


 ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

 (52) СПК
 C01B 39/44 (2016.08); B01J 29/70 (2016.08)

(21)(22) Заявка: 2015121786, 05.11.2013

 (24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 05.11.2013

Приоритет(ы):

 (30) Конвенционный приоритет:
 08.11.2012 US 61/724,136

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2016 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 26.12.2017

 (15) Информация о коррекции:
 Версия коррекции №1 (W1 C2)

 (48) Коррекция опубликована:
 30.05.2018 Бюл. № 16

 (85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 08.06.2015

 (86) Заявка РСТ:
 US 2013/068438 (05.11.2013)

 (87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2014/074492 (15.05.2014)

Адрес для переписки:

 125167, Москва, ул. Викторенко, 5, стр. 1, Бизнес
 Центр Виктори Плаза, патентно-лицензионная
 фирма "Транстехнология", Чалушкиной Е.А.

(72) Автор(ы):

 ПЕТУШКОВ Антон (US),
 ЛИ Хун-Синь (US),
 КОРМАЙЕР Уильям Е. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ПиКью КОРПОРЕЙШН (US)

 (56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 20100168490 A1 (01.07.2010). A.
 B. Pinar et al., Template-Controlled Acidity and
 Catalytic Activity of Ferrierite Crystals, J. of
 Catalysis, v. 263, 2, p. 258-265, 2009. Y. R.-
 Leshkov et al., Impact the Site Distribution of
 Controlling of Al Atoms on Catalytic Properties
 in Ferrierite-Type Zeolites, J. Phys. Chem., 115
 (4), p. 1096-1102, 2011. (см. прод.)

(54) ФЕРРИЕРИТ С МАЛЫМ РАЗМЕРОМ КРИСТАЛЛОВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

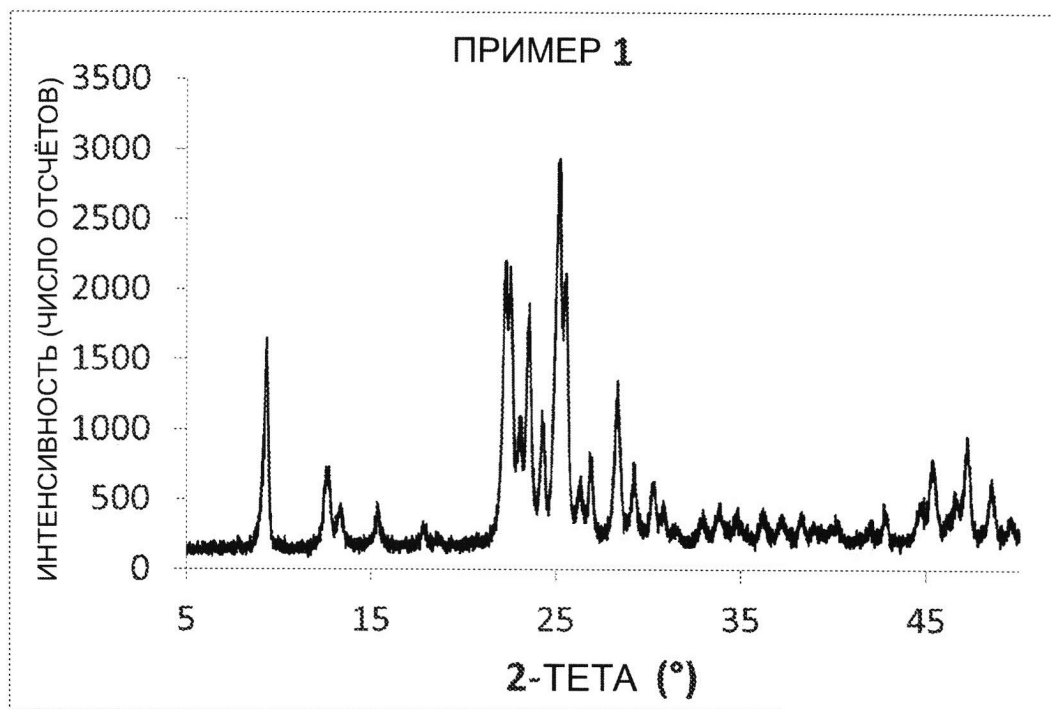
(57) Реферат:

Изобретение относится к синтезу цеолитов. Предложен способ получения кристаллического микропористого материала, имеющего каркас ферриеритного типа. Для получения используют реакционную смесь, содержащую диоксид кремния и оксид алюминия, при этом молярное соотношение диоксида кремния и оксида алюминия (SAR) варьируется от 10 до 60. Средний размер кристаллов полученного материала

составляет 200 нм или менее. Способ включает этап формирования смеси для синтеза, содержащей источник диоксида кремния, источник оксида алюминия, источник щелочного металла и органические структурообразующие агенты. В реакционной смеси используют первый органический структурообразующий агент (OSDA-1), содержащий катион тетраметиламмония, и второй органический

структурообразующий агент (OSDA-2), который стимулирует образование структуры ферриерита. OSDA-2 включает пирролидин, этилендиамин, 1,3-диаминопропан, 1-метилпирролидин, пиперидин, пиридин и 1,4-диаминобутан. Молярное отношение OSDA-1 и OSDA-2

составляет от 0,2 до 1,0. Изобретение обеспечивает получение материала, который характеризуется высокой удельной поверхностью и объемом микропор и обладает высокой каталитической активностью. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 22 ил., 11 пр.



ФИГ. 1

(56) (продолжение):

US 5491273 A, 13.02.1996. RU 98100418 A, 20.12.1999. RU 2007139330 A, 27.04.2009.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 39/44 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

Note: Bibliography reflects the latest situation

(52) CPC

C01B 39/44 (2016.08); *B01J 29/70* (2016.08)

(21)(22) Application: **2015121786, 05.11.2013**

(24) Effective date for property rights:
05.11.2013

Priority:

(30) Convention priority:
08.11.2012 US 61/724,136

(43) Application published: **27.12.2016 Bull. № 36**

(45) Date of publication: **26.12.2017**

(15) Correction information:
Corrected version no1 (W1 C2)

(48) Corrigendum issued on:
30.05.2018 Bull. № 16

(85) Commencement of national phase: **08.06.2015**

(86) PCT application:
US 2013/068438 (05.11.2013)

(87) PCT publication:
WO 2014/074492 (15.05.2014)

Mail address:

**125167, Moskva, ul. Viktorenko, 5, str. 1, Biznes
Tsentr Viktori Plaza, patentno-litsenzionnaya firma
"Transtekhnologiya", Chalushkinoj E.A.**

(72) Inventor(s):

**PETUSHKOV Anton (US),
LI Hong-Xin (US),
CORMIER William E. (US)**

(73) Proprietor(s):

PQ CORPORATION (US)

(54) **SMALL CRYSTAL FERRIERITE AND METHOD OF MAKING THE SAME**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

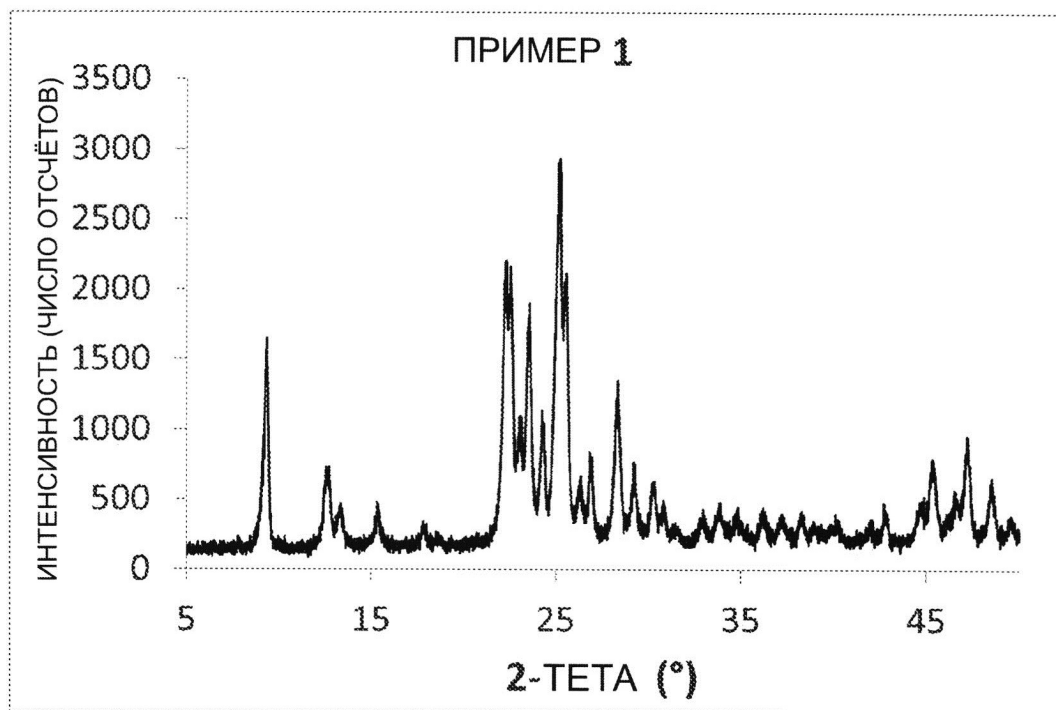
SUBSTANCE: method of producing a crystalline microporous material having a ferrierite-type framework is proposed. For the production, a reaction mixture containing silica and alumina is used, the silica to alumina molar ratio (SAR) varying from 10 to 60. The average crystal size of the resulting material is 200 nm or less. The method includes the stage of forming the mixture for the synthesis containing a source of silica, a source of alumina, a source of alkali metal, and

organic structure-forming agents. In the reaction mixture, the first organic structure-forming agent (OSDA-1) containing tetramethylammonium cation and the second organic structure-forming agent (OSDA-2), which stimulates the formation of ferrierite structure, are used. OSDA-2 includes pyrrolidine, ethylenediamine, 1,3-diaminopropane, 1-methylpyrrolidine, piperidine, pyridine, and 1,4-diaminobutane. The molar ratio of OSDA-1 to OSDA-2 is from 0.2 to 1.0.

