 강도비는 정해진 제올라이트 물질 중의 실라놀 네스트의 농도에 관한, 특히 제올라이트 물질의 산 처리 상에서 실라놀 네스트 농도의 변화에 관한 믿을만한 지표를 구성한다. 따라서, 상기 기재된 바와 같이, 제1 흡수대에 대한 제2 흡수대의 강도비의 감소는 제올라이트 물질 중의 실라놀 네스트 농도의 감소를 나타내고, 따라서 이의 증가는 실라놀 네스트 농도의 증가를 반영한다.

[0116] 결과적으로, 본 발명의 방법의 놀라운 기술적 효과는 단계(ii)(b) 처리 전후에 제올라이트 물질의 IR 스펙트럼에서 상기 언급된 흡수대의 강도비의 평가를 관찰함으로써 관찰될 수 있고, 여기서 상기 단계에서 관찰될 수 있는 상기 비율의 감소는 산 처리에 의한 제올라이트 골격으로부터 X_2O_3 을 제거하기 위한 단계(ii)(a) 처리의 결과로서 제올라이트 구조의 분해 후 본 발명의 방법에 의해 제공된 놀라운 재생 효과를 나타낸다.

[0117] 제1 유형의 실라놀 기를 나타내는 제1 피크의 피크 높이에 대한 제2 유형의 실라놀 기를 나타내는 제2 피크의 피크 높이의 비율은 바람직하게는 1 이하, 보다 바람직하게는 1 미만, 예를 들면, 0.9 이하, 0.8 이하, 0.7 이하, 0.6 이하, 또는 0.5 이하인 것으로 확인되었다. 바람직하게는, 당해 비율은 0.1 내지 1, 바람직하게는 0.1 내지 1 미만, 예를 들면, 0.1 내지 0.9, 또는 0.2 내지 0.8, 또는 0.3 내지 0.7 범위이다.

[0118] 상기 정의된 바와 같이, Y 및 X의 화학적 성질에 관한 것인 한, 특정한 제한은 존재하지 않는다. 특히, Y는 임의의 가능한 4가 원소 또는 둘 이상의 4가 원소의 혼합물일 수 있고, X는 임의의 가능한 3가 원소 또는 둘 이상의 3가 원소의 혼합물일 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 4가 원소는 Si, Sn, Ti, Zr, 및 Ge를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 따른 바람직한 3가 원소는 Al, B, In, Ga 및 Fe를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, Y는 Si, Sn, Ti, Zr, Ge 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y는 바람직하게는 Si이고, X는 Al, B, In, Ga, Fe 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, X는 바람직하게는 Al이다.

[0119] 따라서, 본 발명은 또한 Y가 Si, Sn, Ti, Zr, Ge, 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y가 바람직하게는 Si이고, X가 Al, B, In, Ga, Fe 및 이들의 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, X가 바람직하게는 Al이고, 여기서 제올라이트 물질의 골격 구조의 바람직하게는 95 중량% 이상, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상이 YO_2 및 X_2O_3 , 바람직하게는 SiO_2 및 Al_2O_3 로 이루어지는 것인 상기 정의된 바와 같은 제올라이트 물질에 관한 것이다.

[0120] 바람직하게는, 제올라이트 물질은 LEV, CHA, MFI, MWW, BEA 골격 구조를 갖고, 골격 구조는 바람직하게는 BEA이고, 제올라이트 물질은 보다 바람직하게는 제올라이트 베타이다. 이들 제올라이트 골격 구조 및 이들의 정의에 관하여, 문헌 ["Atlas of Zeolite Framework Types", 5th edition, Elsevier, London, England(2001)]에 기재된 세글자 코드를 참조한다. 특히, 본 발명은 Y가 Si이고 X가 Al이고, 제올라이트 물질이 탈알루미늄화된 제올라이트 베타인 상기 정의된 제올라이트 물질에 관한 것이다.

[0121] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능하거나 수득된 제올라이트 물질에 관한 것이다.

[0122] 바람직한 용도

[0123] 본 발명에 따른 제올라이트 물질 및/또는 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능하거나 수득된 제올라이트 물질은 일반적으로 모든 가능한 목적, 예를 들면, 촉매적 활성제, 촉매 지지체, 분자체, 흡착제, 충전제 등을 위하여 사용될 수 있다.

