



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 39/48 (2018.08); B01J 29/72 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2016152444, 03.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.06.2015

Дата регистрации:
30.01.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
05.06.2014 EP 14171324.8

(43) Дата публикации заявки: 09.07.2018 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 30.01.2019 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 09.01.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/062377 (03.06.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/185625 (10.12.2015)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, ООО "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ФЕЙЕН Матиас (DE),
ЯНГ Джефф (US),
РЮТЦ Рогер (DE),
МЮЛЛЕР Ульрих (DE)

(73) Патентообладатель(и):
БАСФ СЕ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 2325143 A2, 25.03.2011. WO 2013182974 A1, 12.12.2013. US 20040253163 A1, 16.12.2004. EA 7658 B1, 29.12.2006.

(54) ЦЕОЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТИПА СНА И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНАЦИЙ ЦИКЛОАЛКИЛ- И ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения цеолитов. Предложен способ получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, который включает следующие стадии: (1) предоставление смеси, содержащей один или более источников SiO₂, один или более источников Al₂O₃, одно или более тетраметиламмониевых соединений и одно или более N,N,N-триметил-

циклогексиламмониевых соединений в качестве структурообразующего агента; (2) кристаллизация смеси, полученной на стадии (1) с получением цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА. Согласно способу молярное соотношение тетраметиламмониевых соединений и N,N,N-триметил-циклогексиламмониевых соединений в смеси находится в диапазоне от 0,45 до 0,65.

Изобретение обеспечивает получение цеолита типа СНА с повышенной каталитической

активностью в процессах очистки выхлопных газов. 4 н. и 9 з.п. ф-лы, 1 табл., 8 ил., 3 пр.

RU 2 6 7 8 6 7 6 C 2

RU 2 6 7 8 6 7 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 39/48 (2006.01)
B01J 29/72 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C01B 39/48 (2018.08); *B01J 29/72* (2018.08)

(21)(22) Application: **2016152444, 03.06.2015**

(24) Effective date for property rights:
03.06.2015

Registration date:
30.01.2019

Priority:

(30) Convention priority:
05.06.2014 EP 14171324.8

(43) Application published: **09.07.2018** Bull. № 19

(45) Date of publication: **30.01.2019** Bull. № 4

(85) Commencement of national phase: **09.01.2017**

(86) PCT application:
EP 2015/062377 (03.06.2015)

(87) PCT publication:
WO 2015/185625 (10.12.2015)

Mail address:
**105064, Moskva, a/ya 88, OOO "Patentnye
poverennye Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):
**FEJEN Matias (DE),
YANG Dzheff (US),
RYUTTS Roger (DE),
MYULLER Ulrikh (DE)**

(73) Proprietor(s):
BASF SE (DE)

(54) CHA TYPE ZEOLITIC MATERIALS AND METHODS FOR THEIR PREPARATION USING COMBINATIONS OF CYCLOALKYL- AND TETRAALKYLAMMONIUM COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method for the preparation of zeolites. Method for the preparation of a zeolitic material having a CHA-type framework structure comprising the steps of: (1) providing a mixture comprising one or more sources for SiO₂, one or more sources for Al₂O₃, one or more tetramethylammonium compounds and one or more N,N,N-trimethyl-cyclohexylammonium compounds as

structure-directing agent; (2) crystallizing the mixture obtained in stage (1) for obtaining a zeolitic material having a CHA-type framework structure. According to the method, the molar ratio of tetramethylammonium compounds and N,N,N-trimethyl-cyclohexylammonium compounds in the mixture ranges from 0.45 to 0.65.

EFFECT: invention provides for the preparation of a CHA-type zeolite with increased catalytic activity in exhaust gas cleaning processes.

13 cl, 1 tbl, 8 dwg, 3 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к способу получения цеолитного материала, а также к самому цеолитному материалу, обладающему каркасной структурой типа СНА, получаемому способом согласно настоящему изобретению. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению цеолитных материалов согласно изобретению в конкретных вариантах применения.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные сита классифицируются Структурной комиссией Международной ассоциации по цеолитам в соответствии с правилами Комиссии ИЮПАК (Международного союза теоретической и прикладной химии) по номенклатуре цеолитов. Согласно этой классификации, цеолитам каркасного типа и другим кристаллическим микропористым молекулярным ситам, для которых структура была определена, присваивается трехбуквенный код, и они описаны в "Atlas of Zeolite Framework Types", 5th edition, Elsevier, London, England (2001).

Среди указанных цеолитных материалов, шабазит является хорошо изученным примером, причем он является классическим представителем класса цеолитных материалов, обладающих каркасной структурой типа СНА. Кроме алюмосиликатов, таких как шабазит, известным является класс цеолитных материалов, обладающих каркасной структурой типа СНА, который содержит большое количество соединений, дополнительно содержащих фосфор в каркасной структуре, которые, соответственно, называются силикоалюмофосфатами (САФО). Помимо указанных соединений, известны также молекулярные сита со структурой типа СНА, которые содержат алюминий и фосфор в своей каркасной структуре, но содержат мало или вообще не содержат диоксида кремния, и, соответственно, называются алюмофосфатами (АФО). Цеолитные материалы, принадлежащие к классу молекулярных сит, обладающие каркасной структурой типа СНА, используются в различных вариантах применения, в частности, служат в качестве гетерогенных катализаторов в широком диапазоне реакций, таких, как катализ метанола в олефин и селективное каталитическое восстановление оксидов азота NO_x, если упомянуть два из наиболее важных вариантов применения. Цеолитные материалы с каркасной структурой типа СНА характеризуются системами пор / каналов с трехмерным 8-членным кольцом (8MR), содержащими двойные шестичленные кольца (D6R) и решетки.

Цеолитные материалы, обладающие каркасной структурой типа СНА, и, в частности, шабазит с включенными ионами меди (Cu-СНА), широко используются в качестве гетерогенного катализатора для селективного каталитического восстановления (СКВ) фракций NO_x в автомобильных выбросах. За счет мелкопористых отверстий и ориентационного упорядочивания ионов меди в каркасах СНА, эти каталитические системы обладают уникальной термической стабильностью, которая выдерживает температуры свыше 700°C в присутствии H₂O.

Для промышленного производства СНА, в качестве структурообразующего агента в методах синтеза для их получения обычно используют затратный гидроксид 1-адамантилтриметиламмония среди прочих дорогих органо-шаблонов. Патент US 4.544.538, например, относится к получению SSZ-13 с применением 1N-алкил-3-хинуклидинола, N,N,N-тетраалкил-1-адамантаммония или N,N,N-триалкил-экзо-аминонорборнана в качестве структурообразующего агента, причем SSZ-13 представляет собой цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА.

Патент WO-A-2008/083048, с другой стороны, относится к способу получения SSZ-13 с применением специфического N,N,N-триметил бензил четвертичного аммониевого катиона в присутствии затравочных кристаллов. Аналогичным образом, патент WO-A-2008/039742 относится к способу получения SSZ-13, в котором смесь N,N,N-триалкил бензил четвертичных аммониевых катионов и N,N,N-тетраметил-1-адамантаммония используют в качестве органо-шаблонов в попытке повышения экономической эффективности, пытаясь уменьшить количество дорогостоящего N,N,N-тетраметил-1-адамантаммония, обычно используемого в синтезе SSZ-13.

Патент WO-A-2008/033229 относится к способу получения микропористых материалов с применением дициклоалкиламмониевых соединений в качестве органических шаблонных агентов.

Патент WO 2009/141324 A1 относится к способу прямого синтеза Cu-содержащих цеолитов, обладающих каркасной структурой типа CHA, причем указанный документ упоминает N,N,N-триметилциклогексилламмониевые соединения среди прочих соединений, в качестве возможных структурообразующих агентов для получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа CHA. Кроме того, указанный документ описывает применение 1-адамантилтриметиламмониевого соединения в сочетании с другим аммониевым соединением, которое может представлять собой тетраметиламмониевое соединение.

Патенты WO 2011/064186 A1 и EP 2.325.143 A2, с другой стороны, соответственно, относятся к способу получения цеолитов, обладающих каркасной структурой типа CHA, в которых используют гидроксид тетраметиламмония в дополнение к, по меньшей мере, одному органическому структурообразующему агенту. Среди структурообразующих агентов, которые могут быть использованы для этой цели, указанные документы упоминают N,N,N-триметилциклогексилламмониевые соединения среди прочих соединений в качестве возможных структурообразующих агентов для получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа CHA, в которых, однако, N,N,N-триметил-1-адамантилтриметиламмониевые соединения являются предпочтительными и эффективными согласно указанным документам для получения вышеупомянутого материала.

Патент US 4610854 описывает применение триметилциклогексилламмония для получения SSZ-15, который представляет собой цеолитный материал, обладающий каркасной структурой, отличной от типа CHA. Патент US-A-2007/0043249, с другой стороны, относится к применению группы тетраалкиламмониевых соединений, включая триметилциклогексилламмоний, в качестве органо-шаблонов для получения цеолитных материалов, обладающих каркасной структурой типа CHA, в котором указанные материалы, тем не менее, ограничены алюмо- или силикоалюмофосфатами, обязательно содержащими P₂O₅ в своих соответствующих каркасных структурах.

Zones et al. "A Study of Guest/Host Energetics for the Synthesis of Cage Structures NON and CHA" in Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84, pp. 29-36, Elsevier Science B.V. (1994) описывает синтез SSZ-13 с применением разнообразных органо-шаблонов, включая триметилциклогексилламмониевый катион, в котором последний продемонстрировал бы очень низкие скорости кристаллизации, в частности, по сравнению с применением адамантилтриметиламмониевого катиона. Патент WO 2013/182974 относится к применению гидроксида триметилциклогексилламмония в качестве органо-шаблона для синтеза цеолитных материалов типа CHA, предполагающего время кристаллизации 48 часов или более.

Следовательно, сохраняется потребность в экономически эффективном способе

получения цеолитных материалов, обладающих каркасной структурой типа СНА. Кроме того, существует постоянная потребность в улучшении цеолитных материалов, обладающих каркасной структурой типа СНА, в частности в отношении каталитических свойств, для их использования в различных вариантах применения и, в частности, для применения при обработке NO_x в автомобильных выхлопных газах в качестве катализатора и/или подложки катализатора. Это актуально, в частности, с учетом национального законодательства и политики в области охраны окружающей среды, которые требуют повышения эффективности экологически безопасных катализаторов, таких как Си-шабазит и связанных с ними цеолитных материалов.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Таким образом, целью настоящего изобретения является создание усовершенствованного цеолитного материала типа СНА, а также создание улучшенного способа получения такого катализатора, в частности, с учетом экономической эффективности. Таким образом, неожиданно было обнаружено, что усовершенствованный цеолит типа СНА может быть получен с использованием определенных комбинаций циклоалкиламмониевых соединений в качестве органо-шаблонов в самоорганизующихся методах синтеза, типичных для химии цеолитов. Таким образом, совершенно неожиданно было обнаружено, что помимо обеспечения улучшенного способа получения указанных цеолитных материалов, в частности, в отношении значительного повышения экономической эффективности, которая может быть достигнута с учетом сокращения времени реакции, необходимого согласно предлагаемому способу, полученные цеолитные материалы сами по себе отличаются очень неожиданными свойствами по сравнению с продуктами синтезов, использующих только циклоалкиламмоний или другой органический структурообразующий агент сам по себе. Это относится не только к уникальным физико-химическим свойствам материалов, полученных в соответствии со способом согласно изобретению, но, в частности, в отношении их очень неожиданных каталитических свойств, и более конкретно, с учетом их активности в вариантах применения СКВ.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, содержащего YO_2 и X_2O_3 , где указанный способ включает стадии:

(1) получения смеси, содержащей один или более источников YO_2 , один или более источников X_2O_3 , одно или более содержащих тетраалкиламмониевый катион

$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ соединений, и одно или более содержащих тетраалкиламмониевый катион $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{N}^+$ соединений в качестве структурообразующего агента;

(2) кристаллизации смеси, полученной на стадии (1), для получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА;

где Y означает четырехвалентный элемент и X означает трехвалентный элемент,

где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга означают алкил, и

где R^8 означает циклоалкил.

Таким образом, неожиданно было обнаружено, что при использовании определенной комбинации циклоалкиламмониевого катиона в качестве структурообразующего агента и тетраалкиламмониевого катиона в соответствии со способом согласно изобретению, обеспечивается экономически высокоэффективный процесс, в котором еще более неожиданно, указанный усовершенствованный процесс фактически приводит к получению улучшенного цеолитного материала, обладающего каркасной структурой

5 типа СНА, по сравнению с материалами, полученными с применением циклоалкиламмониевого катиона самого по себе или других органо-шаблонов, либо самих по себе, либо в сочетании с тетраалкиламмониевым катионом в соответствующих методах синтеза. Это особенно очевидно исходя из различных физических и химических
10 свойств полученных материалов, которые четко отличают их от материалов известного уровня техники, в частности, принимая во внимание поразительно улучшенные характеристики катализатора согласно изобретению по сравнению с известными материалами, в частности, при их применении для СКВ, что представляет собой весьма важную техническую область, в которой применяются цеолитные материалы типа
15 СНА.

В соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно, чтобы в способе согласно изобретению смесь, полученная на стадии (1), не содержала какого-либо
20 существенного количества источника Z_2O_5 , где Z означает Р. В контексте настоящего изобретения термин "существенный" по отношению к количеству источника Z_2O_5 , содержащегося в смеси, полученной на стадии (1), и кристаллизованной на стадии (2), в соответствии с конкретными и предпочтительными вариантами осуществления
25 способов согласно изобретению, предпочтительно обозначает количество 5 мас. % или меньше Z_2O_5 , содержащегося в источнике Z_2O_5 в пересчете на 100 мас. % YO_2 , содержащегося в одном или более источниках YO_2 , и более предпочтительно обозначает количество 1 мас. % или менее, более предпочтительно 0,5 мас. % или менее, более предпочтительно 0,1 мас. % или менее, более предпочтительно 0,05 мас. % или менее, более предпочтительно 0,01 мас. % или менее, более предпочтительно 0,005 мас. % или менее, более предпочтительно 0,001 мас. % или менее, более предпочтительно 0,0005
30 мас. % или менее и еще более предпочтительно 0,0001 мас. % или менее Z_2O_5 , содержащегося в источнике Z_2O_5 в пересчете на 100 мас. % YO_2 , содержащего в одном или более источников YO_2

В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно также, чтобы Z означал Р и As, где более предпочтительно Z означает любой пентавалентный элемент, который
35 является источником Z_2O_5 в каркасной структуре СНА, кристаллизованной на стадии (2).

В соответствии со способом согласно изобретению, один или более источников YO_2 получают на стадии (1), где указанный один или более источников могут быть получены
40 в любой возможной форме при условии, что цеолитный материал, содержащий YO_2 и X_2O_3 , и обладающий каркасной структурой типа СНА, кристаллизуется на стадии (2). Предпочтительно YO_2 получают сам по себе и/или в виде соединения, которое содержит YO_2 в качестве химического фрагмента, и/или в виде соединения, которое (частично или полностью) химически преобразуется в YO_2 во время осуществления способа согласно изобретению.

Что касается YO_2 и/или его предшественников, используемых в способе согласно изобретению, не существует каких-либо особых ограничений в отношении одного или
45 более элементов, которых представляет Y, при условии, что указанный элемент представляет собой четырехвалентный элемент, и что он содержится в цеолитном материале, кристаллизованном на стадии (2). В частности, в контексте настоящего изобретения, YO_2 , по меньшей мере, частично и предпочтительно полностью содержится в каркасной структуре цеолитного материала в качестве структурообразующего

элемента, в отличие от внекаркасных элементов, которые могут присутствовать в порах и полостях, образованных в каркасной структуре, и являются типичными для цеолитных материалов в целом. Таким образом, принимая во внимание вышеизложенное, Y может означать любой возможный четырехвалентный элемент, причем Y означает либо один, 5 либо несколько четырехвалентных элементов. Предпочтительные четырехвалентные элементы согласно настоящему изобретению включают в себя Si, Sn, Ti, Zr, Ge, а также комбинации любых двух или более из них. В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, Y означает Si и/или Sn, где в соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, Y включает в себя Si и еще более предпочтительно Y означает Si. 10

В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения, в которых Y означает Si или комбинацию Si с одним или несколькими дополнительными четырехвалентными элементами, источник SiO₂, предпочтительно полученный на стадии (1), также может представлять собой любой возможный источник. Таким 15 образом, в качестве примера, может быть использован любой тип диоксидов кремния и/или силикатов и/или производных диоксида кремния, в котором предпочтительно один или более источников YO₂ содержит одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из высокодисперсного диоксида кремния, гидрозолей диоксида кремния, реакционноспособных аморфных твердых диоксидов кремния, силикагеля, 20 кремниевой кислоты, жидкого стекла, гидрата метасиликата натрия, сесквисиликата, дисиликата, коллоидного диоксида кремния, пирогенного диоксида кремния, сложных эфиров кремниевой кислоты, или же могут в равной степени использоваться смеси любых двух или более из вышеупомянутых соединений. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления, один или более источников YO₂, 25 используемых на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению, выбирают из группы, состоящей из высокодисперсного диоксида кремния, гидрозолей диоксида кремния, реакционноспособных аморфных твердых диоксидов кремния, силикагеля, кремниевой кислоты, коллоидного диоксида кремния, сложных эфиров кремниевой кислоты и смесей двух или более из них. Согласно указанным особенно 30 предпочтительным вариантам осуществления, также предпочтительно, чтобы один или более источников YO₂ выбирали из группы, состоящей из высокодисперсного диоксида кремния, гидрозолей диоксида кремния, реакционноспособных аморфных твердых диоксидов кремния, силикагеля, коллоидного диоксида кремния, и смесей двух 35 или более их, где еще более предпочтительно в соответствии со способом согласно изобретению, чтобы один или более источников YO₂ содержал высокодисперсный диоксид кремния или/и коллоидный диоксид кремния, предпочтительно коллоидный диоксид кремния.

Что касается одного или более тетраалкиламмониевых катионов, R¹R²R³R⁴N⁺, также 40 получаемых в смеси на стадии (1) способа согласно изобретению, не существует особых ограничений в отношении их типа и/или количества при условии, что R¹, R², R³ и R⁴ независимо друг от друга означают алкил, и при условии, что их тип и/или количество, которое получают на стадии (1), обеспечивает кристаллизацию цеолитного материала, 45 обладающего каркасной структурой типа США, на стадии (2). Таким образом, что касается алкильных радикалов R¹, R², R³ и R⁴ и одного или более тетраалкиламмониевых катионов R¹R²R³R⁴N⁺, полученных на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению, они могут, в качестве примера, независимо друг от друга означать

необязательно замещенный и/или необязательно разветвленный (C₁-C₆)алкил. Согласно
 настоящему изобретению, R¹, R², R³ и R⁴ могут быть одинаковыми, или два из R¹, R²,
 R³ и R⁴ могут быть одинаковыми и один отличаться от другого, или R¹, R², R³ и R⁴
 5 каждый может отличаться друг от друга, где предпочтительно, чтобы, по меньшей
 мере, два из R¹, R², R³ и R⁴ представляли собой одинаковый алкильный радикал, и более
 предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, три из R¹, R², R³ и R⁴ представляли собой
 10 одинаковый алкильный радикал, и где еще более предпочтительно, чтобы R¹, R², R³ и
 R⁴ представляли собой одинаковый алкильный радикал в соответствии с конкретными
 вариантами осуществления настоящего изобретения. Что касается предпочтительных
 вариантов осуществления настоящего изобретения, R¹, R², R³ и R⁴ независимо друг от
 друга означают необязательно замещенный и/или необязательно разветвленный
 15 (C₁-C₅)алкил, где более предпочтительно R¹, R², R³ и R⁴ независимо друг от друга
 выбирают из группы, состоящей из (C₁-C₄)алкила, более предпочтительно (C₁-C₃)алкила,
 где еще более предпочтительно R¹, R², R³ и R⁴ и независимо друг от друга означают
 20 необязательно замещенный метил или этил. В соответствии с особенно
 предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, по меньшей
 мере, один, предпочтительно два, более предпочтительно три и еще более
 предпочтительно все из R¹, R², R³ и R⁴ означают необязательно замещенный метил,
 предпочтительно незамещенный метил.

Таким образом, что касается одного или более тетраалкиламмониевых катионов
 25 R¹R²R³R⁴N⁺, также получаемых в смеси на стадии (1) способа согласно изобретению,
 предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы R¹, R², R³ и R⁴
 независимо друг от друга означали необязательно замещенный и/или необязательно
 разветвленный (C₁-C₆)алкил, предпочтительно (C₁-C₅)алкил, более предпочтительно
 30 (C₁-C₄)алкил, более предпочтительно (C₁-C₃)алкил и еще более предпочтительно
 необязательно замещенный метил или этил, где еще более предпочтительно R¹, R², R³
 и R⁴ означают необязательно замещенный метил, предпочтительно незамещенный
 метил.

Кроме того, предпочтительно, в соответствии со способом согласно изобретению,
 35 чтобы одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион R¹R²R³R⁴N⁺
 соединение содержало одно или более соединения, выбранные из группы, состоящей
 из тетра(C₁-C₆)алкиламмониевых соединений, предпочтительно
 тетра(C₁-C₅)алкиламмониевых соединений, более предпочтительно
 40 тетра(C₁-C₄)алкиламмониевых соединений и более предпочтительно
 тетра(C₁-C₃)алкиламмониевых соединений, где независимо друг от друга алкильные
 заместители являются необязательно замещенными и/или необязательно
 разветвленными. Более предпочтительно, одно или более содержащие
 45 тетраалкиламмониевый катион R¹R²R³R⁴N⁺ соединения выбирают из группы, состоящей
 из необязательно замещенных и/или необязательно разветвленных
 тетрапропиламмониевых соединений, этилтрипропиламмониевых соединений,
 диэтилдипропиламмониевых соединений, триэтилпропиламмониевых соединений,

метилтрипропиламмониевых соединений, диметилдипропиламмониевых соединений, триметилпропиламмониевых соединений, тетраэтиламмониевых соединений, триэтилметиламмониевых соединений, диэтилдиметиламмониевых соединений, этилтриметиламмониевых соединений, тетраметиламмониевых соединений, а также смесей двух или более из них, и предпочтительно из группы, состоящей из необязательно замещенных и/или необязательно разветвленных тетраэтиламмониевых соединений, триэтилметиламмониевых соединений, диэтилдиметиламмониевых соединений, этилтриметиламмониевых соединений, тетраметиламмониевых соединений, а также смесей двух или более из них. В соответствии с настоящим изобретением особенно предпочтительно, чтобы одно или более содержащих тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединений выбирали из группы, состоящей из необязательно замещенных тетраметиламмониевых соединений, где более предпочтительно одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение включает в себя одно или более тетраметиламмониевое соединение, и где более предпочтительно одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение состоит из одного или более тетраметиламмониевого соединения.

В соответствии с настоящим изобретением, не существует каких-либо особых ограничений в отношении типа одного или более содержащих тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединений, которые могут быть получены на стадии (1) способа согласно изобретению при условии, что один или более тетраалкиламмониевые катионы $R^1R^2R^3R^4N^+$, содержащиеся в соединении, могут действовать в качестве структурообразующего агента при кристаллизации реакционной смеси на стадии (2) способа согласно изобретению. В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение содержит одну или более солей. В принципе, в соответствии с указанными предпочтительными вариантами, не существует каких-либо особых ограничений в отношении противоионов к одному или более тетраалкиламмониевых катионов $R^1R^2R^3R^4N^+$, также же при условии, что они обеспечивают кристаллизацию цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, на стадии (2) способа согласно изобретению, посредством структурообразующего действия одного или более из вышеупомянутых тетраалкиламмониевых катионов $R^1R^2R^3R^4N^+$. Таким образом, в качестве примера, одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение может содержать одну или более солей, выбранных из галогенидов, гидроксидов, сульфатов, нитратов, фосфатов, ацетатов, а также смесей двух или более из них. Что касается галоидных солей, они предпочтительно представляют собой хлористые и/или бромистые соли, где еще более предпочтительно используются хлористые соли. В соответствии с предпочтительными вариантами настоящего изобретения одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение включает в себя одну или более из нескольких солей, выбранных из группы, состоящей из хлоридов, гидроксидов, сульфатов и смесей двух или более из них, где более предпочтительно одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение представляет собой гидроксиды и/или хлориды тетраалкиламмония. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления одно или более содержащее тетраалкиламмониевые катионы $R^1R^2R^3R^4N^+$

соединение получают в качестве их гидроксосолей на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению.

