



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0134905
(43) 공개일자 2024년09월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/48 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)
B01J 35/60 (2024.01) C01B 39/02 (2020.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 39/48 (2013.01)
B01J 29/70 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7024202
- (22) 출원일자(국제) 2023년01월06일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년07월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2023/060189
- (87) 국제공개번호 WO 2023/141367
국제공개일자 2023년07월27일
- (30) 우선권주장
63/301,705 2022년01월21일 미국(US)

- (71) 출원인
엑손모빌 테크놀로지 앤드 엔지니어링 컴퍼니
미국 뉴저지 08801-0900 어넨데일 피.오. 박스
900 루트 22 이스트 1545
- (72) 발명자
팜 트롱 디
미국 뉴저지주 08822 플레밍톤 엘름우드 애비뉴
55 아파트먼트 비
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

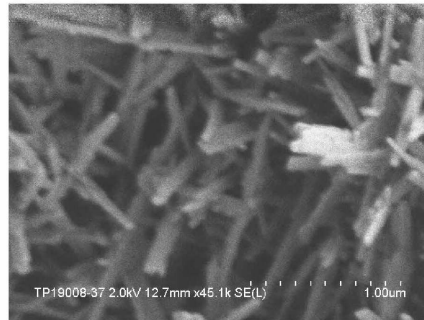
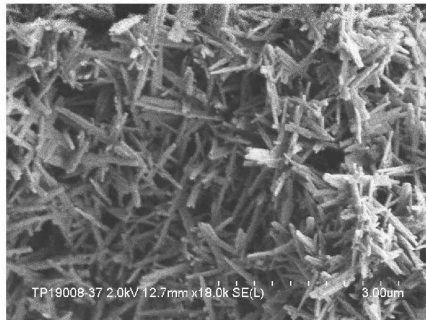
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 EMM-70 제올라이트 조성물, 합성 및 용도

(57) 요약

본 개시는 독특한 분말 XRD 패턴을 특징으로 하는, EMM-70으로 지정된 제올라이트, 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 35/60 (2024.01)

C01B 39/026 (2013.01)

B01J 2229/42 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하소된 형태(calced form)에서, 하기 표 1의 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 제올라이트.

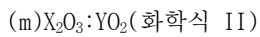
[표 1]

2-세타(°) (±0.20)	상대 강도 [100 x I/(I ₀)]
6.64	60-100
7.48	50-70
8.42	40-60
14.52	5-15
14.97	5-15
21.22	5-15
22.60	60-80
25.38	20-30
26.61	0-10
28.36	0-5

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 II의 분자식을 갖는 제올라이트:



상기 식에서,

$$0.017 \leq m \leq 0.1 \text{ 이고;}$$

X는 3가 원소이고; Y는 4가 원소이고; 특히,

X는 알루미늄 또는 붕소 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 X는 알루미늄을 포함하거나 알루미늄이고;

Y는 규소 또는 게르마늄 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 Y는 규소를 포함하거나 규소이다.

청구항 3

합성된 형태(as-synthesized form)에서, 하기 표 2의 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 제올라이트.

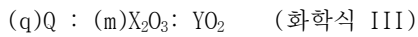
[표 2]

2-세타(°) (±0.20)	상대 강도 [100 x I/(I ₀)]
6.64	50-70
7.49	50-70
8.45	30-50
18.05	5-15
21.22	5-15
21.56	0-10
22.58	60-100
25.36	20-30
26.54	5-15

청구항 4

제3항에 있어서,

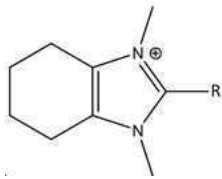
하기 화학식 III의 분자식을 갖는 제올라이트:



상기 식에서,

$0 \leq q \leq 0.5$ 이고; $0.017 \leq m \leq 0.1$ 이고;

Q는 하기 화학식 I의 4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하고:



(화학식 I)

[상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이다];

X는 3가 원소이고; Y는 4가 원소이고; 특히,

X는 알루미늄 또는 붕소 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 X는 알루미늄을 포함하거나 알루미늄이고;

Y는 규소 또는 게르마늄 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 Y는 규소를 포함하거나 규소이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

구조 유도체(Q)가 1,2,3-트라이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온, 2-에틸-1,3-다이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하는, 제올라이트.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

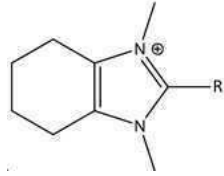
알루미늄규산염 또는 붕규산염이고; 30 미만, 바람직하게는 5 내지 25, 더욱 바람직하게는 10 내지 25의 Si/Al 또는 Si/B 몰비를 갖는 제올라이트.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 제올라이트를 제조하는 방법으로서,

(a) 물, 4가 원소(Y) 산화물 공급원, 3가 원소(X) 산화물 공급원, 구조 유도제(Q), 임의적으로 하이드록사이드 이온(OH) 공급원, 및 임의적으로 알칼리 및/또는 알칼리토 금속 원소(M) 공급원을 포함하는 합성 혼합물을 제조하는 단계로서,

상기 구조 유도제(Q)가 하기 화학식 I의 4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하고:



(화학식 I)

[상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이다];

상기 합성 혼합물은 30 미만의 Y/X 몰비를 가지고, 플루오라이드(F) 공급원이 존재한다면 F/Y 몰비는 0.05 미만인, 단계;

(b) 상기 합성 혼합물을, 상기 제올라이트의 결정화 형성에 충분한 시간 동안 100 내지 200°C의 온도를 포함하는 결정화 조건 하에 가열하는 단계;

(c) 단계 (b)로부터의 제올라이트의 적어도 일부를 회수하는 단계; 및

(d) 임의적으로, 단계 (c)에서 회수된 제올라이트를 처리하여 상기 구조 유도제(Q)의 적어도 일부를 제거하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 구조 유도제(Q)가 1,2,3-트라이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온, 2-에틸-1,3-다이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하는, 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 구조 유도제(Q)가 할로젠화물, 수산화물, 또는 질산염 형태인, 바람직하게는 수산화물 형태인, 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3가 원소 X가 알루미늄, 붕소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 알루미늄이고,

상기 4가 원소 Y가 규소, 게르마늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 규소인, 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

합성 혼합물이 몰비 면에서 하기 조성을 갖는, 방법.

몰비	전형적인 범위	바람직한 범위	더욱 바람직한 범위
Y/X	1 - < 30	5 - 25	5 - 20
Q/Y	0.05 - 1.0	0.1 - 0.8	0.15 - 0.5
OH/Y	0 - 1.0	0.05 - 0.8 (OH가 존재한다면)	0.15 - 0.5 (OH가 존재한다면)
M/Y	0 - 1.0	0.05 - 0.5(M이 존재한다면)	0.05 - < 0.1(M이 존재한다면)
H ₂ O/Y	1 - 100	10 - 80	15 - 50

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 합성 혼합물이 0 내지 0.02, 바람직하게는 0 내지 0.01의 F/Y 몰비로 플루오라이드(F) 공급원을 포함하고, 가장 바람직하게는 합성 혼합물에 플루오라이드(F) 이온이 실질적으로 존재하지 않는, 방법.

청구항 13

유기 화합물을 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 제올라이트와 접촉시키는 것을 포함하는, 유기 화합물을 전환 생성물(conversion product)로 전환시키는 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본원은 2022년 1월 21일자 출원된 미국 가출원 63/301705에 대한 우선권 및 이익을 주장하고, 이의 전문은 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시는 제올라이트 조성물, 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0005] 천연 및 합성 분자체 물질은 둘다 흡착제로 사용될 수 있으며, 탄화수소 전환 반응을 위한 촉매(catalytic) 특성을 가질 수 있다. 제올라이트, AIPO 및 메조다공성 물질과 같은 특정 분자체는 X-선 회절(XRD)에 의해 결정되는 명확한(definite) 결정 구조를 갖는 규칙적(ordered)인 다공성 결정질 물질이다. 특정 분자체는 규칙적이며, 특이적인 식별 가능한 XRD 패턴을 생성한다. 특정 분자체 물질 내에는, 다수의 채널이나 공극(pore)으로 상호연결될 수 있는 수 많은 공동(cavity)이 있을 수 있다. 이러한 공동과 공극은 특정 분자체 물질 내에서 크기가 균일하다. 이러한 공극의 치수는 예를 들어 특정 치수의 분자는 흡착하면서 보다 더 큰 치수의 분자는 거부하므로, 이러한 물질은 "분자체"로 알려지게 되었으며, 다양한 산업 공정, 예컨대 분해(cracking), 수첨분해(hydrocracking), 불균등화(disproportionation), 알킬화, 올리고머화 및 이성질체화에 이용된다.

[0006] 촉매작용 및 흡착에 적용되는 분자체에는 자연 발생 또는 합성 결정질 분자체 중 임의의 것이 포함된다. 이러한 분자체의 예에는 큰 공극의 제올라이트, 중간 공극 크기의 제올라이트 및 작은 공극의 제올라이트가 포함된다. 이러한 제올라이트와 그의 이소타입(isotype)은 IUPAC 제올라이트 명명법 위원회의 규칙에 따라 국제 제올라이트 협회의 구조 위원회에 의해 분류된다. 이 분류에 따르면, 구조가 확립된 골격 유형 제올라이트 및 기타 결정질 미세다공성 분자체에는 세 글자 코드가 지정되고, 이는 문헌[Baerlocher, L. et al. (2007) "Atlas of Zeolite Framework Types", eds. Elsevier, Sixth Edition](본원에 참고로 혼입됨)에 기재되어 있다. 이러한 제올라이트와 그 이소타입은 또한 http://america.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php에도 기재되어 있다. 큰 공극의 제올라이트는 일반적으로 약 7Å 이상의 공극 크기를 갖고, LTL, VFI("극대(extra-large)" 18R), MAZ, FAU, OFF, *BEA 및 MOR 골격 유형 제올라이트를 포함한다. 큰 공극의 제올라이트의 예에는 마자이트, 오프레타이트, 제올라이트 L, VPI-5, 제올라이트 Y, 제올라이트 X, 오메가 및 베타가 포함된다. 중간 공극 크기의 제올라이트는 일반적으로 약 5Å 내지 약 7Å 미만의 공극 크기를 갖고, 예를 들어 MFI, MEL, EUO,

MTT, MFS, AEL, AFO, HEU, FER, MWW, 및 TON 골격 유형 제올라이트를 포함한다. 중간 공극 크기의 제올라이트의 예에는 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, MCM-22, 실리카라이트-1 및 실리카라이트-2가 포함된다. 작은 공극 크기의 제올라이트는 약 3Å 내지 약 5.0Å 미만의 공극 크기를 갖고, 예를 들어 CHA, RTH, ERI, KFI, LEV, 및 LTA 골격 유형 제올라이트가 포함된다. 작은 공극 제올라이트의 예에는 ZK-4, SAPO-34, SAPO-35, ZK-14, SAPO-42, ZK-21, ZK-22, ZK-5, ZK-20, 제올라이트 A, 카바자이트 및 ALPO-17이 포함된다.