EFFECT: material is characterized by high specific surface and volume of micropores, has a high catalytic

activity.

15 cl, 22 dwg, 11 ex



ФИГ. 1

RU 2 6 4 0 0 7 2 C 9

RU 2 6 4 0 0 7 2 C 9

Настоящая заявка претендует на преимущество внутреннего приоритета по предварительной заявке США №61/724136, поданной 8 ноября 2012, которая включена в данный документ путем ссылки полностью.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Раскрыт способ получения цеолит-ферриерита с малым размером кристаллов, таким как 200 нм или менее. Кроме того, раскрыт кристаллический микропористый материал, имеющий каркас ферриеритного типа ("FER-типа"), полученный с помощью раскрытого способа, а также катализаторы, полученные с помощью раскрытого способа.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Известны многочисленные случаи синтеза ферриерита, описываемые в литературе. Как показано в патентах США №3933974, №3966883, №4088739 и №4650654, ферриерит был синтезирован из гелей, не содержащих органических структурообразующих агентов ("OSDA") или темплатов. Как правило, синтез ферриерита при отсутствии агентов OSDA не обеспечивает хорошего контроля размера кристаллов и морфологии.

При синтезе ферриерита высокой чистоты были также использованы различные агенты OSDA, в частности, азотсодержащие органические соединения. Некоторые примеры включают в себя патенты США №4000248, №4016245, №4251499, №4377502 и №4795623. Как указано в патенте США №4000248, использование органических темплатов позволяет снизить температуру и время кристаллизации. Патент США №5491273 описывает синтез кристаллов ферриерита 0,5 мкм или приблизительно 0,5 мкм и более с использованием пирролидина в качестве структурообразующего агента.

Патент США №6136289 описывает синтез ферриерита из не содержащих органики гелей, имеющих в своем составе борную кислоту. Были сформированы кристаллы ферриерита размером 0,5 мкм и более.

Pinar и др. (Collection of Czechoslovak Chemical Communications, том 72 (2007), стр. 666-78) показали сильное влияние катионов тетраметиламмония ("ТМА") на кристаллизацию ферриерита из гелей, содержащих в качестве основного OSDA катионы 1-бензил-1-метилпирролидиния. Были получены кристаллы ферриерита, имеющие средний размер приблизительно 10 мкм. Однако в образцах синтезированного ферриерита присутствовал кварц.

Roman-Leshkov и др. (Journal of Physical Chemistry C, том 115 (2011), стр. 1096-102) описали синтез ферриерита из смеси ТМА и циклического амина, имеющего разный размер колец. Были сформированы тонкие пластинчатые кристаллы, имеющие размер более 1 мкм.

Nishiyama и др. (Microporous Materials, том 12 (1997), стр. 293-303) показали, что в полостях пористой подложки из оксида алюминия были сформированы иглообразные кристаллы ферриерита, имеющие средний диаметр 30 нм. Важным аспектом их работы было физическое ограничение роста и размера кристаллов за счет размера пор подложки, а не состава реакционного геля или условий кристаллизации во время синтеза. Это дополнительно поддерживается тем обстоятельством, что кристаллы ферриерита, сформированные на внешней поверхности пористой подложки из оксида алюминия, имели размер порядка микрометров.

Khomaine и др. (Journal of Colloid and Interface Science, том 236 (2001), стр. 208-13) показали возможность регулирования размера кристаллов ферриерита за счет варьирования количеств неионогенного поверхностно-активного вещества в дополнение к пирролидиновому темплату в диапазоне между 1 и 3 микрометрами.

Chauhan и др. (Indian Journal of Chemical Technology, том 18 (2011), стр. 335-42) изучили влияние нескольких катионоактивных, анионогенных и неионогенных эмульгаторов

на кристаллизацию ферриерита.

Приведенные выше факты указывают на необходимость способа получения высококристаллического цеолит-ферриерита с малым размером кристаллов. Было установлено, что указанную проблему позволяет разрешить процесс синтеза, который включает в себя приготовление смеси источников диоксида кремния и оксида алюминия с водой и источника щелочи, а также комбинации двух органических структурообразующих агентов.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Раскрыт цеолит-ферриерит ("FER"), имеющий размер отдельных кристаллов приблизительно 200 нм или менее. В одном варианте осуществления цеолит-ферриерит синтезируют в результате приготовления смеси источников диоксида кремния и оксида алюминия с водой и источника щелочи, а также комбинации двух органических структурообразующих агентов ("OSDA"). Например, раскрыт способ, использующий первый OSDA, такой как OSDA, содержащий катион тетраметиламмония ("ТМА") в форме гидроксида или соли, и второй OSDA, являющийся органическим соединением, способным стимулировать кристаллизацию ферриерита, таким как пирролидин, 1,3-диаминопропан, пиперидин, пиридин, 1-метилпирролидин, этилендиамин или 1,4-диаминобутан.

Раскрыт также способ получения кристаллического микропористого материала, имеющего каркас FER-типа, молярное соотношение диоксида кремния и оксида алюминия ("SAR") более чем приблизительно 10 и средний размер кристаллов 200 нм или менее. В одном варианте осуществления этот способ содержит: этап формирования смеси для синтеза, содержащей источник диоксида кремния, источник оксида алюминия, источник щелочного металла и органические структурообразующие агенты, содержащие первый органический структурообразующий агент (OSDA-1) и второй органический структурообразующий агент (OSDA-2), который стимулирует образование структуры ферриерита, причем молярное отношение OSDA-1 и OSDA-2 варьируется от приблизительно 0,2 до приблизительно 1,0; и этап нагрева смеси для синтеза до температуры в пределах от приблизительно 100°C до приблизительно 250°C, в предпочтительном варианте в пределах от приблизительно 120°C до приблизительно 200°C в течение времени, достаточного для кристаллизации материала.

В одном варианте осуществления полученный гель нагревают до получения кристаллического продукта. Различные отношения между компонентами геля, как и различные условия кристаллизации, приводят к образованию различных кристаллов, каждый из которых имеет определенный размер, морфологию и распределение кристаллов по размерам.

Раскрыт также катализатор, содержащий кристаллический микропористый материал, имеющий каркас FER-типа, молярное соотношение диоксида кремния и оксида алюминия ("SAR") более чем приблизительно 10 и средний размер кристаллов приблизительно 200 нм или менее, причем катализатор является каталитически активным для, по меньшей мере, одного процесса, выбранного из конверсии углеводородов, селективного каталитического восстановления оксидов азота и каталитического разложения гемиоксида азота.

В одном варианте осуществления катализатор, описываемый в данном документе, дополнительно содержит, по меньшей мере, один металл с функцией гидрогенизации для конверсии углеводородов, такой как, по меньшей мере, один металл с функцией гидрогенизации, выбранный из: Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Re или их смеси.

Катализатор, описываемый в данном документе, может также содержать, по меньшей мере,

мере, один переходный металл, такой как Cu или Fe, для селективного каталитического восстановления оксидов азота и/или каталитического разложения гемиоксида азота.

В дополнение к существенным признакам изобретения, указанным выше, настоящее изобретение включает в себя ряд других типовых признаков, рассматриваемых ниже.

- 5 Следует понимать, что как приведенное выше описание, так и следующее ниже описание носят исключительно иллюстративный характер.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР

Прилагаемые фигуры включены в состав и представляют собой часть этого описания изобретения.

- 10 Фиг. 1 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в примере 1.

Фиг. 2 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в примере 1.

Фиг. 3 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в примере 2.

- 15 Фиг. 4 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в примере 2.

Фиг. 5 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в примере 3.

Фиг. 6 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в примере 3.

- 20 Фиг. 7 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в примере 4.

Фиг. 8 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в примере 4.

Фиг. 9 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 5.

- 25 Фиг. 10 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 5.

Фиг. 11 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 6.

Фиг. 12 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 6.

- 30 Фиг. 13 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 7.