Таким образом, в соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления способа согласно настоящему изобретению, которые дополнительно являются предпочтительными, одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение, получаемое на стадии (1), содержат одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из гидроксидов тетра(C_1 - C_6)алкиламмония, предпочтительно гидроксидов тетра(C_1 - C_5)алкиламмония, более предпочтительно гидроксидов тетра(C_1 - C_4)алкиламмония и более предпочтительно гидроксидов тетра(C_1 - C_3)алкиламмония, где независимо друг от друга алкильные заместители являются необязательно замещенными и/или необязательно разветвленными, где дополнительно предпочтительно, чтобы одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение выбирали из группы, состоящей из необязательно замещенного и/или необязательно разветвленного гидроксида тетрапропиламмония, гидроксида этилтрипропиламмония, гидроксида диэтилдипропиламмония, гидроксида триэтилпропиламмония, гидроксида метилтрипропиламмония, гидроксида диметилдипропиламмония, гидроксида триметилпропиламмония, гидроксида тетраэтиламмония, гидроксида триэтилметиламмония, гидроксида диэтилдиметиламмония, гидроксида этилтриметиламмония, гидроксида тетраметиламмония и смесей двух или более из них. Еще более предпочтительно, чтобы одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение выбирали из группы, состоящей из необязательно замещенного и/или необязательно разветвленного гидроксида тетраэтиламмония, гидроксида триэтилметиламмония, гидроксида диэтилдиметиламмония, гидроксида этилтриметиламмония, гидроксида тетраметиламмония, а также смесей двух или более из них. В соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, которые являются еще более предпочтительными, одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение включает в себя необязательно замещенный гидроксид тетраметиламмония, где еще более предпочтительно содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение, полученное на стадии (1), представляет собой гидроксид тетраметиламмония.

Что касается одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$, дополнительно полученных в смеси на стадии (1), способа согласно изобретению, не существует каких-либо особых ограничений в отношении их типа и/или количества при условии, что R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга означают алкил и R^8 означает циклоалкильный радикал, при условии, что их тип и/или количество, полученные на стадии (1), обеспечивают кристаллизацию цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа США, на стадии (2). Таким образом, что касается алкильных радикалов R^5 , R^6 и R^7 одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$, полученных на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению, они могут, в качестве примера, независимо друг от друга означать необязательно замещенный и/или необязательно разветвленный (C_1 - C_6)алкил. В соответствии с настоящим изобретением R^5 , R^6 и R^7 могут быть одинаковыми, или два из R^5 , R^6 и R^7 могут быть одинаковыми и один отличаться от других, или R^5 , R^6 и R^7 каждый может быть

отличным друг от друга, где предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, два из R^5 , R^6 и R^7 представляли собой одинаковый алкильный радикал, и где еще более предпочтительно, R^5 , R^6 и R^7 представляют собой одинаковый алкильный радикал в соответствии с конкретными вариантами осуществления настоящего изобретения. Что касается предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга означают необязательно замещенный и/или необязательно разветвленный (C_1 - C_5)алкил, где более предпочтительно R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга выбирают из группы, состоящей из (C_1 - C_4)алкила, более предпочтительно (C_1 - C_3)алкила, где еще более предпочтительно R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга означают необязательно замещенный метил или этил. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере, один, предпочтительно два, и еще более предпочтительно все R^5 , R^6 и R^7 означают необязательно замещенный метил, предпочтительно незамещенный метил.

Таким образом, что касается одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$, дополнительно полученных в смеси на стадии (1) способом согласно настоящему изобретению, предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга означали необязательно замещенный и/или необязательно разветвленный (C_1 - C_6)алкил, предпочтительно (C_1 - C_5)алкил, более предпочтительно (C_1 - C_4)алкил, более предпочтительно (C_1 - C_3)алкил и еще более предпочтительно необязательно замещенный метил или этил, где еще более предпочтительно R^5 , R^6 и R^7 означают необязательно замещенный метил, предпочтительно незамещенный метил.

Что касается циклоалкильного радикала R^8 одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$, полученных на стадии (1) способом согласно настоящему изобретению, R^8 может означать любую подходящую циклоалкильную группу и предпочтительно циклоалкил, выбранный из группы, состоящей из необязательно гетероциклического и/или необязательно замещенного циклоалкила. Что касается количества членов цепи, образующих необязательно гетероциклический циклоалкильный радикал, не существует каких-либо особых ограничений в этом отношении в соответствии с настоящим изобретением, при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, может быть кристаллизован на стадии (2) способом согласно настоящему изобретению. Таким образом, в качестве примера, необязательно гетероциклический циклоалкильный радикал может быть образован из любого подходящего количества членов цепи, в которой предпочтительно, чтобы радикал кольца был образован из необязательно гетероциклического 5-8-членного циклоалкила, более предпочтительно 5-7-членного циклоалкила, более предпочтительно 5- или 6-членного циклоалкила, где еще более предпочтительно необязательно гетероциклический циклоалкил представляет собой 6-членный циклоалкил. Что касается радикалов, которыми необязательно гетероциклические циклоалкильные радикалы согласно настоящему изобретению, могут быть замещены, также не существует каких-либо особых ограничений при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, может быть кристаллизован на стадии (2). Таким образом, в

качестве примера, один или более необязательных заместителей необязательно гетероциклического радикала могут быть выбраны из группы, состоящей из (C₁-C₃)алкила, (C₁-C₃)алкокси, гидроксила, галогенидов, (C₁-C₃)карбоксила, (C₁-C₃)карбонила, (C₁-C₃)амин и комбинаций двух или более из них, предпочтительно из группы, состоящей из (C₁-C₂)алкила, (C₁-C₂)алкокси, гидроксила, хлор-, бром-, фтор- и комбинаций двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из метила, гидроксила, хлор- и комбинаций двух или более из них, где еще более предпочтительно один или более необязательных заместителей представляют собой метил и/или гидроксо-, предпочтительно метил. Что касается количества заместителей, которые присутствуют в необязательно гетероциклическом циклоалкильном радикале в соответствии с конкретными вариантами осуществления настоящего изобретения, их количество может находиться в диапазоне от 1 до 4, где предпочтительно от 1 до 3 заместителей присутствуют в необязательно гетероциклическом циклоалкиле, более предпочтительно 1 или 2, где еще более предпочтительно один заместитель присутствует в необязательно гетероциклическом циклоалкильном радикале R⁸ в соответствии с конкретными вариантами осуществления настоящего изобретения. Согласно настоящему изобретению, тем не менее, особенно предпочтительно, чтобы R⁸ означал необязательно гетероциклический циклоалкил, который является незамещенным, и еще более предпочтительно циклогексил.

Что касается гетероатома, который может присутствовать в вариантах осуществления настоящего изобретения, в которых R⁸ представляет собой необязательно замещенный гетероциклический циклоалкил, не существует особых ограничений согласно настоящему изобретению, ни в отношении типа гетероатомов, которые могут присутствовать в гетероциклическом циклоалкильном радикале, ни в отношении их количества, при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа США, может быть кристаллизован на стадии (2). Таким образом, в качестве примера, один или более гетероатомов, содержащихся в гетероциклическом циклоалкиле, может содержать один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из N, O, S, Se, P, Cl, Br, I и комбинаций двух или более из них, где предпочтительно один или более гетероатомов содержат один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из N, O, S, Se, P и комбинаций двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из N, O, S и комбинаций двух или трех из них, где еще более предпочтительно один или более гетероатомов содержат N и/или O, предпочтительно O. Что касается количества гетероатомов, которые содержатся в качестве членов цепи гетероциклического циклоалкила в соответствии с конкретными вариантами осуществления настоящего изобретения, их количество может находиться в диапазоне от 1 до 4, где предпочтительно от 1 до 3 гетероатомов присутствуют в гетероциклическом циклоалкиле, более предпочтительно 1 или 2, где еще более предпочтительно один гетероатом содержится в гетероциклическом циклоалкильном радикале R⁸ в соответствии с конкретными вариантами осуществления настоящего изобретения. Тем не менее, особенно предпочтительно согласно настоящему изобретению, чтобы циклоалкильный радикал R⁸ одного или более содержащих тетраалкиламмониевый катион R⁵R⁶R⁷R⁸N⁺ соединений, полученных на стадии (1) способа согласно изобретению, представлял собой циклоалкил, который не содержит гетероатома, предпочтительно циклогексил.

Таким образом, что касается одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$, дополнительно полученных в смеси на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению, предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы R^8 означал необязательно гетероциклический и/или необязательно замещенный 5-8-членный циклоалкил, предпочтительно 5-7-членный циклоалкил, более предпочтительно 5- или 6-членный циклоалкил, где еще более предпочтительно R^8 означает необязательно гетероциклический и/или необязательно замещенный 6-членный циклоалкил, предпочтительно необязательно замещенный циклогексил и более предпочтительно незамещенный циклогексил.

Кроме того, в соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления способа согласно изобретению, одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение включают в себя одно или более N,N,N-три(C₁-C₄)алкил-(C₅-C₇)циклоалкиламмониевых соединений, предпочтительно одно или более N,N,N-три(C₁-C₃)алкил-(C₅-C₆)циклоалкиламмониевых соединений, более предпочтительно одно или более N,N,N-три(C₁-C₂)алкил-(C₅-C₆)циклоалкиламмониевых соединений, более предпочтительно одно или более N,N,N-три(C₁-C₂)алкил-циклопентиламмониевых и/или одно или более N,N,N-три(C₁-C₂)алкил-циклогексиламмониевых соединений, более предпочтительно одно или более соединений, выбранных из N,N,N-триэтил-циклогексиламмониевых, N,N-диэтил-N-метил-циклогексиламмониевых, N,N-диметил-N-этил-циклогексиламмониевых, N,N,N-триметил-циклогексиламмониевых соединений и смесей двух или более из них, где еще более предпочтительно согласно способу изобретения, чтобы одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение включало в себя одно или более N,N,N-триметил-циклогексиламмониевых соединений, где еще более предпочтительно, чтобы одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение, полученное на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению, состояло из одного или более N,N,N-триметил-циклогексиламмониевых соединений, еще более предпочтительно из одного N,N,N-триметил-циклогексиламмониевых соединений.

В соответствии с настоящим изобретением, не существует каких-либо особых ограничений в отношении типа одного или более содержащих тетраалкиламмониевые катионы $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединений, которые могут быть получены на стадии (1) способа согласно изобретению, при условии, что один или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$, содержащихся в них, могут действовать в качестве структурообразующего агента при кристаллизации реакционной смеси на стадии (2) способа согласно настоящему изобретению. В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления одно или более содержащее тетраалкиламмониевые катионы $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение содержат одну или более солей. В принципе, в соответствии с указанными предпочтительными вариантами, не существует каких-либо особых ограничений в отношении противоионов к одному или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$, также же при условии, что они обеспечивают кристаллизацию цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа США, на стадии (2) способа согласно изобретению, посредством структурообразующего действия одного

или более из вышеупомянутых тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$ Таким образом, в качестве примера, одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение может содержать одну или более солей, выбранных из галогенидов, гидроксидов, сульфатов, нитратов, фосфатов, ацетатов, а также смесей 5 двух или более из них. Что касается галоидных солей, они предпочтительно представляют собой хлористые и/или бромистые соли, где еще более предпочтительно используются хлористые соли. В соответствии с предпочтительными вариантами настоящего изобретения одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион 10 $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение включает в себя одну или более из нескольких солей, выбранных из группы, состоящей из хлоридов, гидроксидов, сульфатов и смесей двух или более из них, где более предпочтительно одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение представляет собой гидроксиды и/или хлориды тетраалкиламмония. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами 15 осуществления одно или более содержащее тетраалкиламмониевые катионы $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение получают в качестве их гидросолей на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению.

Таким образом, в соответствии с особенно предпочтительными вариантами 20 осуществления способа согласно настоящему изобретению, которые дополнительно являются предпочтительными, одно или более содержащие тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединения, полученные на стадии (1), включают в себя одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из гидроксидов N,N,N-три(C₁-C₄)алкил-(C₅-C₇)циклоалкиламмония, предпочтительно гидроксидов N,N,N- 25 три(C₁-C₃)алкил-(C₅-C₆)циклоалкиламмония, более предпочтительно гидроксидов N,N,N-три(C₁-C₂)алкил-(C₅-C₆)циклоалкиламмония, более предпочтительно гидроксидов N,N,N-три(C₁-C₂)алкил-циклопентиламмония и/или N,N,N-три(C₁-C₂)алкил-циклогексиламмония, где еще более предпочтительно, чтобы одно или более содержащее 30 тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение выбирали из группы, состоящей из гидроксида N,N,N-триэтил-циклогексиламмония, гидроксида N,N-диэтил-N-метил-циклогексиламмония, гидроксида N,N-диметил-N-этил-циклогексиламмония, гидроксида N,N,N-триметил-циклогексиламмония и смесей двух или более из них. В соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, которые являются еще более 35 предпочтительными, одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение включает в себя гидроксид N,N,N-триметил-циклогексиламмония, где еще более предпочтительно содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение, полученное на стадии (1), 40 представляет собой гидроксид N,N,N-триметил-циклогексиламмония.

В соответствии с настоящим изобретением смесь, полученная на стадии (1), дополнительно содержит один или более источников X_2O_3 , где X представляет собой 45 трехвалентный элемент. Что касается элементов, которые могут быть использованы в качестве трехвалентного элемента X, содержащегося в одном или более источниках X_2O_3 , полученных на стадии (1), не существует каких-либо особых ограничений в соответствии с настоящим изобретением в отношении того, какие элементы или смеси элементов могут использоваться, при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, будет кристаллизован на стадии (2), содержащий

Y_2O_3 и X_2O_3 в качестве каркасных элементов. В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, X выбирают из группы, состоящей из Al, B, In, Ga и смесей двух или более их них, где предпочтительно X представляет собой Al и/или B. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, X включает в себя Al, где еще более предпочтительно X представляет собой Al.

В соответствии с настоящим изобретением, смесь, полученная на стадии (1), содержит один или более источников X_2O_3 . В тех случаях, когда один или более источников Al_2O_3 содержатся в смеси, предпочтительно, чтобы указанный один или более источников содержали одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, алюминатов, солей алюминия, а также смесей двух или более из них, где алюминаты представляют собой предпочтительно одну или более солей алюмината, выбранных из группы, состоящей из алюминатов щелочных металлов, гидроксида алюминия и смесей двух или более из них, причем щелочной металл предпочтительно представляет собой натрий и/или калий, и более предпочтительно представляет собой натрий. В соответствии с настоящим изобретением также предпочтительно, чтобы один или более источников X_2O_3 содержали одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, солей алюминия и смесей двух или более из них, где более предпочтительно один или более источников X_2O_3 выбирают из группы, состоящей из оксида алюминия, три(C_1 - C_5)алкоксида алюминия, $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$, галогенидов алюминия, а также смесей двух или более из них, где галогениды алюминия предпочтительно представляют собой хлорид алюминия и/или хлорид и/или бромид, более предпочтительно фторид и/или хлорид алюминия, и еще более предпочтительно хлорид алюминия. Еще более предпочтительно, чтобы один или более источников X_2O_3 содержал одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из хлорида алюминия, сульфата алюминия, фосфата алюминия, фторосиликата алюминия, а также смесей двух или более из них, где более предпочтительно один или более источников X_2O_3 содержит одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из три(C_2 - C_4)алкоксида алюминия, $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$, хлорида алюминия, сульфата алюминия, фосфата алюминия, а также смесей двух или более их них. Особенно предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы один или более источников X_2O_3 содержал одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из три(C_2 - C_3)алкоксида алюминия, $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$, хлорида алюминия, сульфата алюминия, а также смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из трипропоксидов алюминия, $AlO(OH)$, сульфата алюминия, а также смесей двух или более из них, где более предпочтительно один или более источников X_2O_3 содержит трипропоксид алюминия и, где еще более предпочтительно один или более источников X_2O_3 состоит из трипропоксид алюминия.

На стадии (1) в соответствии с настоящим изобретением, смесь может быть получена любыми возможными способами, в которых смешивание путем перемешивания является предпочтительным, предпочтительно с помощью смешивания.

В предпочтительных вариантах осуществления способа согласно изобретению, смесь, полученная на стадии (1), дополнительно содержит один или более растворителей. В соответствии со способом согласно изобретению, не существует каких-либо особых ограничений ни в отношении типа и/или числа одного или более растворителей, ни в отношении количества, в котором они могут использоваться в способе согласно

изобретению, при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, может быть кристаллизован на стадии (2). В соответствии со способом согласно изобретению, тем не менее, предпочтительно, чтобы один или более растворителей содержали воду, и более предпочтительно дистиллированную воду, где в соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления дистиллированную воду используют в качестве единственного растворителя в смеси, полученной на стадии (1).

В предпочтительных вариантах осуществления способа согласно изобретению, в которых используют один или более растворителей, не существует каких-либо особых ограничений в отношении количества, в котором они могут быть использованы, причем в особенно предпочтительных вариантах осуществления, использующих воду, и более предпочтительно дистиллированную воду, молярное соотношение $H_2O:YO_2$ смеси может находиться в диапазоне, в качестве примера, в любом случае от 1 до 50, где предпочтительно используемое молярное соотношение находится в диапазоне от 3 до 30, более предпочтительно от 5 до 25, более предпочтительно от 7 до 20 и еще более предпочтительно от 9 до 17. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, в которых вода и предпочтительно дистиллированная вода содержится среди одного или более растворителей, используемых на стадии (1), и еще более предпочтительно является единственным растворителем, используемым в реакционной смеси, кристаллизованной на стадии (2), причем молярное соотношение $H_2O:YO_2$ находится в диапазоне от 11 до 15.

Что касается количества, в котором один или более тетраалкиламмониевые катионы $R^1R^2R^3R^4N^+$ могут быть получены в смеси на стадии (1) способа согласно изобретению, не существует каких-либо особых ограничений при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, может быть кристаллизован на стадии (2) способа согласно изобретению. Таким образом, в качестве примера, молярное соотношение одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^1R^2R^3R^4N^+:YO_2$, полученных в смеси, может находиться в диапазоне от 0,005 до 0,5, где предпочтительно молярное соотношение находится в диапазоне от 0,01 до 0,25, более предпочтительно от 0,03 до 0,2, более предпочтительно от 0,05 до 0,15, более предпочтительно от 0,07 до 0,12 и более предпочтительно от 0,08 до 0,11. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, молярное соотношение одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^1R^2R^3R^4N^+:YO_2$, полученных в смеси согласно стадии (1), находится в диапазоне от 0,085 до 0,10.

То же самое касается соответственно количества, в котором один или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$ могут быть получены в смеси на стадии (1) способа согласно изобретению, таким образом, что не существует каких-либо особых ограничений в этом отношении, также при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, может быть кристаллизован на стадии (2) способа согласно настоящему изобретению. Таким образом, в качестве примера, молярное соотношение одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+:YO_2$, полученных в смеси, может находиться в диапазоне от 0,001 до 2,0, где предпочтительно молярное соотношение находится в диапазоне от 0,005 до 1,0, более предпочтительно от 0,01 до 0,5, более предпочтительно от 0,03 до 0,3, более предпочтительно от 0,05 до 0,25, более предпочтительно от 0,07 до 0,22, более

предпочтительно от 0,08 до 0,2 и более предпочтительно от 0,09 до 0,19. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, молярное соотношение одного или более тетраалкиламмониевых катионов

$R^5R^6R^7R^8N^+ : YO_2$, полученных в смеси согласно стадии (1), находится в диапазоне от 0,10 до 0,18.

Что касается относительных количеств одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^1R^2R^3R^4N^+$ и $R^5R^6R^7R^8N^+$ друг с другом, они могут использоваться в любом подходящем соотношении друг к другу, при условии, что каркасная структура типа СНА может быть кристаллизована на стадии (2) способа согласно настоящему изобретению. Таким образом, что касается молярного соотношения

$R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^1R^2R^3R^4N^+$ и одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$, содержащихся в смеси, полученной согласно стадии (1), не существует каких-либо особых ограничений, таким образом, что, в качестве примера, молярное соотношение $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ может находиться в диапазоне от 0,01 до 5, где предпочтительно молярное соотношение находится в диапазоне от 0,05 до 2, более предпочтительно от 0,1 до 1,5, более предпочтительно от 0,2 до 1,2, более предпочтительно от 0,3 до 1,1, более предпочтительно от 0,4 до 1 и более предпочтительно от 0,45 до 0,65. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы молярное соотношение $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ в смеси, полученной согласно стадии (1), находилось в диапазоне от 0,5 до 0,9.

Что касается кристаллизации, выполняемой на стадии (2) способа согласно настоящему изобретению, не существует каких-либо особых ограничений в соответствии с настоящим изобретением в отношении фактических способов, используемых для обеспечения возможности кристаллизации цеолитного материала из смеси стадии (1). Таким образом, могут использоваться любые подходящие способы, где предпочтительно, чтобы кристаллизация достигалась путем нагрева смеси стадии (1). В соответствии с указанными предпочтительными вариантами, не существует особых ограничений в отношении температуры, при которой указанная кристаллизация может быть достигнута, где предпочтительно, чтобы кристаллизацию проводили путем нагрева при температуре, находящейся в диапазоне от 90 до 250°C, более предпочтительно от 100 до 220°C, более предпочтительно от 130 до 200°C, более предпочтительно от 150 до 190°C и более предпочтительно от 160 до 180°C. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы предпочтительный нагрев смеси, полученной на стадии (1), на стадии (2) кристаллизации цеолитного материала проводили при температуре, находящейся в диапазоне от 165 до 175°C.

Что касается нагрева, который предпочтительно используют на стадии (2) способа согласно настоящему изобретению, в качестве средства для кристаллизации цеолитного материала, указанный нагрев может, в принципе, проводиться при любом подходящем давлении при условии, что достигается кристаллизация. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения смесь согласно стадии (1) подвергают на стадии (2) воздействию давления, которое является повышенным относительно нормального давления. Термин "нормальное давление", используемый в контексте настоящего изобретения, относится к давлению 101325 Па в идеальном случае. Тем не менее, это давление может изменяться в пределах, известных специалисту в данной области техники. В качестве примера, данное давление может находиться в диапазоне от 95000 до 106000

Па или от 96000 до 105000 Па, или от 97000 до 104000 Па, или от 98000 до 103000 Па, или от 99000 до 102000 Па.

В предпочтительных вариантах осуществления способа согласно изобретению, в которых растворитель присутствует в смеси согласно стадии (1), еще более предпочтительно, чтобы нагрев на стадии (2) проводили в сольвотермальных условиях, а это означает, что смесь кристаллизуют при аутогенном давлении растворителя, который используется, например, посредством проведения нагрева в автоклаве или других сосудах для кристаллизации, пригодных для создания сольвотермальных условий. В особенно предпочтительных вариантах осуществления изобретения, в которых растворитель содержит воду, предпочтительно дистиллированную воду, нагрев на стадии (2) соответствующим образом, предпочтительно, проводят в гидротермальных условиях.

Аппарат, который может использоваться в настоящем изобретении для кристаллизации, не имеет особых ограничений, при условии, что необходимые параметры процесса кристаллизации могут быть реализованы, в частности, в отношении предпочтительных вариантов, требующих особых условий кристаллизации. В предпочтительных вариантах, осуществляемых в сольвотермальных условиях, и, в частности, в гидротермальных условиях, может использоваться любой тип автоклава или сосуда для расщепления.

Кроме того, в отношении периода, в течение которого предпочтительный нагрев на стадии (2) способа согласно изобретению проводят для кристаллизации цеолитного материала, также не существует каких-либо особых ограничений в этом отношении при условии, что период нагрева является соответствующим для достижения кристаллизации. Таким образом, в качестве примера, период нагрева может находиться в диапазоне от 3 до 40 часов, предпочтительно от 5 до 30 часов, более предпочтительно от 8 до 25 часов, более предпочтительно от 10 до 22 часов и более предпочтительно от 13 до 21 часа. Согласно настоящему изобретению особенно предпочтительно, чтобы нагрев на стадии (2) способа согласно настоящему изобретению проводили в течение периода времени от 15 до 20 часов.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, в которых смесь нагревают на стадии (2), указанный нагрев может проводиться в течение всего процесса кристаллизации или только в течение одной или более его частей, при условии, что цеолитный материал будет кристаллизован. Предпочтительно, нагрев проводят в течение всего времени кристаллизации.