[0124] 일반적으로, 및 특히 본 발명의 제올라이트 물질이 촉매로서 사용되는 경우, 예를 들면, 제올라이트 물질을 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 결합제 전구체, 및 임의로 하나 이상의 기공-형성제 및/또는 하나 이상의 가소제와 적합하게 혼합함으로써 제올라이트 물질을 포함하는 몰딩을 제조할 수 있다. 몰딩은 가닥과 같은 모든 가능한 기하학, 예를 들면, 직사각형, 삼각형 육각형, 2차, 타원형, 또는 원형 단면, 별모양, 태블릿형, 구형, 중공 원통형 등의 형상일 수 있다. 이러한 결합제의 예는 산화금속, 예를 들면, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 또는 MgO 또는 클레이 또는 이들 산화물의 둘 이상의 혼합물 또는 Si, Al, Ti, Zr, 및 Mg 중 둘 이상의 혼합된 산화물이다. 중기공-형성제와 같은 기공-형성제는 중합체성 비닐 화합물, 예를 들면, 폴리에틸렌 산화물과 같은

폴리알킬렌 산화물, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리에스테르를 포함한다. 접착제는 유기, 특히 친수성 중합체, 예를 들면, 탄수화물, 예를 들면, 셀룰로스, 셀룰로스 유도체, 예를 들면, 메틸 셀룰로스, 및 전분, 예를 들면, 감자 전분, 벽지 플라스터, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리이소부텐 또는 폴리테트라하이드로푸란을 포함한다. 접착제로서 물, 알코올 또는 글리콜 또는 이의 혼합물, 예를 들면, 물 및 알코올, 또는 물 및 글리콜, 예를 들면 물 및 메탄올, 또는 물 및 에탄올, 또는 물 및 프로판올, 또는 물 및 프로필렌글리콜의 혼합물의 사용이 언급될 수 있다.

[0125] 바람직한 양태에 따라, 본 발명에 따른 제올라이트 물질 및/또는 본 발명의 방법에 따라 수득가능하거나 수득된 제올라이트 물질은 접착 공정에서 촉매로서 사용된다.

[0126] 본 발명은 하기 실시예 및 비교 실시예에 따라 설명된다.

[0127] 실시예

[0128] 참조 실시예 1: 수분 흡수량 측정

[0129] 물 흡착/탈착 등온선은 TA 인스트루먼트(TA Instruments)의 VTI SA 기구 상에서 단계-등온선 프로그램에 따라 수행하였다. 실험은 기구 내부의 미량저울 팬에 올려진 시료 물질 상에서 수행된 운행 또는 일련의 운행들로 이루어졌다. 측정을 시작하기 전에, 시료를 100℃로 가열하고(가열 램프 5℃/분) 이를 6 시간 동안 질소 흐름하에 유지함으로써 시료의 잔여 수분을 제거하였다. 건조 프로그램 후에, 셀 내의 온도를 25℃로 감소시키고 측정 동안 등온을 유지하였다. 미량저울을 조정하고, 건조된 시료의 중량을 측정하였다(최대 질량 편차 0.01 중량%). 시료에 의한 수분 흡수량은 건조 시료에 대한 중량 증가로서 측정하였다. 먼저, 시료가 노출되는 것에 대하여 상대 습도(RH)(셀의 내부 대기 중의 물의 중량%로서 표현됨)를 증가시키고 평형으로서 시료에 의해 수분 흡수량을 측정함으로써 흡착 곡선으로서 측정하였다. RH는 단계 당 10 중량% 씩 5%에서 85%로 증가하고, 각각의 단계에서 시스템은 RH를 조절하고, 시료가 노출된 후 평형 조건이 단계 당 10% 씩 85 중량%에서 5 중량%로 도달할 때까지 시료 중량을 모니터링하고, 시료 중량의 변화(수분 흡수량)를 모니터링하고 기록하였다.