Фиг. 14 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 7.

- 35 Фиг. 15 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 8.

Фиг. 16 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 8.

Фиг. 17 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 9.

- 40 Фиг. 18 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 9.

Фиг. 19 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 10.

- 45 Фиг. 20 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 10.

Фиг. 21 - рентгеновская дифрактограмма ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом примере 11.

Фиг. 22 - SEM-изображение ферриеритного материала, описываемого в сопоставимом

примере 11.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Определения

Приведенные ниже термины или выражения, используемые в настоящем изобретении, имеют следующие значения:

"Определенные Структурной Комиссией Международной Ассоциации по Цеолитам" означает структуры, включенные, в том числе, и в "Атлас Типов Каркасов Цеолитов" под редакцией Baerlocher и др., шестое переработанное и исправленное издание (Elsevier 2007), включенный в данный документ путем ссылки полностью.

"Имеющие каркас FER-типа" означает минералы цеолита, относящиеся к группе ферриеритов, определенной Структурной Комиссией Международной Ассоциации по Цеолитам.

"Металл с функцией гидрогенизации для конверсии углеводородов" означает металл, способный катализировать реакцию гидрогенизации в процессах конверсии углеводородов.

"Селективное каталитическое восстановление" или "SCR" относится к восстановлению NO_x (как правило, аммиаком, соединением - источником аммиака, таким как мочевины, или углеводородом) в присутствии кислорода для образования азота и H_2O .

Восстановление катализируется для стимуляции преобладания восстановления NO_x над окислением аммиака кислородом, то есть "селективного каталитического восстановления".

Выражение "выбранный из" или "выбран из" в данном документе относится к компонентам или комбинациям двух (или более) компонентов. Например, выражение "переходный металл может быть выбран из меди и железа" означает, что металл может содержать медь или железо или комбинацию меди и железа.

Создание ферриерита с малым размером кристаллов согласно настоящему изобретению в значительной степени, но не только, зависит и от исходного состава геля. В одном варианте осуществления наличие двух органических структурообразующих агентов или темплатов является важным условием регулирования размера кристаллов ферриерита. Примеры источников диоксида кремния включают в себя, но не ограничиваются этим, и силикат натрия, коллоидный диоксид кремния и осажденный диоксид кремния. Примеры источников оксида алюминия включают в себя, в том числе, и изопропоксид алюминия, алюминат натрия и комбинацию оксида алюминия и гидроксида натрия. Катион тетраметиламмония ("ТМА") используется в форме гидроксида или соли, такой как хлорид, бромид или йодид.

В одном варианте осуществления, второй темплат может представлять собой пирролидин, 1,3-диаминопропан, пиперидин, пиридин, 1-метилпирролидин, этилендиамин, 1,4-диаминобутан или любой органический структурообразующий агент ("OSDA"), стимулирующий кристаллизацию цеолит-ферриерита. Для дополнительного ускорения кристаллизации к смеси в некоторых случаях добавляют кристаллы-затравки ферриерита.

В одном варианте осуществления источники диоксида кремния и оксида алюминия, воду, гидроксид натрия, темплат и, в некоторых случаях, затравки соединяют вместе, и полученный гель полностью перемешивают.

Общий состав геля описывается соотношением:

$(10-60) \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : (0,5-5,6) \text{ Na}_2\text{O} : (0,5-25) \text{ TMA} : (1-25) \text{ SDA} : (80-1000) \text{ H}_2\text{O}$

где ТМА обозначает тетраметиламмоний, а SDA обозначает молекулу второго

темплата, такого как пирролидин, 1,3-диаминопропан, пиперидин, пиридин, 1-метилпирролидин, этилендиамин, 1,4-диаминобутан или любой OSDA, подходящий для синтеза цеолит-ферриерита.

Морфология кристаллов ферриерита может изменяться в зависимости от соотношения между этими двумя темплатами. Молярное соотношение между ТМА и вторым темплатом может варьироваться от приблизительно 0,20 до приблизительно 1, в частности, от приблизительно 0,25 до приблизительно 0,80 или даже от приблизительно 0,30 до приблизительно 0,70. Молярное соотношение второго темплата и диоксида кремния может быть выбрано из разумно широкого диапазона, такого как от приблизительно 0,02 до приблизительно 0,80 или даже от приблизительно 0,10 до приблизительно 0,40. Соотношение гидроксида ("ОН") и SiO_2 является также важным фактором для регулирования размера и формы кристаллов. В одном варианте осуществления соотношение ОН и SiO_2 может изменяться от приблизительно 0,15 до приблизительно 0,30. Уменьшение соотношения ОН/ SiO_2 может приводить к нежелательному размеру кристаллов, в то время как более высокие соотношения могут приводить к образованию примесей, таких как ZSM-5, кварц или тримит.

Регулировать соотношение ОН/ SiO_2 можно за счет использования гидроксида натрия или его комбинации с гидроксидом тетраметиламмония. В случае использования только одного гидроксида натрия для регулирования соотношения ОН/ SiO_2 соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, как правило, варьируется от приблизительно 0,05 до приблизительно 0,14, в частности, от приблизительно 0,07 до приблизительно 0,13. При использовании гидроксида натрия в комбинации с гидроксидом тетраметиламмония это соотношение может быть несколько уменьшено.

Гели подвергают нагреву в автогенных условиях при температурах в диапазоне 100-250°C, в предпочтительном варианте в диапазоне 120-200°C. Кристаллизация ферриеритной фазы осуществляется, как правило, в течение 48 часов нагрева.

Для уменьшения времени кристаллизации к гелю можно добавить затравки ферриерита. В одном варианте осуществления в качестве затравки может быть использован цеолит-ферриерит, например CP 914C (Zeolyst International).

В одном варианте осуществления полученный ферриеритный продукт представляет собой чистый ферриерит и не содержит никаких других примесей в виде цеолита или конденсированного диоксида кремния. Ферриерит имеет удельную поверхность, по меньшей мере, около 350 м²/г, или даже, по меньшей мере, около 380 м²/г. Кристаллы ферриерита имеют неправильную форму. Средний размер кристаллов вдоль всех кристаллографических измерений по результатам сканирующей электронной микроскопии ("SEM") составляет приблизительно 200 нм или менее.

Полученный ферриерит может быть подвергнут конверсии в NH_4 - или Н-форму или загрузке металлами в результате пропитки или ионного обмена для каталитической конверсии углеводородов, селективного каталитического восстановления оксидов азота или каталитического разложения гемиоксида азота.

В одном варианте осуществления ферриерит может быть использован в качестве патентуемого катализатора в способе для SCR отработавших газов, например, в результате контакта газовой смеси с ферриеритным составом, описываемым в данном документе.

Ниже приводится описание вариантов осуществления изобретения на основе примеров, не ограничивающих объема изобретения, которые носят исключительно

иллюстративный характер.

ПРИМЕРЫ

Подобные эксперименты были проведены со всеми соединениями, рассматриваемыми как второй органический структурообразующий агент OSDA-2: пирролидином, этилендиамином, 1,3-диаминопропаном, 1-метилпирролидином, пиперидином, пиридином и 1,4-диаминобутаном. Результаты этих экспериментов подобны результатам экспериментов, приведенных ниже с 1,3-диаминопропаном в качестве OSDA-2.

Пример 1

Этот пример иллюстрирует синтез ферриерита с малым размером кристаллов согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения. Молярный состав геля выражался следующим соотношением:

$23,4 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,71 \text{ Na}_2\text{O} : 1,8 \text{ TMA} : 3,5 \text{ 1,3-DAP} : 304 \text{ H}_2\text{O}$

485 г воды были соединены с 28,9 г гидроксида натрия (50 мас. % раствор) и 74,1 г раствора алюмината натрия (23,5 мас. % Al_2O_3 , 19,6 мас. % Na_2O) для образования водного раствора. 65,6 г раствора хлорида тетраметиламмония (50 мас. %, Sachem) и 44,8 г 1,3-диаминопропана ("1,3-DAP") (Sigma-Aldrich) были смешаны с водным раствором. В заключение было добавлено 600 г золя диоксида кремния (40 мас. % SiO_2 , Nyacol) и 2,7 г затравок CP 914C (Zeolyst International), и полученный гель был подвергнут перемешиванию до однородного состояния.

Гель был подвергнут нагреву при 180°C в течение 36 часов. Полученный кристаллический продукт был подвергнут фильтрации, промывке деионизированной водой и сушке на воздухе при 105°C . Полученный порошок цеолита был кальцинирован при 550°C в течение 6 часов для удаления органических молекул из пор.

Кальцинированный образец имел удельную поверхность $395 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем его микропор по результатам адсорбции азота составил $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$. Было установлено, что образец представляет собой чистую фазу ферриерита. На фиг. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Размер кристаллов образца, как показано на SEM-изображении на фиг. 2, составил около 100 нм или менее.