Дополнительно рассматривая средства кристаллизации на стадии (2) способа согласно изобретению, в принципе возможно согласно настоящему изобретению осуществлять указанную кристаллизацию либо в статических условиях, либо посредством встряхивания смеси. В соответствии с вариантами осуществления изобретения, предполагающими встряхивание смеси, не существует особых ограничений в отношении средств, с помощью которых указанное встряхивание может быть выполнено таким образом, что любое из колебательных средств, вращение реакционного сосуда и/или механическое перемешивание реакционной смеси может быть использовано с этой целью, в которых в соответствии с указанными вариантами, предпочтительно, чтобы встряхивание достигалось посредством перемешивания реакционной смеси. В соответствии с альтернативными предпочтительными вариантами, тем не менее, кристаллизацию проводят в статических условиях, то есть при отсутствии каких-либо конкретных средств для встряхивания в течение процесса кристаллизации.

В целом, способ согласно настоящему изобретению может необязательно включать

в себя дополнительные стадии для обработки и/или дополнительного физического и/или химического преобразования цеолитного материала, кристаллизованного на стадии (2), из смеси, полученной на стадии (1). Кристаллизованный материал может, например, подвергаться любой последовательности процедур выделения и/или промывания, в которых цеолитный материал, полученный посредством кристаллизации на стадии (2), предпочтительно подвергают, по меньшей мере, одной процедуре выделения и, по меньшей мере, одной процедуре промывания.

Выделение кристаллизованного продукта может быть достигнуто с помощью любых возможных средств. Предпочтительно, выделение кристаллизованного продукта может достигаться с помощью фильтрации, ультрафильтрации, диафильтрации, центрифугирования и/или методами декантации, в которых способы фильтрации могут в включать в себя стадии вакуумной фильтрации и/или фильтрации под давлением.

В отношении одной или более необязательных процедур промывания, может быть использован любой возможный растворитель. Промывочные агенты, которые могут быть использованы, включают в себя, например, воду, спирты, такие как метанол, этанол или пропанол, или смеси двух или более из них. Примерами смесей являются смеси двух или более спиртов, таких как метанол и этанол или метанол и пропанол, или этанол и пропанол, или метанол и этанол и пропанол, или смеси воды и, по меньшей мере, одного спирта, такие как вода и метанол или вода и этанол, или вода и пропанол, или вода и метанол и этанол, или вода и метанол и пропанол, или вода и этанол и пропанол, или вода и метанол и этанол и пропанол. Вода или смесь воды и, по меньшей мере, одного спирта, предпочтительно вода и этанол, являются предпочтительными, дистиллированная вода является особенно предпочтительной в качестве единственного промывочного агента.

Предпочтительно, выделенный цеолитный материал промывают до тех пор, пока величина рН промывочного агента, предпочтительно промывочной воды, не будет находиться в диапазоне от 6 до 8, предпочтительно от 6,5 до 7,5.

Кроме того, способ согласно изобретению может необязательно включать в себя одну или более стадий сушки. В целом, любые возможные средства сушки могут быть использованы. Процедуры сушки предпочтительно включают в себя нагрев и/или применение вакуума в отношении цеолитного материала. В предусмотренных вариантах осуществления настоящего изобретения, одна или более стадий сушки может включать в себя сушку распылением, предпочтительно распылительное гранулирование цеолитного материала.

В вариантах осуществления изобретения, которые включают в себя, по меньшей мере, одну стадию сушки, температура сушки предпочтительно находится в диапазоне от 25°C до 150°C, более предпочтительно от 60 до 140°C, более предпочтительно от 70 до 130°C и еще более предпочтительно в диапазоне от 75 до 125°C. Продолжительность сушки предпочтительно находится в диапазоне от 2 до 48 часов, более предпочтительно в диапазоне от 4 до 36 часов, более предпочтительно от 6 до 24 часов и еще более предпочтительно от 8 до 12 часов.

В целом, необязательные промывка и/или выделение, и/или ионообменные процессы, которые включены в способ согласно изобретению, могут проводиться в любом возможном порядке и повторяться столько раз, сколько это необходимо.

Таким образом, в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения способ получения цеолитного материала дополнительно включает в себя одну или более из следующих стадий:

(3) выделение цеолитного материала, предпочтительно посредством фильтрации, и/

или

(4) промывание цеолитного материала, и/или

(5) сушку и/или прокаливание цеолитного материала, и/или

(6) воздействие на цеолитный материал ионообменного процесса;

5 где стадии (3) и/или (4), и/или (5), и/или (6) можно проводить в любом порядке, и где одну или более из указанных стадий предпочтительно повторяют один или более раз.

Что касается прокаливания цеолитного материала согласно стадии (5) после его
 10 необязательного выделения, промывания и/или сушки, не существует особых
 ограничений, таким образом, что в принципе указанное прокаливание можно проводить
 при любой подходящей температуре и в течение любой подходящей продолжительности.
 Таким образом, в качестве примера, прокаливание можно проводить при температуре
 в диапазоне от 400 до 850°C, где предпочтительно прокаливание проводят при
 температуре в диапазоне от 450 до 700°C, более предпочтительно от 500 до 600°C и
 15 более предпочтительно от 525 до 575°C. Кроме того, продолжительность прокаливания
 может находиться в диапазоне от 2 до 48 часов, где прокаливание предпочтительно
 проводят в течение периода времени в диапазоне от 3 до 24 часов, более
 предпочтительно от 4 до 12 часов, более предпочтительно от 4,5 до 8 часов и более
 предпочтительно от 5 до 6 часов. В соответствии со способом согласно изобретению
 20 особенно предпочтительно, чтобы прокаливание цеолитного материала согласно стадии
 (5) проводили при температуре в диапазоне от 400 до 850°C в течение от 2 до 48 часов,
 более предпочтительно при температуре в диапазоне от 450 до 700°C в течение от 3 до
 24 часов, более предпочтительно при температуре в диапазоне от 500 до 600°C в течение
 от 4 до 12 часов, более предпочтительно при температуре в диапазоне от 525 до 575°C
 25 в течение от 4,5 до 8 часов и более предпочтительно при температуре в диапазоне от
 525 до 575°C в течение от 5 до 6 часов.

Таким образом, в соответствии со способом согласно изобретению, цеолитный
 материал, кристаллизованный на стадии (2), может необязательно подвергаться, по
 меньшей мере, одной стадии ионообменного процесса, причем термин "ионообменный"
 30 согласно настоящему изобретению в целом относится к внекаркасным ионным
 элементам и/или молекулам, содержащимся в цеолитном материале, которые,
 соответственно, заменяются другими ионами, которые, как правило, обеспечиваются
 из внешнего источника. Предпочтительно, внекаркасный ионный элемент содержит
 один или более из одного или более щелочных металлов М, предпочтительно
 35 содержащихся в цеолитном материале, обладающем каркасной структурой типа СНА,
 кристаллизованном на стадии (2), более предпочтительно Na и/или K, и еще более
 предпочтительно Na.

В целом, любой возможный ионообменный процесс со всеми возможными ионными
 элементами и/или молекулами может проводиться на цеолитном материале.
 40 Предпочтительно, чтобы в качестве ионных элементов использовался, по меньшей
 мере, один катион и/или катионный элемент, который предпочтительно выбирают из
 группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os,
 Ir, Pt, Au и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей
 45 из H^+ , NH_4^+ , Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, более
 предпочтительно из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Cr, Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и
 смесей двух или более из них. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами
 осуществления настоящего изобретения один или более катионов и/или катионных

элементов выбирают из группы, состоящей из Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, в которых более предпочтительно один или более катионов и/или катионных элементов содержат Cu и/или Fe, предпочтительно Cu, в которых еще более предпочтительно один или более катионов и/или катионных элементов состоят из Cu и/или Fe, предпочтительно из Cu. Предпочтительно, цеолитный материал сперва подвергают ионному обмену с H^+ и/или NH^{4+} , и более предпочтительно с NH^{4+} , прежде чем подвергнуть дальнейшему ионообменному процессу, более предпочтительно прежде чем подвергнуть ионообменному процессу с одним или более катионом и/или катионным элементом, выбранным из группы, состоящей из Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из Cr, Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, где более предпочтительно цеолитный материал сперва подвергают ионному обмену с одним или более катионом и/или катионными элементами, содержащими Cu и/или Fe, предпочтительно Cu, где более предпочтительно один или более катионов и/или катионных элементов состоят из Cu и/или Fe, предпочтительно из Cu. Что касается предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, в которых цеолитный материал сперва подвергают ионному обмену с NH^{4+} , прежде чем подвергнуть дальнейшему ионообменному процессу, это также может быть достигнуто посредством преобразования ионов H^+ , которые уже содержались в цеолитном материале, в ионы NH^{4+} , посредством соответствующей обработки аммиаком или его любым соединением-предшественником. Что касается одного или более внекаркасных ионных элементов, которые подвергаются ионному обмену, не существует никаких особых ограничений согласно настоящему изобретению в отношении того, какие внекаркасные ионные элементы, присутствующие в цеолитном материале, могут подвергаться ионному обмену согласно вышеупомянутым предпочтительным вариантам осуществления, в которых предпочтительно один или более внекаркасных ионных элементов, подлежащих ионному обмену, содержат H^+ и/или щелочной металл, причем щелочной металл предпочтительно выбирают из группы, состоящей из Li, Na, K, Cs и комбинаций двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из Li, Na, K и комбинаций двух или более из них, где более предпочтительно щелочной металл представляет собой Na и/или K, и еще более предпочтительно Na.

В соответствии с другим вариантом осуществления способа согласно изобретению цеолитный материал, кристаллизованный на стадии (2), непосредственно подвергают, по меньшей мере одной стадии сушки, предпочтительно распылительной сушки или распылительного гранулирования, без предварительного выделения, промывки или сушки цеолитного материала. Непосредственное воздействие на смесь, полученную на стадии (2) способа согласно изобретению, стадией распылительной сушки или распылительного гранулирования имеет то преимущество, что выделение и сушку осуществляют в одну стадию. Следовательно, согласно данному варианту осуществления настоящего изобретения предлагается еще более предпочтительный способ, в котором также число стадий обработки после синтеза минимизировано, в результате чего цеолитный материал может быть получен посредством значительно упрощенного способа.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения

цеолитный материал, полученный посредством кристаллизации на стадии (2), подлежит, по меньшей мере, одной стадии выделения перед тем, как подвергается, по меньшей мере, одному ионообменному процессу, предпочтительно, по меньшей мере, одной стадии выделения, которая сопровождается, по меньшей мере, одной стадией промывки, и более предпочтительно, по меньшей мере, одной стадии выделения, которая сопровождается, по меньшей мере, одной стадией промывки, сопровождаемой, по меньшей мере, одной стадией сушки.

В общем, цеолитный материал, полученный в соответствии со способом согласно изобретению, может быть любым возможным цеолитным материалом, в котором предпочтительно указанный цеолитный материал, полученный на стадии (2), содержит один или более цеолитов, обладающих каркасной структурой типа СНА. Среди предпочтительных цеолитных материалов, включающих в себя один или более цеолитов, обладающих каркасной структурой типа СНА, не существует каких-либо особых ограничений ни в отношении его типа и/или числа, ни в отношении его количества в цеолитном материале. В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения один или более цеолитов, обладающих каркасной структурой типа СНА, содержат один или более цеолитов, выбранных из группы, состоящей из (Ni(deta)₂)-UT-6, Шабазита, |Li-Na| [Al-Si-O]-СНА, DAF-5, обезвож. Na-Шабазита, K-Шабазита, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6 и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из (Ni(deta)₂)-UT-6, Шабазита, |Li-Na| [Al-Si-O]-СНА, DAF-5, обезвож. Na-Шабазита, K-Шабазита (Iran), LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6 и комбинаций двух или более из них, в которых еще более предпочтительно цеолитный материал, полученный на стадии (2), содержит шабазит.

В соответствии со способом согласно изобретению, особенно предпочтительно, чтобы смесь, полученная на стадии (1), и кристаллизованная на стадии (2), ни при каких условиях не содержала какого-либо существенного количества органического структурообразующего агента, кроме одного или более содержащих

тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединений согласно любому из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, в которых такие органические структурообразующие агенты, отличные от тетраалкиламмониевых соединений, используемых в способе согласно изобретению, предпочтительно означают любые другие возможные органо-шаблоны, которые могут соответствующим образом использоваться в синтезе цеолитных материалов, обладающих каркасной структурой типа СНА, либо сами по себе, либо в сочетании с одним или более содержащих

тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединений в соответствии с настоящим изобретением. В соответствии с предпочтительным значением настоящего изобретения органический структурообразующий агент, отличный от одного или более содержащих

тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединений, обозначает любое одно или более соединений, выбранных из диалкиламинов и/или гетероциклических аминов, в том числе любую комбинацию двух или более из них, причем предпочтительно указанный один или более другие органические структурообразующие агенты выбирают из группы, состоящей из ди(C₁-C₅)алкиламинов, содержащих кислород

гетероциклических аминов с 5-8 кольцевыми членами, и комбинаций двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из ди(C₂-C₄)алкиламинов, содержащих кислород гетероциклических аминов с 5-7 кольцевыми членами, а также комбинаций

двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из ди(C₂-C₃)алкиламинов, содержащих кислород гетероциклических аминов с 5-6 кольцевыми членами, а также комбинаций двух или более из них, и/или связанных органо-шаблонов, таких как любое подходящее N-алкил-3-хинуклидиоловое соединение, N,N,N-триалкил-экзоаминонорборнановое соединение, N,N,N-триметил-1-адамантиламмониевое соединение, N,N,N-триметил-2-адамантиламмониевое соединение, N,N,N-триметилциклогексилламмониевое соединение, N,N-диметил-3,3-диметилпиперидиниевое соединение, N,N-метилэтил-3,3-диметилпиперидиниевое соединение, N,N-диметил-2-метилпиперидиниевое соединение, 1,3,3,6,6-пентаметил-6-азонио-бицикло(3.2.1)октановое соединение, N,N-диметилциклогексиламиновое соединение или любое подходящее N,N,N-триметилбензиламмониевое соединение, включая комбинации двух или более из них. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения смесь, полученная на стадии (1), не содержит какого-либо существенного количества триметилбензиламмоний содержащего соединения, и предпочтительно не содержит какого-либо существенного количества триалкилбензиламмониевого соединения, где еще более предпочтительно, смесь, полученная на стадии (1), содержит только одно или более N,N,N-триметилциклогексилламмониевые соединения и предпочтительно гидроксид N,N,N-триметилциклогексиламмония в качестве структурообразующего агента для кристаллизации цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа CHA, на стадии (2).

Таким образом, предпочтительно согласно настоящему изобретению, чтобы смесь, полученная на стадии (1), не содержала какого-либо существенного количества триметилбензиламмоний содержащего соединения, предпочтительно триалкилбензиламмониевого соединения, где предпочтительно смесь, полученная на стадии (1), не содержит какого-либо существенного количества органо-шаблонов, отличных от одного или более содержащих тетраалкиламмониевый катион R⁵R⁶R⁷R⁸N⁺ соединений, в качестве структурообразующего агента, где более предпочтительно смесь, полученная на стадии (1), не содержит какого-либо существенного количества структурообразующего агента, отличного от одного или более содержащих тетраалкиламмониевый катион R⁵R⁶R⁷R⁸N⁺ соединений, и где еще более предпочтительно смесь, полученная на стадии (1), содержит только одно или более N,N,N-триметилциклогексилламмониевое соединение и предпочтительно гидроксид N,N,N-триметилциклогексиламмония в качестве структурообразующего агента для кристаллизации цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа CHA, на стадии (2).

В соответствии с конкретными вариантами осуществления настоящего изобретения, не более примеси упомянутого одного или более других органических структурообразующих агентов, тем не менее, может присутствовать в реакционной смеси, например, в результате того, что упомянутый один или более других органических структурообразующих агентов до сих пор присутствует в затравочных кристаллах, предпочтительно используемых в способе согласно изобретению. Такие другие органо-шаблоны, содержащиеся в материале затравочных кристаллов не могут, тем не менее, принимать участие в процессе кристаллизации, поскольку они являются захваченными внутри каркасной структуры затравочного кристалла и, следовательно, не могут действовать как структурообразующие агенты в контексте настоящего изобретения.

В контексте настоящего изобретения термин "существенный", используемый в

настоящей заявке, в отношении к количеству любого одного или более органо-шаблонов, отличных от одного или более содержащих тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединений, в качестве структурообразующего агента, содержащегося в смеси, полученной на стадии (1), означает количество 0,1 мас. % или менее от общего количества любого иного одного или более органо-шаблонов, предпочтительно 0,05 мас. % или менее, более предпочтительно 0,001 мас. % или менее, более предпочтительно 0,0005 мас. % или менее и еще более предпочтительно 0,0001 мас. % или менее такого количества. Указанные количества одного или более других органо-шаблонов, если вообще присутствуют в каком-либо одном из материалов, используемых в процессе синтеза, также могут быть обозначены как "примеси" или "следовые количества" в контексте настоящего изобретения. Кроме того, следует отметить, что термины "органосаблон" и "органический структурообразующий агент" используются как синонимы в настоящей заявке.

В соответствии со способом согласно настоящему изобретению, затравочные кристаллы, необязательно, могут быть получены на стадии (1), в которой указанные затравочные кристаллы предпочтительно содержат цеолитный материал одного и того же типа каркасной структуры, что и полученная в результате кристаллизации на стадии (2), где более предпочтительно затравочные кристаллы содержат цеолитный материал, как и полученный в соответствии со способом согласно изобретению. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления затравочные кристаллы содержат один или более цеолитные материалы, обладающие каркасной структурой типа СНА. В соответствии с указанными предпочтительными вариантами осуществления, затравочные кристаллы могут содержать любой цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, при условии, что цеолитный материал будет кристаллизован на стадии (2), который предпочтительно представляет собой цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, где более предпочтительно цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, содержащийся в затравочных кристаллах, представляет собой цеолитный материал, полученный в соответствии со способом согласно изобретению, и где еще более предпочтительно цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, содержащийся в затравочных кристаллах, является таким же, как и цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, который затем кристаллизуется на стадии (2). Особенно предпочтительными в соответствии с настоящим изобретением являются затравочные кристаллы, содержащие один или более цеолитов, выбранных из группы, состоящей из (Ni(deta)₂)-UT-6, Шабазита, |Li-Nal [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, обезвож. Na-Шабазита, K-Шабазита, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6 и смесей двух или более из них, где более предпочтительно затравочные кристаллы содержат один или более цеолитов, выбранных из группы, состоящей из (Ni(deta)₂)-UT-6, Шабазита, |Li-Nal [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, обезвож. Na-Шабазита, K-Шабазита (Iran), LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6 и смесей двух или более из них, где еще более предпочтительно затравочные кристаллы содержат шабазит. В соответствии с еще более предпочтительными вариантами шабазит используют в качестве затравочных кристаллов в способе согласно изобретению, где предпочтительно указанные затравочные кристаллы шабазита либо могут быть получены в соответствии со способом согласно изобретению, либо были получены в соответствии с указанным способом.

Что касается затравочных кристаллов шабазита, предпочтительно полученных на стадии (1), не существует, в принципе, никаких особых ограничений в отношении их химических и/или физических свойств, при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, содержащий Y_2O_3 и X_2O_3 , будет

5 кристаллизован на стадии (2). Таким образом, что касается молярного соотношения $SiO_2:Al_2O_3$ затравочных кристаллов шабазита, предпочтительно используемых в способе согласно изобретению, не существует каких-либо особых ограничений, при этом, чтобы затравочные кристаллы могли иметь любое подходящее молярное соотношение $SiO_2:Al_2O_3$. Таким образом, в качестве примеров, молярное соотношение $SiO_2:Al_2O_3$ 10 предпочтительных затравочных кристаллов шабазита может находиться в диапазоне от 4 до 200, предпочтительно от 10 до 100, более предпочтительно от 16 до 60, более предпочтительно от 20 до 40, более предпочтительно от 25 до 35 и еще более предпочтительно от 29 до 33.

15 Кроме того, что касается внекаркасных ионных элементов и/или молекул, которые могут содержаться в затравочных кристаллах шабазита, предпочтительно полученных на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению, также не существует особых ограничений, где предпочтительно один или более внекаркасных элементов и/или молекул содержат, по меньшей мере, один катион и/или катионные элементы, где 20 указанный, по меньшей мере, один катион и/или катионный элемент предпочтительно выбирают из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Li, Na, K, Cs и комбинаций двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Na, K и комбинаций двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Na и 25 комбинаций двух или более из них, причем более предпочтительно, по меньшей мере, один катион и/или катионный элемент представляет собой H^+ и/или Na, более предпочтительно Na.

30 Что касается пористости и/или площади поверхности затравочных кристаллов шабазита, предпочтительно полученных на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению, они могут принимать любые подходящие значения. Таким образом, что касается удельной площади поверхности по методу БЭТ предпочтительных затравочных кристаллов шабазита, как определено в соответствии с DIN 66135, она может 35 соответственно находиться в диапазоне в любом случае от 100 до 850 m^2/g , где предпочтительно площадь поверхности находится в диапазоне от 300 до 800 m^2/g , более предпочтительно от 400 до 750 m^2/g , более предпочтительно от 500 до 700 m^2/g , более предпочтительно от 550 до 650 m^2/g и еще более предпочтительно от 580 до 640 m^2/g . В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего 40 изобретения, удельная площадь поверхности по БЭТ затравочных кристаллов шабазита, предпочтительно полученных на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению, как определено в соответствии с DIN 66135, находится в диапазоне от 600 до 630 m^2/g .

45 Что касается среднего размера частиц затравочных кристаллов шабазита, предпочтительно полученных на стадии (1) способа согласно изобретению, они могут соответственно иметь любой возможный размер частиц, и, в частности, любой возможный размер частиц D10 и/или D50, и/или D90. Таким образом, что касается размера частиц D10 предпочтительных затравочных кристаллов шабазита, не существует никаких особых ограничений, таким образом, что, в качестве примера, их размер частиц

D10 может находиться в диапазоне от 5 до 200 нм. В соответствии с настоящим изобретением, тем не менее, предпочтительно, чтобы размер частиц D10 предпочтительных затравочных кристаллов шабазита находился в диапазоне от 10 до 150 нм, более предпочтительно от 15 до 100 нм, более предпочтительно от 20 до 70 нм и более предпочтительно от 25 до 50 нм. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы размер частиц D10 предпочтительных затравочных кристаллов шабазита находился в диапазоне от 30 до 40 нм.

Что касается среднего размера частиц D50 предпочтительных затравочных кристаллов шабазита, то же самое относится, соответственно, к указанным показателям, которые, в принципе, могут принимать любые возможные значения. Таким образом, в качестве примера, средний размер частиц D50 предпочтительных затравочных кристаллов шабазита может находиться в диапазоне от 50 до 1000 нм, где предпочтительно средний размер частиц D50 находится в диапазоне от 100 до 700 нм, более предпочтительно от 150 до 500 нм, более предпочтительно от 200 до 400 нм и более предпочтительно от 250 до 350 нм. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы средний размер частиц D50 предпочтительных затравочных кристаллов шабазита находился в диапазоне от 270 до 290 нм.

Как упоминалось выше в отношении размера частиц D10 и D50, в общем, не существует никаких особых ограничений в отношении размера частиц D90, причем также предпочтительные затравочные кристаллы шабазита могут принимать любое возможное значение размера частиц D90. Таким образом, в качестве примера, размер частиц D90 предпочтительных затравочных кристаллов шабазита может находиться в диапазоне от 500 до 3000 нм, где предпочтительно, чтобы размер частиц D90 находился в диапазоне от 800 до 2500 нм, более предпочтительно от 1000 до 2000 нм, более предпочтительно от 1200 до 1800 нм, более предпочтительно от 1300 до 1700 нм, более предпочтительно от 1400 до 1650 нм, более предпочтительно от 1450 до 1600 нм и более предпочтительно от 1500 до 1580 нм. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы размер частиц D90 предпочтительных затравочных кристаллов шабазита находился в диапазоне от 1530 до 1550 нм.