[0130] 참조 실시예 2: 결정화도 측정

[0131] 본 발명에 따른 제올라이트 물질의 결정화도는 XRD 분석으로 측정하고, 정해진 물질의 결정화도를 참조 제올라이트 물질에 대하여 상대적으로 표현하고, 두 제올라이트 물질의 반사면을 비교한다. 참조 제올라이트 물질은 제올리스트 인터내셔널(Zeolyst International, Valley Forge, PA 19482, USA)로부터 상표명 CP814C, CAS 등록 번호 1318-02-1 하에 상업적으로 구입한 제올라이트 암모늄 베타 분말이고, 당해 분말을 공기하에 5 시간 동안 500℃에서(가열 램프 1℃/분) 추가로 하소시켰다. 결정화도의 측정은 브루커 AXS(Bruker AXS)로부터의 D8 어드밴스(D8 Advance) 시리즈 2 회절계 상에서 수행하였다. 회절계를 0.1°의 확산 개구 및 링크스아이(Lynxeye) 검출기와 함께 설정하였다. 시료 뿐만 아니라 참조 제올라이트 물질을 19° 내지 25° (2 세타) 범위에서 측정하였다. 기준선 조정 후, 평가 소프트웨어 EVA(브루커 AXS)를 사용하여 반사면을 측정하였다. 반사면의 비율은 백분율 값으로 제공된다.

[0132] 참조 실시예 3: IR 측정

[0133] 니콜레트(Nicolet) 6700 분광계 상에서 IR 측정을 수행하였다. 제올라이트 물질을 임의의 첨가제 사용 없이 자립형 펠렛으로 압축하였다. 펠렛을 IR 기구 내에 위치한 고진공 셀로 도입하였다. 측정 전에 시료를 고진공(10^{-5} mbar)하에 3 시간 동안 300℃에서 전처리하였다. 셀을 50℃로 냉각시킨 후, 스펙트럼을 수집하였다. 스펙트럼은 2 cm^{-1} 의 해상도에서 4000 cm^{-1} 내지 800 cm^{-1} 범위로 기록하였다. 수득된 스펙트럼은 x 축에 파장수(cm^{-1}) 및 y 축에 흡광도(임의의 단위)를 갖는 플롯으로 나타내었다. 피크 높이의 정량 측정 및 피크 높이의 비율을 위하여, 기준선 조정을 수행하였다. 3000 cm^{-1} 내지 3900 cm^{-1} 영역에서 변화를 분석하고, 다중 시료의 비교를 위하여, $1800 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수대를 참조로서 사용하였다.

[0134] 참조 실시예 4: 출발 물질(제올라이트 물질)의 제조

[0135] a) b)에 따라 제조된 제올라이트 물질 1000 g을 10 중량% 질산암모늄 용액 10 g에 가하였다. 현탁액을 80℃로 가열하고, 2 시간 동안 연속 교반하에 당해 온도를 유지하였다. 고체를 필터 프레스 상에서 뜨겁게(추가 냉각 없이) 여과하였다. 그 다음, 세척수의 도전율이 200 마이크로시멘스/cm 미만이 될 때까지 필터 케이크를 증류수(실온의 세척수)로 세척하였다. 필터 케이크를 16 시간 동안 120℃에서 건조시켰다. 당해 과정을 1회 반복하여

이온 교환된 결정성 생성물 BEA를 이의 암모늄 형태로 수득하였다. 그 후 500℃에서 5 시간의 하소 단계(열 램프 1℃/분)로 이온 교환된 결정성 생성물 BEA를 이의 H-형태로 수득하였다.

[0136] b) 교반하에 NaAlO_2 335.1 g을 H_2O 7314 g에 용해시킨 다음, 제올라이트 베타 종(제올리스트 인터내셔널(Zeolyst International, Valley Forge, PA 19482, USA)로부터 상표명 CP814C, CAS 등록 번호 1318-02-1 하에 상업적으로 구입함) 74.5 g을 가하였다. 혼합물을 20 L 오토클레이브에 넣고, 나트륨 물유리 7340 g 및 루독스(Ludox) AS40 1436 g을 가하였다. 수득된 알루미늄실리케이트 겔의 결정화는 120℃에서 117 시간 동안 발생하였다. 반응 혼합물이 실온으로 냉각시킨 후, 고체를 여과로 분리하고, 증류수로 반복적으로 세척한 다음, 120℃에서 16 시간 동안 건조시켰다. 수득된 물질은 12 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다.