Пример 2

Этот пример иллюстрирует синтез ферриеритного материала с малым размером кристаллов из геля, имеющего более низкое соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, чем в примере 1. Молярный состав геля выражался следующим соотношением:

$23 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,07 \text{ Na}_2\text{O} : 0,96 \text{ TMA} : 2,88 \text{ 1,3-DAP} : 230 \text{ H}_2\text{O}$

320 г воды были соединены с 12,0 г водного раствора гидроксида натрия (50 мас. %) и 94,5 г раствора алюмината натрия (23,5 мас. % Al_2O_3 , 19,6 мас. % Na_2O) для образования водного раствора. 41,9 г раствора хлорида тетраметиламмония (50 мас. %, Sachem) и 42,9 г 1,3-диаминопропана ("1,3-DAP") (SigmaAldrich), были смешаны с водным раствором. В заключение было добавлено 700 г золя диоксида кремния (39,4 мас. % SiO_2 , Nyacol 1440) и 3,1 г затравок CP 914C (Zeolyst International), и полученный гель был подвергнут перемешиванию до однородного состояния.

Гель был подвергнут нагреву при 180°C в течение 36 часов. Полученный кристаллический продукт был подвергнут фильтрации, промывке деионизированной водой и сушке на воздухе при 105°C . Полученный порошок цеолита был кальцинирован при 550°C в течение 6 часов для удаления органических молекул из пор.

Кальцинированный образец имел удельную поверхность $406 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем его микропор

по результатам адсорбции азота составил $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$. Было установлено, что образец представляет собой чистую фазу ферриерита. На фиг. 3 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Размер кристаллов образца, как показано на SEM-изображении на фиг. 4, составил около 100 нм или менее.

Пример 3

Этот пример иллюстрирует синтез ферриеритного материала с малым размером кристаллов, имеющего более высокое SAR, чем в примере 1. Молярный состав геля выражался следующим соотношением:

$35 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,50 \text{ Na}_2\text{O} : 1,75 \text{ TMA} : 5,25 \text{ 1,3-DAP} : 350 \text{ H}_2\text{O}$

391 г воды был соединен с 42,3 г гидроксида натрия (50 мас. % раствор) и 64,3 г раствора алюмината натрия (23,5 мас. % Al_2O_3 , 19,6 мас. % Na_2O) для образования водного раствора. 58,3 г раствора хлорида тетраметиламмония (50 мас. %, Sachem) и 59,8 г 1,3-диаминопропана ("1,3-DAP") (SigmaAldrich), были смешаны с водным раствором. В заключение было добавлено 800 г золя диоксида кремния (40 мас. % SiO_2 , Nyacol) и 3,4 г затравок CP 914C (Zeolyst International), и полученный гель был подвергнут перемешиванию до однородного состояния.

Гель был подвергнут нагреву при 160°C в течение 48 часов. Полученный кристаллический продукт был подвергнут фильтрации, промывке деионизированной водой и сушке на воздухе при 105°C . Полученный порошок цеолита был кальцинирован при 550°C в течение 6 часов для удаления органических молекул из пор.

Кальцинированный образец имел удельную поверхность $382 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем его микропор по результатам адсорбции азота составил $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$. Было установлено, что образец представляет собой чистую фазу ферриерита. На фиг. 5 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Размер кристаллов образца, как показано на SEM-изображении на фиг. 6, составил около 100 нм или менее.

Пример 4

Этот пример иллюстрирует синтез ферриеритного материала с малым размером кристаллов, имеющего более высокий SAR, чем в примере 1, и другой источник диоксида кремния. Молярный состав геля выражался следующим соотношением:

$35 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,50 \text{ Na}_2\text{O} : 1,75 \text{ TMA} : 5,25 \text{ 1,3-DAP} : 350 \text{ H}_2\text{O}$

724 г воды были соединены с 45,3 г гидроксида натрия (50 мас. % раствор) и 56,7 г раствора алюмината натрия (23,5 мас. % Al_2O_3 , 19,6 мас. % Na_2O) для образования водного раствора. 50,6 г раствора хлорида тетраметиламмония (50 мас. %, Sachem) и 51,9 г 1,3-диаминопропана (1,3-DAP) (SigmaAldrich) были смешаны с водным раствором. В заключение было добавлено 300 г осажденного диоксида кремния (HiSil 233, PPG Industries) и 3,0 г затравок CP 914C (Zeolyst International), и полученный гель был подвергнут перемешиванию до однородного состояния.

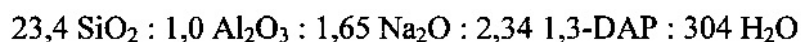
Гель был подвергнут нагреву при 160°C в течение 48 часов. Полученный кристаллический продукт был подвергнут фильтрации, промывке деионизированной водой и сушке на воздухе при 105°C . Полученный порошок цеолита был кальцинирован при 550°C в течение 6 часов для удаления органических молекул из пор.

Кальцинированный образец имел удельную поверхность $405 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем его микропор по результатам адсорбции азота составил $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$. Было установлено, что образец представляет собой чистую фазу ферриерита. На фиг. 7 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Размер кристаллов образца, как показано на SEM-

изображении на фиг. 8, составил около 100 нм или менее.

Сопоставимый пример 5

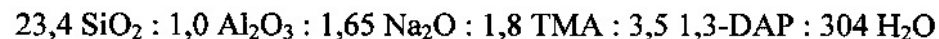
Этот пример иллюстрирует сопоставимый способ синтеза цеолит-ферриерита при отсутствии катионов тетраметиламмония. Молярный состав геля выражался следующим соотношением:



535 г воды, 74,1 г раствора алюмината натрия (23,5 мас. % Al_2O_3 , 19,6 мас. % Na_2O) и 29,9 г 1,3-диаминопропана были соединены вместе для образования водного раствора. В заключение было добавлено 600 г золя диоксида кремния (40 мас. % SiO_2 , Nyacol) и 2,7 г затравок CP 914C (Zeolyst International), и полученный гель был подвергнут перемешиванию до однородного состояния. Гель был подвергнут нагреву при 180°C в течение 36 часов. Было установлено, что образец представляет собой чистую фазу ферриерита. На фиг. 9 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Как показано на SEM-изображении на фиг. 10, были сформированы пластинчатые кристаллы ферриерита, имеющие размер частиц около 300-1000 нм.

Сопоставимый пример 6

Этот пример иллюстрирует сопоставимый синтез цеолит-ферриерита. Молярный состав геля выражался следующим соотношением:



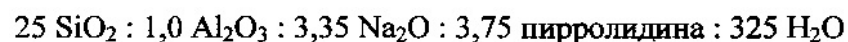
503 г воды были соединены с 74,1 г раствора алюмината натрия (23,5 мас. % Al_2O_3 , 19,6 мас. % Na_2O) для образования водного раствора. 65,6 г раствора хлорида тетраметиламмония (50 мас. %, Sachem) и 44,8 г 1,3-диаминопропана ("1,3-DAP") (SigmaAldrich) были смешаны с водным раствором. В заключение было добавлено 600 г золя диоксида кремния (40 мас. % SiO_2 , Nyacol) и 2,7 г затравок CP 914C (Zeolyst International), и полученный гель был подвергнут перемешиванию до однородного состояния.

Гель был подвергнут нагреву при 180°C в течение 36 часов. Полученный кристаллический продукт был подвергнут фильтрации, промывке деионизированной водой и сушке на воздухе при 105°C. Полученный порошок цеолита был кальцинирован при 550°C в течение 6 часов для удаления органических молекул из пор.

Кальцинированный образец имел удельную поверхность 392 м²/г, а объем его микропор по результатам адсорбции азота составил 0,14 см³/г. Было установлено, что образец представляет собой чистую фазу ферриерита. На фиг. 11 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Как показано на SEM-изображении на фиг. 12, размер кристаллов образца составил около 300-1000 нм.

Сопоставимый пример 7

Этот пример иллюстрирует сопоставимый способ синтеза цеолит-ферриерита. Молярный состав геля выражался следующим соотношением:



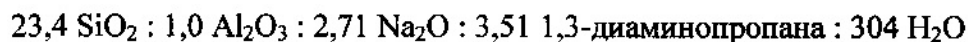
544 г воды, 69,4 г раствора алюмината натрия (23,5 мас. % Al_2O_3 и 19,6 мас. % Na_2O) и 42,6 г пирролидина были соединены вместе. В заключение было добавлено 600 г золя диоксида кремния (40 мас. % SiO_2 , Nyacol) и 2,6 г затравок CP 914C (Zeolyst International), и полученный гель был подвергнут перемешиванию до однородного состояния. Гель был подвергнут нагреву при 170°C в течение 36 часов. Было установлено, что образец представляет собой чистую фазу ферриерита. На фиг. 13 представлена рентгеновская

дифрактограмма образца. Как показано на SEM-изображении на фиг. 14 были получены кристаллы ферриерита, имеющие размер частиц, варьирующийся от около 300 нм до около 1500 нм.

Сопоставимый пример 8

Этот пример иллюстрирует синтез цеолит-ферриерита при отсутствии катионов тетраметиламмония и более высоком соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, чем в примере 5.