И наконец затравочные кристаллы шабазита, предпочтительно полученные на стадии (1), могут подвергаться любой подходящей обработке перед их использованием. Таким образом, в качестве примера, предпочтительные затравочные кристаллы шабазита могут подвергаться любому ионному обмену и/или термообработке перед их использованием, причем затравочные кристаллы шабазита могут использоваться сами по себе и, в частности, в непрокаленной форме, как получены путем синтеза, или могут подвергаться прокаливанию перед их использованием. В соответствии со способом согласно изобретению, тем не менее, предпочтительно, чтобы предпочтительные затравочные кристаллы шабазита прокаливали перед их использованием в способе согласно изобретению, в котором прокаливание предпочтительно проводят при температуре в диапазоне от 400 до 850°C, где предпочтительно прокаливание проводят при температуре в диапазоне от 450 до 700°C, более предпочтительно от 525 до 650°C и более предпочтительно от 575 до 625°C. Кроме того, продолжительность прокаливания может находиться в диапазоне от 1 до 48 часов, где прокаливанию предпочтительно проводят в течение периода времени в диапазоне от 2 до 24 часов, более предпочтительно от 3 до 12 часов, более предпочтительно от 3,5 до 8 часов и более предпочтительно от 4 до 6 часов.

В соответствии со способом согласно изобретению, любое подходящее количество затравочных кристаллов может быть получено в смеси согласно стадии (1) при условии,

что цеолитный материал будет кристаллизован на стадии (2). В общем, количество затравочных кристаллов, содержащихся в смеси согласно стадии (1), находится в диапазоне от 0,1 до 20 мас. % в расчете на 100 мас. % Y_2O_3 в, по меньшей мере, одном источнике Y_2O_3 , предпочтительно от 0,5 до 15 мас. %, более предпочтительно от 1 до 12 мас. %, более предпочтительно от 1,5 до 10 мас. %, более предпочтительно от 2 до 8 мас. %, более предпочтительно от 2,5 до 6 мас. % и более предпочтительно от 3 до 5 мас. %. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления способа согласно настоящему изобретению используется от 3,5 до 4,5 мас. % затравочных кристаллов в соответствии с любым из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, в расчете на 100 мас. % Y_2O_3 в, по меньшей мере, одном источнике Y_2O_3 , полученном на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению.

Что касается дополнительных элементов или соединений, которые могут содержаться в смеси, полученной на стадии (1), не существует каких-либо особых ограничений в соответствии с настоящим изобретением в этом отношении, при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, может быть получен на стадии (2) способа согласно настоящему изобретению. Таким образом, в соответствии с конкретными вариантами осуществления настоящего изобретения смесь, полученная на стадии (1), может содержать один или более щелочных металлов М, где в контексте настоящего изобретения, один или более щелочных металлов М предпочтительно означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, а также комбинаций двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из Li, Na, K и комбинаций двух или более из них, где еще более предпочтительно один из более щелочных металлов М означает Na и/или K и еще более предпочтительно Na.

Что касается конкретных вариантов осуществления настоящего изобретения, в которых смесь, полученная на стадии (1), содержит один или более щелочных металлов М согласно любому из конкретных и предпочтительных контекстов настоящего изобретения, не существует какого-либо особого ограничения в отношении количеств, в которых они могут содержаться в указанной смеси, при условии, что цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, может быть получен на стадии (2) способа согласно изобретению. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, тем не менее, смесь, полученная на стадии (1), которую кристаллизуют на стадии (2), содержит 3 мас. % или менее одного или более щелочных металлов М в пересчете на 100 мас. % Y_2O_3 . В соответствии с вариантами осуществления, которые являются еще более предпочтительными, смесь, полученная на стадии (1), содержит 1 мас. % или менее одного или более щелочных металлов М, более предпочтительно 0,5 мас. % или менее, более предпочтительно 0,1 мас. % или менее, более предпочтительно 0,05 мас. % или менее, более предпочтительно 0,01 мас. % или менее, более предпочтительно 0,005 мас. % или менее, более предпочтительно 0,001 мас. % или менее, более предпочтительно 0,0005 мас. % или менее и еще более предпочтительно 0,0001 мас. % или менее одного или более металлов М в пересчете на 100 мас. % Y_2O_3 . В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, еще более предпочтительно, чтобы смесь, полученная на стадии (1), и кристаллизованная на стадии (2), не содержала щелочного металла М.

Настоящее изобретение дополнительно включает в себя предпочтительные варианты

осуществления способа согласно настоящему изобретению, в которых один или более источников одного или более элементов, подходящих для изоморфного замещения, по меньшей мере, части атомов Y и/или атомов X в цеолитной каркасной структуре, обладающей каркасной структурой типа СНА, добавляют к смеси согласно стадии (1).

5 В этом отношении не существует каких-либо особых ограничений в соответствии с настоящим изобретением, ни в отношении типа и/или числа, ни в отношении количества, в котором указанные один или более источников одного или более элементов, подходящих для изоморфного замещения могут быть использованы. Таким образом, в принципе, любой один или более элементов, подходящих для изоморфного замещения, могут быть использованы при условии, что они, по меньшей мере, частично включены в каркасную структуру цеолитного материала, кристаллизованного на стадии (2) способа согласно настоящему изобретению. В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления один или более элементов выбирают из группы, состоящей из В, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be и смесей двух или более из них, где более предпочтительно один или более элементов выбирают из группы, состоящей из В, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu и смесей двух или более из них. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения один или более элементов, подходящих для изоморфного замещения, полученных на стадии (1), включают в себя Fe и/или Cu, предпочтительно Fe, где еще более предпочтительно, 10 один или более элементов представляют собой Fe и/или Cu. В соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, которые являются особенно предпочтительными, Cu добавляют в качестве элемента, подходящего для изоморфного замещения, по меньшей мере, части атомов Y и/или X в смеси согласно стадии (1).

Как было отмечено выше, не существует каких-либо особых ограничений в отношении количества одного или более источников изоморфного замещения, предпочтительно полученных в смеси на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению. Таким образом, в качестве примера, молярное соотношение Y_2O_3 и одного или более элементов, подходящих для изоморфного замещения в смеси на стадии (1) способа согласно настоящему изобретению, может находиться в диапазоне где-то от 30 до 200, где предпочтительно, чтобы указанное соотношение находилось в диапазоне от 10 до 100, более предпочтительно от 20 до 70 и еще более предпочтительно от 25 до 50. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, в которых один или более элементов, подходящих для изоморфного замещения включены в смесь на стадии (1), предпочтительно, чтобы молярное соотношение Y_2O_3 и указанных одного или более элементов находилось в диапазоне от 30 до 40.

Настоящее изобретение также относится к цеолитному материалу, обладающему каркасной структурой типа СНА, который либо получают способом согласно настоящему изобретению, либо любым возможным способом, который приводит к получению цеолитного материала, обладающего каркасными структурами СНА, как возможно получить в соответствии со способом согласно изобретению, в котором, в частности, способ согласно изобретению обозначает любой из конкретных и предпочтительных вариантов его осуществления, как определено в настоящей заявке.

45 Кроме того, настоящее изобретение также относится к синтетическому цеолитному материалу, обладающему каркасной структурой типа СНА, предпочтительно получаемому и/или полученному согласно способу по любому из пп. 1-24, в котором каркасная структура типа СНА содержит Y_2O_3 и X_2O_3 , где Y означает четырехвалентный

элемент и X означает трехвалентный элемент, и где ИК-спектр цеолитного материала включает:

первую полосу поглощения (В1), находящуюся в диапазоне от 3720 до 3740 см^{-1} ; и
5 вторую полосу поглощения (В2), находящуюся в диапазоне от 1850 до 1890 см^{-1} ;
где соотношение максимальной оптической плотности первой полосы поглощения
и второй полосы поглощения В1:В2 находится в диапазоне от 0,5 до 1,55,
предпочтительно от 0,8 до 1,45, более предпочтительно от 1,0 до 1,4, более
предпочтительно от 1,1 до 1,38, более предпочтительно от 1,2 до 1,37, более
10 предпочтительно от 1,3 до 1,36 и более предпочтительно от 1,33 до 1,35.

Что касается первой полосы поглощения (В1), находящейся в диапазоне от 3720 до
3740 см^{-1} , указанная полоса обусловлена валентными колебаниями гидроксильных
групп изолированного или почти изолированного силанола в цеолитном материале, и,
в частности, поверхностных силанольных групп. Согласно настоящему изобретению,
15 предпочтительно, чтобы первая полоса поглощения (В1) находилась в диапазоне от
3722 до 3738 см^{-1} , более предпочтительно от 3724 до 3736 см^{-1} , более предпочтительно
от 3726 до 3734 см^{-1} , более предпочтительно от 3728 до 3733 см^{-1} и более
предпочтительно от 3729 до 3732 см^{-1} . Что касается второй полосы поглощения (В2),
20 находящейся в диапазоне от 1850 до 1890 см^{-1} , с другой стороны, предпочтительно,
чтобы указанное поглощение находилось в диапазоне от 1855 до 1885 см^{-1} , более
предпочтительно от +1860 до +1880 см^{-1} , более предпочтительно от +1865 до +1875 см^{-1}
и более предпочтительно от 1870 до 1872 см^{-1} . Таким образом, согласно настоящему
25 изобретению особенно предпочтительно, чтобы первая полоса поглощения (В1)
находилась в диапазоне от 3722 до 3740 см^{-1} , а вторая полоса поглощения (В2)
находилась в диапазоне от 1855 до 1885 см^{-1} , более предпочтительно, чтобы (В1)
находилась в диапазоне от 3724 до 3740 см^{-1} и (В2) находилась в диапазоне от 1860 до
30 1880 см^{-1} , более предпочтительно, чтобы (В1) находилась в диапазоне от 3726 до 3740
 см^{-1} и (В2) находилась в диапазоне от 1865 до 1875 см^{-1} , более предпочтительно, чтобы
(В1) находилась в диапазоне от 3728 до 3740 см^{-1} и (В2) находилась в диапазоне от 1870
35 до 1872 см^{-1} , и более предпочтительно, чтобы (В1) находилась в диапазоне от 3729 до
3740 см^{-1} и (В2) находилась в диапазоне от 1870 до 1872 см^{-1} .

Что касается состояния синтетического цеолитного материала, обладающего
каркасной структурой типа СНА, для которого был получен ИК-спектр, в целом, не
существует каких-либо особых ограничений в отношении синтетических цеолитных
40 материалов согласно настоящему изобретению, таким образом, что значения полос
поглощения и соотношение максимальной оптической плотности первой и второй
полос поглощения в ИК-спектре, как определено в настоящей заявке, могут относиться
к ИК-спектру синтетического цеолитного материала, полученного непосредственно
после кристаллизации или после любой подходящей их обработки согласно любой
45 одной или более подходящих стадий промывки, сушки и прокаливанию. В соответствии
с настоящим изобретением, тем не менее, предпочтительно, чтобы ИК-спектр
непосредственно был получен для цеолитного материала в состоянии после
кристаллизации, где после его выделения, промывки и сушки, материал подвергали

только прокаливанию для удаления органического шаблона, где предпочтительно прокаливание было проведено в соответствии с любым из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления, как определено в настоящей заявке, где более предпочтительно прокаливание проводили при температуре 550°C в течение 5 часов в атмосфере воздуха.

Что касается других физических и/или химических характеристик синтетического цеолитного материала в соответствии с настоящим изобретением, не существует каких-либо особых ограничений, при условии, что цеолитный материал обладает каркасной структурой типа СНА и ИК-спектр синтетического цеолитного материала отображает полосы поглощения согласно любому из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, как определено в настоящей заявке. Следовательно, что касается среднего размера частиц цеолитного материала, он может соответствующим образом иметь любой возможный размер частиц и, в частности, любой возможный размер частиц D10 и/или D50 и/или D90. В контексте настоящего изобретения термины "D10", "D50" и "D90" соответственно относятся к размеру частиц синтетического цеолитного материала согласно настоящему изобретению по количеству, где D10 относится к размеру частиц, в котором 10% частиц цеолитного материала по количеству находится ниже указанного значения, D50 относится к размеру частиц, в котором 50% частиц цеолитного материала по количеству находится ниже указанного значения, и D90 соответственно относится к размеру частиц, в котором 90% частиц цеолитного материала по количеству находится ниже указанного размера частиц.

Что касается размера частиц D10 цеолитного материала согласно изобретению, не существует каких-либо особых ограничений, таким образом, что в качестве примера, размер частиц D10 цеолитного материала может находиться в пределах где-то от 500 до 2500 нм. В соответствии с настоящим изобретением, тем не менее, предпочтительно, чтобы размер частиц D10 цеолитного материала находился в диапазоне от 600 до 2000 нм, более предпочтительно от 800 до 1800 нм, более предпочтительно от 1000 до 1600 нм и более предпочтительно от 1200 до 1500 нм. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы размер частиц D10 цеолитного материала находился в диапазоне от 1300 до 1400 нм.

В соответствии с настоящим изобретением, в качестве альтернативы предпочтительно, чтобы размер частиц D10 цеолитного материала находился в диапазоне от 200 до 1000 нм, более предпочтительно от 250 до 800 нм, более предпочтительно от 300 до 600 нм и более предпочтительно от 325 до 500 нм. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы размер частиц D10 цеолитного материала находился в диапазоне от 350 до 450 нм.

Что касается среднего размера частиц D50 цеолитного материала согласно изобретению, то же самое относится, соответственно, к указанным показателям, которые, в принципе, могут принимать любые возможные значения. Таким образом, в качестве примера, средний размер частиц D50 цеолитного материала может находиться в диапазоне от 700 до 3500 нм, где предпочтительно средний размер частиц D50 находится в диапазоне от 900 до 3000 нм, более предпочтительно от 1100 до 2800 нм, более предпочтительно от 1300 до 2500 нм, более предпочтительно от 1500 до 2200 нм, более предпочтительно от 1550 до 2000 нм и более предпочтительно от 1600 до 1900 нм. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы средний размер частиц D50 цеолитного материала согласно изобретению находился в диапазоне от 1650 до 1850 нм.

В соответствии с настоящим изобретением, в качестве альтернативы предпочтительно,

чтобы размер частиц D50 цеолитного материала находился в диапазоне от 400 до 1400 нм, более предпочтительно от 450 до 1100 нм, более предпочтительно от 500 до 900 нм и более предпочтительно от 525 до 700 нм. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы размер частиц D50 цеолитного материала находился

5

в диапазоне от 550 до 650 нм. Как упоминалось выше в отношении размера частиц D10 и D50, в общем, не существует никаких особых ограничений в отношении размера частиц D90, причем также цеолитный материал согласно изобретению может принимать любое возможное значение размера частиц D90. Таким образом, в качестве примера, размер частиц D90

10

цеолитного материала согласно изобретению может находиться в диапазоне от 900 до 4500 нм, где предпочтительно, чтобы размер частиц D90 находился в диапазоне от 1100 до 4000 нм, более предпочтительно от 1400 до 3800 нм, более предпочтительно от 1600 до 3500 нм, более предпочтительно от 1800 до 3200 нм, более предпочтительно от 2000 до 2900 нм, более предпочтительно от 2100 до 2700 нм, более предпочтительно от 2200

15

до 2600 нм и более предпочтительно от 2250 до 2550 нм. В соответствии с настоящим изобретением особенно предпочтительно, чтобы размер частиц D90 цеолитного материала находился в диапазоне от 2300 до 2500 нм.

В соответствии с настоящим изобретением, в качестве альтернативы предпочтительно, чтобы размер частиц D90 цеолитного материала находился в диапазоне от 800 до 2000

20

нм, более предпочтительно от 1000 до 1700 нм, более предпочтительно от 1100 до 1500 нм и более предпочтительно от 1150 до 1300 нм. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы размер частиц D90 цеолитного материала находился в диапазоне от 1200 до 1250 нм.

Что касается определения ИК-спектров цеолитных материалов согласно изобретению,

25

в принципе, не существует каких-либо особых ограничений в отношении состояния цеолитного материала, в котором определяется размер частиц D10 и/или D50, и/или D90. Таким образом, в контексте настоящего изобретения, размер частиц D10 и/или D50, и/или D90 цеолитного материала согласно изобретению относится к

30

соответствующим размерам частиц цеолитного материала либо в состоянии после кристаллизации, либо после того, как он был подвергнут любой подходящей обработке

согласно любой одной или более подходящей стадии промывки, сушки и прокаливания. В соответствии с настоящим изобретением, тем не менее, предпочтительно, чтобы размер частиц D10 и/или D50, и/или D90 был непосредственно получен для цеолитного материала в состоянии после кристаллизации, где предпочтительно цеолитный материал

35

не подвергали какой-либо дополнительной обработке после кристаллизации, кроме необязательного выделения, необязательной промывки и/или необязательной сушки. Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением, еще более предпочтительно, чтобы размер частиц D10 и/или D50, и/или D90, как определено в настоящей заявке, был непосредственно получен для цеолитного материала в состоянии после

40

кристаллизации, после его выделения, промывки и/или сушки, и предпочтительно после его выделения, промывки и сушки. Тем не менее, дополнительно предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы размер частиц D10 и/или D50, и/или D90 был непосредственно получен для цеолитного материала в состоянии после

45

кристаллизации, где после его выделения, промывки и сушки, материал подвергали только прокаливанию для удаления органического шаблона, где предпочтительно прокалывание было проведено в соответствии с любым из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления, как определено в настоящей заявке, где более предпочтительно прокалывание проводили при температуре 550°C в течение 5

часов в атмосфере воздуха.

В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно также, чтобы размер частиц D10, средний размер частиц D50 и размер частиц D90 цеолитного материала находился в пределах определенных диапазонов, где размер частиц D10 цеолитного материала находится в диапазоне от 1200 до 1500 нм, более предпочтительно от 1250 до 1450 нм и больше предпочтительно от 1300 до 1400 нм, а средний размер частиц D50 цеолитного материала находится в диапазоне от 1550 до 1950 нм, предпочтительно от 1600 до 1900 нм и более предпочтительно от 1650 до 1850 нм и размер частиц D90 цеолитного материала находится в диапазоне от 2000 до 2900 нм, предпочтительно от 2100 до 2700 нм, более предпочтительно от 2200 до 2600 нм, более предпочтительно от 2250 до 2550 нм и более предпочтительно от 2300 до 2500 нм. Более предпочтительно, чтобы размер частиц D10 цеолитного материала находился в диапазоне от 1200 до 1500 нм, средний размер частиц D50 цеолитного материала находился в диапазоне от 1550 до 1950 нм и размер частиц D90 цеолитного материала находился в диапазоне от 2000 до 2900 нм, предпочтительно от 2100 до 2700 нм. Более предпочтительно, чтобы размер частиц D10 цеолитного материала находился в диапазоне от 1250 до 1450 нм, средний размер частиц D50 находился в диапазоне от 1600 до 1900 нм и размер частиц D90 находился в диапазоне от 2200 до 2600 нм, более предпочтительно от 2250 до 2550 нм. В соответствии с настоящим изобретением особенно предпочтительно, чтобы размер частиц D10 цеолитного материала находился в диапазоне от 1300 до 1400 нм, средний размер частиц D50 в диапазоне от 1650 до 1850 нм и размер частиц D90 находился в диапазоне от 2300 до 2500 нм.

В соответствии с настоящим изобретением, в качестве альтернативы предпочтительно, чтобы размер частиц D10, средний размер частиц D50 и размер частиц D90 цеолитного материала находился в пределах определенных диапазонов, где размер частиц D10 цеолитного материала находится в диапазоне от 325 до 500 нм, средний размер частиц D50 цеолитного материала находится в диапазоне от 525 до 700 нм и размер частиц D90 цеолитного материала находится в диапазоне от 800 до 2000 нм. Более предпочтительно, чтобы размер частиц D10 цеолитного материала находился в диапазоне от 350 до 450 нм, средний размер частиц D50 цеолитного материала находился в диапазоне от 550 нм до 650 нм и размер частиц D90 цеолитного материала находился в диапазоне от 1100 до 1500 нм.

В соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно, по меньшей мере, часть атомов Y и/или атомов X каркасной структуры типа США цеолитных материалов изоморфно замещены одним или более элементами. В этом отношении не существует каких-либо особых ограничений в отношении одного или более элементов, которые могут замещать атомы Y и/или атомы X каркасной структуры типа США, где предпочтительно указанные элементы выбирают из группы, состоящей из B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be и смесей двух или более из них, где еще более предпочтительно один или более элементов выбирают из группы, состоящей из B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu и смесей двух или более из них. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами и, в частности, в соответствии с особенно предпочтительными вариантами альтернативного цеолитного материала согласно настоящему изобретению, по меньшей мере, часть атомов Y и/или атомов X в каркасной структуре типа США изоморфно замещены Fe и/или Cu и предпочтительно Cu.

Что касается количества одного или более элементов в цеолитных материалах, которые замещают, по меньшей мере, часть атомов Y и/или атомов X в каркасной структуре типа США, не существует каких-либо особых ограничений в соответствии с

настоящим изобретением. Таким образом, в качестве примера, молярное соотношение Y_2O_3 и одного или более элементов, изоморфно замещенных в каркасной структуре типа СНА, может находиться в диапазоне от 2 до 100, где молярное соотношение предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 50, более предпочтительно от 8 до 30, более предпочтительно от 10 до 20 и еще более предпочтительно от 13 до 15. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления молярное соотношение Y_2O_3 и одного или более элементов, изоморфно замещающих атомы Y и/или атомы X в каркасной структуре типа СНА, находится в диапазоне от 13 до 15.

Что касается каркасной структуры типа СНА цеолитного материала согласно изобретению, кроме Y_2O_3 и X_2O_3 , содержащихся в ней в качестве каркасных элементов, не существует каких-либо особых ограничений в отношении любых других элементов, которые могут содержаться в ней в качестве дополнительных каркасных элементов. Таким образом, кроме или в дополнение к предпочтительным элементам, подходящим для изоморфного замещения в соответствии с конкретными и предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, которые могут содержаться в каркасной структуре типа СНА цеолитного материала, любые один или более дополнительные элементы, отличные от вышеупомянутых, также могут содержаться в ней в качестве каркасных элементов в дополнение к одному или более четырехвалентным элементам Y и одному или более трехвалентным элементам X. Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего изобретения, тем не менее, предпочтительно, чтобы цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, не содержал какого-либо существенного количества P и/или As в нем в качестве каркасного элемента. В контексте настоящего изобретения термин "существенный" по отношению к количеству элемента, содержащегося в каркасной структуре цеолитного материала согласно изобретению, предпочтительно означает количество 5 мас. % или менее каркасного элемента в пересчете на 100 мас. % Y_2O_3 , содержащегося в каркасной структуре, предпочтительно количество 1 мас. % или менее, более предпочтительно 0,5 мас. % или менее, более предпочтительно 0,1 мас. % или менее, более предпочтительно 0,05 мас. % или менее, более предпочтительно 0,01 мас. % или менее, более предпочтительно 0,005 мас. % или менее, более предпочтительно 0,001 мас. % или менее, более предпочтительно 0,0005 мас. % или менее и еще более предпочтительно 0,0001 мас. % или менее каркасного элемента в пересчете на 100 мас. % Y_2O_3 .

Согласно указанным особенно предпочтительным вариантам, в которых цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, не содержит какого-либо существенного количества P и/или As, еще более предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы каркасная структура типа СНА не содержала какого-либо существенного количества одного или более элементов, выбранных из группы, состоящей из P, As, V и комбинаций двух или более из них, и более предпочтительно не содержала существенного количества какого-либо одного или более элементов, выбранных из группы, состоящей из P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta и комбинаций двух или более из них. Согласно другим особенно предпочтительным вариантам осуществления настоящего изобретения, цеолитный материал согласно изобретению, обладающий каркасной структурой типа СНА, не содержит какого-либо существенного количества каких-либо пятивалентных элементов Z в качестве каркасного элемента.

Дополнительно предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы цеолитный материал не содержал какого-либо существенного количества SSZ-13 и/или

SSZ-15, где в контексте настоящего изобретения термин "существенный" по отношению к количеству SSZ-13 и/или SSZ-15 относится к количеству 5 мас. % или менее в пересчете на 100 мас. % цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, согласно любому из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, и предпочтительно к количеству 1 мас. % или менее, более предпочтительно 0,5 мас. % или менее, более предпочтительно 0,1 мас. % или менее, более предпочтительно 0,05 мас. % или менее, более предпочтительно 0,01 мас. % или менее, более предпочтительно 0,005 мас. % или менее, более предпочтительно 0,001 мас. % или менее, более предпочтительно 0,0005 мас. % или менее и еще более предпочтительно 0,0001 мас. % или менее SSZ-13 и/или SSZ-15.