[0007] 제올라이트의 이상화된(idealized) 무기 골격 구조는, 모든 사면체 원자가 그 옆의 가장 가까운 4개의 사면체 원자와 산소 원자에 의해 연결된 실리케이트의 골격이다. 본원에서 사용된 용어 "실리케이트"는 서로 교대로 결합된 적어도 규소 및 산소 원자(즉, -O-Si-O-Si-)를 함유하고, 임의적으로 무기 골격 구조 내에 다른 원자[붕소, 알루미늄 또는 기타 금속(예컨대, 티타늄, 바나듐 또는 아연과 같은 전이 금속)과 같은 원자를 포함함]를 포함하는 물질을 의미한다. 골격 실리케이트 내의 규소 및 산소 이외의 원자는, "전(al1)-실리카" 골격 실리케이트의 규소 원자가 차지할 격자 부위의 일부를 차지한다. 따라서, 본원에 사용된 용어 "골격 실리케이트"는, 실리케이트, 보로실리케이트, 갈로실리케이트, 페리실리케이트, 알루미늄실리케이트, 티타노실리케이트, 진코실리케이트, 바나노실리케이트 등 중 임의의 것을 포함하는 원자 격자를 의미한다.

[0008] 주어진 제올라이트 내의 골격 실리케이트의 구조는 그 안에 존재하는 공극 또는 채널의 크기를 결정한다. 공극 또는 채널 크기는, 주어진 제올라이트가 적용가능한 공정 유형을 결정할 수 있다. 현재, 200개 초과와 독특한 제올라이트 골격 실리케이트 구조가 국제 제올라이트 협회의 구조 위원회에 의해 알려지고 인정되어 다양한 공극 형상 및 배향을 정의한다.

[0009] 제올라이트의 골격 실리케이트는 일반적으로 고리 크기로 특성화되며, 이때 고리 크기는, 제올라이트 내부에 있는 공극이나 채널을 정의하기 위해 루프(loop) 내에서 산소 원자와 사면체로 배워되는 규소 원자(또는 상기에 나열된 것과 같은 대안적 원자)의 수를 나타낸다. 예를 들어, "8-고리" 제올라이트는, 루프 내의 8개의 교대(alternating) 사면체 원자와 8개의 산소 원자에 의해 정의된 공극 또는 채널을 갖는 제올라이트를 의미한다. 주어진 제올라이트 내에 정의된 공극 또는 채널은 특정 골격 실리케이트에 존재하는 다양한 구조적 제약에 따라 대칭이거나 비대칭일 수 있다.

[0010] 분자체 물질의 합성은 전형적으로, 실리카 공급원뿐만 아니라 알루미늄 등의 공급원과 같이 제올라이트에 존재하는 모든 원소의 공급원을 포함하는 합성 혼합물로부터의 열수 결정화(hydrothermal crystallization)를 포함한다. 많은 경우에, 구조 유도제(structure directing agent: SDA)도 또한 존재한다. 구조 유도제는, 분자체의 형성을 촉진하는 것으로 여겨지고, 특정 분자체 구조가 형성될 수 있는 주형(template)으로서 작용하여 원하는 분자체의 형성을 촉진하는 것으로 생각되는 화합물이다. 다양한 유형의 4차 암모늄 양이온을 비롯하여 다양한 화합물이 구조 유도제로 사용되었다. 전형적으로, 제올라이트 결정은 구조 유도제 주위에 형성되고, 결정화가 완료되면 이 구조 유도제는 제올라이트의 공극을 점유한다. 따라서 "합성된 상태의(as-synthesized)" 제올라이트는, 그의 공극에 구조 유도제를 함유하므로, 결정화 후 상기 "합성된 상태의" 제올라이트는 일반적으로, 구조 유도제를 제거하기 위한 하소 단계와 같은 처리 단계를 거치게 된다.

[0011] 예를 들어, WO 2004/013042 A1에는 N-사이클로부틸메틸-N-에틸헥사메틸렌이미늄 양이온 또는 N-사이클로부틸메틸-N-에틸헥사메틸렌이미늄 양이온인 구조 유도제를 사용하여 만들어진 SSZ-64 분자체의 제조가 개시되어 있다.

[0012] 다양한 제올라이트가 많이 발견되었지만, 가스 분리 및 건조, 유기 전환 반응 및 기타 용도에 바람직한 특성을 갖는 새로운 제올라이트에 대한 요구가 계속되고 있다. 새로운 제올라이트는, 새로운 내부 공극 구조를 포함하여 이러한 공정에서 향상된 선택성을 제공할 수 있다. 새로운 분자체의 제조를 용이하게 하고/하거나 이미 알려진 제올라이트의 제조 비용을 절감하기 위해 새로운 구조 유도제와 보다 효율적인 분자체 합성 방법을 찾는 것도 또한 중요하다.

발명의 내용

[0013] 본 개시는 제올라이트, 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

[0014] 제1 실시양태에서, 본 개시는, 하소된 형태(예를 들어, SDA의 적어도 일부가 제거된 경우)에서, 표 1에 나타낸 2-세타(°)의 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 제올라이트에 관한 것이다.

[0015] [표 1]

2-세타(°) (±0.20)	상대 강도 [100 x I/(I ₀)]
6.64	60-100
7.48	50-70
8.42	40-60
14.52	5-15
14.97	5-15
21.22	5-15
22.60	60-80
25.38	20-30
26.61	0-10
28.36	0-5

[0016]

[0017] 제2 실시양태에서, 본 개시는, 합성된 형태(예를 들어, SDA가 제거되지 않은 경우)에서, 표 2에 나타난 2-세타(°)의 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 제올라이트에 관한 것이다.

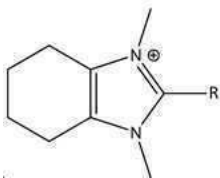
[0018] [표 2]

2-세타(°) (±0.20)	상대 강도 [100 x I/(I ₀)]
6.64	50-70
7.49	50-70
8.45	30-50
18.05	5-15
21.22	5-15
21.56	0-10
22.58	60-100
25.36	20-30
26.54	5-15

[0019]

[0020] 제3 실시양태에서, 본 개시는 하기의 단계를 포함하는 제올라이트, 특히 제1 또는 제2 실시양태의 제올라이트를 제조하는 방법에 관한 것이다:(a) 물, 4가 원소(Y) 산화물 공급원, 3가 원소(X) 산화물 공급원, 구조 유도제(Q), 임의적으로 하이드록사이드 이온(OH) 공급원, 임의적으로 알칼리 및/또는 알칼리토 금속 원소(M) 공급원, 및 임의적으로 플루오라이드(F) 공급원을 포함하는 합성 혼합물을 제조하는 단계로서,

[0021] 상기 구조 유도제(Q)가 하기 화학식 I의 4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하고:



[0022] (화학식 I)

[0023] [상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이다];

[0024] 상기 합성 혼합물은 30 미만의 Y/X 몰비를 갖고, 플루오라이드(F) 공급원이 존재한다면 0.05 미만의 F/Y 몰비를 갖는, 단계;

[0025] (b) 상기 합성 혼합물을, 상기 제올라이트의 결정을 형성하기에 충분한 시간 동안 100 내지 200°C의 온도를 포함하는 결정화 조건 하에 가열하는 단계;

- [0026] (c) 단계 (b)로부터의 제올라이트의 적어도 일부를 회수하는 단계; 및
- [0027] (d) 임의적으로, 단계 (c)에서 회수된 제올라이트를 처리하여 상기 구조 유도제(Q)의 적어도 일부를 제거하는 단계.
- [0028] 제4 실시양태에서, 본 개시는 유기 화합물을 전환 생성물(conversion product)로 전환시키는 방법에 관한 것으로서, 이는 제1 또는 제2 실시양태에 다르거나 제3 실시양태의 방법에 따라 제조된 제올라이트와 유기 화합물을 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0029] 본 발명의 이들 및 기타 특징 및 속성과 이들의 유리한 적용 및/또는 용도는 다음의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 물론, 본 발명의 한 측면과 관련하여 설명된 특징이 본 발명의 다른 측면에 포함될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 특히, 상기 "발명의 내용" 섹션을 포함하여 본 명세서에 설명된 특징들 중 임의의 2개 이상의 특징이 조합되어 본 명세서에 구체적으로 설명되지 않은 특징들의 조합을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 실시예 2의 합성된 상태의 생성물의 SEM 이미지를 나타낸다.
- 도 2는 실시예 5의 합성된 상태의 생성물의 분말 XRD 패턴을 나타낸다.
- 도 3은 실시예 5의 하소된 상태의 생성물의 분말 XRD 패턴을 나타낸다.
- 도 4는 실시예 5의 합성된 상태의 생성물의 SEM 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 개시는 제올라이트 조성물, 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다. 상기 제올라이트는 EMM-70 제올라이트 또는 EMM-70 물질로 명명될 수 있다.
- [0032] 제1 실시양태에서, 본 개시는, 하소된 형태(예를 들어, SDA의 적어도 일부가 제거된 경우)에서, 표 1에 나타난 2-세타(°)의 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 제올라이트에 관한 것이다.

[0033] [표 1]

2-세타(°) (±0.20)	상대 강도 [100 x I/(I ₀)]
6.64	60-100
7.48	50-70
8.42	40-60
14.52	5-15
14.97	5-15
21.22	5-15
22.60	60-80
25.38	20-30
26.61	0-10
28.36	0-5

- [0034]
- [0035] 추가 실시양태에서, 하소된 형태의 상기 제올라이트는 표 1A에 나타난 2-세타(°)의 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 가질 수 있고, 여기서 d-간격 값은, 브래그(Bragg)의 법칙을 사용하여 d-간격에 대한 해당 값으로 변환할 때 해당 편차 ±0.20 2-세타(°)에 기초하여 결정된 편차를 갖는다.

[0036] [표 1A]

2-세타(°) (±0.20)	d-간격 (Å)	상대 강도 [100 × I/(I ₀)]
6.64	13.30	60-100
7.48	11.82	50-70
8.42	10.49	40-60
14.52	6.10	5-15
14.97	5.91	5-15
21.22	4.18	5-15
22.60	3.93	60-80
25.38	3.51	20-30
26.61	3.34	0-10
28.36	3.14	0-5

[0037]
[0038] 본원에 기술된 XRD 피크를 갖는 XRD 패턴은 Cu(K_α) 방사선을 사용한다.

[0039] 하나 이상의 추가 실시양태에서, 하소된 형태의 상기 제올라이트는 0.05 내지 0.3 cc/g, 또는 0.1 내지 0.25 cc/g, 예를 들어, 0.18 cc/g의 미세공극 부피를 가질 수 있다.

[0040] 하나 이상의 추가 실시양태에서, 하소된 형태의 상기 제올라이트는 100 내지 800 m²/g, 또는 300 내지 600 m²/g, 예를 들어 505 m²/g의 미세공극 표면적 및/또는 5 내지 200 m²/g, 또는 20 내지 100 m²/g, 예를 들어 63 m²/g의 외부 표면적을 가질 수 있다.

[0041] 하나 이상의 추가 실시양태에서, 하소된 형태의 상기 제올라이트는 임의적으로 하기 화학식 II의 분자식으로 표시될 수 있다:



[0043] 상기 식에서, 0.017 ≤ m ≤ 0.1이고, X는 3가 원소이고, Y는 4가 원소이다. Y는 Si 및 Ge 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, Y는 Si를 포함하거나 Si일 수 있다. X는 Al 및 B 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, X는 Al 및/또는 B를 포함하거나 Al 및/또는 B일 수 있고, 특히 X는 Al을 포함하거나 Al일 수 있다. 화학식 II에서 산소 원자는 탄소 원자(예를 들어, CH₂ 형태)로 대체될 수 있으며, 이는 제조된 상태의 제올라이트를 제조하는 데 사용되는 성분의 공급원에서 유래될 수 있다. 화학식 II의 산소 원자는, 예를 들어 SDA가 제거된 후에, 질소 원자로 대체될 수 있다. 화학식 II는 그의 하소된 형태에서 본 개시에 정의된 바와 같은 전형적인 제올라이트의 골격을 나타낼 수 있으며, 상기 제올라이트의 유일한 표현을 의미하는 것은 아니다. 하소된 형태에서 상기 제올라이트는 SDA 및 불순물을 제거하기 위한 적절한 처리 후에 SDA 및/또는 불순물을 함유할 수 있으며, 이는 화학식 II에서 고려되지 않는다. 또한, 화학식 II는 하소된 상태의 제올라이트에 존재할 수 있는 양성자 및 전하 보상(charge compensating) 이온을 포함하지 않는다.