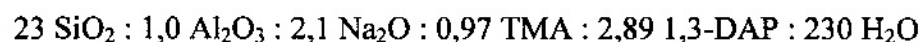
Молярный состав геля выражался следующим соотношением:



604 г воды были соединены с 33,7 г гидроксида натрия (50 мас. % раствор) и 86,4 г раствора алюмината натрия (23,5 мас. % Al_2O_3 , 19,6 мас. % Na_2O) для образования водного раствора. 52,3 г 1,3-диаминопропана ("1,3-DAP") (SigmaAldrich) были смешаны с водным раствором. В заключение было добавлено 700 г золя диоксида кремния (40 мас. % SiO_2 , Nyacol) и 3,0 г затравок CP 914C (Zeolyst International), и полученный гель был подвергнут перемешиванию до однородного состояния. Гель был подвергнут нагреву при 180°C в течение 36 часов. Было установлено, что полученный образец представляет собой чистую фазу ферриерита. На фиг. 15 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Как показано на SEM-изображении на фиг. 16, был получен ферриерит, имеющий пластинчатые кристаллы, размер которых варьируется от около 300 до около 500 нм.

Сопоставимый пример 9

Этот пример иллюстрирует синтез ферриеритного материала из геля, имеющего состав, подобный используемому для синтеза ферриерита с малым размером кристаллов, при кристаллизации геля без перемешивания:



342 г воды были соединены с 13,6 г гидроксида натрия (50 мас. % раствор) и 87,9 г раствора алюмината натрия (23,5 мас. % Al_2O_3 , 19,6 мас. % Na_2O) для образования водного раствора. 42,9 г раствора хлорида тетраметиламмония (50 мас. %, Sachem) и 43,6 г 1,3-диаминопропана ("1,3-DAP") (SigmaAldrich) были смешаны с водным раствором. В заключение было добавлено 700 г золя диоксида кремния (40 мас. % SiO_2 , Nyacol) и 3,1 г затравок CP 914C (Zeolyst International), и полученный гель был подвергнут перемешиванию до однородного состояния.

Гель был подвергнут нагреву при 180°C в течение 36 часов. В процессе нагрева гель перемешивался якорной мешалкой со скоростью 150 оборотов в минуту. Затем кристаллизация была продолжена в статическом режиме. Полученный кристаллический продукт был подвергнут фильтрации, промывке деионизированной водой и сушке на воздухе при 105°C. Полученный порошок цеолита был кальцинирован при 550°C в течение 6 часов для удаления органических молекул из пор. Было установлено, что образец представляет собой чистую фазу ферриерита. На фиг. 17 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Как показано на SEM-изображении на фиг. 18, образец имел размер кристаллов между приблизительно 1 мкм и 2 мкм.

Сопоставимый пример 10

Этот пример иллюстрирует коммерческий цеолит CP 914, представляющий собой чистую фазу ферриерита (Zeolyst International). На фиг. 19 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Как показано на SEM-изображении на фиг. 20, образец состоял из пластинчатых кристаллов, имеющих размер частиц в пределах от приблизительно 200 нм до приблизительно 300 нм.

Сопоставимый пример 11

В этом примере описан коммерческий цеолит CP 914, представляющий собой чистую фазу ферриерита (Zeolyst International). На фиг. 21 представлена рентгеновская дифрактограмма образца. Как показано на SEM-изображении на фиг. 22, образец

5 состоял из пластинчатых кристаллов, имеющих размер частиц в пределах от около 0,5 мкм до около 2 мкм.

В случае если не указано иное, то все числа, выражающие количества ингредиентов, условия реакции и т.д., используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать как модифицируемые во всех случаях термином "приблизительно" ("около").

10 Следовательно, если не указано обратное, то числовые параметры, приводимые в описании и в прилагаемой формуле, представляют собой приближенные значения, которые могут изменяться в зависимости от требуемых характеристик, которые должны быть получены с помощью настоящего изобретения.

Другие варианты осуществления изобретения станут очевидными специалистам в данной области техники из рассмотрения описания и практического применения изобретения, раскрытого в данном документе. Предполагается, что описание и примеры рассматриваются исключительно в качестве иллюстративных, в то время как истинный объем изобретения определяется прилагаемой формулой изобретения.

(57) Формула изобретения

20 1. Способ получения кристаллического микропористого материала, имеющего каркас ферриеритного типа (FER-типа), с использованием смеси, содержащей диоксид кремния и оксид алюминия, при этом молярное соотношение диоксида кремния и оксида алюминия (SAR) варьируется от около 10 до около 60, а средний размер кристаллов

25 составляет около 200 нм или менее, где этот способ содержит:

этап формирования смеси для синтеза, содержащей источник диоксида кремния, источник оксида алюминия, источник щелочного металла и органические структурообразующие агенты, содержащие:

- первый органический структурообразующий агент (OSDA-1), содержащий катион

30 тетраметиламмония, и

- второй органический структурообразующий агент (OSDA-2), который стимулирует образование структуры ферриерита, включающий в себя пирролидин, этилендиамин, 1,3-диаминопропан, 1-метилпирролидин, пиперидин, пиридин и 1,4-диаминобутан, причем молярное отношение OSDA-1 и OSDA-2 варьируется от около 0,2 до около

35 1,0; а

молярное соотношение OH/SiO_2 варьируется от около 0,15 до около 0,30,

этап нагрева смеси для синтеза до температуры в пределах от около 120°C до около 200°C в течение времени, достаточного для кристаллизации материала.

40 2. Кристаллический микропористый материал, имеющий каркас ферриеритного типа (FER-типа), полученный способом по п. 1 с использованием смеси, содержащей диоксид кремния и оксид алюминия, при этом молярное соотношение диоксида кремния и оксида алюминия (SAR) варьируется от около 10 до около 60, а средний размер кристаллов составляет около 200 нм или менее.

3. Кристаллический микропористый материал по п. 2, отличающийся тем, что

45 указанный материал имеет размер кристаллов около 200 нм или менее во всех кристаллографических измерениях.

4. Кристаллический микропористый материал по п. 2, отличающийся тем, что указанный материал имеет средний размер кристаллов около 100 нм или менее во всех

кристаллографических измерениях.

5. Кристаллический микропористый материал по п. 2, отличающийся тем, что дополнительно содержит по меньшей мере один металл с функцией гидрогенизации.

6. Кристаллический микропористый материал по п. 5, отличающийся тем, что
5 указанный по меньшей мере один металл с функцией гидрогенизации выбран из: Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Re и их смеси.

7. Кристаллический микропористый материал по п. 2, отличающийся тем, что
10 дополнительно содержит по меньшей мере один переходный металл для селективного каталитического восстановления оксидов азота и/или каталитического разложения гемиоксида азота.

8. Кристаллический микропористый материал по п. 7, отличающийся тем, что указанный по меньшей мере один переходный металл выбран из Cu и Fe.

9. Кристаллический микропористый материал по п. 2, отличающийся тем, что
15 удельная поверхность кристаллического микропористого материала варьируется от около 300 м²/г до около 450 м²/г.

10. Кристаллический микропористый материал по п. 2, отличающийся тем, что объем микропор кристаллического микропористого материала варьируется от около 0,10 см³/г до около 0,20 см³/г.

11. Катализатор, содержащий кристаллический микропористый материал, имеющий
20 каркас ферриеритного типа (FER-типа), молярное соотношение диоксида кремния и оксида алюминия (SAR) варьируется от около 10 до около 60, а средний размер кристаллов составляет около 200 нм или менее во всех измерениях, где указанный катализатор является каталитически активным для по меньшей мере одного процесса,
25 выбранного из конверсии углеводородов, селективного каталитического восстановления оксидов азота и каталитического разложения гемиоксида азота.

12. Катализатор по п. 11, отличающийся тем, что дополнительно содержит по меньшей мере один металл с функцией гидрогенизации для конверсии углеводородов.

13. Катализатор по п. 12, отличающийся тем, что указанный по меньшей мере один
30 металл с функцией гидрогенизации выбран из Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Re и их смеси.

14. Катализатор по п. 11, отличающийся тем, что дополнительно содержит по меньшей мере один переходный металл для селективного каталитического восстановления оксидов азота и/или каталитического разложения гемиоксида азота.