Что касается молярного соотношения $Y_2O_3:X_2O_3$, которым характеризуются цеолитные материалы согласно настоящему изобретению, любое возможное молярное соотношение может быть приемлемым. Таким образом, в качестве примера, молярное соотношение $Y_2O_3:X_2O_3$ материалов согласно изобретению может находиться в любом случае в диапазоне от 4 до 200, где предпочтительно молярное соотношение $Y_2O_3:X_2O_3$ находится в диапазоне от 10 до 100, более предпочтительно от 16 до 60, более предпочтительно от 20 до 40 и еще более предпочтительно от 23 до 35. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, молярное соотношение $Y_2O_3:X_2O_3$ цеолитных материалов находится в диапазоне от 25 до 30.

В соответствии с настоящим изобретением цеолитные материалы, обладающие каркасной структурой типа СНА, содержат YO_2 . В принципе, Y означает любой возможный четырехвалентный элемент, причем Y означает либо один, либо несколько четырехвалентных элементов. Предпочтительные четырехвалентные элементы согласно настоящему изобретению включают в себя Si, Sn, Ti, Zr и Ge, и их комбинации. Более предпочтительно, Y означает Si, Ti или Zr, или любую комбинацию из указанных четырехвалентных элементов, еще более предпочтительно Si и/или Sn. В соответствии с настоящим изобретением, особенно предпочтительно, чтобы Y означал Si.

Что касается X_2O_3 , необязательно содержащегося в каркасной структуре типа СНА цеолитных материалов, X может, в принципе, означать любой возможный трехвалентный элемент, где X означает один или несколько трехвалентных элементов. Предпочтительные трехвалентные элементы согласно настоящему изобретению включают в себя Al, B, In, Ga и их комбинации. Более предпочтительно, X означает Al, B или Ga, или любую комбинацию из указанных трехвалентных элементов, еще более предпочтительно Al и/или B. В соответствии с настоящим изобретением особенно предпочтительно, чтобы X означал Al.

В дополнение к каркасным элементам цеолитных материалов согласно настоящему изобретению, обладающих каркасной структурой типа СНА, указанные цеолитные материалы предпочтительно дополнительно содержат один или более типов внекаркасных элементов, которые не образуют каркасную структуру и соответственно присутствуют в порах и/или полостях, образованных каркасной структурой, и являются типичными для цеолитных материалов в целом. В этом отношении не существует каких-либо особых ограничений ни в отношении типов внекаркасных элементов, которые могут содержаться в цеолитных материалах, ни в отношении количества, в котором они могут в них присутствовать. Тем не менее, предпочтительно, чтобы цеолитные материалы содержали один или более катионов и/или катионных элементов в качестве ионных внекаркасных элементов, где также не существует каких-либо особых

ограничений ни в отношении типа или числа различных типов ионных внекаркасных элементов, которые могут присутствовать в цеолитных материалах, ни в отношении их соответствующего количества. В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения ионные внекаркасные элементы

5 предпочтительно содержат один или более катионов и/или катионных элементов, выбранных из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au и смесей двух или более из них, где более предпочтительно их выбирают из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Mg, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag и

10 смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Mg, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, ионные внекаркасные элементы содержат один или более катионов и/или катионных элементов,

15 выбранных из группы, состоящей из Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, где более предпочтительно один или более катионов и/или катионных элементов включают в себя Cu и/или Fe, предпочтительно Cu, где еще более предпочтительно один или более катионов и/или катионных элементов состоят из Cu и/или Fe, предпочтительно из Cu.

20 Что касается количеств, в которых один или более внекаркасных элементов могут содержаться в цеолитных материалах согласно изобретению в соответствии с любым из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, не существует каких-либо общих ограничений, таким образом, что, в принципе, любое подходящее количество одного или более катионов и/или катионных элементов может

25 содержаться в качестве внекаркасного элемента в них. Таким образом, в качестве примера, один или более катионов и/или катионных элементов, содержащихся в качестве ионных внекаркасных элементов в цеолитных материалах согласно изобретению, могут содержаться в них в количестве, находящемся в любом случае в диапазоне от 0,01 до 25 мас. % в пересчете на 100 мас. % YO_2 , содержащегося в цеолитном материале, где

30 предпочтительно один или более катионов и/или катионных элементов содержатся в цеолитном материале в количестве в диапазоне от 0,05 до 15,0 мас. %, более предпочтительно от 0,1 до 10,0 мас. %, более предпочтительно от 0,5 до 6,0 мас. %, более предпочтительно от 1,0 до 4,0 мас. %, более предпочтительно от 1,5 до 3,5 мас. % и более предпочтительно от 2,0 до 3,0 мас. %. В соответствии с настоящим

35 изобретением, тем не менее, особенно предпочтительно, чтобы один или более катионов и/или катионных элементов содержались в цеолитном материале согласно изобретению в количестве в диапазоне от 2,3 до 2,7 мас. % в пересчете на 100 мас. % YO_2 , содержащегося в цеолитном материале.

40 Что касается ^{27}Al MAS ЯМР цеолитных материалов согласно изобретению, обладающих каркасной структурой типа CHA, содержащих X_2O_3 , где X включает в себя Al или предпочтительно представляет собой Al, не существует особых ограничений в отношении количества и/или соответствующих значений в частях на миллион (ч.н.м.) и/или относительной интенсивности сигналов, которые могут отображаться в спектре

45 ЯМР. В соответствии с настоящим изобретением, тем не менее, предпочтительно, чтобы спектр ^{27}Al MAS ЯМР материалов согласно изобретению включал в себя первый пик (P1), находящийся в диапазоне от 55,0 до 61,5 ч.н.м., и второй пик (P2), находящийся в диапазоне от -0,0 до -7,0 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков в спектре

²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала предпочтительно дает соотношение значений интегрирования P1:P2 1:(0,005-0,17). Более предпочтительно, первый пик (P1) находится в диапазоне от 56,0 до 60,5 ч.н.м., а второй пик (P2) находится в диапазоне от -0,5 до -6,0 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков дает соотношение значений интегрирования P1:P2 1:(0,01-0,16). Более предпочтительно, первый пик (P1) находится в диапазоне от 56,5 до 60,0 ч.н.м., а второй пик (P2) находится в диапазоне от -1,0 до -5,5 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков дает соотношение значений интегрирования P1:P2 1:(0,03-0,15). Более предпочтительно, первый пик (P1) находится в диапазоне от 57,0 до 59,5 ч.н.м., а второй пик (P2) находится в диапазоне от -1,5 до -5,0 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков дает соотношение значений интегрирования P1:P2 1:(0,05-0,145). Более предпочтительно, первый пик (P1) находится в диапазоне от 57,5 до 59,0 ч.н.м., а второй пик (P2) находится в диапазоне от -2,0 до -4,5 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков дает соотношение значений интегрирования P1:P2 1:(0,08-0,14). Более предпочтительно первый пик (P1) находится в диапазоне от 57,8 до 58,7 ч.н.м., а второй пик (P2) находится в диапазоне от -2,3 до -4,1 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков дает соотношение значений интегрирования P1:P2 1:(0,10-0,135). Более предпочтительно, первый пик (P1) находится в диапазоне от 58,0 до 58,5 ч.н.м., а второй пик (P2) находится в диапазоне от -2,5 до -3,8 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков дает соотношение значений интегрирования P1:P2 1:(0,11-0,13). В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, ²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала включает в себя первый пик (P1), находящийся в диапазоне от 58,1 до 58,3 ч.н.м., и второй пик (P2), находящийся в диапазоне от -2,7 до -3,6 ч.н.м., предпочтительно в диапазоне от -2,8 до -3,4 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков в ²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала предпочтительно дает соотношение значений интегрирования P1:P2 1:(0,115-0,125).

Не существует каких-либо особых ограничений в соответствии с настоящим изобретением, в отношении состояния, в котором цеолитный материал подвергают эксперименту в ²⁷Al MAS ЯМР. Тем не менее, предпочтительно, в частности, в отношении интенсивности первого и второго пиков, наблюдаемых в спектре ²⁷Al MAS ЯМР, чтобы цеолитный материал согласно изобретению, обладающий каркасной структурой типа СНА, не подвергался деалюминирующей обработке или еще более предпочтительно любой обработке, допускающей существенное влияние на содержание алюминия в каркасной структуре, присутствующего в цеолитном материале в состоянии после кристаллизации. Соответственно, согласно особенно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения ²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала согласно любому из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления, где X включает в себя Al, относится к спектру ²⁷Al MAS ЯМР и соответствующим значениям, полученным в нем, где цеолитный материал не подвергался какой-либо обработке после синтеза и, таким образом, представляет собой необработанный цеолитный материал в состоянии после кристаллизации. В соответствии с настоящим изобретением, тем не менее, дополнительно предпочтительно, чтобы ²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала согласно любому из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления, где X включает в себя Al, относился к спектру ²⁷Al MAS ЯМР и соответствующим полученным в нем значениям, полученному для цеолитного материала

в состоянии после кристаллизации, где после его выделения, промывки и сушки, материал подвергали только прокаливанию для удаления органического шаблона, где предпочтительно прокаливание было проведено в соответствии с любым из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления, как определено в настоящей заявке, где более предпочтительно прокаливание проводили при температуре 550°C в течение 5 часов в атмосфере воздуха.

Таким образом, согласно настоящему изобретению предпочтительными являются варианты цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, где спектр ^{27}Al MAS ЯМР цеолитного материала и предпочтительно необработанного цеолитного материала в состоянии после кристаллизации включает в себя:

первый пик (P1), находящийся в диапазоне от 55,0 до 61,5 ч.н.м., предпочтительно от 56,0 до 60,5 ч.н.м., более предпочтительно от 56,5 до 60,0 ч.н.м., более предпочтительно от 57,0 до 59,5 ч.н.м., более предпочтительно от 57,5 до 59,0 ч.н.м., более предпочтительно от 57,8 до 58,7 ч.н.м., более предпочтительно от 58,0 до 58,5 ч.н.м. и еще больше предпочтительно от 58,1 до 58,3 ч.н.м.; и

второй пик (P2), находящийся в диапазоне от -0,0 до -7,0 ч.н.м., более предпочтительно от -0,5 до -6,0 ч.н.м., более предпочтительно от -1,0 до -5,5 ч.н.м., более предпочтительно от -1,5 до -5,0 ч.н.м., более предпочтительно от -2,0 до -4,5 ч.н.м., более предпочтительно от -2,3 до -4,1 ч.н.м., более предпочтительно от -2,5 до -3,8 ч.н.м., более предпочтительно от -2,7 до -3,6 ч.н.м. и еще более предпочтительно от -2,8 до -3,4 ч.н.м.;

где интегрирование первого и второго пиков в ^{27}Al MAS ЯМР цеолитного материала предпочтительно дает соотношение значений интегрирования P1:P2, находящееся в диапазоне от 1:(0,005-0,17), более предпочтительно от 1:(0,01-0,16), более предпочтительно от 1:(0,03-0,15), более предпочтительно от 1:(0,05-0,145), более предпочтительно от 1:(0,08-0,14), более предпочтительно от 1:(0,10-0,135), более предпочтительно от 1:(0,11-0,13) и еще более предпочтительно от 1:(0,115-0,125).

Что касается ^{29}Si MAS ЯМР цеолитный материал согласно изобретению, обладающий каркасной структурой типа СНА, содержащий YO_2 , где Y включает в себя Si или предпочтительно представляет собой Si, не существует особых ограничений в отношении количества и/или соответствующих значений в частях на миллион (ч.н.м.) и/или относительной интенсивности сигналов, отображаемых в спектре ЯМР. В соответствии с настоящим изобретением, тем не менее, предпочтительно, чтобы ^{29}Si MAS ЯМР включал в себя:

первый пик (P'1), находящийся в диапазоне от -102,0 до -106,0 ч.н.м., и второй пик (P'2), находящийся в диапазоне от -108,0 до -112,5 ч.н.м.,

где более предпочтительно интегрирование первого и второго пиков в ^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала дает соотношение значений интегрирования P'1:P'2, находящееся в диапазоне от 0,05 до 0,90. Более предпочтительно, первый пик (P'1) находится в диапазоне от -102,5 до -105,5 ч.н.м. и предпочтительно от -103,0 до -105,0 ч.н.м., а второй пик (P'2) находится в диапазоне от -109,0 до -111,5 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков предпочтительно дает соотношение значений интегрирования P'1:P'2, находящееся в диапазоне от 0,10 до 0,70 и предпочтительно от 0,15 до 0,60. Более предпочтительно, первый пик (P'1) находится в диапазоне от -103,2 до -104,8 ч.н.м. и предпочтительно от -103,4 до -104,5 ч.н.м., а второй пик (P'2) находится в диапазоне от -109,5 до -111,0 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков предпочтительно дает соотношение значений интегрирования P'1:P'2, находящееся в

диапазоне от 0,20 до 0,50, более предпочтительно от 0,25 до 0,45. Более предпочтительно, первый пик (P'1) находится в диапазоне от -103,6 до -104,3 ч.н.м., а второй пик (P'2) находится в диапазоне от -110,0 до -110,5 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков предпочтительно дает соотношение значений интегрирования P'1:P'2, находящееся в диапазоне от 0,30 до 0,40 и более предпочтительно от 0,32 до 0,38. В соответствии с настоящим изобретением, тем не менее, особенно предпочтительно, чтобы ^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала включал в себя первый пик (P'1), находящийся в диапазоне от -103,8 до -104,1 ч.н.м. и второй пик (P'2), находящийся в диапазоне от -110,2 до -110,3 ч.н.м., где интегрирование первого и второго пиков в ЯМР цеолитного материала предпочтительно дает соотношение значений интегрирования P'1:P'2, находящееся в диапазоне от 0,34 до 0,36.

Не существует каких-либо особых ограничений в соответствии с настоящим изобретением, в отношении состояния, в котором цеолитный материал подвергают эксперименту в ^{29}Si MAS ЯМР. Тем не менее, предпочтительно, чтобы значения, приведенные в настоящей заявке в отношении спектра ^{29}Si MAS ЯМР, были получены для цеолитного материала, который не подвергался какой-либо обработке после синтеза и, таким образом, представляет собой необработанный цеолитный материал в состоянии после кристаллизации. В соответствии с настоящим изобретением, тем не менее, дополнительно предпочтительно, чтобы значения, приведенные в настоящей заявке в отношении спектра ^{29}Si MAS ЯМР, были непосредственно получены для цеолитного материала в состоянии после кристаллизации, где после его выделения, промывки и сушки, материал подвергали только прокаливанию для удаления органического шаблона, где предпочтительно прокаливание было проведено в соответствии с любым из конкретных и предпочтительных вариантов осуществления, как определено в настоящей заявке, где более предпочтительно прокаливание проводили при температуре 550°C в течение 5 часов в атмосфере воздуха.

Таким образом, предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы ^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа США, как определено в любом из конкретных предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, включал в себя:

первый пик (P'1), находящийся в диапазоне от -102,0 до -106,0 ч.н.м., предпочтительно от -102,5 до -105,5 ч.н.м., предпочтительно от -103,0 до -105,0 ч.н.м., предпочтительно от -103,2 до -104,8 ч.н.м., предпочтительно от -103,4 до -104,5 ч.н.м., предпочтительно от -103,6 до -104,3 ч.н.м. и еще более предпочтительно от -103,8 до -104,1 ч.н.м.; и

второй пик (P'2), находящийся в диапазоне от -108,0 до -112,5 ч.н.м., предпочтительно от -109,0 до -111,5 ч.н.м., предпочтительно от -109,5 до -111,0 ч.н.м., предпочтительно от -110,0 до -110,5 ч.н.м. и еще более предпочтительно от -110,2 до -110,3 ч.н.м.,

где интегрирование первого и второго пиков в ^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала дает соотношение значений интегрирования P'1:P'2, находящееся в диапазоне от 0,05 до 0,90, предпочтительно от 0,10 до 0,70, более предпочтительно от 0,15 до 0,60, более предпочтительно от 0,20 до 0,50, более предпочтительно от 0,25 до 0,45, более предпочтительно от 0,30 до 0,40, более предпочтительно от 0,32 до 0,38 и еще более предпочтительно от 0,34 до 0,36.

Не существует каких-либо особых ограничений в соответствии с настоящим изобретением в отношении подходящих физических и/или химических характеристик цеолитных материалов согласно изобретению. Таким образом, что касается, например,

пористости и/или площади поверхности материалов согласно изобретению, они могут иметь любые подходящие значения. Таким образом, что касается удельной площади поверхности по БЭТ цеолитных материалов, как определено в соответствии с DIN 66135, она может соответствующим образом находиться в диапазоне от 100 до 850 м²/г, где предпочтительно площадь поверхности цеолитных материалов, согласно изобретению находится в диапазоне от 300 до 800 м²/г, более предпочтительно от 400 до 750 м²/г, более предпочтительно от 500 до 700 м²/г, более предпочтительно от 550 до 650 м²/г и еще более предпочтительно от 580 до 620 м²/г. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения удельная площадь поверхности по БЭТ цеолитных материалов, как определено в соответствии с DIN 66135, находится в диапазоне от 590 до 610 м²/г.

В общем, не существует каких-либо особых ограничений в соответствии с настоящим изобретением в отношении конкретного типа или типов цеолитных материалов, обладающих каркасной структурой типа CHA, которые могут содержаться в цеолитном материале согласно изобретению. Тем не менее, предпочтительно, чтобы цеолитный материал согласно изобретению содержал один или более цеолитов, выбранных из группы, состоящей из (Ni(deta)₂)-UT-6, Шабазита, [Li-Na] [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, обезвож. Na-Шабазита, K-Шабазита, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6 и комбинаций двух или более из них. Более предпочтительно цеолитный материал согласно изобретению, обладающий каркасной структурой типа CHA, содержит один или более цеолитов, выбранных из группы, состоящей из (Ni(deta)₂)-UT-6, Шабазита, [Li-Na] [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, обезвож. Na-Шабазита, K-Шабазита (Iran), LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6 и комбинаций двух или более из них. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, цеолитный материал согласно изобретению включает в себя шабазит, причем еще более предпочтительно цеолитный материал согласно изобретению в соответствии с конкретными и предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения представляет собой шабазит.

В зависимости от конкретных потребностей своего применения, цеолитный материал согласно настоящему изобретению может использоваться как таковой, в виде порошка, распылительного порошка или распылительного гранулята, полученных посредством описанных выше способов отделения, например посредством декантации, фильтрации, центрифугирования или распыления.

Во многих промышленных применениях, часто желательно со стороны пользователя не использовать цеолитный материал в виде порошка или напыляемого материала, т.е. цеолитный материал, полученный посредством отделения материала из его маточного раствора, необязательно включая промывку и сушку с последующим прокаливанием, а использовать цеолитный материал, который подвергают дальнейшей обработке с получением формованных изделий. Такие формованные изделия требуются, в частности, во многих промышленных процессах, например, во многих процессах, в которых цеолитный материал согласно настоящему изобретению используют в качестве катализатора или адсорбента.

Таким образом, настоящее изобретение также относится к формованным изделиям, содержащим цеолитный материал согласно изобретению.

В целом, порошок или напыляемый материал может формоваться без каких-либо других соединений, например, с помощью подходящего уплотнения для получения

формованных изделий с заданной геометрией, например, таблеток, цилиндров, сфер или тому подобное.

Предпочтительно, порошок или напыляемый материал смешивают или наносят как покрытие с помощью соответствующего огнеупорного связующего компонента. В целом, подходящие связующие компоненты представляют собой любые соединения, которые обеспечивают адгезию и/или когезию между частицами цеолитного материала, подлежащими связыванию, которые выходят за рамки физической адсорбции, которая может иметь место без связующего компонента. Примерами таких связующих компонентов являются оксиды металла, такие как, например, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 или MgO или глины, или смеси двух или более из этих соединений. Глины природного происхождения, которые могут использоваться, включают в себя семейство монтмориллонитовых и каолиновых глин, причем данные семейства включают в себя суббентониты и каолины, обычно известные как глины Дикси, Макнами, Джорджии и Флориды или другие, в которых основным минеральным компонентом является галлуазит, каолинит, диккит, накрит или анауксит. Такие глины могут использоваться в сыром виде после непосредственной добычи или вначале их подвергают прокаливанию, кислотной обработке или химической модификации. Кроме того, цеолитный материал согласно настоящему изобретению может быть скомбинирован с пористым матричным материалом, таким как диоксид кремния-оксид алюминия, диоксид кремния-оксид магния, диоксид кремния-оксид циркония, диоксид кремния-оксид тория, диоксид кремния-оксид бериллия и диоксид кремния-оксид титана, а также с тройными композициями, такими как диоксид кремния-оксид алюминия-оксид тория, диоксид кремния-оксид алюминия-оксид циркония, оксид кремния-оксид алюминия-оксид магния и оксид кремния-оксид магния-оксид циркония.

Цеолитный материал согласно настоящему изобретению может, таким образом, быть представлен в виде экструдатов, гранул, таблеток или частиц любой другой подходящей формы, для использования в качестве уплотненного слоя частиц катализатора или в виде формованных изделий, таких как пластины, седельные опоры, трубки или тому подобное.

Также предпочтительно, чтобы порошок или напыляемый материал, необязательно после смешивания или покрытия с помощью подходящего огнеупорного связующего компонента, как описано выше, формировался в виде суспензии, например, с водой, которая осаждается на подходящем огнеупорном носителе. Суспензия может также содержать другие соединения, такие как, например, стабилизаторы, пеногасители, промоторы или тому подобное. Как правило, носитель содержит элемент, часто называемый "ячеистым" носителем, включающим в себя одну или более огнеупорных масс, имеющих множество тонких, параллельных каналов потока газа, проходящих через нее. Такие носители хорошо известны в данной области техники и могут быть изготовлены из любого подходящего материала, такого как кордиерит или тому подобное.

В общем, цеолитный материал, описанный выше, может быть использован в качестве молекулярного сита, адсорбента, катализатора, подложки катализатора или их связующего компонента. Например, цеолитный материал может использоваться в качестве молекулярного сита для сушки газов или жидкостей, для селективного молекулярного разделения, например, для разделения углеводов или аминов; в качестве ионообменников; в качестве химического носителя; в качестве адсорбента, в частности, в качестве адсорбента, предназначенного для разделения углеводов или аминов; или в качестве катализатора. Наиболее предпочтительно, чтобы цеолитный

материал согласно настоящему изобретению использовался в качестве катализатора и/или в качестве подложки катализатора.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения цеолитный материал согласно изобретению используют в каталитическом процессе, предпочтительно в качестве катализатора и/или подложки катализатора, и более предпочтительно в качестве катализатора. В целом, цеолитный материал согласно изобретению может быть использован в качестве катализатора и/или подложки катализатора в любом возможном каталитическом процессе, причем предпочтительным является процесс, который включает в себя преобразование, по меньшей мере, одного органического соединения, более предпочтительно органических соединений, содержащих, по меньшей мере, одну углерод-углеродную и/или углерод-кислородную и/или углерод-азотную связь, более предпочтительно органических соединений, содержащих, по меньшей мере, одну углерод-углеродную и/или углерод-кислородную связь, и еще более предпочтительно органических соединений, содержащих, по меньшей мере, одну углерод-углеродную связь. В особенно предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения цеолитный материал используется в качестве катализатора и/или подложки катализатора в процессе флюидизированного каталитического крекинга (ФКК).

Кроме того, предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы цеолитный материал использовали в качестве катализатора для получения легких олефинов из исходного сырья не нефтяного происхождения путем конверсии кислородсодержащих соединений, таких как низшие спирты (метанол, этанол), простые эфиры (простой диметиловый эфир, простой метилэтиловый эфир), сложные эфиры (диметилкарбонат, метилформиат) и т.д., в олефины, и особенно конверсии низших спиртов в легкие олефины. В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления цеолитный материал согласно настоящему изобретению используют в процессе конверсии метанола в олефины (МТО).

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения цеолитный материал согласно изобретению предпочтительно используют в каталитическом процессе, связанном с конверсией, по меньшей мере, одного соединения, содержащего, по меньшей мере, одну азотно-кислородную связь. Особенно предпочтительным в соответствии с настоящим изобретением является применение цеолитного материала в качестве катализатора и/или подложки катализатора в процессе селективного каталитического восстановления (СКВ) для селективного восстановления оксидов азота NO_x ; для окисления NH_3 , в частности, для окисления при проскоке NH_3 в дизельных системах; для разложения N_2O . В соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения цеолитный материал, используемый в каталитическом процессе, связанном с конверсией, по меньшей мере, одного соединения, содержащего, по меньшей мере, одну азотно-кислородную связь, содержит Cu и/или Fe , и более предпочтительно Cu .