[0044] 변수 m은 화학식 II에서 X₂O₃ 대 YO₂의 몰비 관계를 나타낸다. 예를 들어, m이 0.025인 경우, X₂O₃에 대한 YO₂의 몰비는 40이고, X에 대한 Y의 몰비는 20(예를 들어, Si/Al의 몰비는 20)이다. m은 0.017 내지 0.1, 예를 들어 0.017 이상, 또는 0.020 이상, 또는 0.025 이상 내지 최대 0.1, 또는 최대 0.05, 예를 들어 0.033으로 다양할 수 있다. X에 대한 Y의 몰비는 1 내지 30 미만, 예컨대 적어도 5, 또는 적어도 10, 및 최대 29, 또는 최대 25, 또는 최대 20, 예를 들어 15일 수 있다.

[0045] 제2 실시양태에서, 본 개시는, 합성된 형태(예를 들어, SDA가 제거되지 않은 경우)에서, 표 2에 나타난 2-세타(°)의 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 제올라이트, 특히 제1 실시양태에서 정의된 제올라이트에 관한 것이다.

[0046] [표 2]

2-세타(°) (±0.20)	상대 강도 [100 x I/(I ₀)]
6.64	50-70
7.49	50-70
8.45	30-50
18.05	5-15
21.22	5-15
21.56	0-10
22.58	60-100
25.36	20-30
26.54	5-15

[0047]

[0048]

추가 실시양태에서, 합성된 형태의 상기 제올라이트는 표 2A에 나타난 2-세타(°) 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 가질 수 있고, 여기서 d-간격 값은, 브래그(Bragg)의 법칙을 사용하여 d-간격에 대한 해당 값으로 변환할 때 해당 편차 ±0.20 2-세타(°)에 기초하여 결정된 편차를 갖는다.

[0049]

[표 2A]

2-세타(°) (±0.20)	d-간격 (Å)	상대 강도 [100 x I/(I ₀)]
6.64	13.31	50-70
7.49	11.79	50-70
8.45	10.45	30-50
18.05	4.91	5-15
21.22	4.18	5-15
21.56	4.12	0-10
22.58	3.93	60-100
25.36	3.51	20-30
26.54	3.36	5-15

[0050]

[0051]

본원에 기술된 XRD 피크를 갖는 XRD 패턴은 Cu(K_α) 방사선을 사용한다.

[0052]

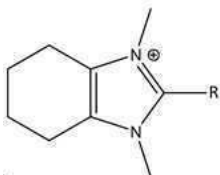
하나 이상의 추가 실시양태에서, 합성된 형태의 상기 제올라이트는 임의적으로 하기 화학식 III의 분자식으로 나타낼 수 있다:

[0053]

(q)Q : (m)X₂O₃ : YO₂ (화학식 III)

[0054]

상기 식에서, 0 ≤ q ≤ 0.5이고, 0.017 ≤ m ≤ 0.1이고, Q는 하기 화학식 I의 4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이 미다졸륨 양이온으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하고:



[0055]

(화학식 I)

[0056]

(상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이다); X는 화학식 II에 대해 정의된 3가 원소이고, Y는 화학식 II에 대해 정의된 4가 원소이다. 화학식 III은 그의 합성된 형태에서 본 개시에 정의된 바와 같은 전형적인 제올라이트의 골격을 나타낼 수 있으므로 구조 지시제(Q)를 함유하며, 그러한 물질의 유일한 표현을 의미하는 것은 아니다. 합성된 형태의 상기 제올라이트는 화학식 III에서 고려되지 않는 불순물을 함유할 수 있다. 또한, 화학식 III은

상기 합성된 형태의 제올라이트에 존재할 수 있는 양성자 및 전하 보상(charge compensating) 이온을 포함하지 않는다.

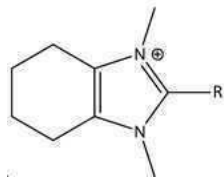
[0057] 변수 m 은 화학식 III에서 X_2O_3 대 YO_2 의 몰비 관계를 나타낸다. 화학식 III에서 변수 m 의 값은 화학식 II에 대해 본원에 기술된 것과 동일하다.

[0058] 변수 n 은 화학식 III에서 YO_2 에 대한 Q 의 몰 관계를 나타낸다. 예를 들어 n 이 0.1일 때 YO_2 에 대한 Q 의 몰비는 0.1이다. YO_2 에 대한 Q 의 몰비는 0 내지 0.5, 예컨대 0.02 내지 0.4, 예를 들어 0.05 내지 0.3일 수 있다.

[0059] 제3 실시양태에서, 본 개시는 하기의 단계를 포함하는 제올라이트, 특히 제1 또는 제2 실시양태에 정의된 제올라이트, 예를 들어 EMM-70을 제조하는 방법에 관한 것이다:

[0060] (a) 물, 4가 원소(Y) 산화물 공급원, 3가 원소(X) 산화물 공급원, 구조 유도제(Q), 임의적으로 하이드록사이드 이온(OH) 공급원, 및 임의적으로 알칼리 및/또는 알칼리토 금속 원소(M) 공급원을 포함하는 합성 혼합물을 제조하는 단계로서,

[0061] 상기 구조 유도제(Q)가 하기 화학식 I의 4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하고:



[0062] (화학식 I)

[0063] (상기 식에서, R 은 메틸 또는 에틸임),

[0064] 상기 합성 혼합물은 30 미만의 Y/X 몰비를 가지고, 플루오라이드(F) 공급원이 존재한다면 F/Y 몰비는 0.05 미만인, 단계;

[0065] (b) 상기 합성 혼합물을, 상기 제올라이트의 결정을 형성하기에 충분한 시간 동안 100 내지 200°C의 온도를 포함하는 결정화 조건 하에 가열하는 단계;

[0066] (c) 단계 (b)로부터의 제올라이트의 적어도 일부를 회수하는 단계; 및

[0067] (d) 임의적으로, 단계 (c)에서 회수된 제올라이트를 처리하여 상기 구조 유도제(Q)의 적어도 일부를 제거하는 단계.

[0068] 구조 유도제(Q)는 1,2,3-트라이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온, 2-에틸-1,3-다이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함한다. 구조 유도제(Q)는 임의의 적합한 형태, 예를 들어 할로겐화물, 예컨대 불화물, 염화물, 요오드화물 또는 브롬화물, 수산화물 또는 질산염, 예를 들어 수산화물 형태로 존재할 수 있다. 구조 유도제(Q)는 0.05 내지 1.0, 예를 들어 0.1 이상, 0.15 이상, 0.2 이상, 내지 0.8 이하, 0.7 이하 또는 0.6 이하, 예를 들어 0.1 내지 0.8, 또는 0.15 내지 0.5, 예를 들어 0.2 내지 0.4의 Q/Y 몰비로 합성 혼합물에 존재할 수 있다.

[0069] 합성 혼합물은 Si 및/또는 Ge 와 같은 4가 원소 Y 의 산화물 공급원을 하나 이상 포함하며, 바람직하게는 Y 는 Si 를 포함하고, 더욱 바람직하게는 Y 는 Si 이다. 합성 혼합물을 제조하는 데 사용될 수 있는 4가 원소 Y 의 적합한 공급원은 선택된 원소 Y 에 따라 달라진다. Y 가 규소인 실시양태에서, 상기 방법에 사용하기에 적합한 Si 공급원 (예를 들어, 산화규소 공급원)으로는 실리케이트, 예를 들어 테트라메틸오르토실리케이트(TMOS) 및 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)와 같은 테트라알킬 오르토실리케이트; Aerosil®(Evonik에서 구입 가능), Cabosperse®(Cabot에서 구입 가능) 및 Cabosil®(DMS에서 구입 가능)과 같은 폼드(fumed) 실리카; Ultrasil® 및 Sipemat® 340(Evonik에서 구입 가능)과 같은 침강 실리카; 칼륨 실리케이트 및 나트륨 실리케이트와 같은 알칼리 금속 실리케이트, 및 예를 들어 E.I. du Pont de Nemours에서 상표명 Ludox®로 또는 Evonik에서 상표명 Aerodisp®로 판매하는 실리카의 수성 콜로이드 현탁액; 바람직하게는 실리케이트, 폼드 실리카, 침강 실리카, 알칼리 금속 실리케이트, 콜로이드 실리카가 포함된다. Y 가 게르마늄인 실시양태에서, 적절한 Ge 공급원은 게르마늄 산화물을 포함한다.

[0070] 합성 혼합물은 Al 및/또는 B 와 같은 3가 원소 X 의 산화물의 공급원을 하나 이상 포함하는데, 이때 바람직하게는

X가 Al 및/또는 B, 예를 들어 Al을 포함하고, 더욱 바람직하게는 X가 Al 및/또는 B, 예를 들어 Al이다. 합성 혼합물을 제조하는 데 사용될 수 있는 3가 원소 X의 적합한 공급원은 선택된 원소 X에 따라 다르다. X가 알루미늄인 실시양태에서, 상기 방법에 사용하기에 적합한 Al 공급원(예를 들어, 산화알루미늄 공급원)은 황산알루미늄, 질산알루미늄, 수산화알루미늄과 같은 알루미늄 염, 특히 수용성 염, 알루미늄나트륨과 같은 알칼리 금속 알루미늄네이트, 및 알루미늄 이소프로폭사이드와 같은 알루미늄 알콕사이드, 뿐만 아니라 보에마이트(boehmite), 깁사이트(gibbsite), 및 슈도보에마이트(pseudoboehmite)와 같은 수화된 산화알루미늄 및 이들의 혼합물이 포함된다. 다른 알루미늄 공급원에는, 기타 수용성 알루미늄 염, 알루미늄나트륨, 알루미늄 이소프로폭사이드와 같은 알루미늄 알콕사이드, 또는 칩 형태의 알루미늄과 같은 알루미늄 금속이 포함되지만 이에 국한되지는 않는다. 특히 적합한 알루미늄 공급원은 황산알루미늄, 질산알루미늄, 수산화알루미늄과 같은 수용성 염, 및 알루미늄나트륨 및 알루미늄칼륨과 같은 알칼리 금속 알루미늄네이트이다. X가 붕소인 실시양태에서, 적합한 B 공급원은 붕산, 및 사붕산나트륨 또는 붕사(borax) 및 사붕산칼륨과 같은 붕산염을 포함한다. 붕소 공급원은 수산화물-매개 합성 시스템에서 알루미늄 공급원보다 더 잘 용해되는 경향이 있다.

[0071] 이전에 언급된 Y 및 X 공급원에 대안적으로 또는 이에 더하여, Si 및 Al 공급원과 같이 Y 및 X 원소를 모두 함유하는 공급원도 사용될 수 있다. Si 및 Al 원소를 모두 함유하는 적합한 공급원의 예시에는 무정형 실리카-알루미나 겔 또는 건조된 실리카 알루미나 분말, 실리카 알루미나, 점토(예: 카올린, 메타카올린), 및 제올라이트, 특히 알루미늄실리케이트, 예컨대 합성 포자사이트 및 초안정성 포자사이트, 예를 들어 Ultrastable Y (USY), 베타 또는 기타 큰 공극 내지 중간 공극의 제올라이트가 포함된다.