[0137] **비교 실시예 1: 액체 수성 시스템 처리가 없는 제올라이트 물질의 탈알루미늄화**

[0138] 제1 산 탈알루미늄화

[0139] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 300 g을 용기에 제공하고, 참조 실시예 4 a)에 따라 제조된 BEA 골격 구조, 10.79:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 및 78%의 결정화도를 갖는 제올라이트 물질 100 g을 가하였다. 현탁액을 200 rpm(분당 회전수)으로 2 시간 동안 60℃에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 실온에서 탈이온수로 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(열 램프 1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 14.80:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 72%의 결정화도 및 13.9 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 게다가, 수득된 생성물의 IR 스펙트럼은 3730 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대(3741 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.37) 및 3600 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대(3659 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.37)를 나타내고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 1.01이었다. 당해 제올라이트 물질에 제2 산 탈알루미늄화를 수행하였다.

[0140] 제2 산 탈알루미늄화

[0141] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 273 g을 용기에 제공하고, 제1 산 탈알루미늄화로부터 수득된 제올라이트 물질 91 g을 가하였다. 현탁액을 200 rpm(분당 회전수)을 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(열 램프 1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 21.08:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 72%의 결정화도 및 15.9 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 게다가, 수득된 생성물의 IR 스펙트럼은 3730 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대(3741 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.37) 및 3600 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대(3663 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.20)를 나타내고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 0.521이었다. 당해 제올라이트 물질에 제3 산 탈알루미늄화 처리를 수행하였다.

[0142] 제3 산 탈알루미늄화

[0143] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 237 g을 용기에 제공하고, 제2 산 탈알루미늄화로부터 수득된 제올라이트 물질 79 g을 가하였다. 현탁액을 200 rpm(분당 회전수)으로 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(열 램프 1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 40.00:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 50%의 결정화도 및 14.3 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 게다가, 수득된 생성물의 IR 스펙트럼은 3730 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대(3741 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.95) 및 3600 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대(3626 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.54)를 나타내고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 0.565이었다.

[0144] 비교 실험의 결과

- [0145] 상기 기재된 바와 같은 산 처리에 의하여, 제올라이트 물질의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 10.79:1에서 40:1로 증가하였다. 그러나, 제올라이트 물질의 결정화도는 초기값 78%에서 최종값 50%로 상당히 저하되었다. 따라서, 산 탈알루미늄화 공정은 36%의 결정화도 손실을 야기하였다. 특히, 제올라이트 물질의 결정화도는 제3 산 탈알루미늄화 후 상당히(즉, 72%에서 50%) 저하되기 시작한다. 그 외에, 제1, 제2 산 탈알루미늄화 후 첫번째 감소 후, 제1 IR 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 IR 흡수대의 피크 높이의 비율은 증가하기 시작하고, 이는 내부 결함(즉, 실라놀 네스트)의 상대 농도의 증가를 나타낸다.
- [0146] **실시예 1: 액체 수성 시스템 처리가 있는 탈알루미늄화**
- [0147] 제1 산 탈알루미늄화
- [0148] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 300 g을 용기에 제공하고, 참조 실시예 4 a)에 따라 제조된 BEA 골격 구조, 10.79:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 및 78%의 결정화도를 갖는 제올라이트 물질 100 g을 가하였다(동일한 제올라이트 물질을 비교 실시예 1에서 사용하였다).
- [0149] 현탁액을 200 rpm(분당 회전수)으로 2 시간 동안 60°C의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120°C에서 16 시간 동안 가열하여 건조시키고, 600°C로 가열한 다음(열 램프 1°C/분), 600°C에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 14.58:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 73%의 결정화도 및 14.4 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 게다가, 수득된 생성물의 IR 스펙트럼은 3730 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대(3741 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.37) 및 3600 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대(3659 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.37)를 나타내고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 1.01이다. 당해 제올라이트 물질에 제1 액체 수성 시스템 처리를 수행하였다.
- [0150] 제1 액체 수성 시스템 처리
- [0151] 탈이온수 750 g 및 제1 산 탈알루미늄화로부터 수득된 제올라이트 물질 85 g을 용기에 제공하였다. 현탁액을 90°C로 가열하고, 9시간 동안 교반하였다. 당해 현탁액으로부터, 제올라이트 물질을 여과로 분리하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120°C에서 16 시간 동안 건조시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 14.80:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 75%의 결정화도 및 12 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 게다가, 수득된 생성물의 IR 스펙트럼은 3730 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대(3732 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.36) 및 3600 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대(3617 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.26)를 나타내고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 0.730이었다. 당해 제올라이트 물질에 제2 산 탈알루미늄화를 수행하였다.
- [0152] 제2 산 탈알루미늄화
- [0153] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 240 g을 용기에 제공하고, 제1 액체 수성 시스템 처리로부터 수득된 제올라이트 물질 80 g을 가하였다. 현탁액을 200 rpm(분당 회전수)으로 2 시간 동안 60°C의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120°C에서 16 시간 동안 건조시키고, 600°C로 가열한 다음(열 램프 1°C/분), 600°C에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 21.62:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 73%의 결정화도 및 15.7 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 게다가, 수득된 생성물의 IR 스펙트럼은 3730 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대(3736 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.29) 및 3600 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대(3668 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.18)를 나타내고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 0.621이었다. 당해 제올라이트 물질에 제2 액체 수성 시스템 처리를 수행하였다.
- [0154] 제2 액체 수성 시스템 처리
- [0155] 탈이온수 750 g 및 제2 산 탈알루미늄화로부터 수득된 제올라이트 물질 67 g을 용기에 제공하였다. 현탁액을 90°C로 가열하고, 9 시간 동안 교반하였다. 당해 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 여과로 분리하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120°C에서 16 시간 동안 건조시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 21.39:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비,