Таким образом, настоящее изобретение также относится к способу селективного восстановления оксидов азота NO_x путем контактирования потока, содержащего NO_x , с помощью катализатора, содержащего цеолитный материал согласно настоящему изобретению, при подходящих восстановительных условиях; к способу окисления NH_3 , в частности, окисления NH_3 при проскоке в дизельных системах, путем контактирования потока, содержащего NH_3 , с помощью катализатора, содержащего цеолитный материал согласно настоящему изобретению, при подходящих условиях окисления; к способу

разложения N_2O путем контактирования потока, содержащего N_2O , с помощью катализатора, содержащего цеолитный материал согласно настоящему изобретению, при подходящих условиях разложения; к способу регулирования выбросов в передовых системах снижения выбросов, таких как двигатели с компрессионным воспламенением

5 однородной смеси (НСС1), путем контактирования потока выбросов с помощью катализатора, содержащего цеолитный материал согласно настоящему изобретению, при подходящих условиях; к способу флюидизированного каталитического крекинга (ФКК), в котором цеолитный материал согласно настоящему изобретению используют в качестве добавки; к способу конверсии органического соединения путем

10 контактирования указанного соединения с помощью катализатора, содержащего цеолитный материал согласно настоящему изобретению, при подходящих условиях конверсии; к способу со "стационарным источником", в котором используют катализатор, содержащий цеолитный материал согласно настоящему изобретению.

Таким образом, настоящее изобретение также относится к способу селективного восстановления оксидов азота NO_x , в котором газообразный поток, содержащий оксиды азота NO_x , предпочтительно также содержащий аммиак и/или мочевины, контактируют с цеолитным материалом согласно настоящему изобретению или цеолитным материалом, получаемым или полученным в соответствии с настоящим изобретением,

15 предпочтительно в виде формованного катализатора, еще более предпочтительно в виде формованного катализатора, где цеолитный материал наносят на подходящий огнеупорный носитель, еще более предпочтительно на "сотовый" носитель.

Оксиды азота, которые восстанавливают с использованием катализатора, содержащего цеолитный материал согласно настоящему изобретению или цеолитный материал, получаемый или полученный в соответствии с настоящим изобретением,

25 могут быть получены любым способом, например, в виде потока отработавшего газа. Среди прочего, могут быть упомянуты потоки отработавшего газа, полученные в способах получения адипиновой кислоты, азотной кислоты, производных гидроксилamina, капролактама, глиоксаля метил-глиоксаля, глиоксиловой кислоты или в способах сжигания азотистых материалов.

30

Наиболее предпочтительно, цеолитный материал согласно настоящему изобретению или цеолитный материал, получаемый или полученный в соответствии с настоящим изобретением, используют в виде формованного катализатора, еще более предпочтительно в виде формованного катализатора, где цеолитный материал наносят

35 на подходящий огнеупорный носитель, еще более предпочтительно на "сотовый" носитель, для селективного восстановления оксидов азота NO_x , т.е. для селективного каталитического восстановления оксидов азота. В частности, селективное восстановление оксидов азота, в котором цеолитный материал согласно настоящему изобретению используют в качестве каталитически активного материала, осуществляют

40 в присутствии аммиака или мочевины. В то время, как аммиак является предпочтительным восстанавливающим агентом для стационарных электростанций, мочевина является восстанавливающим агентом для мобильных систем СКВ. Как правило, систему СКВ интегрируют в конструкцию двигателя и транспортного средства, и она также, как правило, содержит следующие основные компоненты: катализатор

45 СКВ, содержащий цеолитный материал согласно настоящему изобретению; резервуар для хранения мочевины; насос для мочевины; систему дозирования мочевины; инжектор/сопло для мочевины; и соответствующий блок управления.

Кроме того, предпочтительно, согласно настоящему изобретению, чтобы цеолитный

материал использовался в качестве молекулярной ловушки для органических соединений. В целом, любой тип органического соединения может улавливаться в цеолитном материале, причем предпочтительно, чтобы соединение улавливалось обратимым способом, так чтобы оно могло быть впоследствии освобождено из
5 цеолитного материала, причем предпочтительно, чтобы органическое соединение высвобождалось предпочтительно без его преобразования, посредством повышения температуры и/или снижения давления. Кроме того, предпочтительно, чтобы цеолитный материал использовался для улавливания органических соединений, размеры которых позволяют им проникать в микропористую систему молекулярной структуры. Согласно
10 еще одним вариантам осуществления настоящего изобретения, предпочтительно, чтобы захваченные соединения высвобождались, по меньшей мере, с их частичным преобразованием в химическую производную и/или продукт их разложения, предпочтительно продукт их термического разложения.

При приготовлении конкретных каталитических композиций или композиций для
15 различных целей, возможно также смешивать цеолитный материал согласно настоящему изобретению, по меньшей мере, с одним другим каталитически активным материалом или материалом, являющимся активным в отношении предполагаемого назначения. Также можно смешивать, по меньшей мере, два различных материала согласно изобретению, которые могут отличаться по своему молярному соотношению $YO_2:X_2O_3$
20 и, в частности, по своему молярному соотношению $SiO_2:Al_2O_3$, и/или в присутствии или в отсутствие одного или более дополнительных металлов, таких как один или более переходных металлов, и/или в определенных количествах дополнительного металла, такого как переходный металл, причем в соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления один или более переходный металл содержит Cu и/или Fe,
25 более предпочтительно Cu. Также можно смешивать, по меньшей мере, два различных материала согласно изобретению, по меньшей мере, с одним каталитически активным материалом или материалом, являющимся активным в отношении предполагаемого назначения.

Кроме того, катализатор может быть нанесен на подложку. Подложка может
30 представлять собой любой из материалов, обычно используемых для получения катализаторов, и, как правило, имеет керамическую или металлическую сотовую структуру. Может использоваться любая подходящая подложка, например, монолитная подложка, которая имеет тонкие, параллельные проточные газовые каналы, проходящие
35 через нее от поверхности впускных отверстий или поверхности выпускных отверстий подложки таким образом, что каналы открыты для прохождения через них потока текучей среды (называемые сотовыми проточными подложками). Каналы, которые, по существу, являются прямоточными от впускных отверстий до выпускных отверстий для жидкости, определены стенками, на которые наносят каталитический материал в
40 виде наносного покрытия таким образом, чтобы газы, протекающие через каналы контактировали с каталитическим материалом. Проточные каналы монолитной подложки представляют собой тонкостенные каналы, которые могут иметь любую подходящую форму поперечного сечения и размеры, например, трапециевидную, прямоугольную, квадратную, синусоидальную, шестиугольную, овальную, круглую и
45 т.д. Такие конструкции могут содержать от около 60 до около 400 или более впускных газовых отверстий (т.е. ячеек) на квадратный дюйм (2,54 см×2,54 см) поперечного сечения.

Подложка может также представлять собой подложку в виде фильтра с проточными стенками, где каналы поочередно заблокированы, который позволяет газовому потоку,

поступающему в каналы с одной стороны (сторона впуска), проходить через стенки канала и выходить из каналов с другой стороны (сторона выпуска). Композиция катализатора может быть нанесена на проточный фильтр или фильтр с проточными стенками. Если используется подложка с проточными стенками, полученная система
5 обеспечивает возможность удаления твердых частиц наряду с газообразными загрязняющими веществами. Подложка в виде фильтра с проточными стенками может быть изготовлена из материалов, широко известных в данной области техники, таких как кордиерит, титанат алюминия или карбид кремния. Следует понимать, что
10 наполнение каталитической композиции на подложке с проточными стенками будет зависеть от свойств подложки, таких как пористость и толщина стенки, и, как правило, будет ниже, чем наполнение на проточной подложке.

Керамическая подложка может быть изготовлена из любого подходящего огнеупорного материала, например, кордиерита, кордиерита-оксида алюминия, нитрида кремния, муллита циркона, сподумена, алюмосиликата магния, силиката циркония,
15 силлиманита, силиката магния, циркона, петалита, альфа-оксида алюминия, алюмосиликата и тому подобное.

Подложки, подходящие для катализаторов согласно вариантам осуществления настоящего изобретения, могут быть также металлическими по своей природе и состоять из одного или более металлов или металлических сплавов. Металлические подложки
20 могут быть использованы в различных формах, например, в виде гофрированных листов или в монолитной форме. Подходящие металлические подложки включают в себя жаропрочные металлы и металлические сплавы, такие как титан и нержавеющая сталь, а также другие сплавы, в которых железо является существенным или основным компонентом. Такие сплавы могут содержать один или более из никеля, хрома и/или
25 алюминия, а также общее количество таких металлов преимущественно может содержать, по меньшей мере, 15 мас. % сплава, например, 10-25 мас. % хрома, 3-8 мас. % алюминия и до 20 мас. % никеля. Эти сплавы могут также содержать небольшие или следовые количества одного или более других металлов, таких как марганец, медь, ванадий, титан и тому подобное. Поверхность или металлические подложки могут
30 быть окислены при высоких температурах, например, 1000°C и выше, чтобы улучшить устойчивость к коррозии сплавов путем формирования оксидного слоя на поверхности подложек. Такое окисление, обусловленное высокой температурой, может повысить адгезию огнеупорной подложки из оксида металла и каталитически активирует
металлические компоненты на подложке.

35 В альтернативных вариантах осуществления цеолитный материал согласно настоящему изобретению может быть нанесен на подложку из пеноматериала с открытыми порами. Такие подложки хорошо известны в данной области техники и, как правило, образованы из огнеупорных керамических или металлических материалов.

Особенно предпочтительным является применение катализатора, содержащего
40 цеолитный материал согласно настоящему изобретению, или цеолитный материал, получаемый или полученный в соответствии с настоящим изобретением, для удаления оксидов азота NO_x из выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, в частности дизельных двигателей, которые работают в условиях сгорания с избытком воздуха
сверх того, что требуется для стехиометрического сгорания, т.е. при сжигании
45 обедненного топлива.

Таким образом, настоящее изобретение также относится к способу удаления оксидов азота NO_x из выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, в частности, дизельных двигателей, которые работают в условиях сгорания с избытком воздуха сверх того,

что требуется для стехиометрического сгорания, т.е. в условиях горения при сжигании обедненного топлива, где катализатор, содержащий цеолитный материал согласно настоящему изобретению, или цеолитный материал, получаемый или полученный в соответствии с настоящим изобретением, используют в качестве каталитически

5 активного материала.

Таким образом, настоящее изобретение относится к применению цеолитного материала согласно изобретению, в частности, в области катализа и/или при обработке выхлопных газов, где указанная обработка выхлопных газов включает в себя обработку промышленных и автомобильных выхлопных газов. В этих и других вариантах

10 применения цеолитный материал согласно настоящему изобретению может использоваться, в качестве примера, как молекулярное сито, катализатор и/или подложка катализатора.

В вариантах осуществления настоящего изобретения, предполагающих применение цеолитного материала согласно настоящему изобретению при обработке выхлопных

15 газов, цеолитный материал предпочтительно используют при обработке промышленных или автомобильных выхлопных газов, более предпочтительно в качестве молекулярного сита в указанных вариантах применения. В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения цеолитный материал, используемый при обработке выхлопных газов, содержится в ловушке для углеводородов.

Таким образом, настоящее изобретение дополнительно относится к применению цеолитного материала в соответствии с настоящим изобретением и, в частности, в соответствии с предпочтительными и особенно предпочтительными вариантами его осуществления, как определено в настоящей заявке, в качестве молекулярного сита, в качестве адсорбента, для ионного обмена, в качестве катализатора и/или в качестве

20 подложки катализатора, предпочтительно в качестве катализатора для селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота NO_x ; для окисления NH_3 , в частности, для окисления при проскоке NH_3 в дизельных системах; для разложения N_2O ; в качестве добавки в процессах флюидизированного каталитического крекинга (ФКК); и/или в качестве катализатора в реакциях конверсии органических веществ,

30 предпочтительно при конверсии спиртов в олефины, и более предпочтительно в катализе метанола в олефины (МТО). В соответствии с настоящим изобретением, тем не менее, особенно предпочтительно, чтобы цеолитный материал, не содержащий органо-шаблонов, и обладающий каркасной структурой типа СНА, использовался в качестве катализатора для селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота NO_x .

Настоящее изобретение включает в себя следующие варианты, отличающиеся тем, что они включают определенные комбинации вариантов осуществления, как указано в соответствующих взаимозависимостях, определенных ниже:

40 1. Способ получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, содержащего YO_2 и X_2O_3 , где указанный способ включает стадии:

(1) получения смеси, содержащей один или более источников YO_2 , один или более источников X_2O_3 , одно или более содержащих тетраалкиламмониевый катион

45 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ соединений, и одно или более содержащих тетраалкиламмониевый катион $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{N}^+$ соединений в качестве структурообразующего агента;

(2) кристаллизации смеси, полученной на стадии (1), для получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА;

где Y означает четырехвалентный элемент и X означает трехвалентный элемент,
 где $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ и R^7 независимо друг от друга означают алкил, и
 где R^8 означает циклоалкил.

5 2. Способ по варианту осуществления 1, в котором смесь, полученная на стадии (1), предпочтительно не содержит какого-либо существенного количества источника Z_2O_5 , где Z означает P, предпочтительно P и As, где более предпочтительно Z означает любой пятивалентный элемент, который является источником Z_2O_5 в каркасной структуре типа СНА, кристаллизованной на стадии (2).

10 3. Способ по варианту осуществления 1 или 2, в котором $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ и R^7 независимо друг от друга означают необязательно замещенный и/или необязательно разветвленный (C_1-C_6)алкил, предпочтительно (C_1-C_5)алкил, более предпочтительно (C_1-C_4)алкил, более предпочтительно (C_1-C_3)алкил и еще более предпочтительно
 15 необязательно замещенный метил или этил, где более предпочтительно $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ и R^7 означают необязательно замещенный метил, предпочтительно незамещенный метил.

4. Способ по любому из вариантов осуществления 1-3, в котором R^8 означает
 20 необязательно гетероциклический и/или необязательно замещенный 5-8-членный циклоалкил, предпочтительно 5-7-членный циклоалкил, более предпочтительно 5- или 6-членный циклоалкил, где еще более предпочтительно R^8 означает необязательно гетероциклический и/или необязательно замещенный 6-членный циклоалкил,
 предпочтительно необязательно замещенный циклогексил и более предпочтительно
 25 незамещенный циклогексил.

5. Способ по любому из вариантов осуществления 1-4, в котором одно или более
 содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение включают в себя
 одно или более N,N,N-три(C_1-C_4)алкил-(C_5-C_7)циклоалкиламмониевых соединений,
 30 предпочтительно одно или более N,N,N-три(C_1-C_3)алкил-(C_5-C_6)циклоалкиламмониевых соединений, более предпочтительно одно или более N,N,N-три(C_1-C_2)алкил-
 (C_5-C_6)циклоалкиламмониевых соединений, более предпочтительно одно или более
 N,N,N-три(C_1-C_2)алкил-циклопентиламмониевых и/или одно или более N,N,N-
 35 три(C_1-C_2)алкил-циклогексиламмониевых соединений, более предпочтительно одно или более соединений, выбранных из N,N,N-триэтил-циклогексиламмониевых, N,N-
 диэтил-N-метил-циклогексиламмониевых, N,N-диметил-N-этил-циклогексиламмониевых,
 N,N,N-триметил-циклогексиламмониевых соединений и смесей двух или более из них,
 где еще более предпочтительно одно или более содержащее тетраалкиламмониевый
 40 катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение включает в себя одно или более N,N,N-триметил-
 циклогексиламмониевых соединений и, где еще более предпочтительно одно или более
 содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединение состоит из одного
 или более N,N,N-триметил-циклогексиламмониевых соединений.

45 6. Способ по любому из вариантов осуществления 1-5, в котором одно или более
 содержащее тетраалкиламмониевый катион $R^1R^2R^3R^4N^+$ соединение содержит одно
 или более соединения, выбранные из группы, состоящей из
 тетра(C_1-C_6)алкиламмониевых соединений, предпочтительно

тетра(C₁-C₅)алкиламмониевых соединений, более предпочтительно тетра(C₁-C₄)алкиламмониевых соединений и более предпочтительно тетра(C₁-C₃)алкиламмониевых соединений, где независимо друг от друга алкильные заместители являются необязательно замещенными и/или необязательно разветвленными, и где более предпочтительно, одно или более содержащие тетраалкиламмониевый катион R¹R²R³R⁴N⁺ соединения выбирают из группы, состоящей из необязательно замещенных и/или необязательно разветвленных тетрапропиламмониевых соединений, этилтрипропиламмониевых соединений, диэтилдипропиламмониевых соединений, триэтилпропиламмониевых соединений, метилтрипропиламмониевых соединений, диметилдипропиламмониевых соединений, триметилпропиламмониевых соединений, тетраэтиламмониевых соединений, триэтилметиламмониевых соединений, диэтилдиметиламмониевых соединений, этилтриметиламмониевых соединений, тетраметиламмониевых соединений, а также смесей двух или более из них, предпочтительно из группы, состоящей из необязательно замещенных и/или необязательно разветвленных тетраэтиламмониевых соединений, триэтилметиламмониевых соединений, диэтилдиметиламмониевых соединений, этилтриметиламмониевых соединений, тетраметиламмониевых соединений, а также смесей двух или более из них, предпочтительно из группы, состоящей из необязательно замещенных тетраметиламмониевых соединений, где более предпочтительно одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион R¹R²R³R⁴N⁺ соединение включает в себя одно или более тетраметиламмониевое соединение, и где более предпочтительно одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион R¹R²R³R⁴N⁺ соединение состоит из одного или более тетраметиламмониевого соединения.

7. Способ по любому из вариантов осуществления 1-6, в котором одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион R¹R²R³R⁴N⁺ соединение и/или одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион R⁵R⁶R⁷R⁸N⁺ соединение представляют собой соли, предпочтительно одну или более солей, выбранных из группы, состоящей из галогенидов, предпочтительно хлорида и/или бромида, более предпочтительно хлорида, гидроксида, сульфата, нитрата, фосфата, ацетата и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящий из хлорида, гидроксида, сульфата и смесей двух или более из них, где более предпочтительно одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион R¹R²R³R⁴N⁺ соединение и/или одно или более содержащее тетраалкиламмониевый катион R⁵R⁶R⁷R⁸N⁺ соединение представляют собой гидроксиды и/или хлориды тетраалкиламмония и еще более предпочтительно гидроксиды тетраалкиламмония.

8. Способ по любому из вариантов осуществления 1-7, в котором Y выбирают из группы, состоящей из Si, Sn, Ti, Zr, Ge и смесей двух или более из них, Y предпочтительно представляет собой Si.

9. Способ по любому из вариантов осуществления 1-8, в котором один или более источников YO₂ содержит одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из высокодисперсного диоксида кремния, гидрозолей диоксида кремния, реакционноспособных аморфных твердых диоксидов кремния, силикагеля, кремниевой кислоты, жидкого стекла, гидрата метасиликата натрия, сесквисиликата, дисиликата, коллоидного диоксида кремния, сложных эфиров кремниевой кислоты и смесей двух или более из них, предпочтительно из группы, состоящей из высокодисперсного диоксида

кремния, гидрозолей диоксида кремния, реакционноспособных аморфных твердых диоксидов кремния, силикагеля, кремниевой кислоты, коллоидного диоксида кремния, сложных эфиров кремниевой кислоты и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из высокодисперсного диоксида кремния, гидрозолей диоксида кремния, реакционноспособных аморфных твердых диоксидов кремния, силикагеля, коллоидного диоксида кремния и смесей двух или более их, где еще более предпочтительно один или более источников Y_2O_3 содержит высокодисперсный диоксид кремния или/и коллоидный диоксид кремния, предпочтительно коллоидный диоксид кремния.

10. Способ по любому из вариантов осуществления 1-9, в котором X выбирают из группы, состоящей из Al, B, In, Ga и смесей двух или более из них, X предпочтительно представляет собой Al и/или B, и более предпочтительно представляет собой Al.

11. Способ по любому из вариантов осуществления 1-10, в котором один или более источников X_2O_3 содержит одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, алюминатов, солей алюминия, а также смесей двух или более из них, предпочтительно из группы, состоящей из оксида алюминия, солей алюминия и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из оксида алюминия, три(C_1-C_5)алкоксида алюминия, $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$, галогенидов алюминия, предпочтительно фторида и/или хлорида, и/или бромида алюминия, более предпочтительно фторида и/или хлорида алюминия и еще более предпочтительно хлорида алюминия, сульфата алюминия, фосфата алюминия, фторосиликата алюминия и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из три(C_2-C_4)алкоксида алюминия, $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$, хлорида алюминия, сульфата алюминия, фосфата алюминия и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из три(C_2-C_3)алкоксида алюминия, $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$, хлорида алюминия, сульфата алюминия и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из трипропоксидов алюминия, $AlO(OH)$, сульфата алюминия и смесей двух или более из них, где более предпочтительно один или более источников X_2O_3 содержит триизопропоксид алюминия и, где еще более предпочтительно один или более источников X_2O_3 состоит из триизопропоксида алюминия.

12. Способ по любому из вариантов осуществления 1-11, в котором смесь согласно стадии (1) дополнительно содержит один или более растворителей, где указанный один или более растворителей предпочтительно содержит воду, предпочтительно дистиллированную воду, где более предпочтительно вода содержится в качестве одного или более растворителей в смеси согласно стадии (1), предпочтительно дистиллированная вода.

13. Способ по любому из вариантов осуществления 1-12, в котором молярное соотношение одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^1R^2R^3R^4N^+ : YO_2$ в смеси, полученной согласно стадии (1), находится в диапазоне от 0,005 до 0,5, предпочтительно от 0,01 до 0,25, более предпочтительно от 0,03 до 0,2, более предпочтительно от 0,05 до 0,15, более предпочтительно от 0,07 до 0,12, более предпочтительно от 0,08 до 0,1 и еще более предпочтительно от 0,085 до 0,010.

14. Способ по любому из вариантов осуществления 1-13, в котором молярное соотношение одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+ : YO_2$ в смеси, полученной согласно стадии (1), находится в диапазоне от 0,001 до 2,0, предпочтительно от 0,005 до 1,0, более предпочтительно от 0,01 до 0,5, более

предпочтительно от 0,03 до 0,3, более предпочтительно от 0,05 до 0,25, более предпочтительно от 0,07 до 0,22, более предпочтительно от 0,08 до 0,2, более предпочтительно от 0,09 до 0,19 и еще более предпочтительно от 0,10 до 0,18.

15. Способ по любому из вариантов осуществления 1-14, в котором молярное соотношение $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^1R^2R^3R^4N^+$ и одного или более тетраалкиламмониевых катионов $R^5R^6R^7R^8N^+$ в смеси, полученной согласно стадии (1), находится в диапазоне от 0,01 до 5, предпочтительно от 0,05 до 2, более предпочтительно от 0,1 до 1,5, более предпочтительно от 0,2 до 1,2, более предпочтительно от 0,3 до 1,1, более предпочтительно от 0,4 до 0,1, более предпочтительно от 0,45 до 0,65 и еще более предпочтительно от 0,5 до 0,9.

16. Способ по любому из вариантов осуществления 1-15, в котором кристаллизация на стадии (2) включает в себя нагрев смеси, предпочтительно при температуре в диапазоне от 90 до 250°C, предпочтительно от 100 до 220°C, более предпочтительно от 130 до 200°C, более предпочтительно от 150 до 190°C, более предпочтительно от 160 до 180°C и еще более предпочтительно от 165 до 175°C.

17. Способ по любому из вариантов осуществления 1-16, в котором кристаллизацию на стадии (2) проводят в сольвотермальных условиях, предпочтительно в гидротермальных условиях.

18. Способ по любому из вариантов осуществления 1-17, в котором кристаллизация на стадии (2) включает в себя нагрев смеси в течение периода времени в диапазоне от 3 до 40 часов, предпочтительно от 5 до 30 часов, более предпочтительно от 8 до 25 часов, более предпочтительно от 10 до 21 часов, более предпочтительно от 13 до 20 часов и еще более предпочтительно от 15 до 20 часов.

19. Способ по любому из вариантов осуществления 1-18, в котором кристаллизация на стадии (2) включает в себя перемешивание смеси, предпочтительно смешивание.

20. Способ по любому из вариантов осуществления 1-19, дополнительно включающий одну или более из следующих стадий:

(3) выделение цеолитного материала, предпочтительно посредством фильтрации, и/или

(4) промывание цеолитного материала, и/или

(5) сушку и/или прокаливание цеолитного материала, и/или

(6) воздействие на цеолитный материал ионообменного процесса;

где стадии (3) и/или (4), и/или (5), и/или (6) можно проводить в любом порядке, и где одну или более из указанных стадий предпочтительно повторяют один или более раз.