[0072] 합성 혼합물은 1 내지 30 미만, 예를 들어 5 내지 25, 예를 들어 5 또는 10 내지 20, 예를 들어 15의 Y/X 몰비를 가질 수 있다.

[0073] 바람직한 실시양태에서, Y는 Si이고, X는 Al이며, 제올라이트는 알루미늄실리케이트이다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, Y는 Si이고, X는 B이며, 제올라이트는 붕소실리케이트이다.

[0074] 합성 혼합물은 임의적으로 하나 이상의 알칼리 또는 알칼리토 금속 양이온(M) 공급원을 포함할 수 있다. M은 바람직하게는 나트륨, 칼륨, 리튬, 루비듐, 칼슘, 마그네슘 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 나트륨 및/또는 칼륨, 더욱 바람직하게는 나트륨이다. 나트륨 공급원은, 존재하는 경우, 수산화나트륨, 알루미늄나트륨, 규산나트륨, 알루미늄나트륨 또는 NaCl, NaBr 또는 질산나트륨과 같은 나트륨염일 수 있다. 칼륨 공급원은, 존재하는 경우, 수산화칼륨, 알루미늄칼륨, 규산칼륨, KCl 또는 KBr과 같은 칼륨염 또는 질산칼륨일 수 있다. 리튬 공급원은, 존재하는 경우, 수산화리튬 또는 LiCl, LiBr, LiI, 질산리튬 또는 황산리튬과 같은 리튬염일 수 있다. 루비듐 공급원은, 존재하는 경우, 수산화루비듐 또는 RbCl, RbBr, RbI 또는 질산 루비듐과 같은 루비듐 염일 수 있다. 칼슘 공급원은, 존재하는 경우, 예를 들어 수산화칼슘일 수 있다. 마그네슘 공급원은, 존재하는 경우, 예를 들어 수산화마그네슘일 수 있다. 알칼리 또는 알칼리토 금속 양이온 M 또한 알루미늄나트륨, 사붕산나트륨, 사붕산칼륨과 같은 3가 원소 X의 하나 이상의 공급원 및/또는 규산칼륨 및/또는 규산나트륨과 같은 4가 원소 Y의 하나 이상의 공급원에 존재할 수 있다. 합성 혼합물은 0 내지 1.0, 예를 들어 0.05 내지 0.5, 예를 들어 0.05 내지 0.1 미만의 M/Y 몰비로 알칼리 또는 알칼리토 금속 양이온(M) 공급원을 포함할 수 있다. 대안적으로, 합성 혼합물에는 알칼리 또는 알칼리토 금속 양이온(M)이 실질적으로 없을 수 있다.

[0075] 합성 혼합물은 또한 임의적으로 하나 이상의 하이드록사이드 이온(OH) 공급원을 함유할 수 있다. 예를 들어, 하이드록사이드 이온은 구조 유도제(Q)의 반대 이온으로서 또는 Al의 공급원으로 수산화알루미늄을 사용함으로써 존재할 수 있다. 하이드록사이드 이온의 적합한 공급원은 또한 알칼리 금속 수산화물, 알칼리토 금속 수산화물, 수산화 암모늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며; 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화암모늄 및 이들의 혼합물; 더 흔히 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화암모늄 및 이들의 혼합물; 가장 흔히 수산화나트륨 및/또는 수산화칼륨이다. 합성 혼합물은 하이드록사이드 이온 공급원을 0 내지 1.0, 예를 들어 0.05 내지 0.8, 예를 들어 0.1 내지 0.6 또는 0.15 내지 0.5, 예를 들어 0.2 내지 0.5의 OH/Y 몰비로 포함할 수 있다. 대안적으로, 합성 혼합물에는 하이드록사이드 이온 공급원이 실질적으로 없을 수 있다.

[0076] EMM-70 물질의 제조에 사용되는 합성 혼합물은 0.05 미만, 예를 들어 0 내지 0.04 미만, 또는 0 내지 0.02, 또는 0 내지 0.01, 예를 들어, 0의 F/Si 몰비로 플루오라이드 이온(F)을 포함한다. 특히, EMM-70 제올라이트 제조에 사용되는 합성 혼합물에는 플루오라이드 이온(F)이 실질적으로 없다. 이는 플루오라이드 이온의 공급원이 임의의 실질적인 양으로 합성 혼합물에 첨가되지 않는다는 것을 의미하며, 예를 들어 합성 혼합물은 0.05 미만, 예를 들어 0.02 미만, 0.01 미만 또는 심지어 0.005 미만, 예를 들어 0의 F/Si 몰비를 갖는다. 상기 플루오라이

드 이온(F)은, 존재하는 경우, 분자체 합성 혼합물에서 플루오라이드 이온을 방출할 수 있는 임의의 화합물, 예를 들어 불화수소(HF); 바람직하게는 금속이 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬 또는 바륨인 금속 불화물과 같은 하나 또는 여러 개의 플루오라이드 이온을 함유하는 염; 불화암모늄(NH₄F); 및 중불화암모늄(NH₄HF₂)으로부터 유래될 수 있다. 예를 들어 임의적인 알칼리 또는 알칼리토 금속 양이온(M) 공급원에 소량의 플루오라이드 이온(F)이 불순물로 존재할 수도 있다.

[0077] 합성 혼합물은 임의적으로, 플루오라이드 이온과는 다른 적어도 하나의 할라이드 이온(W) 공급원을 추가로 함유할 수 있으며, 이는 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 할라이드 이온(W)의 공급원은 분자체 합성 혼합물에서 할라이드 이온을 방출할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 예를 들어, 할라이드 이온은 구조 유도체(Q)의 반대 이온으로 존재할 수 있다. 할라이드 이온 공급원의 비제한적인 예에는 염화수소, 염화암모늄, 브롬화수소, 브롬화암모늄, 요오드화수소 및 요오드화암모늄; 바람직하게는 금속이 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬 또는 바륨인 금속 할로겐화물과 같은, 하나 또는 여러 개의 할라이드 이온을 함유하는 염; 할로겐화암모늄; 또는 테트라메틸암모늄 할로겐화물 또는 테트라에틸암모늄 할로겐화물과 같은 테트라알킬암모늄 할로겐화물이 포함된다. 예를 들어 임의적인 알칼리 또는 알칼리토 금속 양이온(M) 공급원에는 소량의 할라이드 이온(W)이 불순물로 존재할 수도 있다. 할라이드 이온(W)은 0 내지 0.2, 예를 들어 0 내지 0.1, 예를 들어 0.1 미만 또는 심지어 0의 W/Y 몰비로 존재할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 합성 혼합물에는 할라이드 이온(W)이 실질적으로 없을 수 있다.

[0078] 합성은 핵생성 시드(nucleating seed)를 첨가하여 또는 첨가하지 않고 수행할 수 있다. 핵생성 시드가 합성 혼합물에 첨가되는 경우, 시드는 본 개시의 제올라이트 또는 이전 합성으로부터의 EMM-70 물질과 동일하거나 다른 구조일 수 있으며, 적합하게는 합성 혼합물을 기준으로 약 0.01 중량ppm 내지 약 10,000 중량ppm, 예를 들어 합성 혼합물의 약 100 중량ppm 내지 약 5,000 중량ppm으로 존재할 수 있다.

[0079] 합성 혼합물은 전형적으로 물을 1 내지 100, 예를 들어 10 내지 80 또는 15 내지 50, 예를 들어 20 내지 40, 예를 들어 25 또는 30의 H₂O/Y 몰비로 포함한다. 기본 혼합물 내의 성분의 성질에 따라, 합성 혼합물에 대해 원하는 용매 대 Y 몰비가 달성되도록 기본 혼합물의 용매(예를 들어, 수산화물 용액으로부터의 물, 및 임의적으로 실리카 공급원의 가수분해로부터의 메탄올 및 에탄올)의 양은 제거될 수 있다. 용매 함량을 줄이기 위한 적합한 방법에는 주변 공기, 건조 질소, 건조 공기와 같은 정적 또는 유동 분위기 하에서 증발 또는 분무 건조 또는 동결 건조가 포함될 수 있다. 용매 제거 공정 동안 너무 많은 물이 제거되는 경우, 원하는 H₂O/Y 몰비를 달성하기 위해 생성된 혼합물에 물을 첨가할 수 있다. 일부 예에서, 제거가 충분한 H₂O/Y 몰비를 갖는 경우 물 제거는 필요하지 않다.

[0080] 본 개시의 제올라이트를 제조하는 데 사용되는 성분의 다양한 공급원, 예를 들어 4가 원소 공급원(실리카 공급원) 또는 3가 원소 공급원(알루미늄 공급원)에 CH₂ 형태의 탄소가 존재할 수 있으며, 이는 가교 원자로서 제올라이트 골격에 통합될 수 있다. SDA가 제거된 후 질소 원자가 가교 원자로서 제올라이트 골격의 골격에 혼입될 수 있다.

[0081] 하나 이상의 양태에서, 용매 조정(예를 들어, 원하는 물 대 실리카 비율이 달성되는 경우) 후 합성 혼합물은 기본 혼합물의 적합한 균질화를 보장하기 위해, 예를 들어 1,000~3,000rpm(예: 2000rpm)의 혼합 속도로 이중 비대칭 원심 혼합(예: FlackTek speedmixer)을 사용하여 교반 또는 고전단 블렌딩과 같은 기계적 공정에 의해 혼합될 수 있다.

[0082] 그 후, 합성 혼합물은 제올라이트가 형성되기에 적합한 결정화 조건에 적용된다. 제올라이트의 결정화는 적절한 반응기 용기, 예를 들어 적절한 온도로 유지되는 대류 오븐에 배치된 Teflon® 라이닝 또는 스테인레스 스틸 오토클레이브에서 정적 또는 교반 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0083] 상기 방법의 단계 (b)의 결정화는 전형적으로 100℃ 내지 200℃, 예를 들어 120℃ 내지 170℃의 온도에서, 사용된 온도에서 결정화가 일어나기에 충분한 시간 동안 수행된다. 예를 들어, 더 높은 온도에서는, 결정화 시간이 단축될 수 있다. 예를 들어, 상기 방법의 단계 (b)의 결정화 조건은 1일 내지 100일, 예를 들어 1일 내지 50일, 예를 들어 10일 또는 20일 내지 40일 동안 가열하는 것을 포함할 수 있다. 결정화 시간은, 합성 혼합물을 다양한 시간에 샘플링하고 침전된 고체의 X-선 결정도 및 수율을 결정하는 것과 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 정립될 수 있다. 본원에서 달리 명시하지 않는 한, 측정된 온도는 가열되는 물질의 주변 환경의 온도, 예를 들어 물질이 가열되는 분위기의 온도이다.