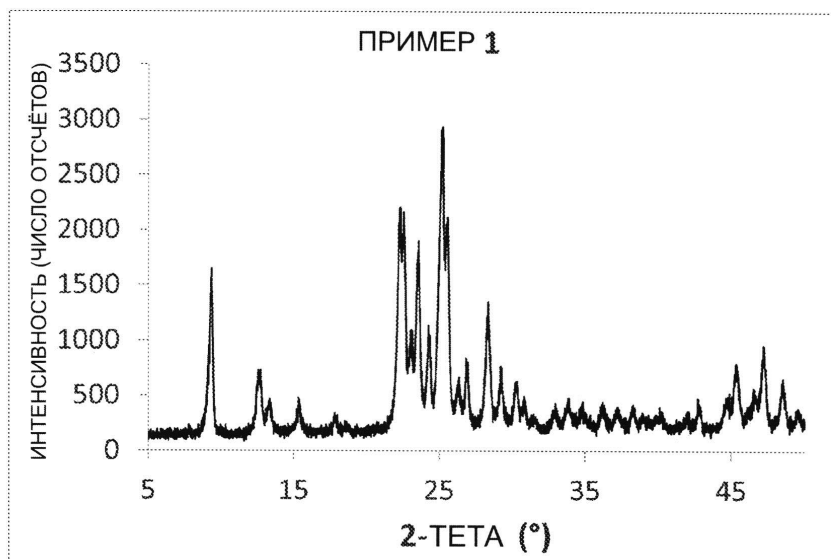
15. Катализатор по п. 14, отличающийся тем, что указанный по меньшей мере один
35 переходный металл выбран из Cu и Fe.