21. Способ по варианту осуществления 20, в котором, по меньшей мере, на одной стадии (6) один или более ионных внекаркасных элементов, содержащихся в каркасной структуре цеолита, подвергают ионному обмену, предпочтительно с одним или более катионами и/или катионными элементами, где один или более катионов и/или катионных элементов предпочтительно выбирают из группы, состоящей из NH_4^+ , Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Cr, Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, причем

более предпочтительно один или более катионов и/или катионных содержат Cu и/или Fe, предпочтительно Cu, где еще более предпочтительно один или более катионов и/или катионных элементов состоят из Cu и/или Fe, предпочтительно Cu, и где один или более ионных внекаркасных элементов предпочтительно содержат H^+ и/или щелочной металл, причем щелочной металл предпочтительно выбирают из группы, состоящей из Li, Na, K, Cs и комбинаций двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из Li, Na, K и комбинаций двух или более из них, где более предпочтительно щелочной металл представляет собой Na и/или K, еще более предпочтительно Na.

22. Способ по любому из вариантов осуществления 1-21, в котором смесь, полученная на стадии (1), не содержит какого-либо существенного количества триметилбензиламмоний содержащего соединения, предпочтительно триалкилбензиламмониевого соединения, где предпочтительно смесь, полученная на стадии (1), не содержит какого-либо существенного количества органо-шаблонов, отличных от одного или более содержащих тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединений, в качестве структурообразующего агента, где более предпочтительно смесь, полученная на стадии (1), не содержит какого-либо существенного количества структурообразующего агента, отличного от одного или более содержащих тетраалкиламмониевый катион $R^5R^6R^7R^8N^+$ соединений, и где еще более предпочтительно смесь, полученная на стадии (1), содержит только одно или более N,N,N-триметилциклогексилламмониевое соединение и предпочтительно гидроксид N,N,N-триметилциклогексиламмония в качестве структурообразующего агента для кристаллизации цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, на стадии (2).

23. Способ по любому из вариантов осуществления 1-22, в котором смесь, полученная на стадии (1), дополнительно содержит затравочные кристаллы, предпочтительно затравочные кристаллы, содержащие цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, где цеолитный материал затравочных кристаллов предпочтительно может быть получен и/или был получен по любому из вариантов осуществления 1-22.

24. Способ по варианту осуществления 23, в котором количество затравочных кристаллов в смеси согласно стадии (1) находится в диапазоне от 0,1 до 20 мас. % в расчете на 100 мас. % YO_2 в, по меньшей мере, одном источнике YO_2 , предпочтительно от 0,5 до 15 мас. %, более предпочтительно от 1 до 12 мас. %, более предпочтительно от 1,5 до 10 мас. %, более предпочтительно от 2 до 8 мас. %, более предпочтительно от 2,5 до 6 мас. %, более предпочтительно от 3 до 5 мас. % и еще более предпочтительно от 3,5 до 4,5 мас. % в расчете на 100 мас. % YO_2 .

25. Синтетический цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, получаемый и/или полученный в соответствии со способом по любому из вариантов 1-24.

26. Синтетический цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, предпочтительно получаемый и/или полученный согласно способу по любому из вариантов 1-24, в котором каркасная структура типа СНА содержит YO_2 и X_2O_3 , где Y означает четырехвалентный элемент и X означает трехвалентный элемент, и где ИК-спектр цеолитного материала включает:

первую полосу поглощения (B1), находящуюся в диапазоне от 3720 до 3740 cm^{-1} ; и вторую полосу поглощения (B2), находящуюся в диапазоне от 1850 до 1890 cm^{-1} ;

где соотношение максимальной оптической плотности первой полосы поглощения и второй полосы поглощения $B1:B2$ находится в диапазоне от 0,5 до 1,55, предпочтительно от 0,8 до 1,45, более предпочтительно от 1,0 до 1,4, более предпочтительно от 1,1 до 1,38, более предпочтительно от 1,2 до 1,37, более предпочтительно от 1,3 до 1,36 и более предпочтительно от 1,33 до 1,35.

27. Цеолитный материал по варианту осуществления 26, в котором размер частиц D10 цеолитного материала находится в диапазоне от 500 до 2500 нм, предпочтительно от 600 до 2000 нм, более предпочтительно от 800 до 1800 нм, более предпочтительно от 1000 до 1600 нм, более предпочтительно от 1200 до 1500 нм и более предпочтительно от 1300 до 1400 нм.

28. Цеолитный материал по варианту осуществления 26, в котором средний размер частиц D50 цеолитного материала находится в диапазоне от 700 до 3500 нм, предпочтительно от 900 до 3000 нм, более предпочтительно от 1100 до 2800 нм, более предпочтительно от 1300 до 2500 нм, более предпочтительно от 1500 до 2200 нм, более предпочтительно от 1550 до 2000 нм, более предпочтительно от 1600 до 1900 нм и более предпочтительно от 1650 до 1850 нм.

29. Цеолитный материал по варианту осуществления 26, в котором размер частиц D90 цеолитного материала находится в диапазоне от 900 до 4500 нм, предпочтительно от 1100 до 4000 нм, более предпочтительно от 1400 до 3800 нм, более предпочтительно от 1600 до 3500 нм, более предпочтительно от 1800 до 3200 нм, более предпочтительно от 2000 до 2900 нм, более предпочтительно от 2100 до 2700 нм, более предпочтительно от 2200 до 2600 нм, более предпочтительно от 2250 до 2550 нм и более предпочтительно от 2300 до 2500 нм.

30. Цеолитный материал по варианту осуществления 26, в котором размер частиц D10 цеолитного материала находится в диапазоне от 1200 до 1500 нм, более предпочтительно от 1250 до 1450 нм и более предпочтительно от 1300 до 1400 нм, в котором средний размер частиц D50 цеолитного материала находится в диапазоне от 1550 до 1950 нм, предпочтительно от 1600 до 1900 нм и более предпочтительно от 1650 до 1850 нм и, в котором размер частиц D90 цеолитного материала находится в диапазоне от 2000 до 2900 нм, предпочтительно от 2100 до 2700 нм, более предпочтительно от 2200 до 2600 нм, более предпочтительно от 2250 до 2550 нм и более предпочтительно от 2300 до 2500 нм.

31. Цеолитный материал по любому из вариантов осуществления 26-30, в котором каркасная структура типа СНА не содержит какого-либо существенного количества элементов Р и/или As, предпочтительно одного или более элементов, выбранных из группы, состоящей из Р, As, V и комбинаций двух или более из них, более предпочтительно одного или более элементов, выбранных из группы, состоящей из Р, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta и комбинаций двух или более из них, где еще более предпочтительно указанная каркасная структура не содержит какого-либо существенного количества каких-либо пентавалентных элементов Z в качестве каркасных элементов.

32. Цеолитный материал по любому из вариантов осуществления 26-31, в котором $^{27}\text{Al MAS ЯМР}$ цеолитного материала включает:

первый пик (P1), находящийся в диапазоне от 55,0 до 61,5 частей на миллион (ч.н.м.), предпочтительно от 56,0 до 60,5 ч.н.м., более предпочтительно от 56,5 до 60,0 ч.н.м., более предпочтительно от 57,0 до 59,5 ч.н.м., более предпочтительно от 57,5 до 59,0 ч.н.м., более предпочтительно от 57,8 до 58,7 ч.н.м., более предпочтительно от 58,0 до 58,5 ч.н.м. и еще более предпочтительно от 58,1 до 58,3 ч.н.м.; и

второй пик (P2), находящийся в диапазоне от -0,0 до -7,0 ч.н.м., предпочтительно от

-0,5 до -6,0 ч.н.м., более предпочтительно от -1,0 до -5,5 ч.н.м., более предпочтительно от -1,5 до -5,0 ч.н.м., более предпочтительно от -2,0 до -4,5 ч.н.м., более предпочтительно от -2,3 до -4,1 ч.н.м., более предпочтительно от -2,5 до -3,8 ч.н.м., более предпочтительно от -2,7 до -3,6 ч.н.м. и еще более предпочтительно от -2,8 до -3,4 ч.н.м.;

5 где интегрирование первого и второго пиков в ^{27}Al MAS ЯМР цеолитного материала дает соотношение значений интегрирования P1:P2, находящееся в диапазоне от 1:(0,005-0,17), предпочтительно от 1:(0,01-0,16), более предпочтительно от 1:(0,03-0,15), более предпочтительно от 1:(0,05-0,145), более предпочтительно от 1:(0,08-0,14), более предпочтительно от 1:(0,10-0,135), более предпочтительно от 1:(0,11-0,13) и еще более
10 предпочтительно от 1:(0,115-0,125).

33. Цеолитный материал по любому из вариантов осуществления 26-32, в котором ^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала включает:

первый пик (P'1), находящийся в диапазоне от -102,0 до -106,0 частей на миллион
15 (ч.н.м.), предпочтительно от -102,5 до -105,5 ч.н.м., предпочтительно от -103,0 до -105,0 ч.н.м., предпочтительно от -103,2 до -104,8 ч.н.м., предпочтительно от -103,4 до -104,5 ч.н.м., предпочтительно от -103,6 до -104,3 ч.н.м. и еще более предпочтительно от -103,8 до -104,1 ч.н.м.; и

второй пик (P'2), находящийся в диапазоне от -108,0 до -112,5 ч.н.м., предпочтительно
20 от -109,0 до -111,5 ч.н.м., предпочтительно от -109,5 до -111,0 ч.н.м., предпочтительно от -110,0 до -110,5 ч.н.м. и еще более предпочтительно от -110,2 до -110,3 ч.н.м.,

где интегрирование первого и второго пиков в ^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала дает соотношение значений интегрирования P'1:P'2, находящееся в диапазоне от 0,05 до 0,90, предпочтительно от 0,10 до 0,70, более предпочтительно от 0,15 до 0,60, более
25 предпочтительно от 0,20 до 0,50, более предпочтительно от 0,25 до 0,45, более предпочтительно от 0,30 до 0,40, более предпочтительно от 0,32 до 0,38 и еще более предпочтительно от 0,34 до 0,36.

34. Цеолитный материал по любому из вариантов осуществления 26-33, в котором каркасная структура типа CHA не содержит какого-либо существенного количества
30 элементов P и/или As, предпочтительно одного или более элементов, выбранных из группы, состоящей из P, As, V и комбинаций двух или более из них, более предпочтительно одного или более элементов, выбранных из группы, состоящей из P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta и комбинаций двух или более из них, где еще более предпочтительно каркасная структура не содержит какого-либо существенного количества каких-либо
35 пятивалентных элементов Z в качестве каркасных элементов и, где цеолитный материал предпочтительно не содержит SSZ-13 и/или SSZ-15.

35. Цеолитный материал по любому из вариантов осуществления 26-34, в котором молярное соотношение $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{X}_2\text{O}_3$ находится в диапазоне от 4 до 200, предпочтительно
40 от 10 до 100, более предпочтительно от 16 до 60, более предпочтительно от 20 до 40, более предпочтительно от 23 до 35 и еще более предпочтительно от 25 до 30.

36. Цеолитный материал по любому из вариантов осуществления 26-35, в котором Y выбирают из группы, состоящей из Si, Sn, Ti, Zr, Ge и смесей двух или более из них, Y предпочтительно представляет собой Si.

37. Цеолитный материал по любому из вариантов осуществления 26-36, в котором X
45 выбирают из группы, состоящей из Al, B, In, Ga и смесей двух или более из них, X предпочтительно представляет собой Al и/или B, и более предпочтительно представляет собой Al.

38. Цеолитный материал по любому из вариантов осуществления 26-37, в котором

цеолитный материал содержит один или более катионов и/или катионных элементов в качестве ионных внекаркасных элементов, причем указанные один или более катион и/или катионные элементы предпочтительно содержат один или более выбранные из группы, состоящей из H^+ , NH_4^{4+} , Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из H^+ , NH_4^+ , Cr, Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, более предпочтительно из группы, состоящей из Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag и смесей двух или более из них, где более предпочтительно один или более катионов и/или катионных элементов содержат Cu и/или Fe, предпочтительно Cu, где еще более предпочтительно один или более катионов и/или катионных элементов состоят из Cu и/или Fe, предпочтительно из Cu.

39. Цеолитный материал по варианту осуществления 38, в котором один или более катионов и/или катионных элементов содержатся в цеолитном материале в количестве в диапазоне от 0,01 до 25 мас. % в расчете на 100 мас. % Y_2O_3 , содержащегося в цеолитном материале, предпочтительно от 0,05 до 15,0 мас. %, более предпочтительно от 0,1 до 10,0 мас. %, более предпочтительно от 0,5 до 6,0 мас. %, более предпочтительно от 1,0 до 4,0 мас. %, более предпочтительно от 1,5 до 3,5 мас. %, более предпочтительно от 2,0 до 3,0 мас. %, более предпочтительно от 2,3 до 2,7 мас. %.

40. Цеолитный материал по любому из вариантов осуществления 26-39, в котором удельная площадь поверхности по БЭТ цеолитного материала, определенная в соответствии с DIN 66135, составляет от 100 до 850 m^2/g , предпочтительно от 300 до 800 m^2/g , более предпочтительно от 400 до 750 m^2/g , более предпочтительно от 500 до 700 m^2/g , более предпочтительно от 550 до 650 m^2/g , более предпочтительно от 580 до 620 m^2/g , более предпочтительно от 590 до 610 m^2/g .

41. Применение синтетического цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, по варианту осуществления 25-40 в качестве молекулярного сита, в качестве адсорбента, для ионного обмена или в качестве катализатора и/или в качестве подложки катализатора, предпочтительно в качестве катализатора для селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота NO_x ; для окисления NH_3 , в частности, для окисления при проскоке NH_3 в дизельных системах; для разложения N_2O ; в качестве добавки в процессах флюидизированного каталитического крекинга (ФКК); и/или в качестве катализатора в реакциях конверсии органических веществ, предпочтительно при конверсии спиртов в олефины, и более предпочтительно в катализе метанола в олефины (МТО).

ОПИСАНИЕ ФИГУР

Фигуры 1-6 показывают ИК-спектры, полученные для кристаллического материала, полученного в соответствии с Примерами 2 и 3, и Сравнительными примерами 1, 2, 3 и 4, соответственно. На фигурах, волновые числа в cm^{-1} показаны по оси абсцисс, а оптическая плотность нанесена по оси ординат.

Фигура 7 показывает дифракционную рентгенограмму (измеренную с помощью Cu К-альфа-1 излучения) продукта реакции, полученного в соответствии со Сравнительным примером 5. Для целей сравнения, линейный спектр структуры типа СНА указан на дифрактограмме аморфного материала в качестве эталона. На фигуре угол 2θ в

градусах ($^{\circ}$) показан по оси абсцисс, а интенсивность нанесена по оси ординат.

Фигура 8 показывает дифракционную рентгенограмму (измеренную с помощью Cu K-альфа-1 излучения) продукта реакции, полученного в соответствии со Сравнительным примером 6. В попытке идентифицировать продукт реакции, линейные спектры структуры гидроалюмосиликата натрия ($H_{1,98}Na_{0,02}Al_2Si_{50}O_{104}$), структуры кварца, а также структуры типа СНА, указаны на дифрактограмме аморфного материала в качестве эталона. На фигуре угол 2θ в градусах ($^{\circ}$) показан по оси абсцисс, а интенсивность нанесена по оси ординат.

ПРИМЕРЫ

Рентгенодифракционные эксперименты на порошковых материалах были выполнены с использованием дифрактометра Advance D8 Series 2 (Bruker/AXS), оснащенного детектором Sol-X с использованием Cu K-альфа-1 излучения.

Опыты ^{27}Al MAS твердотельного ЯМР были измерены путем прямого возбуждения с 15° -импульсом при 10 кГц вращении образца под магическим углом с применением задержки повторного цикла 250 мс и 20 мс частотой сбора данных. Данные были обработаны с 50 Гц экспоненциальным уширением спектральных линий.

Опыты ^{29}Si MAS твердотельного ЯМР проводили с использованием спектрометра Bruker Avance при ларморовой частоте 300 МГц 1H (Bruker BioSpin, Германия). Спектры обрабатывали с помощью Bruker Topspin с 30 Гц экспоненциальным уширением спектральных линий, ручным фазированием и ручной коррекцией базовой линии по всей ширине спектра. Спектры определяли относительно полимера Q8M8 в качестве внешнего вторичного стандарта, задав резонанс М группы триметилсила как 12,5 частей на миллион.

ИК-спектры были получены для образцов, свободных от материала носителя, где указанные образцы нагревали при $300^{\circ}C$ в высоком вакууме в течение 3 часов перед измерением. Измерения проводили с помощью спектрометра Nicolet 6700 в измерительной ячейке высокого вакуума с окнами CaF_2 . Полученные данные были преобразованы в значения оптической плотности, а анализ был проведен на основе спектров после коррекции базовой линии.

Распределение частиц по размерам образцов проводили путем диспергирования 0,1 г цеолитного порошка в 100 г H_2O и обработки ультразвуком в течение 10 минут.

Динамическое светорассеяние выполнили на Zetasizer Nano ZS с программным обеспечением Malvern Zeta Sizer, Version 6.34, выполняя 5 опытов с 10 секундным временем измерения для каждого образца. Приведенные значения представляют собой средний размер частиц по количеству в нанометрах.

Пример 1: Получение цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, с использованием триметилциклогексиламмония и тетраметиламмония 692,01 г гидроксида N,N,N-триметилциклогексиламмония (20 мас. % раствора в H_2O) смешали с 56,54 г триизопрпилата алюминия и 150,62 г гидроксида тетраметиламмония (25 мас. % раствора в H_2O). Затем к перемешиваемой смеси добавили 692,01 г коллоидного диоксида кремния (LUDOX AS 40; 40 мас. % коллоидного раствора в H_2O) и 11 г шабазита в качестве затравочных кристаллов. Полученный гель поместили в автоклав с мешалкой общим объемом 2,5 л. Автоклав нагревали в течение 7 часов до $170^{\circ}C$. Температуру поддерживали постоянной в течение 30 часов. Затем автоклав охладили до комнатной температуры. Затем твердые вещества отделяли путем фильтрации и интенсивной промывки дистиллированной водой до тех пор, пока

промывная вода не имела pH 7. Наконец, твердое вещество сушили в течение 10 часов при 120°C с получением 308 г продукта, который затем прокаливали при 550°C в течение 5 часов в атмосфере воздуха.

5 Определение характеристик материала посредством дифракционного рентгеновского анализа (XRD) подтвердило каркасную структуру типа CHA продукта и дало средний размер кристаллов 117 нм и степень кристалличности 88%. Материал имеет удельную площадь поверхности по БЭТ 630 м²/г. Элементарный анализ до прокаливания показал 36 мас. % Si, 2,2 мас. % Al, 11,8 мас. % C, 1,6 мас. % N и 0,07 мас. % Na в образце, таким образом, обеспечивая атомное соотношение SiO₂:Al₂O₃ (SAR) 31.

10 Распределение частиц по размерам прокаленного образца дало значение D10 1,4 мкм, значение D50 1,89 мкм и значение D90 2,58 мкм.

²⁹Si MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при -103,8 и -110,2 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 0,397 и 1 для 15 сигналов, соответственно.

²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при 58,3 и -0,7 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 1 и 0,112 для сигналов, соответственно.

20 Пример 2: Получение цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа CHA, с использованием триметилциклогексиламмония и тетраметиламмония 534,54 г гидроксида N,N,N-триметилциклогексиламмония (20 мас. % раствора в H₂O) смешали с 56,54 г триизопропилата алюминия и 150,62 г гидроксида тетраметиламмония (25 мас. % раствора в H₂O). Затем к перемешиваемой смеси добавили 692,01 г 25 коллоидного диоксида кремния (LUDOX AS 40; 40 мас. % коллоидного раствора в H₂O) и 11 г шабазита в качестве затравочных кристаллов. Полученный гель поместили в автоклав с мешалкой общим объемом 2,5 л. Автоклав нагревали в течение 7 часов до 170°C. Температуру поддерживали постоянной в течение 30 часов. Затем автоклав охладил до комнатной температуры. Затем твердые вещества отделяли путем 30 фильтрации и интенсивной промывки дистиллированной водой до тех пор, пока промывная вода не имела pH 7. Наконец, твердое вещество сушили в течение 10 часов при 120°C с получением 327 г продукта, который затем прокаливали при 550°C в течение 5 часов в атмосфере воздуха с получением 296 г белого порошка.

35 Определение характеристик материала посредством дифракционного рентгеновского анализа (XRD) подтвердило каркасную структуру типа CHA продукта и дало средний размер кристаллов 117 нм и степень кристалличности 92%. Материал имеет удельную площадь поверхности по БЭТ 613 м²/г, объем пор 1,07 см³/г и средний радиус пор 0,68 нм. Элементарный анализ до прокаливания показал 36 мас. % Si, 2,9 мас. % Al, 12,9 мас. % C, 1,6 мас. % N и 0,13 мас. % Na в образце, таким образом, обеспечивая атомное 40 соотношение SiO₂:Al₂O₃ (SAR) 25.

ИК-спектр прокаленного образца показан на Фигуре 1, где среди прочего можно видеть полосы поглощения, имеющие максимумы при 3,732 см⁻¹ и 1,866 см⁻¹, которые отображают соотношение максимальной оптической плотности первой и второй полос 45 поглощения 1,33.

Распределение частиц по размерам прокаленного образца дает значение D10 1,3 мкм, значение D50 1,69 мкм и значение D90 2,25 мкм.

²⁹Si MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при -104,1 и -110,3 ч.н.м., где

интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 0,334 и 1 для сигналов, соответственно.

²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при 58,3 и -6,3 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 1 и 0,124 для сигналов, соответственно.

Пример 3: Получение цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, с использованием триметилциклогексиламмония и тетраметиламмония 276,8 г гидроксида N,N,N-триметилциклогексиламмония (20 мас. % раствора в H₂O) смешали с 34,80 г триизопропилата алюминия и 77,99 г гидроксида тетраметиламмония (25 мас. % раствора в H₂O). Затем к перемешиваемой смеси добавили 358,32 г коллоидного диоксида кремния (LUDOX AS 40; 40 мас. % коллоидного раствора в H₂O) и 5,73 кг затравочных кристаллов СНА. Полученный гель поместили в автоклав с мешалкой общим объемом 1600 л. Автоклав нагревали в течение 7 часов до 170°C. Температуру поддерживали постоянной в течение 18 часов. Затем автоклав охладили до комнатной температуры. Затем твердые вещества отделяли путем фильтрации и интенсивной промывки до тех пор, пока промывная вода не имела pH 7. Наконец, твердое вещество сушили в течение 10 часов при 120°C. Затем материал прокаливали при 550°C в течение 5 часов.

Определение характеристик материала посредством дифракционного рентгеновского анализа (XRD) подтвердило каркасную структуру типа СНА продукта и дало средний размер кристаллов 118 нм и степень кристалличности 92%. Материал имеет удельную площадь поверхности по БЭТ 654 м²/г, объем пор 1,09 см³/г и средний радиус пор 0,68 нм. Элементарный анализ до прокаливания показал 37 мас. % Si, 2,8 мас. % Al, 12,1 мас. % C, 1,6 мас. % N и 0,11 мас. % Na в образце, таким образом, обеспечивая атомное соотношение SiO₂:Al₂O₃ (SAR) 25.

ИК-спектр прокаленного образца показан на Фигуре 2, где среди прочего можно видеть полосы поглощения, имеющие максимумы при 3,733 см⁻¹ и 1,866 см⁻¹, которые отображают соотношение максимальной оптической плотности первой и второй полос поглощения 1,35.

Распределение частиц по размерам прокаленного образца дает значение D10 0,40 мкм, значение D50 0,58 мкм и значение D90 0,89 мкм.

²⁹Si MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при -104,2 и -110,5 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 0,394 и 1 для сигналов, соответственно.

²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при 58,5 и -2,7 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 1 и 0,225 для сигналов, соответственно.

Сравнительный пример 1: Получение цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, с использованием адамантилтриметиламмония и тетраметиламмония

554,6 г гидроксида 1-адамантилтриметиламмония (20,44 мас. % раствора в H₂O) смешали с 101,9 г триизопропилата алюминия и 210,9 г гидроксида тетраметиламмония (25 мас. % раствора в H₂O). Затем к перемешиваемой смеси добавили 1036,2 г коллоидного диоксида кремния (LUDOX AS 40; 40 мас. % коллоидного раствора в H₂O) и 20,7 г шабазита в качестве затравочных кристаллов вместе с 96,4 дистиллированной

H₂O. Полученный гель поместили в автоклав с мешалкой общим объемом 2,5 л.