- [0084] 전형적으로, 제올라이트는 용액으로 형성되며 원심분리 또는 여과와 같은 표준 수단에 의해 회수될 수 있다. 분리된 제올라이트는 또한 세척되고, 원심분리 또는 여과를 통해 회수되고, 건조될 수 있다.
- [0085] 본 개시의 제올라이트는, 유기 화합물 전환 공정에서 흡착제 또는 촉매로서 사용되는 경우, 적어도 부분적으로 탈수(예를 들어, 건조)될 수 있다. 이는, 공기, 질소 등과 같은 분위기 하에 대기압, 아대기압(subatmospheric pressure) 또는 초대기압(superatmospheric pressure)에서 30분 내지 48시간 동안 80℃ 내지 500℃, 예컨대 90℃ 내지 370℃ 범위의 온도로 가열하여 수행할 수 있다. 탈수는 또한, 분자체를 진공 상태에 두는 것만으로 상온에서 수행될 수도 있으나, 충분한 양의 탈수를 얻기 위해서는 더 오랜 시간이 필요하다.
- [0086] 결정화 공정의 결과, 회수된 생성물은 합성에 사용된 구조 유도제의 적어도 일부를 공극 내에 함유한다. 따라서, 단계 (c)에서 회수된 합성된 상태의 제올라이트는, 합성 중에 공극에 혼입된 SDA의 일부 또는 전부를 제거하기 위해 열 처리 또는 다른 처리를 거칠 수 있다. 합성된 상태의 제올라이트의 열처리(예를 들어, 하소)는 전형적으로, 로(furnace) 내에서 공기, 질소, 오존 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 분위기 하에 SDA의 일부 또는 전부를 제거하기에 충분한 고온에 물질을 노출시킨다. 열처리에는 아대기압이 사용될 수 있지만, 편의상의 이유로 대기압이 바람직하다. 열처리는 925℃ 이하, 예를 들어 300℃ 내지 700℃ 또는 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행될 수 있다. 측정되는 온도는 샘플 주변 환경의 온도이다. 열처리(예를 들어, 하소)는, 공기에서 물을 제거하는 건조제를 함유한 건조 튜브에 노출된, 건조 공기의 박스형 로에서 수행될 수 있다. 가열은 일반적으로 적어도 1분 동안 하소되며 일반적으로 1일을 넘지 않거나 최대 수 일 동안 하소된다. 가열은 먼저 질소 분위기에서 수행될 수 있으며, 그 후 그 분위기는 공기 및/또는 오존으로 전환될 수 있다.
- [0087] 제올라이트는 또한, 잔류 알칼리 금속 양이온 및/또는 알칼리토 금속 양이온을 제거하고 이를 양성자로 대체하여 산 형태의 분자체를 생성하기 위해, 예를 들어 질산암모늄, 염화암모늄 및 아세트산암모늄과 같은 수성 암모늄 염으로 이온-교환 처리될 수 있다. 원하는 정도까지, 알칼리 금속 양이온과 같은, 합성된 상태의 물질의 원래 양이온은, 다른 양이온과의 이온-교환에 의해 대체될 수 있다. 바람직한 대체 양이온은 수소 이온, 수소 전구체, 예를 들어 암모늄 이온, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이온-교환 단계는, 제조된 상태의 분자체가 건조된 후에 수행될 수 있다. 이온-교환 단계는 하소 단계 이전 또는 이후에 수행될 수 있다.
- [0088] 임의적으로, 제올라이트가 붕소 원자를 포함하는 실시양태(예를 들어 제올라이트가 보로실리케이트인 경우)에서, 열수 합성 반응 후 교환 공정 동안 알루미늄 원자가 (SDA의 일부 또는 전부가 제거된) 제올라이트 골격에 도입될 수 있다. 이러한 교환 공정은, 골격 실리케이트 내의 붕소 원자의 적어도 일부 및 실질적으로 최대 전부를 알루미늄 원자로 교환하기에 충분한 조건 하에서, 알루미늄 염을 포함하는 수용액과 같은 알루미늄 공급원에 제올라이트를 노출시키는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하소된 상태의 보로실리케이트 제올라이트는, 붕소를 포함하는 하소된 상태의 제올라이트를 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화알루미늄 및/또는 아세트산알루미늄의 용액과 함께 (예를 들어, 밀봉된 오토클레이브 내에서 일반 오븐에서 100℃로 또는 개방형 시스템에서 끓는점으로) 가열함으로써 알루미늄노실리케이트로 전환될 수 있다. 그 후, 알루미늄 처리된 제올라이트는 여과에 의해 회수되고 탈이온수로 세척될 수 있다.
- [0089] 제올라이트는 또한 스티밍(steaming) 및/또는 용매 세척과 같은 다른 처리로 처리될 수도 있다. 이러한 처리는 당업자에게 잘 알려져 있으며 원하는 대로 분자체의 특성을 변형시키기 위해 수행된다.
- [0090] SDA의 일부 또는 전부가 제거된 본 개시의 제올라이트는 흡착제로서, 또는 매우 다양한 탄화수소 전환, 예를 들어 유기 화합물의 전환된 생성물로의 전환에서 촉매 또는 촉매용 지지체로서 사용될 수 있다.
- [0091] 본 개시의 제올라이트(SDA의 일부 또는 전부가 제거된 것)는, 예를 들어 물질에 대해 차등적 수착(differential sorption) 특성을 갖는 증기 또는 액체 상의 성분 혼합물로부터 하나 이상의 성분을 분리하기 위한 흡착제로서 사용될 수 있다. 따라서, 상기 혼합물을 상기 제올라이트와 접촉시켜 하나의 성분을 선택적으로 수착함으로써, 제올라이트에 대해 차등적 수착 특성을 갖는 성분들의 혼합물로부터 적어도 하나의 성분을 부분적으로 또는 실질적으로 완전히 분리할 수 있다. 예를 들어, 공급원료(feedstock)의 하나 이상의 원하는 성분을 공급원료의 나머지 성분으로부터 선택적으로 분리하기 위한 공정에서, 공급원료는 효과적인 수착 조건에서 본 개시의 알루미늄노실리케이트 제올라이트를 포함하는 수착제(sorbent)와 접촉하여 수착된 생성물 및 유출(effluent) 생성물을 형성할 수 있다. 원하는 성분 중 하나 이상이 상기 수착된 생성물 또는 상기 유출 생성물로부터 회수된다.
- [0092] 본 개시의 제올라이트(SDA의 일부 또는 전부가 제거된 것)는 또한 다양한 유기 화합물 전환 공정을 촉매작용하기 위한 촉매로서 사용될 수 있다. 단독으로 또는 다른 결정질 촉매를 포함하는 하나 이상의 다른 촉매 활성 물질과 조합하여 본원에 기술된 제올라이트에 의해 효과적으로 촉매작용되는(catalyzed) 화학 전환 공정의

예에는, 산 활성을 갖는 촉매를 필요로 하는 공정이 포함된다. 본원에 기술된 제올라이트에 의해 촉매작용될 수 있는 유기 전환 공정의 예에는 분해, 수침분해, 이성질체화, 중합, 개질(reforming), 수소화, 탈수소화, 탈랍(dewaxing), 수소탈납화, 흡착, 알킬화, 트랜스알킬화, 탈알킬화, 수침탈고리화, 불균등화(disproportionation), 올리고머화, 탈수소고리화, 메탄올의 올레핀으로의 전환, deNOx 적용례(application) 및 이들의 조합이 포함된다. 탄화수소 공급물의 전환은 원하는 공정 유형에 따라, 예컨대 유동층, 이동층 또는 고정층 반응기와 같은 임의의 편리한 방식으로 수행될 수 있다.

[0093] 본 개시의 제올라이트는, 마무리처리된 생성물(finished product)에 추가적인 경도를 제공하는 결합제 및/또는 매트릭스 물질과 같은 다른 물질과의 조합에 의해 생성물 조성물로 제형화될 수 있다. 이러한 다른 물질은 불활성이거나 촉매-활성 물질일 수 있다.

[0094] 예를 들어, 본 개시의 제올라이트를, 사용 중에 사용되는 온도 및 기타 조건에 저항성이 있는 다른 물질과 통합하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 물질에는, 합성 또는 자연 발생 제올라이트뿐만 아니라 점토와 같은 무기 물질, 실리카 및/또는 알루미늄과 같은 금속 산화물 및 이들의 혼합물이 포함된다. 금속 산화물은 자연 발생적이거나, 실리카와 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 젤라틴성 침전물 또는 젤의 형태일 수 있다. 본 개시의 제올라이트와 함께(즉, 결정이 활성인 제조된 상태의 제올라이트의 합성 중에 존재하거나 그와 함께 조합되는) 저항성 물질을 사용하는 것은 특정 유기 전환 공정에서 촉매의 전환율 및/또는 선택성을 변화시키는 경향이 있다. 비활성 저항성 물질은 주어진 공정에서 전환량을 제어하는 희석제로서 적절하게 역할을 하여, 반응 속도를 제어하는 다른 수단을 사용하지 않고도, 경제적이고 질서 있는 방식으로 생성물을 수득할 수 있게 한다. 이러한 물질은, 예컨대 벤토나이트 및 카올린과 같은 자연 발생 점토에 혼입되어, 상업적 작동 조건에서 생성물의 파쇄(crush) 강도를 향상시킬 수 있다. 상기 비활성 저항성 물질, 즉 점토, 산화물 등은 촉매용 결합제로서 기능한다. 양호한 파쇄 강도를 갖는 촉매는, 상업적 용도에서는 상기 촉매가 분말형 물질로 파쇄되는 것이 방지되는 것이 바람직하기 때문에, 유리할 수 있다.

[0095] 사용될 수 있는 자연 발생 점토는 몬모릴로나이트 및 카올린 계열을 포함하고, 이 계열에는 서브벤토나이트, 및 일반적으로 Dixie, McNamee, Georgia 및 Florida 점토로 알려진 카올린, 또는 주요 광물 성분이 할로이사이트, 카올리나이트, 디카이트, 나크라이트, 아녹사이트인 기타 물질이 포함된다. 이러한 점토는, 원래 채굴된 그대로의 상태(raw state)로 사용되거나, 하소, 산 처리 또는 화학적 개질을 거친 후 사용될 수 있다. 본 개시의 제올라이트와 배합하는 데 유용한 결합제는 또한 실리카, 지르코니아, 티타니아, 마그네시아, 베릴리아, 알루미늄, 이트리아, 산화갈륨, 산화아연 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 무기 산화물을 포함한다.

[0096] 전술한 물질 이외에, 본 개시의 제올라이트는 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아와 같은 다공성 매트릭스 물질뿐만 아니라 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아와 같은 3원 조성물과 복합체화될 수 있다.

[0097] 이들 결합제 물질은 다양한 탄화수소 분리 공정에서 발생하는 온도 및 기타 조건, 예를 들어 기계적 마모에 대한 저항성을 갖는다. 따라서, 본 개시의 제올라이트는 결합제를 갖는 압출물의 형태로 사용될 수 있다. 이들은 전형적으로 펠(pill), 구형 또는 압출물을 형성함으로써 결합된다. 압출물은 일반적으로, 임의적으로 결합제의 존재 하에, 분자체를 압출하고, 생성된 압출물을 건조 및 하소하여 형성된다. 필요에 따라, 스티밍 및/또는 이온-교환과 같은 추가 처리가 수행될 수 있다. 분자체는 임의적으로, 적어도 100 m²/g, 예를 들어 적어도 200 m²/g, 임의적으로 적어도 300 m²/g의 표면적을 갖는 결합제와 결합될 수 있다.

[0098] 분자체와 무기 산화물 매트릭스의 상대 비율은 넓게 변할 수 있으며, 분자체 함량은 복합체의 약 1 중량% 내지 약 100 중량% 범위이며, 보다 일반적으로는, 특히 복합체가 압출물의 형태로 제조되는 경우에는, 복합체의 약 2 중량% 내지 약 95 중량%, 임의적으로 약 20 중량% 내지 약 90 중량% 범위이다.