40

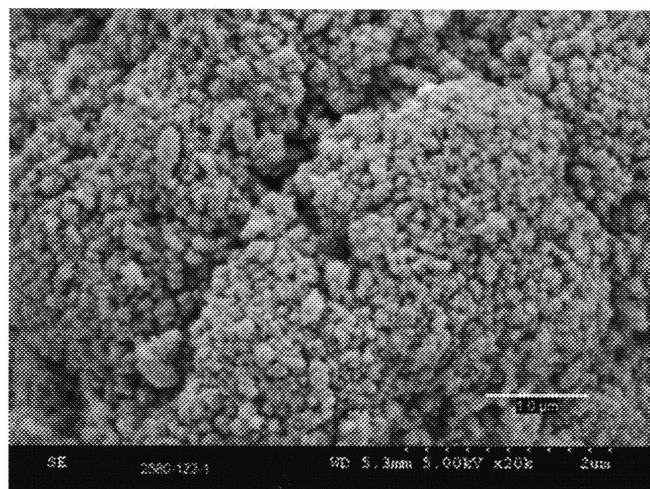
45

1

1/11



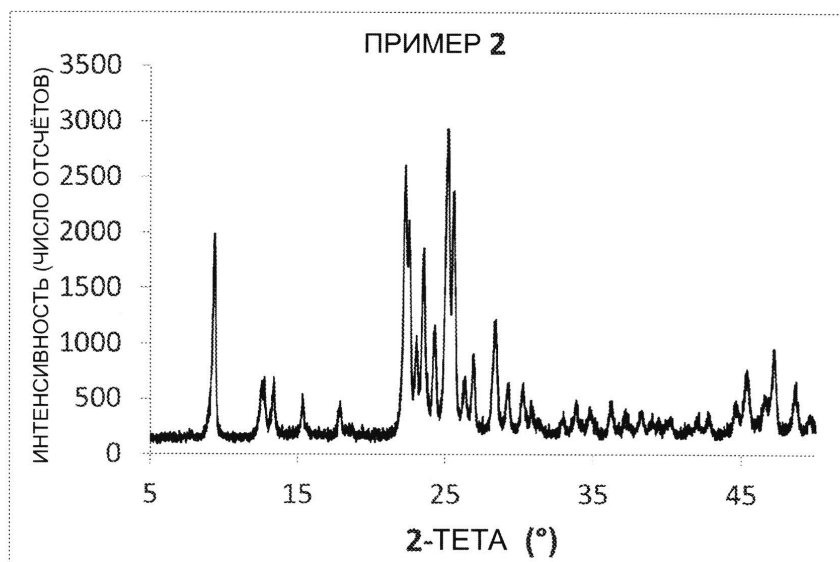
ФИГУРА 1



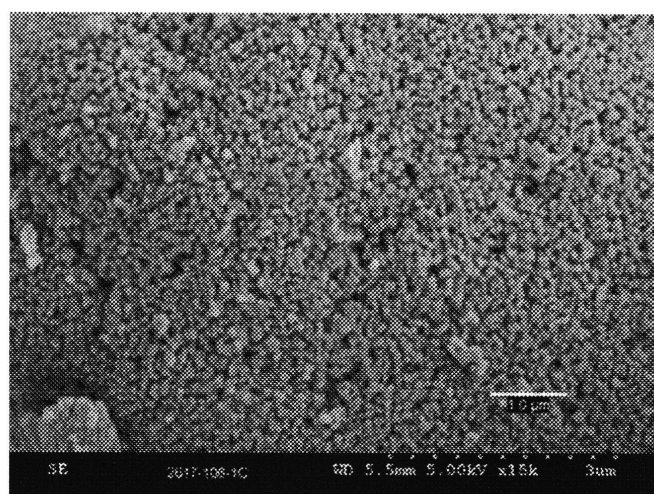
ФИГУРА 2

2

2/11

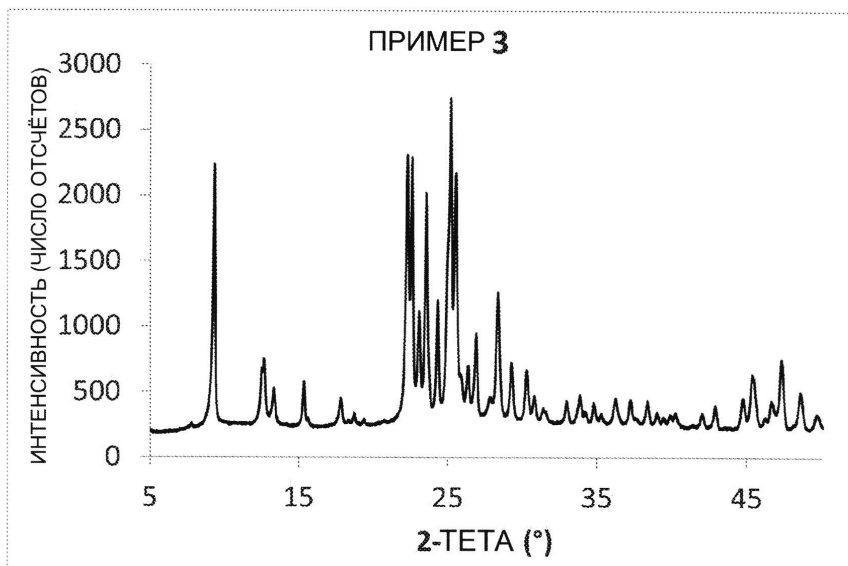


ФИГУРА 3

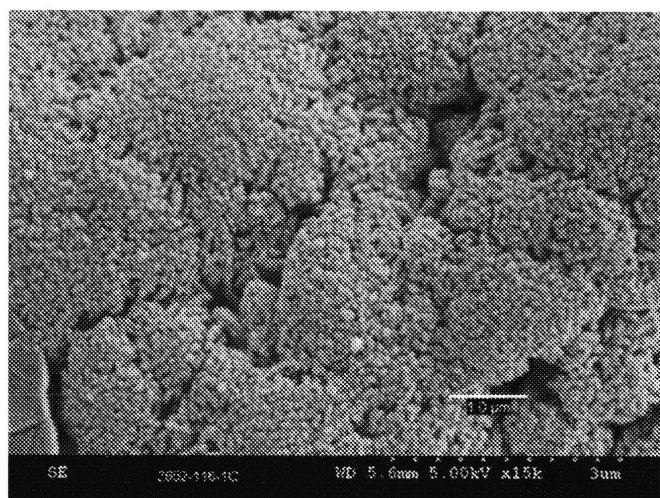


ФИГУРА 4

3/11

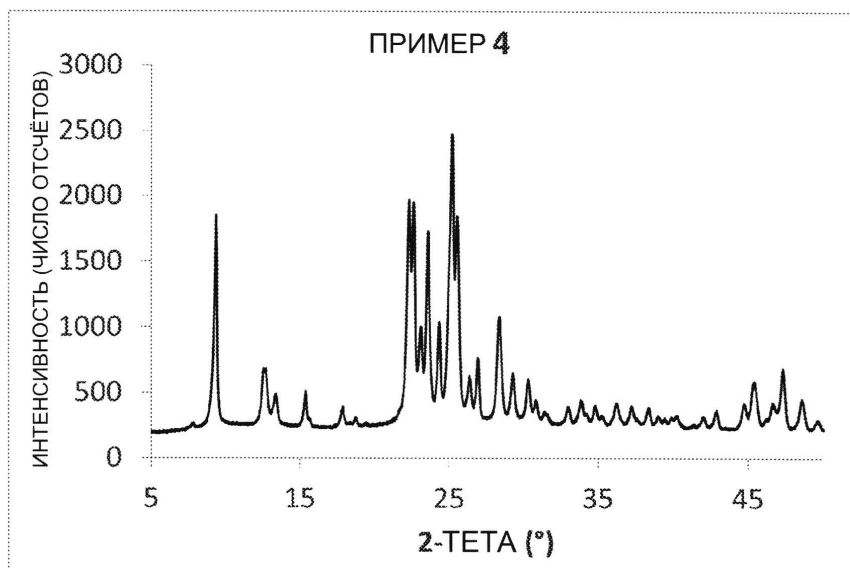


ФИГУРА 5

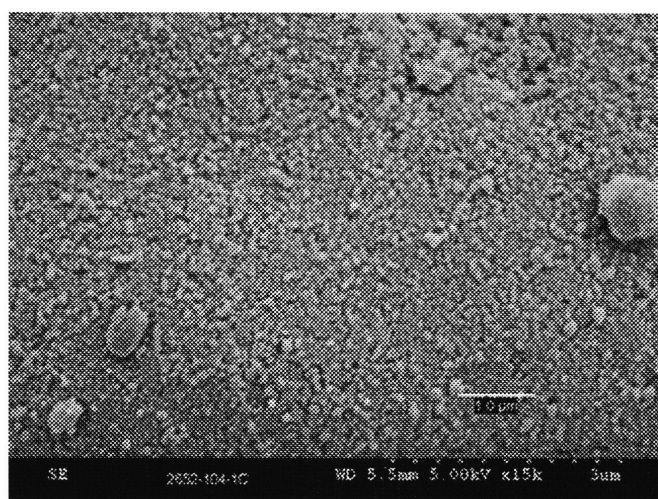


ФИГУРА 6

4/11

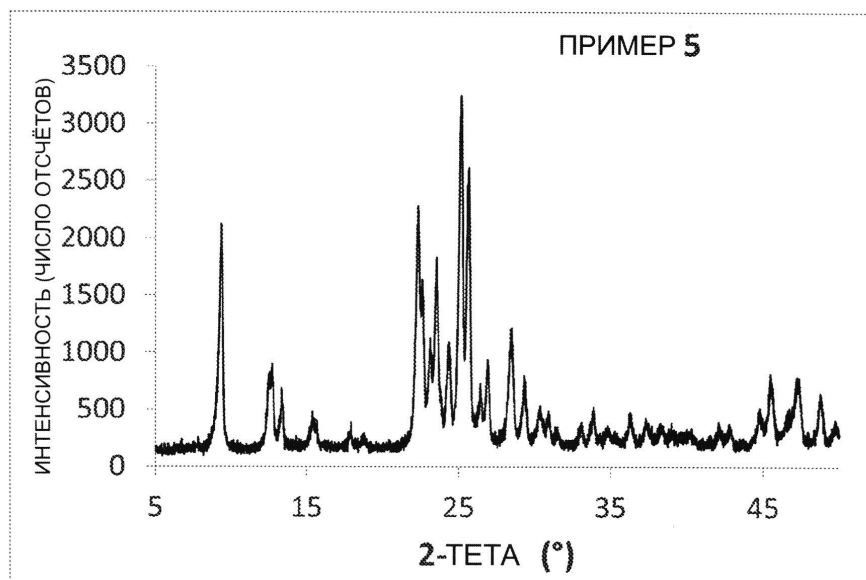


ФИГУРА 7

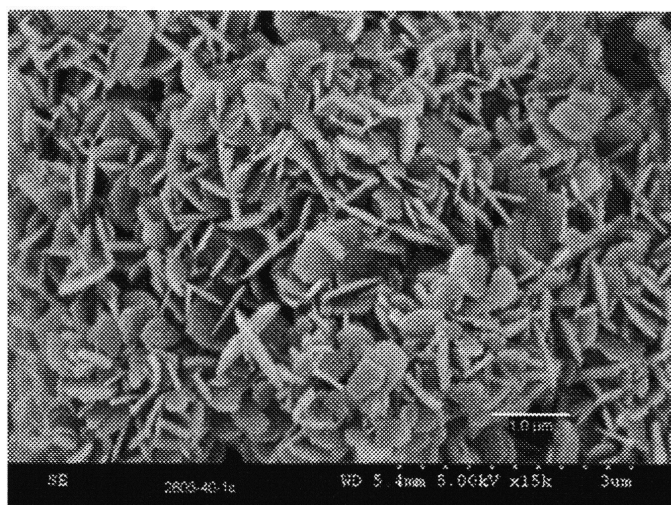


ФИГУРА 8

5/11

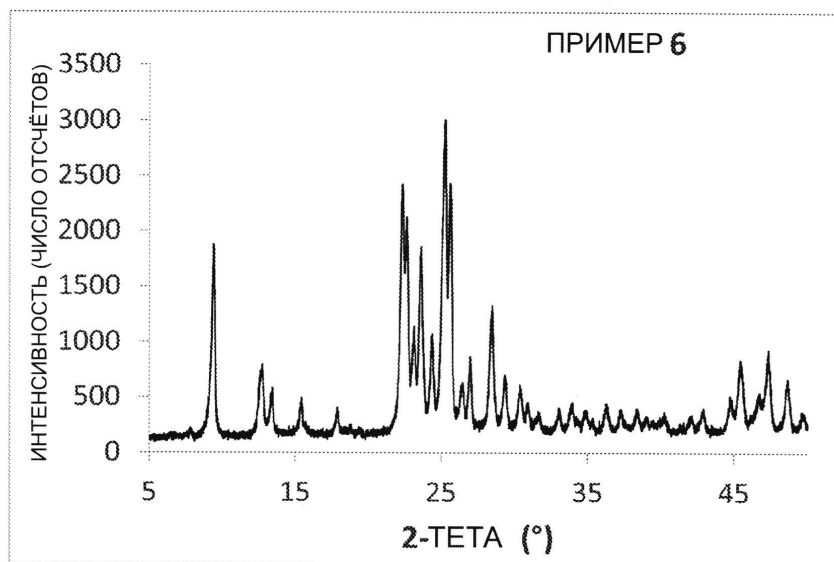