78%의 결정화도 및 14.8 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 게다가, 수득된 생성물의 IR 스펙트럼은 3730 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대(3734 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.74) 및 3600 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대(3663 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.31)를 나타내고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 0.418이었다. 당해 제올라이트 물질에 제3 산 탈알루미늄화를 수행하였다.

[0156] 제3 산 탈알루미늄화

[0157] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 195 g을 용기에 제공하고, 제2 액체 수성 시스템 처리로부터 수득된 제올라이트 물질 65 g을 가하였다. 현탁액을 200 rpm(분당 회전수)으로 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(열 램프 1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 36.52:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 98%의 결정화도 및 17.3 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 게다가, 수득된 생성물의 IR 스펙트럼은 3730 내지 3750 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제1 흡수대(3743 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.37) 및 3600 내지 3700 cm^{-1} 범위에서 최대값을 갖는 제2 흡수대(3658 cm^{-1} 에서 흡광 강도 0.14)를 나타내고, 제1 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 흡수대의 피크 높이의 비율은 0.383이었다.

[0158] 실시예 1의 결과

[0159] 비교 실시예 1에서와 같이, 세 단계의 산 탈알루미늄화가 실시예 1에서 수행되었다. 비교 실시예 1에서와 같이, $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 출발값 10.79:1에서 값 36.52:1로 증가하고, 비교 실시예 1에서 수득된 값(40:1)과 거의 동일하다. 그러나, 비교 실시예 1에 따른 방법과 대조적으로, 제올라이트 물질의 결정화도는 감소하지 않았다. 상당히 대조적으로, 심지어 본 발명에 따른 액체 수성 시스템에 의한 중간 처리는 출발값 78%에서 최종값 98%로 결정화도의 증가를 야기하였다.

[0160] 게다가, 두 액체 수성 시스템 처리가 수행됨에도 불구하고, 제올라이트 물질의 소수성을 특징으로 하는 제올라이트 물질의 수분 흡수량 및 제올라이트 물질의 중요한 화학적 매개변수는 크게 변화하지 않았다(출발 물질 12 중량%, 제1 산성 처리 후 물질 14.4 중량%, 생성물 17.3 중량%).