[0099] 본 개시의 제올라이트는 또한, 텅스텐, 바나듐, 몰리브덴, 레늄, 니켈, 코발트, 크롬, 망간, 또는 귀금속(예컨대 백금 또는 팔라듐)과 같은 수소화 성분(여기서 수소화-탈수소화 기능이 수행됨)과 친밀 조합(intimate combination)되어 사용될 수 있다. 이러한 수소화 성분은 다음 공정 중 하나 이상을 통해 조성물에 혼입될 수 있다: 공결정화; IIIA족 원소(예컨대, 알루미늄)가 상기 구조에 존재하는 정도까지 조성물 내로 교환됨; 또는 물리적으로 친밀하게 혼합됨. 이러한 성분은 또한, 예를 들어 분자체를 수소화 금속-함유 이온으로 처리함으로써 제올라이트 내에 또는 그 위에 함침될 수 있다. 예를 들어, 백금의 경우, 이러한 목적에 적합한 백금 화합물에는 클로로백금산(chloroplatinic acid), 제1 염화백금(platinous chloride) 및 백금 아민 착물을 함유하는

다양한 화합물이 포함된다. 금속들의 조합 및 이의 도입 방법이 사용될 수도 있다.

[0100] 당업자는, 본 개시의 제올라이트가 비정질 물질, 다른 토폴로지(topology)를 갖는 단위 셀(예를 들어, 생성된 촉매의 성능에 영향을 미칠 수 있거나 미치지 않을 수 있는 석영 또는 다른 골격 유형의 분자체) 및/또는 기타 불순물(예컨대, 중금속 및/또는 유기 탄화수소)과 같은 불순물을 함유할 수 있음을 이해할 것이다. 본 개시의 제올라이트와 공존하는 상이한 골격 유형의 분자체의 전형적인 예는, 예를 들어 FAU 또는 IWV 골격 유형 분자체, 예를 들어 포자사이트(faujasite) 및 ITQ-27이다. 본 개시의 제올라이트는 바람직하게는 불순물이 실질적으로 없다. 본원에 사용된 용어 "불순물이 실질적으로 없는"(또는 대안적으로 "실질적으로 순수한")은, 알루미늄실리케이트 제올라이트가 소량(50 중량% 미만), 바람직하게는 20 중량% 미만, 보다 바람직하게는 10 중량% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 1 중량% 미만(예를 들어, 0.5 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만)의 이러한 불순물(예: "비-EMM-70 물질")을 함유함을 의미하고, 이때 상기 중량 퍼센트(중량%) 값은 불순물 및 순수 제올라이트의 합친 중량을 기준으로 한 것이다. 불순물의 양은 분말 XRD, 회전 전자 회절 및/또는 SEM/TEM(예컨대, 상이한 결정 모폴로지)을 통해 적절하게 결정될 수 있다.

[0101] 본 명세서에 기재된 제올라이트는 실질적으로 결정질이다. 본원에 사용된 용어 "결정질"은, 비제한적으로 단일 성분 또는 다성분 결정 형태(예를 들어 용매화물, 수화물 및 공결정을 포함함)를 비롯한 물질의 결정질 고체 형태를 지칭한다. 결정질은 분자가 규칙적인 반복 및/또는 질서있는 배열을 가지며 구별 가능한 결정 격자를 갖는 것을 의미할 수 있다. 예를 들어, 제올라이트는 상이한 물 또는 용매 함량을 가질 수 있다. 상이한 결정질 격자는 XRD(예: 분말 XRD)와 같은 고체 상태 특성화 방법으로 식별할 수 있다. 관련 기술분야의 당업자에게 공지된 다른 특성화 방법은 결정질 형태를 식별하는 데 도움이 될 뿐만 아니라 안정성 및 용매/수분 함량을 결정하는 데도 도움이 될 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어 "실질적으로 결정질"은, 기술된 물질의 샘플 중량의 대부분(50 중량% 초과)이 결정질이고, 샘플의 나머지 부분이 비결정질 형태임을 의미한다. 하나 이상의 측면에서, 실질적으로 결정질인 샘플은 적어도 95%의 결정도(예를 들어, 5%의 비결정질 형태), 적어도 96%의 결정도(예를 들어, 4%의 비결정질 형태), 적어도 97%의 결정도(예를 들어, 3%의 비결정질 형태), 적어도 98% 결정도(예를 들어, 약 2%의 비결정질 형태), 적어도 99% 결정도(예를 들어, 1%의 비결정질 형태) 및 100% 결정도(예를 들어, 0%의 비결정질 형태)를 갖는다.

[0102] 본 발명의 양태는 특정 예를 통해 더 자세히 설명된다. 하기 실시예는 설명의 목적으로 제공되며 어떤 방식으로든 본 발명을 제한하려는 의도가 없다. 관련 기술 분야의 숙련자는 본질적으로 동일한 결과를 산출하기 위해 다양한 매개변수가 변경되거나 수정될 수 있다는 것을 쉽게 인식할 것이다.

[0103] **실시예**

[0104] 본 개시는 범위를 제한함이 없이 아래에서 추가로 설명된다.

[0105] 이들 실시예에서, 합성된 상태의 물질 및 하소된 상태의 물질의 X-선 회절(XRD) 패턴은 X-선 분말 회절계(Bruker DaVinci D8 Discovery 기기)에서 Cu K_α 방사선, Vantec 500 검출기를 갖춘 Bragg-Brentano 기하구조학을 사용하여 4° 내지 36°의 2-세타 범위에서 연속 모드로 기록되었다. 평면간 간격(interplanar spacing)인 d-간격은 옹스트롬 단위로 계산되었으며, 라인의 상대 강도 I/I₀는 배경 위의 가장 강한 라인의 강도에 대한 피크 강도의 비이다. 상기 강도는 로렌츠(Lorentz) 및 편광 효과에 대해 보정되지 않는다. 2-세타에서 회절 피크의 위치와 라인의 상대 피크 면적 강도 I/I₀(여기서 I₀는 배경 위의 가장 강한 라인의 강도임)는 MDI Jade 피크 검색 알고리즘을 사용하여 결정되었다. 단일 라인으로 나열된 회절 데이터는, 결정학적 변화의 차이와 같은 특정 조건 하에서, 분해된(resolved) 라인 또는 부분적으로 분해된 라인으로 나타날 수 있는 다중 중첩 라인으로 구성될 수 있음을 이해해야 한다. 전형적으로, 결정학적 변화에는, 골격 연결성의 변화는 없는, 단위 셀 매개변수의 경미한(minor) 변화 및/또는 결정 대칭성의 변화가 포함될 수 있다. 상대 강도의 변화를 포함한 이러한 경미한 영향은 또한 양이온 함량, 골격 조성, 공극 충전 특성 및 정도, 결정 크기 및 모양, 선호하는 배향, 및 열 및/또는 열수 이력의 차이로 인해 발생할 수도 있다.

[0106] 합성된 상태의 물질의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 Hitachi 4800 주사 전자 현미경으로 얻었다. SEM 이미지는 생성물 순도 평가를 돕기 위해 사용되었다. SEM 이미지에서 분명히 다른 결정 형태가 존재한다는 것은 다른 결정질 물질 형태의 불순물의 지표일 수 있다. 이러한 대략적인 분석은, 생성물 XRD 패턴에서 식별할 수 없는 상대적으로 소량의 결정질 불순물의 형성의 존재를 식별하는 데 특히 유용할 수 있다.

[0107] 물질의 전체 BET 표면적(S_{BET})은, 액체 질소 온도에서 질소 흡착-탈착을 사용하여 문헌[S. Brunauer, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, v.60, 309]에 기재된 BET 방법에 의해 결정되었고, 이를 본원에 참고로 인용한다. t-

plot 방법으로 물질의 외부 표면적(S_{ext})을 구하고, 전체 BET 표면적(S_{BET})에서 외부 표면적(S_{ext})을 빼서 물질의 미세공극 표면적(S_{micro})을 계산하였다.

- [0108] 물질의 미세공극 부피(V_{micro})는 관련 기술분야에 공지된 방법을 사용하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 물질의 미세공극 부피는 질소 물리흡착으로 측정할 수 있으며, 데이터는 문헌[Lippens, B.C. et al., "Studies on pore system in catalysts: V. The t method", *J. Catal.*, v.4, 319 (1965)]에 설명된 t-플롯 방법으로 분석할 수 있고, 상기 문헌은 미세공극 부피 방법을 기술하고 본 명세서에 참고로 인용된다.
- [0109] 실시예 2 내지 7의 합성에 사용된 몰비 및 조건과 생성된 생성물은 하기에 상세하게 설명되어 있으며 표 3에 요약되어 있다.
- [0110] **실시예 1a: 1,2,3-트리메틸-4,5,6,7-테트라하이드로-1H-벤조[d]이미다졸-3-움 양이온(SDA-1)의 합성**
- [0111] 2-메틸-4,5,6,7-테트라하이드로-1H-벤조이미다졸: 40 g의 2-메틸벤조이미다졸을 320 mL의 빙초산(glacial acid)에 용해시켰다. 15 g의 팔라듐(탄소 상 10 중량%)을 첨가하고, 반응 혼합물을 120°C의 온도 및 80 bar의 압력 하에서 24시간 동안 수소로 처리하였다. 용액을 셀라이트 상에서 여과하고, 빙초산으로 세척하였다. 용매를 진공 하에 증발시킨 다음, 수산화나트륨 용액을 첨가하여 용액의 pH를 9 내지 10으로 만들었다. 침전물을 여과하고, 물로 세척한 후, 클로로포름에 용해시키고, 포화 염화나트륨 용액으로 추출하였다. 유기 상을 황산나트륨 상에서 건조하고, 여과하고, 진공 하에 농축하였다.
- [0112] 1,2,3-트라이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로-1H-벤조[d]이미다졸-3-움 요오다이드: 13.6 g의 2-메틸-4,5,6,7-테트라하이드로-1H-벤조이미다졸, 70 g의 요오도메탄 및 27 g의 탄산칼륨을 자기 교반 막대가 장착된 250 mL 환저 플라스크에 있는 150 mL의 아세토니트릴(CH_3CN)에 첨가하였다. 이어서, 현탁액을 18시간 동안 환류시킨 후, 실온으로 냉각하였다. 이어서, 용액을 부흐너 깔대기를 통해 여과하고, 여과액을 회전증발기(rotovap)로 농축하였다. 농축된 용액에 다이클로로메탄을 첨가하여 남은 칼륨 염을 제거하였다. 다이클로로메탄 중의 여액을 회전증발기로 농축하고, 진공 하에서 건조하여 1,2,3-트라이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로-1H-벤조[d]이미다졸-3-움 요오다이드를 수득하였다.
- [0113] 1,2,3-트라이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로-1H-벤조[d]이미다졸-3-움 하이드록사이드: 상기 요오다이드 염을 이온-교환 수지 Amberlite® IRN78 OH 하이드록사이드 형태(1:3.5:5의 요오다이드:수지:물 비율)에 의해 하이드록사이드 형태로 이온-교환하였다. 교환은 실온에서 밤새 수행하였다.
- [0114] **실시예 1b: 2-에틸-1,3-디메틸-4,5,6,7-테트라하이드로-1H-벤조[d]이미다졸-3-움 양이온(SDA-2)의 합성**
- [0115] 2-메틸벤조이미다졸을 2-에틸벤조이미다졸로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1a의 3단계 공정을 따랐다.
- [0116] **실시예 2: SDA-1, USY 제올라이트, Si/Al=15**
- [0117] 23mL Steel Parr 오토클레이브용 PTFE 라이너에서, SDA-1 용액 2.87g(13.9wt%), NaOH 용액 0.72g(4wt%), 탈이온수 2.16g 및 Si/Al 몰비가 15인 Ultrastable Y(USY) 제올라이트(Zeolyst에서 CBV720으로 구입 가능) 0.190g을 함께 혼합하여 하기 몰비의 조성을 갖는 합성 혼합물을 생성했다:
- [0118] 25 H₂O : 1 SiO₂ : 0.033 Al₂O₃ : 0.23 QOH : 0.07 NaOH.
- [0119] 그런 다음, 상기 라이너의 뚜껑을 닫고 23mL Parr 오토클레이브 내에 밀봉하고 대류 오븐 내부의 스피트(nest) 내에 배치했다. 반응기를 텀블링 조건(약 30rpm) 하에 6주 동안 160°C에서 가열하였다. 생성물을 여과하여 분리하고 탈이온수로 행구고 건조시켰다. 그런 다음 합성된 상태의 물질을 3° C/분의 램핑 속도(ramping rate)로 상자로(box furnace) 내에서 공기 중에서 580° C까지 하소했다. 온도는 8시간 동안 580° C로 유지된 후 상자로가 냉각될 수 있도록 했다.
- [0120] 합성된 상태와 하소된 상태의 물질의 XRD 분석은, 이 물질이 2-세타 및 d-간격 측면에서 각각 합성된 상태의 SSZ-64 및 하소된 상태의 SSZ-64와 유사한 분말 XRD 패턴을 가지지만 상대 강도는 차이를 보여줬다(WO 2004/013042 A1의 표 I/IA 및 II/IIA에 기재된 것 참조). 이 새로운 생성물은 EMM-70으로 명명되었다. 도 1은 합성된 상태의 생성물의 SEM 이미지를 도시한다. EMM-70의 정확한 구조는 알려져 있지 않다.
- [0121] EMM-70 물질의 하소된 상태의 버전의 미세 공극 표면적(S_{micro})은 505 m²/g이었고, 외부 표면적(S_{ext})은 63 m²/g이

었고, 미세 공극 부피(V_{micro})는 0.18cc/g이었다.