ФИГУРА 9

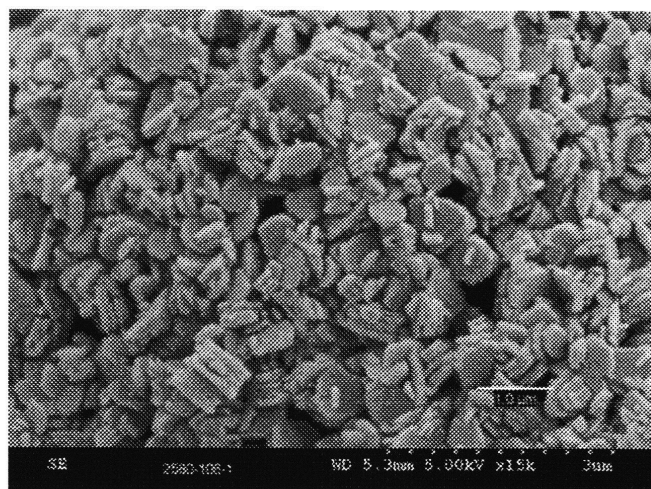


ФИГУРА 10

6/11

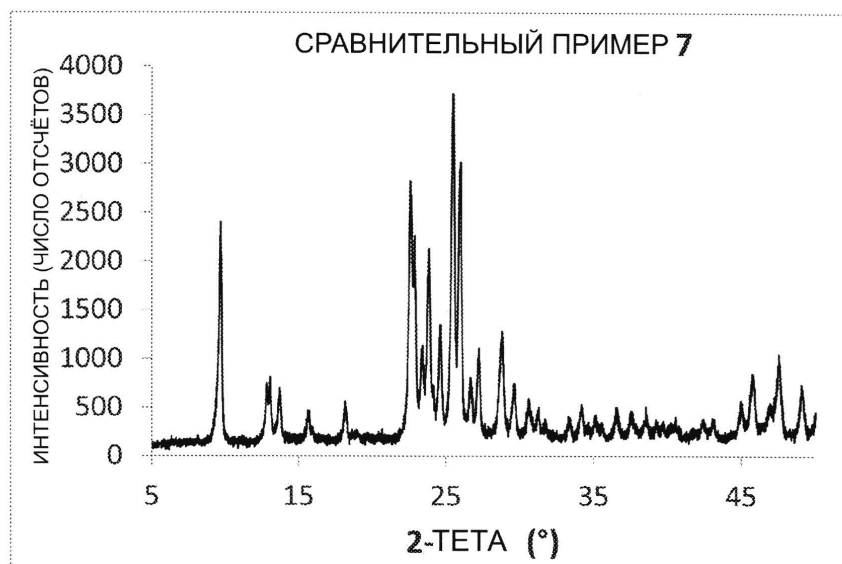


ФИГУРА 11

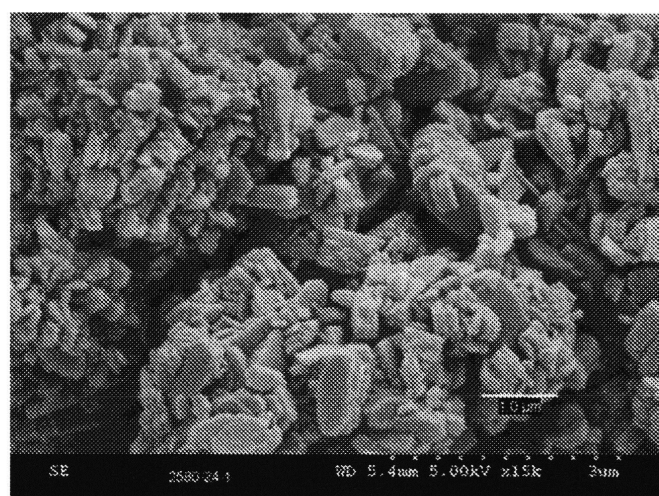


ФИГУРА 12

7/11

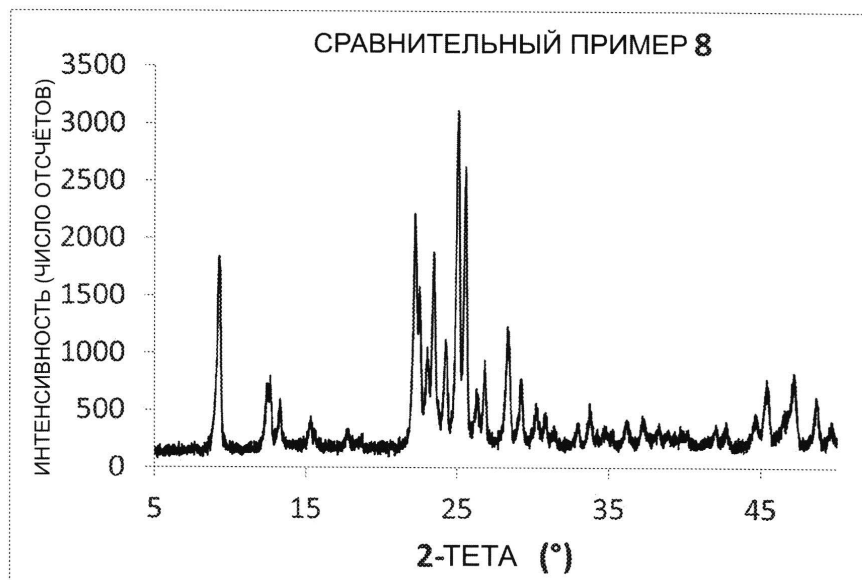


ФИГУРА 13

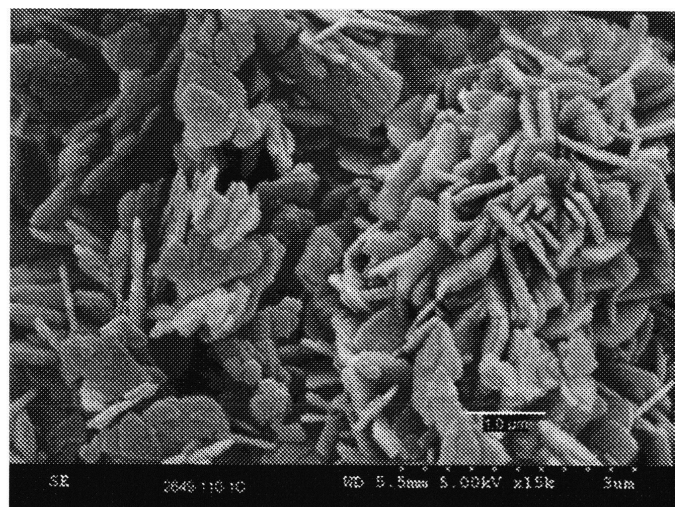


ФИГУРА 14

8/11

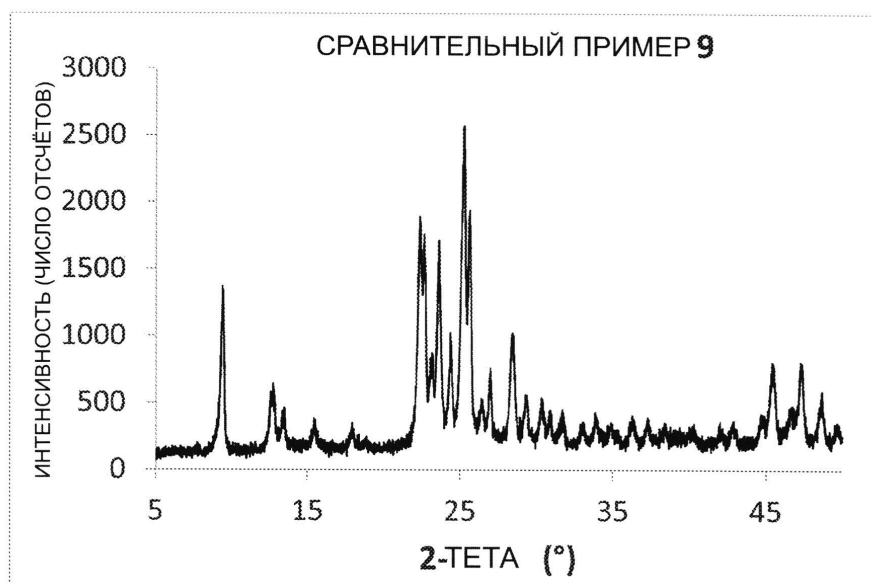


ФИГУРА 15

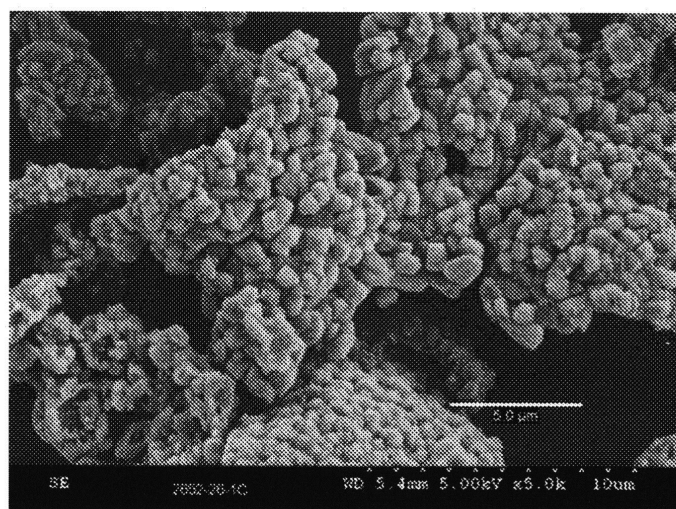


ФИГУРА 16

9/11

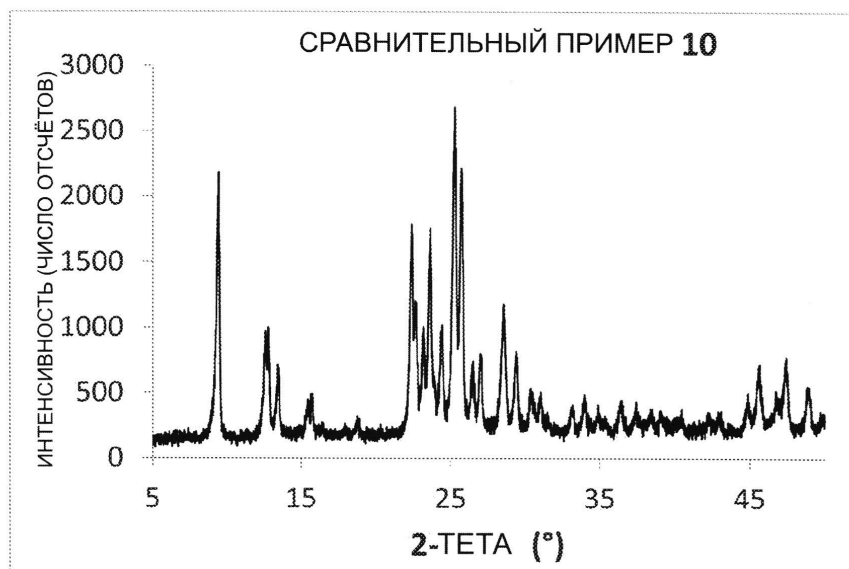


ФИГУРА 17

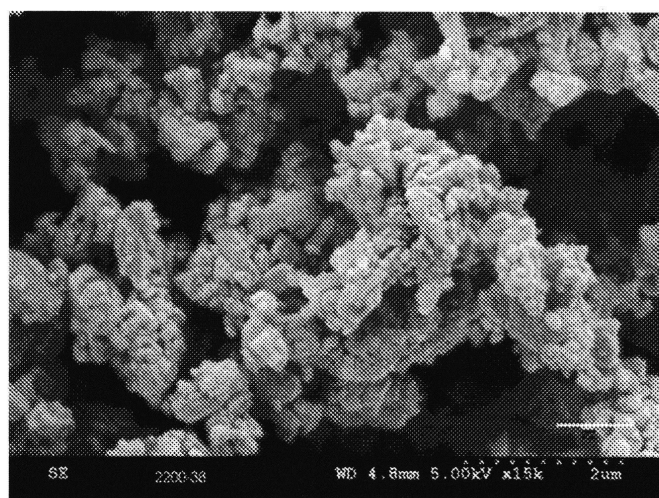


ФИГУРА 18

10/11



ФИГУРА 19



ФИГУРА 20