[0161] 추가로, 제1 IR 흡수대의 피크 높이에 대한 제2 IR 흡수대의 피크 높이의 비율에 관하여, 상기 비율은 상기 실시예 1의 제조 방법 동안 계속 감소하고, 이는 내부 결함(즉, 실라놀 네스트)의 상대 농도가 제1항에 정의된 바와 같이 단계(ii)(a) 및 (ii)(b)를 포함하는 본 발명의 방법에 의해 계속 감소된다는 것을 나타낸다. 제올라이트 물질의 Al 침출 동안 이러한 결정화도 증가 및 내부 결함 감소는, 특히 통상적인 탈알루미늄화 공정이 결정화도에 관해서 뿐만 아니라 내부 결함의 농도에 관해서도 결정 품질의 저하를 야기하는 비교 실시예 1의 관점에서, 특히 높은 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 몰비의 생성물을 수득하는 경우, 전혀 예상되지 않는다.

[0162] 실시예 2: 액체 수성 시스템 처리가 있고 하소는 없는 탈알루미늄화

[0163] 제1 산 탈알루미늄화

[0164] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 300 g을 용기에 제공하고, 참조 실시예 4 a)에 따라 제조된 BEA 골격 구조, 10.79:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 및 78%의 결정화도를 갖는 제올라이트 물질 100 g을 가하였다(비교 실시예 1 및 실시예 1에서와 동일한 제올라이트 물질을 사용하였다).

[0165] 현탁액을 200 rpm(분당 회전수)으로 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 진공하에 건조시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 13.49:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 및 14.6 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 당해 제올라이트 물질에 제1 액체 수성 시스템 처리를 수행하였다.

[0166] 제1 액체 수성 시스템 처리

[0167] 탈이온수 750 g 및 제1 산 탈알루미늄화로부터 수득된 건조된 제올라이트 물질을 용기에 제공하였다. 현탁액을 90℃로 가열하고, 9 시간 동안 교반하였다. 당해 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 여과로 분리하였다. 수득된 제올라이트 물질은 12.5 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 당해 제올라이트 물질에 제2 산 탈알루미늄화를

수행하였다.

[0168] 제2 산 탈알루미늄화

[0169] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 192 g을 용기에 제공하고, 제1 액체 수성 시스템 처리로부터 수득된 제올라이트 물질 64 g을 가하였다. 현탁액을 200 rpm(분당 회전수)로 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 16 시간 동안 건조시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 19.72:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 및 18.9 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다. 당해 제올라이트 물질에 제2 액체 수성 시스템 처리를 수행하였다.

[0170] 제2 액체 수성 시스템 처리

[0171] 탈이온수 750 g 및 제2 산 탈알루미늄화로부터 수득된 제올라이트 물질 54 g을 용기에 제공하였다. 현탁액을 90℃로 가열하고, 9 시간 동안 교반하였다. 당해 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 여과로 분리하였다. 수득된 제올라이트 물질은 20.08:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 79%의 결정화도 및 12.5 중량%의 수분 흡수량을 갖고 있었다.

[0172] 실시예 2의 결과

[0173] 실시예 1과 같이, 실시예 2도 탈알루미늄화 공정에서 단계로서 본 발명의 액체 수성 시스템 처리가 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 증가시키고(10.79:1에서 20.08:1로), 동시에, 제올라이트 물질의 결정화도를 증가시키는 것(78%에서 79%로)을 보여준다.

[0174] 게다가, 액체 수성 시스템에 의한 두 처리가 수행됨에도 불구하고, 제올라이트 물질의 소수성을 특징으로 하는 제올라이트 물질의 수분 흡수량 및, 따라서, 제올라이트 물질의 중요한 화학적 매개변수는 크게 변화하지 않았다(출발 물질 12 중량%, 제1 산성 처리 후 물질 14.6 중량%, 생성물 12.5 중량%).

[0175] 실시예 3: 산 강도가 증가된 대규모 실험

[0176] 제1 산 탈알루미늄화

[0177] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 51.45 kg을 디스크형 교반기가 장착된 용기에 제공하고, 참조 실시예 4 a)에 따라 제조된 BEA 골격 구조, 10.79:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 및 78%의 결정화도를 갖는 제올라이트 물질 17.15 kg을 가하였다. 현탁액을 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 50℃로 냉각시키고, 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 14.49:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 갖고 있었다. 당해 제올라이트 물질에 제1 액체 수성 시스템 처리를 수행하였다.