[0122] **실시예 3: SDA-1, USY 제올라이트, Si/Al=15**

[0123] 본 실시예는 합성 혼합물이 더 많은 양의 SDA-1과 더 적은 양의 NaOH를 함유하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건에서 수행되었으며, 하기 몰비의 조성물을 얻었다:

[0124] 25 H₂O : 1 SiO₂ : 0.033 Al₂O₃ : 0.40 QOH : 0.05 NaOH .

[0125] 160° C에서 4주간 가열한 후, XRD 패턴으로 확인한 바에 따르면 순수한 EMM-70 생성물을 얻었다.

[0126] **비교용의 실시예 4: SDA-1, USY 제올라이트, Si/Al=30**

[0127] 이 실시예는 Si/Al 몰비가 30인 USY 제올라이트(Zeolyst에서 CBV760으로 구입 가능)를 Si 및 Al 공급원으로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 실시하여 결과적으로 합성 혼합물에서 30의 Si/Al 몰비를 생성시켰다. 160° C에서 4주간 가열한 후에도 EMM-70을 얻지 못했다. 생성된 생성물은 문헌 [J.E. Schmidt et al. (2016) *Chem. Eur. J.*, v.22, pp. 4022-4029] 또는 WO 2006/055305 A2에 개시된 바와 같이 XRD 패턴을 기반으로 ITQ-27로 식별되었다.

[0128] **실시예 5: SDA-2, USY 제올라이트, Si/Al=15**

[0129] SDA-1을 SDA-2로 대체하고, Q/Si 몰비가 0.23이 아닌 0.25인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 실시하였다. 160° C에서 4주 동안 가열한 후 XRD 패턴으로 확인된 바에 따르면 순수한 EMM-70 생성물을 얻었다. 도 2 및 3은 실시예 5의 합성된 상태의 생성물 및 하소된 상태의 생성물의 분말 XRD 패턴을 나타낸다. 하기 표 4 및 5는 실시예 5의 합성된 상태 및 하소된 상태의 EMM-70 생성물에 대한 피크 및 강도 목록을 나타낸다. 도 4는 실시예 5의 합성된 상태의 생성물의 SEM 이미지를 보여준다.

[0130] **실시예 6: SDA-2, USY 제올라이트, Si/Al=15**

[0131] 이 실시예는 합성 혼합물이 다양한 양의 SDA-2, NaOH 및 물을 함유한다는 점을 제외하고는 실시예 5와 동일한 조건에서 수행되었으며, 그 결과 하기 몰비의 조성물이 생성되었다:

[0132] 30 H₂O : 1 SiO₂ : 0.033 Al₂O₃ : 0.20 QOH : 0.10 NaOH.

[0133] 160° C에서 5주 동안 가열한 후, XRD 패턴으로 확인된 바에 따르면 소량의 ITQ-27을 포함하는 EMM-70 생성물이 얻어졌다.

[0134] **실시예 7: SDA-2, 콜로이드 실리카, 알루미늄나트륨, Si/Al=15**

[0135] 본 실시예는 Ludox HS40(40중량% 콜로이드 실리카 현탁액)을 Si 공급원으로 사용하고 알루미늄 나트륨(NaAlO₂, 25중량% Al₂O₃, 19.3중량% Na₂O)을 Al 공급원으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 조건으로 실시하였다. NaOH 또한 약간 더 높은 0.15의 Na/Si 몰비로 존재했다. 160° C에서 5주 동안 가열한 후, XRD 패턴으로 확인된 바에 따르면 소량의 ITQ-27을 포함하는 EMM-70 생성물이 얻어졌다.

[0136] **실시예 8: SDA-2, USY 제올라이트, Si/Al=15**

[0137] 본 실시예는 합성 혼합물이 더 많은 양의 SDA-2를 함유하고 NaOH 없이 수행된 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 조건에서 수행되었으며, 그 결과 하기 몰비의 조성물이 생성되었다:

[0138] 25 H₂O : 1 SiO₂ : 0.033 Al₂O₃ : 0.35 QOH.

[0139] 160° C에서 3주간 가열한 후, XRD 패턴으로 확인된 바에 따르면 용해되지 않은 포자사이트 제올라이트 상을 갖는 EMM-70 생성물이 얻어졌다.

[0140] [표 3]

실시예	Si 공급원	Al 공급원	SDA	Si/Al	H ₂ O/Si	Q/Si	OH/S	M/S _i	온도 (°C)	시간 (주)	생성물
2	USY (Si/Al=1.5)	USY (Si/Al=1.5)	SDA-1*	15	25	0.23	0.3	0.07	160	6	EMM-70
3	USY (Si/Al=1.5)	USY (Si/Al=1.5)	SDA-1*	15	25	0.4	0.45	0.05	160	4	EMM-70
4	USY (Si/Al=3.0)	USY (Si/Al=3.0)	SDA-1*	30	25	0.23	0.3	0.07	160	4	ITQ-27
5	USY (Si/Al=1.5)	USY (Si/Al=1.5)	SDA-2**	15	25	0.25	0.32	0.07	160	4	EMM-70
6	USY (Si/Al=1.5)	USY (Si/Al=1.5)	SDA-2**	15	30	0.2	0.3	0.1	160	5	EMM-70 + ITQ-27
7	Ludox HS40	NaAlO ₂	SDA-2**	15	30	0.2	0.35	0.15	160	5	EMM-70 + ITQ-27
8	USY (Si/Al=1.5)	USY (Si/Al=1.5)	SDA-2**	15	25	0.35	0.35	0	170	3	EMM-70 + FAU

[0141]

[0142] * SDA-1 = 1,2,3-트리메틸-4,5,6,7-테트라하이드로-1H-벤조[d]이미다졸-3-움 양이온

[0143] ** SDA-2 = 2-에틸-1,3-디메틸-4,5,6,7-테트라하이드로-1H-벤조[d]이미다졸-3-움 양이온

[0144] [표 4]

2-세타(°)	d-간격 (Å)	상대 강도 [100 x I/(I ₀)]
6.64	13.31	56.9
7.49	11.79	55.4
8.45	10.45	40.1
13.22	6.69	5.2
14.51	6.10	1.3
14.99	5.90	1.7
16.98	5.22	6.8
18.05	4.91	12.0
21.22	4.18	13.2
21.56	4.12	6.4
22.58	3.93	100
23.16	3.84	7.0
24.44	3.64	1.9
25.36	3.51	24.1
26.54	3.36	8.6
27.50	3.24	2.4
28.29	3.15	5.6
29.47	3.03	2.9

[0145]

[0146] [표 5]

2-세타(°)	d-간격 (Å)	상대 강도 [100 x I/(I ₀)]
6.64	13.30	100
7.48	11.81	58.5
8.42	10.49	42.2
10.13	8.72	5.0
11.29	7.83	3.0
12.10	7.31	1.8
13.28	6.66	2.8
14.52	6.10	10.5
14.97	5.91	9.3
17.08	5.19	4.0
18.11	4.89	6.6
21.22	4.18	8.5
22.60	3.93	66.5
25.38	3.51	25.6
26.61	3.35	6.5
28.36	3.14	3.5

[0147]

[0148]

본 개시는 특정 실시양태를 참고하여 기술되고 예시되었지만, 당업자는 본 발명에 본원에 구체적으로 예시되지 않은 많은 다른 변경, 수정 및 변형을 가할 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 또한 수치적 하한치와 수치적 상한치가 본원에 나열될 때 임의의 하한치부터 임의의 상한치까지의 범위가 고려된다는 것이 당업자에게 명백할 것이다. 또한, 본 명세서의 상세한 설명 내의 모든 수치 값은 "약" 표시된 값으로 수정되며, 당업자가 예상할 수 있는 실험적 오차 및 편차를 고려한다.

[0149]

전술한 설명에서, 공지된 명백하거나 예측 가능한 등가물을 갖는 정수 또는 요소가 언급되는 경우, 그러한 등가물은 개별적으로 제시된 것처럼 본 명세서에 포함된다. 본 발명의 진정한 범위를 결정하기 위해 청구범위를 참조해야 하며, 이는 이러한 임의의 등가물을 포함하도록 해석되어야 한다. 또한, 바람직한, 유리한, 편리한 등으로 기술된 본 발명의 정수 또는 특징은 임의적인 것이며 독립항의 범위를 제한하지 않는다는 점은 독자가 이해할 것이다. 더욱이, 이러한 임의적인 정수 또는 특징은 본 발명의 일부 실시양태에서 가능한 이점을 제공하지만 다른 실시양태에서는 바람직하지 않을 수 있고, 따라서 없을 수 있다는 것을 이해해야 한다.

[0150]

추가적으로 또는 대안적으로, 본 개시는 다음에 관한 것이다:

[0151]

실시양태 1: 하소된 형태(calcined form)에서, 하기 표 1 또는 1A의 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는 제올라이트.

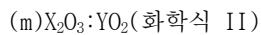
[0152]

실시양태 2: 실시양태 1에 있어서,

[0153]

하기 화학식 II의 분자식을 갖는 제올라이트:

[0154]



[0155]

상기 식에서, $0.017 \leq m \leq 0.1$ 이고; X는 3가 원소이고; Y는 4가 원소이다.

[0156]

실시양태 3: 실시양태 2에 있어서,

[0157]

X는 알루미늄 또는 붕소 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 X는 알루미늄, 붕소, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 X는 알루미늄을 포함하거나 알루미늄인, 제올라이트.

[0158]

실시양태 4: 실시양태 2 또는 3에 있어서,

[0159]

Y는 규소 또는 게르마늄 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 Y는 규소, 게르마늄, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 Y는 규소를 포함하거나 규소인, 제올라이트.

[0160]

실시양태 5: 합성된 형태(as-synthesized form)에서, 하기 표 2 또는 2A의 피크들을 포함하는 X-선 회절 패턴을

갖는 제올라이트.

[0161]

실시양태 6: 실시양태 5에 있어서,

[0162]

하기 화학식 III의 분자식을 갖는 제올라이트:

[0163]

$(q)Q : (m)X_2O_3 : YO_2$ (화학식 III)

[0164]

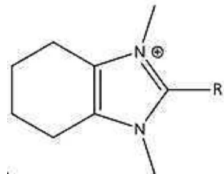
상기 식에서,

[0165]

$0 \leq q \leq 0.5$ 이고; $0.017 \leq m \leq 0.1$ 이고;

[0166]

Q는 하기 화학식 I의 4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하고:



[0167]

(화학식 I)

[0168]

상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이고; X는 3가 원소이고; Y는 4가 원소이다.

[0169]

실시양태 7: 실시양태 6에 있어서,

[0170]

X는 알루미늄 또는 붕소 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 X는 알루미늄, 붕소, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 X는 알루미늄을 포함하거나 알루미늄인, 제올라이트.

[0171]

실시양태 8: 실시양태 6 또는 7에 있어서,

[0172]

Y는 규소 또는 게르마늄 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 Y는 규소, 게르마늄, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 Y는 규소를 포함하거나 규소인, 제올라이트.

[0173]

실시양태 9: 실시양태 6 내지 7 중 어느 하나에 있어서,

[0174]

구조 유도제(Q)가 1,2,3-트라이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온, 2-에틸-1,3-다이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하는, 제올라이트.

[0175]

실시양태 10: 실시양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서,

[0176]

알루미늄노규산염 또는 붕규산염이고; 30 미만, 바람직하게는 5 내지 25, 더욱 바람직하게는 10 내지 25의 Si/Al 또는 Si/B 몰비를 갖는 제올라이트.

[0177]

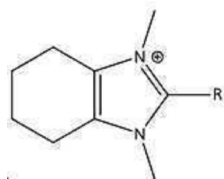
실시양태 11: 실시양태 1 내지 10 중 어느 하나에 따른 제올라이트를 제조하는 방법으로서,

[0178]

(a) 물, 4가 원소(Y) 산화물 공급원, 3가 원소(X) 산화물 공급원, 구조 유도제(Q), 임의적으로 하이드록사이드 이온(OH) 공급원, 및 임의적으로 알칼리 및/또는 알칼리토 금속 원소(M) 공급원을 포함하는 합성 혼합물을 제조하는 단계로서,

[0179]

상기 구조 유도제(Q)가 하기 화학식 I의 4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하고:



[0180]

(화학식 I)

[0181]

[상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이다];

[0182]

상기 합성 혼합물은 30 미만의 Y/X 몰비를 가지고, 플루오라이드(F) 공급원이 존재한다면 F/Y 몰비는 0.05 미만인, 단계;

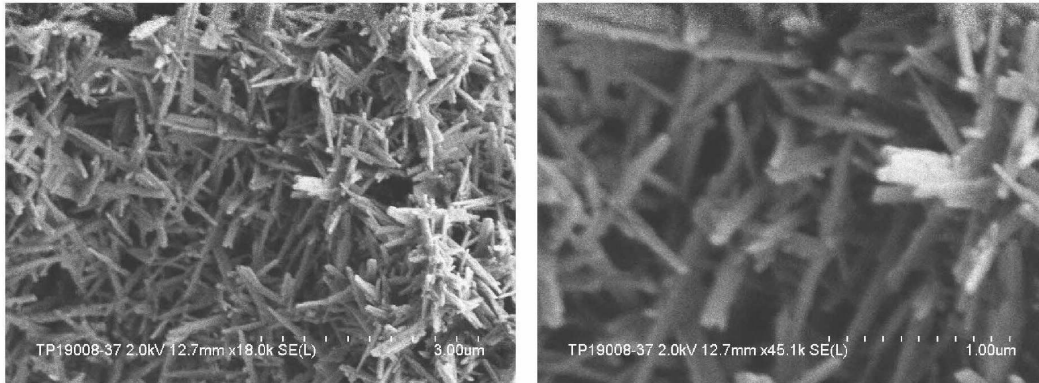
- [0183] (b) 상기 합성 혼합물을, 상기 제올라이트의 결정을 형성하기에 충분한 시간 동안 100 내지 200℃의 온도를 포함하는 결정화 조건 하에 가열하는 단계;
- [0184] (c) 단계 (b)로부터의 제올라이트의 적어도 일부를 회수하는 단계; 및
- [0185] (d) 임의적으로, 단계 (c)에서 회수된 제올라이트를 처리하여 상기 구조 유도제(Q)의 적어도 일부를 제거하는 단계
- [0186] 를 포함하는 방법.
- [0187] 실시양태 12: 실시양태 11에 있어서,
- [0188] 상기 구조 유도제(Q)가 1,2,3-트라이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온, 2-에틸-1,3-다이메틸-4,5,6,7-테트라하이드로벤즈이미다졸륨 양이온 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하는, 방법.
- [0189] 실시양태 13: 실시양태 11 또는 12에 있어서,
- [0190] 상기 구조 유도제(Q)가 할로겐화물, 수산화물, 또는 질산염 형태인, 바람직하게는 수산화물 형태인, 방법.
- [0191] 실시양태 14: 실시양태 11 내지 13 중 어느 하나에 있어서,
- [0192] 3가 원소 X는 알루미늄 또는 붕소 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 X는 알루미늄, 붕소, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 X는 알루미늄을 포함하거나 알루미늄이고, 4가 원소 Y는 규소 또는 게르마늄 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 Y는 규소, 게르마늄, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 Y는 규소를 포함하거나 규소인, 방법
- [0193] 실시양태 15: 실시양태 11 내지 14 중 어느 하나에 있어서,
- [0194] 합성 혼합물이 몰비 면에서 하기 조성을 갖는 방법.

몰비	전형적인 범위	바람직한 범위	더욱 바람직한 범위
Y/X	1 - < 30	5 - 25	5 - 20
Q/Y	0.05 - 1.0	0.1 - 0.8	0.15 - 0.5
OH/Y	0 - 1.0	0.05 - 0.8 (OH가 존재한다면)	0.15 - 0.5 (OH가 존재한다면)
M/Y	0 - 1.0	0.05 - 0.5(M이 존재한다면)	0.05 - < 0.1(M이 존재한다면)
H ₂ O/Y	1 - 100	10 - 80	15 - 50

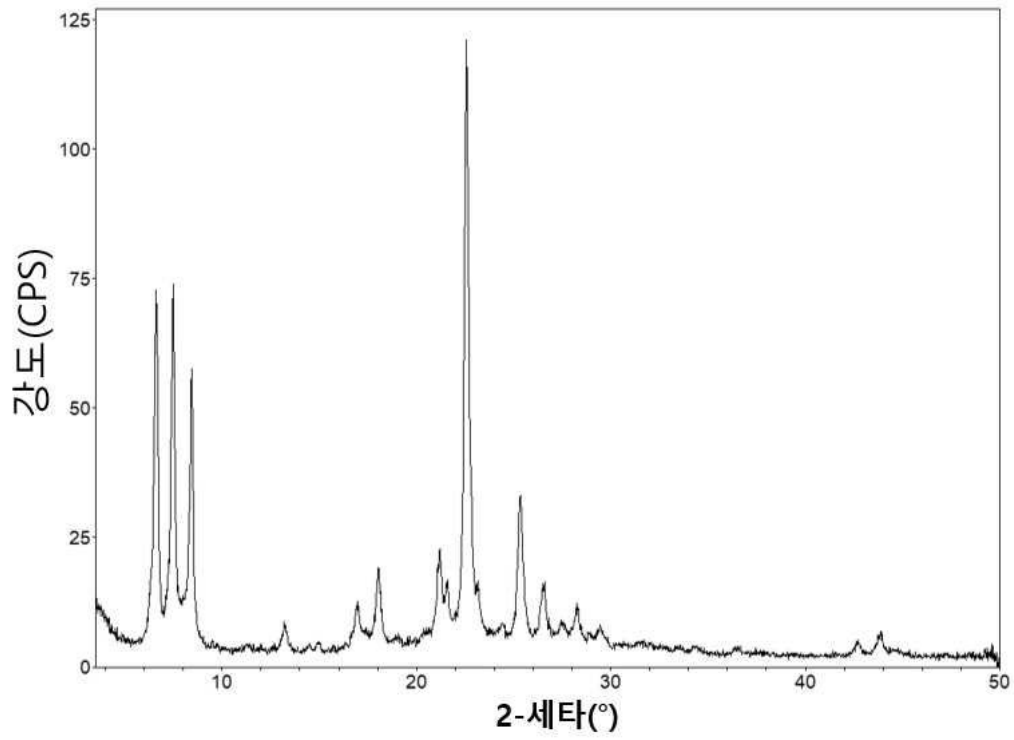
- [0195]
- [0196] 실시양태 16: 실시양태 11 내지 15 중 어느 하나에 있어서,
- [0197] 상기 합성 혼합물이 0 내지 0.02, 바람직하게는 0 내지 0.01의 F/Y 몰비로 플루오라이드(F) 공급원을 포함하고, 가장 바람직하게는 합성 혼합물에 플루오라이드(F) 이온이 실질적으로 존재하지 않는, 방법.
- [0198] 실시양태 17: 유기 화합물을 실시양태 1 내지 10 중 어느 하나의 제올라이트와 접촉시키는 것을 포함하는, 유기 화합물을 전환 생성물(conversion product)로 전환시키는 방법.

도면

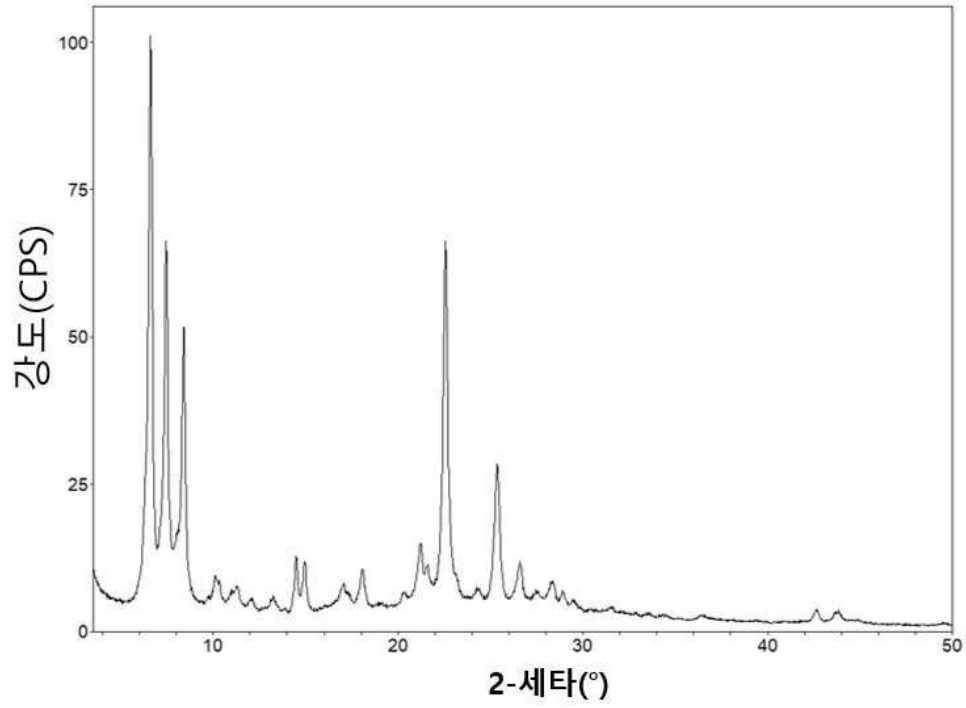
도면1



도면2



도면3



도면4