[0178] 제1 액체 수성 시스템 처리

[0179] 탈이온수 127 kg 및 제1 산 탈알루미늄화로부터 수득된 제올라이트 물질 15.89 kg을 프로펠러 교반기가 장착된 용기에 제공하였다. 현탁액을 90℃로 가열하고 9 시간 동안 교반하였다. 당해 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 여과로 분리하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 68 시간 동안 건조시켰다. 당해 제올라이트 물질에 제2 산 탈알루미늄화를 수행하였다.

[0180] 제2 산 탈알루미늄화

[0181] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 46.61 kg을 디스크형 교반기가 장착된 용기에 제공하고, 제1 액체 수성 시스템 처리로부터 수득된 제올라이트 물질 15.54 kg을 가하였다. 현탁액을 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 50℃로 냉각시키고, 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 48 시간 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 19.73:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 갖고 있었다. 당해 제올라이트 물질에 제2 액체 수성 시스템 처리를 수행하였다.

[0182] 제2 액체 수성 시스템 처리

[0183] 탈이온수 116 kg 및 제2 산 탈알루미늄화로부터 수득된 제올라이트 물질 14.48 kg을 프로펠러 교반기가 장착된

용기에 제공하였다. 현탁액을 90℃로 가열하고 9시간 동안 교반하였다. 당해 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 여과로 분리하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 22 시간 동안 건조시켰다. 당해 제올라이트 물질에 제 3 산 탈알루미늄화를 수행하였다.

[0184] 제3 산 탈알루미늄화

[0185] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO₃ 수용액 40.95 kg을 디스크형 교반기가 장착된 용기에 제공하고, 제2 액체 수성 시스템 처리로부터 수득된 제올라이트 물질 13.65 kg을 가하였다. 현탁액을 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 50℃로 냉각시키고, 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 68 시간 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 31.53:1의 SiO₂:Al₂O₃ 몰비를 갖고 있었다. 당해 제올라이트 물질에 제3 액체 수성 시스템 처리를 수행하였다.

[0186] 제3 액체 수성 시스템 처리

[0187] 탈이온수 103 kg 및 제3 산 탈알루미늄화로부터 수득된 제올라이트 물질 12.82 kg을 프로펠러 교반기가 장착된 용기에 제공하였다. 현탁액을 90℃로 가열하고 9 시간 동안 교반하였다. 당해 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 여과로 분리하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 22 시간 동안 건조시켰다. 당해 제올라이트 물질에 제4 산 탈알루미늄화를 수행하였다.

[0188] 제4 산 탈알루미늄화

[0189] pH 0 내지 1 범위의 8 중량% HNO₃ 수용액 38.16 kg을 디스크형 교반기가 장착된 용기에 제공하고, 제3 액체 수성 시스템 처리로부터 수득된 제올라이트 물질 12.72 kg을 가하였다. 현탁액을 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 50℃로 냉각하고, 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 25 시간 동안 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 46.67:1의 SiO₂:Al₂O₃ 몰비 및 82%의 결정화도를 갖고 있었다.

[0190] 실시예 3의 결과

[0191] 실시예 1 및 2와 같이, 실시예 3도 대규모 실험으로서 수행하였고, 따라서 상이한 조건하에, 탈알루미늄화 공정에서 단계로서 액체 수성 시스템에 의한 본 발명의 처리가 SiO₂:Al₂O₃ 몰비를 증가시키고(10.79:1에서 46.67:1로), 동시에, 제올라이트 물질의 결정화도를 증가시키는 것(78%에서 82%로)을 보여준다. SiO₂:Al₂O₃ 몰비가 약 5배 증가하고, 따라서 결정화도의 상당한 감소가 관찰된 비교 실시예 1에 따른 해당 배수(약 4배) 보다 큰 배수로 증가하였음에도 불구하고, 본 발명의 방법에 의하여 결정화도가 증가하는 것이 강조되어야 한다.

[0192] 실시예 4: 무기산 염에 의한 처리를 포함하는, 액체 수성 시스템 처리가 있는 탈알루미늄화

[0193] 제1 산 탈알루미늄화

[0194] NH₄NO₃ 200 g을 pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO₃ 수용액 600 g에 용해시키고, 참조 실시예 4 b)에 따라 제조된 BEA 골격 구조, 9.68:1의 SiO₂:Al₂O₃ 몰비, 5.1%의 Na⁺ 함량 및 72%의 결정화도를 갖는 제올라이트 물질 200 g을 가하였다. 현탁액을 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 13.21:1의 SiO₂:Al₂O₃ 몰비 및 0.36%의 Na⁺ 함량을 갖고 있었다. 당해 제올라이트 물질에 제1 액체 수성 시스템 처리를 수행하였다.

[0195] 제1 액체 수성 시스템 처리

[0196] 탈이온수 1500 g 및 제2 산 탈알루미늄화로부터의 제올라이트 물질 160 g을 용기에 제공하였다. 현탁액을 90℃로 가열하고 9 시간 동안 교반하였다. 당해 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 여과로 분리하고, 120℃에서 12 시간 동안 건조시켰다. 당해 제올라이트 물질에 제2 산 탈알루미늄화를 수행하였다.

- [0197] 제2 산 탈알루미늄화
- [0198] NH_4NO_3 160 g을 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 480 g에 용해시키고, 제2 액체 수성 시스템 처리로부터 수득된 제올라이트 물질 160 g을 가하였다. 현탁액을 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 20.81:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 및 0.01%의 Na^+ 함량을 갖고 있었다. 당해 제올라이트 물질에 제2 액체 수성 시스템 처리를 수행하였다.
- [0199] 제2 액체 수성 시스템 처리
- [0200] 탈이온수 1500 g 및 제2 산 탈알루미늄화로부터 수득된 제올라이트 물질 140 g을 용기에 제공하였다. 현탁액을 90℃로 가열하고 9 시간 동안 교반하였다. 당해 현탁액으로부터 제올라이트 물질을 여과로 분리하고, 120℃에서 12 시간 동안 건조시켰다. 당해 제올라이트 물질에 제3 산 탈알루미늄화를 수행하였다.
- [0201] 제3 산 탈알루미늄화
- [0202] pH 0 내지 1 범위의 4 중량% HNO_3 수용액 420 g을 용기에 제공하고, 제2 액체 수성 시스템 처리로부터 수득된 제올라이트 물질 140 g을 가하였다. 현탁액을 2 시간 동안 60℃의 온도에서 교반하였다. 현탁액을 여과한 다음, 세척수가 200 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 실온에서 세척하였다. 수득된 제올라이트 물질을 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 600℃로 가열한 다음(1℃/분), 600℃에서 5 시간 동안 가열함으로써 하소시켰다. 수득된 제올라이트 물질은 30.77:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비, 0.01%의 Na^+ 함량 및 75%의 결정화도를 갖고 있었다.
- [0203] 실시예 4의 결과
- [0204] 실시예 1, 2 및 3과 같이, 실시예 4도 탈알루미늄화 공정에서 단계로서 액체 수성 시스템에 의한 본 발명의 처리가 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 증가시키고(9.68:1에서 30.77:1로), 동시에, 제올라이트 물질의 결정화도를 증가시키는 것(72%에서 75%로)을 보여준다.
- [0205] 게다가, 실시예 4는 본 발명의 처리가 동시적인 이온 교환을 허용함을 보여준다. 실시예 4에 따른 NH_4NO_3 을 포함하는 수용액에 의한 처리는 Na^+ 이온과 NH_4^+ 이온의 교환에 의한 제올라이트 물질 중의 Na^+ 함량의 상당한 감소(5.1%에서 0.01%로)를 야기하였다.
- [0206] 실시예 요약
- [0207] 비교 실시예 및 본 발명에 따른 실시예에서 보여준 바와 같이, 제올라이트 물질의 중요한 특징인 제올라이트 물질의 결정화도가 증가할 수 있기 때문에, 본 발명의 방법은 제올라이트 물질의 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 몰비, 특히 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 증가되는 공정에 있어서 매우 유리하다. 실험은 실험실 규모 또는 산업 규모에서 수행되는지 여부 및 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 몰비, 특히 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 증가하는 배수와 관계없이, 본 발명의 액체 수성 시스템 처리는 따라서 처리된 제올라이트 물질의 결정화도를 일정하게 유지시키거나 증가시킨다.
- [0208] 인용 문헌
- [0209] - 제EP 0 013 4333 A1호
- [0210] - 제WO 02/057181 A2호
- [0211] - 제WO 2009/016153 A2호