Автоклав нагревали в течение 7 часов до 170°C. Температуру поддерживали постоянной в течение 16 часов. Затем автоклав охладили до комнатной температуры. Затем твердые вещества отделяли путем фильтрации и интенсивной промывки дистиллированной

5 водой до тех пор, пока промывная вода не имела pH 7. Наконец, твердое вещество сушили в течение 10 часов при 120°C с получением 327 г твердого продукта, который затем прокаливали при 600°C в течение 5 часов с получением 296 г белого порошка.

10 Определение характеристик материала посредством дифракционного рентгеновского анализа (XRD) подтвердило каркасную структуру типа CHA продукта и дало средний размер кристаллов 119 нм и степень кристалличности 90%. Материал имеет удельную площадь поверхности по БЭТ 644 м²/г, объем пор 0,72 см³/г и средний радиус пор 0,18 нм. Элементарный анализ прокаленного материала показал 42 мас. % Si, 3,1 мас. % Al и 0,15 мас. % Na в образце, таким образом, обеспечивая атомное соотношение SiO₂:Al₂O₃

15 (SAR) 26.

ИК-спектр прокаленного образца показан на Фигуре 3, где среди прочего можно видеть полосы поглощения, имеющие максимумы при 3,732 см⁻¹ и 1,869 см⁻¹, которые отображают соотношение максимальной оптической плотности первой и второй полос

20 поглощения 1,72.

Распределение частиц по размерам прокаленного образца дает значение D10 0,311 мкм, значение D50 0,476 мкм и значение D90 0,766 мкм.

²⁹Si MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при -104,3 и -110,3 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 0,311 и 1 для

25 сигналов, соответственно.

²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при 58,6 и -0,8 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 1 и 0,1752 для

30 сигналов, соответственно.

Сравнительный пример 2: Получение цеолитного материала, обладающего каркасной

35 структурой типа CHA, с использованием адамантилтриметиламмония и тетраметиламмония

536,6 г гидроксида 1-адамантилтриметиламмония (21,39 мас. % раствора в H₂O) смешали с 103,9 г триизопропилата алюминия и 213,6 г гидроксида тетраметиламмония (25 мас. % раствора в H₂O). Затем к перемешиваемой смеси добавили 1049,1 г

40 коллоидного диоксида кремния (LUDOX AS 40; 40 мас. % коллоидного раствора в H₂O) и 21,0 г шабазита в качестве затравочных кристаллов с 97,6 г дистиллированной H₂O. Полученный гель поместили в автоклав с мешалкой общим объемом 2,5 л. Автоклав нагревали в течение 8 часов до 170°C. Температуру поддерживали постоянной в течение

45 24 часов. Затем автоклав охладили до комнатной температуры. Затем твердые вещества отделяли путем фильтрации и интенсивной промывки дистиллированной водой до тех пор, пока промывная вода не имела pH 7. Наконец, твердое вещество сушили в течение 10 часов при 120°C и затем прокаливали при 600°C в течение 5 часов с получением 457 г белого порошка.

Определение характеристик материала посредством дифракционного рентгеновского

50 анализа (XRD) подтвердило каркасную структуру типа CHA продукта и дало средний размер кристаллов 111 нм и степень кристалличности 92%. Материал имеет удельную площадь поверхности по БЭТ 635 м²/г, объем пор 1,13 см³/г и средний радиус пор 0,49

нм. Элементарный анализ прокаленного материала показал 41 мас. % Si, 3,1 мас. % Al и 0,11 мас. % Na в образце, таким образом, обеспечивая атомное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) 26.

ИК-спектр прокаленного образца показан на Фигуре 4, где среди прочего можно видеть полосы поглощения, имеющие максимумы при $3,733\text{ см}^{-1}$ и $1,871\text{ см}^{-1}$, которые отображают соотношение максимальной оптической плотности первой и второй полос поглощения 1,59.

Распределение частиц по размерам прокаленного образца дает значение D10 0,257 мкм, значение D50 0,578 мкм и значение D90 1,1 мкм.

^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при -104,6 и -110,6 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 0,288 и 1 для сигналов, соответственно.

^{27}Al MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при 58,7 и -3,5 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 1 и 0,267 для сигналов, соответственно.

Сравнительный пример 3: Получение цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, с использованием триметилциклогексиламмония

291,3 г гидроксида триметилциклогексиламмония (35,0 мас. % в H_2O) смешали с 42,88 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{ H}_2\text{O}$ и 160,84 мл 1 М водного NaOH. Затем к перемешиваемой смеси добавили 482,62 г коллоидного диоксида кремния (LUDOX AS 40; коллоидного SiO_2 40 мас. % в H_2O). Наконец, 3,83 г Na-шабазита (с отношением диоксида кремния к оксиду алюминия 30) в качестве затравочных кристаллов диспергировали в реакционной смеси. Полученный гель поместили в герметичный автоклав с мешалкой общим объемом 2,5 л, который затем нагревали до 170°C в течение 48 часов. После охлаждения до комнатной температуры, полученный натрий, содержащий цеолит, обладающий каркасной структурой типа СНА, отделили путем фильтрации и промыли 2000 мл дистиллированной H_2O три раза. Затем материал сушили в течение 10 часов в атмосфере воздуха при 120°C с получением 245,5 г белого порошка. Продукт затем прокаливали в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 1К/мин до 550°C в течение 5 часов.

Определение характеристик материала посредством дифракционного рентгеновского анализа (XRD) подтвердило каркасную структуру типа СНА продукта и дало средний размер кристаллов 150 нм и степень кристалличности 92%. Материал имеет удельную площадь поверхности по БЭТ $627\text{ м}^2/\text{г}$. Элементарный анализ прокаленного материала показал 37,5 мас. % Si, 1,6 мас. % Al и 0,1 мас. % Na в образце, таким образом, обеспечивая атомное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) 45.

ИК-спектр прокаленного образца показан на Фигуре 5, где среди прочего можно видеть полосы поглощения, имеющие максимумы при $3,729\text{ см}^{-1}$ и $1,872\text{ см}^{-1}$, которые отображают соотношение максимальной оптической плотности первой и второй полос поглощения 1,46.

Распределение частиц по размерам прокаленного образца дает значение D10 0,49 мкм, значение D50 0,637 мкм и значение D90 0,839 мкм.

^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при -103,8 и -110,4 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 0,266 и 1 для сигналов, соответственно.

²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при 57,5 и -0,0 ч.н.м., где интегрирование пиков дает значения относительной интенсивности 1 и 0,005 для сигналов, соответственно.

Сравнительный пример 4: Получение цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, с использованием адамантилтриметиламмония

174,6 г H₂O перемешивали вместе с 478,8 г 20 мас. % раствора гидроксида адамантилтриметиламмония в H₂O. 102,7 г NaOH (25 мас. % в H₂O) добавили медленно при перемешивании. Через 10 минут 80,4 г триизопропилата алюминия растворили в реакционной смеси с последующим добавлением 963,4 г коллоидного диоксида кремния (LUDOX AS 40; коллоидного SiO₂ 40 мас. % в H₂O) через 60 минут. Наконец, реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут перед тем, как поместить в автоклав, который нагревали до 170°C в течение 20 часов. После охлаждения автоклава до комнатной температуры, полученную дисперсию регулировали при помощи 10 мас. % раствора HNO₃ в H₂O до величины pH 7. Затем полученное твердое вещество фильтровали и промывали дистиллированной H₂O до тех пор, пока не была достигнута проводимость ниже 200 мкс. После этого твердое вещество сначала сушили при температуре 120°C в течение 10 часов, а затем прокаливали в атмосфере воздуха при 600°C в течение 6 часов с получением 391 г белого порошка.

Определение характеристик материала посредством дифракционного рентгеновского анализа (XRD) подтвердило каркасную структуру типа СНА продукта и дало средний размер кристаллов 55 нм и степень кристалличности 88%. Материал имеет удельную площадь поверхности по БЭТ 615 м²/г, объем пор 1,59 см³/г и средний радиус пор 0,88 нм. Элементарный анализ прокаленного материала показал 40,5 мас. % Si, 3,1 мас. % Al и 0,62 мас. % Na в образце, таким образом, обеспечивая атомное соотношение SiO₂:Al₂O₃ (SAR) 31.

ИК-спектр прокаленного образца показан на Фигуре 6, где среди прочего можно видеть полосы поглощения, имеющие максимумы при 3,733 см⁻¹ и 1,870 см⁻¹, которые отображают соотношение максимальной оптической плотности первой и второй полос поглощения 2,43.

Распределение частиц по размерам прокаленного образца дает значение D10 34 нм, значение D50 0,28 мкм и значение D90 1,54 мкм.

²⁹Si MAS ЯМР цеолитного материала показывает пики при -104,0 и -110,5 ч.н.м.

²⁷Al MAS ЯМР цеолитного материала показывает пик при 58,1.

Сравнительный пример 5: Получение цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, с использованием малых количеств триметилциклогексилламмония в сочетании с тетраметиламмонием

Пример 1 патента WO 2011/064186 A1 повторили за исключением того, что гидроксид триметил-1-адамантил аммония заменили триметилциклогексилламмонием. Более конкретно, 267,0 г гидроксида N,N,N-триметилциклогексилламмония (20 мас. % раствора в H₂O) смешали с 62,03 г триизопропилата алюминия и 154,92 г гидроксида тетраметиламмония (25 мас. % раствора в H₂O). Затем к перемешиваемой смеси добавили 692,01 г LUDOX AS 40 (40 мас. % коллоидного раствора в H₂O) вместе с 210 мл H₂O. Полученный гель поместили в автоклав с мешалкой общим объемом 2,5 л. Автоклав нагревали в течение 7 часов до 170°C. Температуру поддерживали постоянной

в течение 48 часов. Затем автоклав охладили до комнатной температуры. Затем твердое вещество отделяли путем фильтрации и промывали интенсивно H₂O до тех пор, пока промывная вода не имела pH 7. Наконец, твердое вещество сушили в течение 10 часов при 120°C.

5 Определение характеристик полученного продукта посредством дифракционного рентгеновского анализа (XRD) отображено на Фигуре 7 и показывает аморфный материал. Для целей сравнения линейный спектр каркасной структуры типа СНА указан на дифрактограмме аморфного материала в качестве эталона.

10 Соответственно, осуществление способа согласно WO 2011/064186 A1 с использованием шаблона триметилциклогексиламмония вместо шаблона N,N-триметилциклогексиламмония, описанного в нем, в качестве структурообразующего агента не позволяет получить цеолитный материал, обладающий каркасной структура типа СНА согласно настоящему изобретению, но более того не позволяет получить какой бы то ни было цеолитный материал.

15 Сравнительный пример 6: Получение борсодержащего цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, с использованием малых количеств триметилциклогексиламмония в сочетании с тетраметиламмонием

Пример 1 патента EP 2325143 A2 повторили за исключением того, что гидроксид триметил-1-адамантиламмония заменили триметилциклогексиламмонием. Более
20 конкретно, 577,9 г гидроксида N,N,N-циклогексилтриметиламмония (13,3 мас. % в H₂O), 203,8 г гидроксида тетраметиламмония (25 мас. % раствора в H₂O) и 163,4 мл H₂O (DI) перемешивали в химическом стакане на протяжении 10 минут. Затем добавили 31 г борной кислоты (чистота 99,6%). Полученную смесь перемешивали в течение еще 60
25 минут. 999,6 г водной суспензии коллоидного диоксида кремния (LUDOX AS 40) добавили в реакционную смесь с последующим перемешиванием в течение 20 минут перед тем, как 20 г затравочных кристаллов В-СНА, полученных в соответствии с примером А патента EP 2325143 A2, также диспергировали в ней. Наконец, дисперсию перенесли в автоклав. Кристаллизацию проводили при температуре 160°C в течение 72
30 часов при перемешивании со скоростью 200 оборотов в минуту.

Полученный твердый материал отделили от маточного раствора путем фильтрации. После этого полученный осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 240 минут в атмосфере воздуха (скорость нагрева в течение 30 минут до 120°C). Для полученного белого порошка была записана рентгеновская дифрактограмма.

35 Определение характеристик полученного продукта посредством дифракционного рентгеновского анализа (XRD) отображено на Фигуре 8. Анализ спектра с использованием банка данных линейных спектров XRD показал, что продукт состоит из смеси различных кристаллических соединений, не все из которых могут быть идентифицированы и только их часть даже потенциально отображает дифрактограмму,
40 характерную для структуры типа СНА.

Соответственно, также при осуществлении способа согласно EP 2325143 A2 с использованием шаблона триметилциклогексиламмония вместо шаблона N,N-триметилциклогексиламмония, описанного в нем, в качестве структурообразующего агента, получают не чистый цеолитный материал, обладающий каркасной структурой
45 типа СНА согласно настоящему изобретению, а скорее сложную смесь продуктов, из которых лишь небольшая часть может обладать каркасной структурой типа СНА. В частности, чтобы указанная смесь содержала цеолитный материал, обладающий структурой СНА, она будет получена не только с низким выходом, но более того, если

вообще возможно, потребует способа глубокой очистки для ее выделения.

Пример 4: Тестирование катализатора СКВ

Для тестирования катализатора, образцы, полученные в примерах и сравнительных примерах, впоследствии подвергли ионному обмену с аммонием и медью для получения
5 цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, с наполнением медью в диапазоне от 2,2 до 2,9 мас. % в расчете на общую массу ионозамещенного цеолита. Затем образцы экструдировали с полиэтиленоксидом и H₂O, и экструдаты
10 прокаливали в течение 5 часов при 540°C в атмосфере воздуха. После этого твердые частицы просеяли до размера 0,5-1 мм. Полученную расщепленную фракцию выдерживали в течение 6 часов при 850°C в атмосфере воздуха с 10 об. % H₂O. Тесты СКВ на экструдированных порошках были выполнены при 200, 300 и 450°C, соответственно, с использованием газового потока с 500 ч.н.м. NO, 500 ч.н.м. NH₃, 5% H₂O, 10% O₂, остатком N₂, с использованием часовой объемной скорости газа GHSV
15 80000 ч⁻¹.

В дополнение к каталитическому тестированию, проведенному на порошке ("Тест порошка"), ионозамещенные образцы дополнительно нанесли на монолиты ("Тест
20 сердцевины") с наносным наполнением 2,1 г/дюйм³. Образцы с наносным покрытием затем выдерживали при 750°C в течение 5 часов в атмосфере воздуха с 10% H₂O. Такие тесты СКВ на образцах с наносным покрытием проводили при 200 и 600°C, соответственно, с использованием газового потока с 500 ч.н.м. NO, 500 ч.н.м. NH₃, 5% H₂O, 10% O₂ (как воздух), остатком N₂, с использованием часовой объемной скорости
25 газа GHSV 80000 ч⁻¹. Результаты тестирования порошка и образцов с наносным покрытием показаны в Таблице 1.

Таблица 1: Результаты тестирования СКВ.

		Пример 1	Пример 2	Пример 3			Ср. пример 1	Ср. пример 2	Ср. пример 3	Ср. пример 4
	Cu [мас. %]	2,3	2,5	2,2	2,7	2,9	2,5	2,3	2,5	2,3
Тест порошка	Конверсия NO _x [%] при 200°C	71	75	85	н.д.	н.д.	77	67	82	75
	Конверсия NO _x [%] при 300°C	80	84	89	н.д.	н.д.	82	69	96	84
	Конверсия NO _x [%] при 450°C	78	80	85	н.д.	н.д.	76	69	77	74
Тест сердцевины	Конверсия NO _x [%] при 200°C	н.д.	67	65	73	75	н.д.	71	64	62
	Конверсия NO _x [%] при 600°C	н.д.	83	88	76	77	н.д.	78	65	67

Таким образом, согласно Таблице 1, результаты, полученные с использованием примеров согласно изобретению, однозначно показывают, что цеолитный материал, полученный в соответствии с примерами согласно изобретению, при синтезе которых используют специфическую комбинацию тетраалкиламмониевого катиона и циклоалкиламмониевого катиона, отличается улучшенными характеристиками при катализе СКВ, в частности, при более высоких температурах. Это особенно очевидно при сравнении результатов, полученных в "Тестах сердцевины", которые были выполнены на монолитах с нанесенным покрытием, как правило, используемых в данной области техники для снижения выбросов NO_x , например, при обработке автомобильных выхлопных газов. Таким образом, хотя катализаторы согласно изобретению с аналогичным или идентичным наполнением медью демонстрируют сопоставимые показатели конверсии при более низких температурах, указанная конверсия возрастает в неожиданной степени при повышении температуры, однозначно превосходя катализаторы, полученные в соответствии со сравнительными примерами при 600°C . Эффект, наблюдаемый в отношении катализаторов согласно изобретению, является очень неожиданным ввиду того факта, что, хотя некоторое улучшение в конверсии NO_x может наблюдаться для Сравнительных примеров 1 и 2, которые также получены с использованием тетраалкиламмониевого катиона, однако в сочетании со структурообразующим агентом, хорошо известным в данной области техники, указанное повышение активности явно уступает всплеску активности, наблюдаемой для катализаторов согласно изобретению в соответствии с Примерами 2 и 3. То же самое имеет место, соответственно, когда сравнивают указанное значительное увеличение активности с результатами, полученными для материалов, полученных без тетраалкиламмониевого катиона, в дополнение к структурообразующему агенту в Сравнительных примерах 3 и 4. Следовательно, было однозначно продемонстрировано путем тщательного сравнительного тестирования, выполненного для настоящей заявки, что неожиданные свойства изобретенных материалов и, в частности, их выдающиеся каталитические характеристики при СКВ, являются результатом синергического эффекта, наблюдаемого для чрезвычайно специфической комбинации конкретного структурообразующего агента с тетраалкиламмониевым катионом, который не может быть достигнут с помощью конкретного структурообразующего агента в одиночку, ни с помощью комбинации другого структурообразующего агента, отличного от того, который использовался в способе согласно изобретению с тетраалкиламмониевым катионом.

Соответственно, цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, полученный согласно настоящему изобретению, однозначно отличается от цеолитных материалов, которые, например, могут быть получены согласно известному уровню техники, не только ввиду его уникальных физических характеристик, но гораздо более вследствие его чрезвычайно неожиданных химических свойств, в частности, при конверсии NO_x путем селективного каталитического восстановления, что делает его особенно перспективным для применения в высокоэффективных катализаторах СКВ. Это относится также к его экономически высокоэффективному производству с точки зрения затрат, которое стало возможным благодаря особенно быстрому способу синтеза по настоящему изобретению с использованием недорогих структурообразующих агентов.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой

типа СНА, содержащего SiO_2 и Al_2O_3 , где указанный способ включает стадии:

(1) предоставления смеси, содержащей один или более источников SiO_2 , один или более источников Al_2O_3 , одно или более тетраметиламмониевых соединений и одно или более N,N,N-триметил-циклогексиламмониевых соединений в качестве структурообразующего агента;

(2) кристаллизации смеси, полученной на стадии (1), для получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА;

где молярное соотношение тетраметиламмониевых соединений и N,N,N-триметил-циклогексиламмониевых соединений находится в диапазоне от 0,45 до 0,65.

2. Способ по п. 1, в котором кристаллизацию на стадии (2) проводят в сольвотермальных условиях.

3. Способ по п. 1, в котором смесь, полученная на стадии (1), не содержит какого-либо существенного количества триметилбензиламмонийсодержащего соединения.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором смесь, полученная на стадии (1), дополнительно содержит затравочные кристаллы.

5. Синтетический цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, получаемый и/или полученный согласно способу по любому из пп. 1-4.

6. Синтетический цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа СНА, предпочтительно получаемый и/или полученный согласно способу по любому из пп. 1-4, в котором каркасная структура типа СНА содержит SiO_2 и Al_2O_3 , и где ИК-спектр цеолитного материала включает:

первую полосу поглощения (B1), находящуюся в диапазоне от 3720 до 3740 cm^{-1} ; и

вторую полосу поглощения (B2), находящуюся в диапазоне от 1850 до 1890 cm^{-1} ;

где соотношение максимального поглощения первой полосы поглощения и второй полосы поглощения B1:B2 находится в диапазоне от 0,5 до 1,55.

7. Цеолитный материал по п. 6, в котором размер частиц D10 цеолитного материала находится в диапазоне от 400 до 2500 нм.

8. Цеолитный материал по п. 6, в котором средний размер частиц D50 цеолитного материала находится в диапазоне от 600 до 3500 нм.

9. Цеолитный материал по п. 6, в котором размер частиц D90 цеолитного материала находится в диапазоне от 1200 до 4500 нм.

10. Цеолитный материал по п. 6, в котором каркасная структура типа СНА содержит 5 мас.% или менее элементов Р и/или As в пересчете на 100 мас.% SiO_2 , содержащегося в каркасной структуре.

11. Цеолитный материал по п. 6, в котором ^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала включает:

первый пик (P'1), находящийся в диапазоне от -102,0 до -106,0 частей на миллион; и второй пик (P'2), находящийся в диапазоне от -108,0 до -112,5 частей на миллион,

где интегрирование первого и второго пиков в ^{29}Si MAS ЯМР цеолитного материала дает соотношение значений интегрирования P'1:P'2, находящееся в диапазоне от 0,05 до 0,90.

12. Цеолитный материал по любому из пп. 6-11, в котором молярное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ находится в диапазоне от 4 до 200.

13. Применение синтетического цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, по любому из пп. 5-12 в качестве молекулярного сита, в качестве адсорбента, для ионного обмена, в качестве катализатора и/или в качестве подложки

катализатора.

5

10

15

20

25

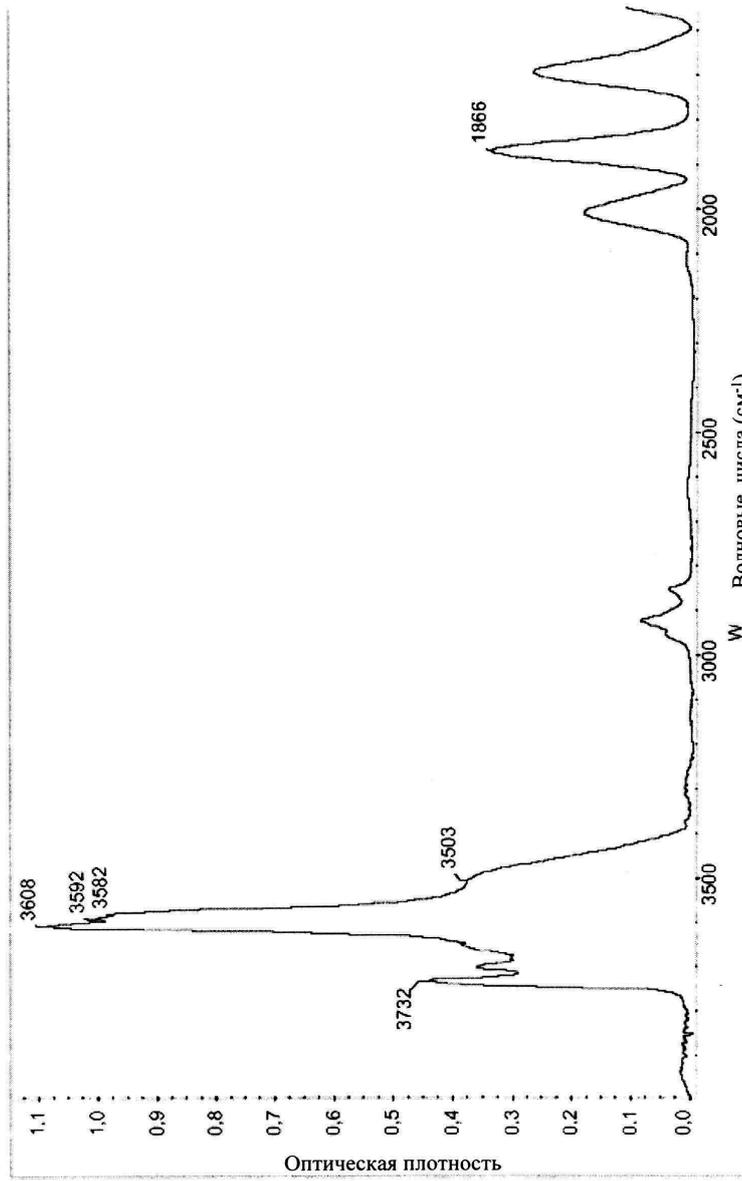
30

35

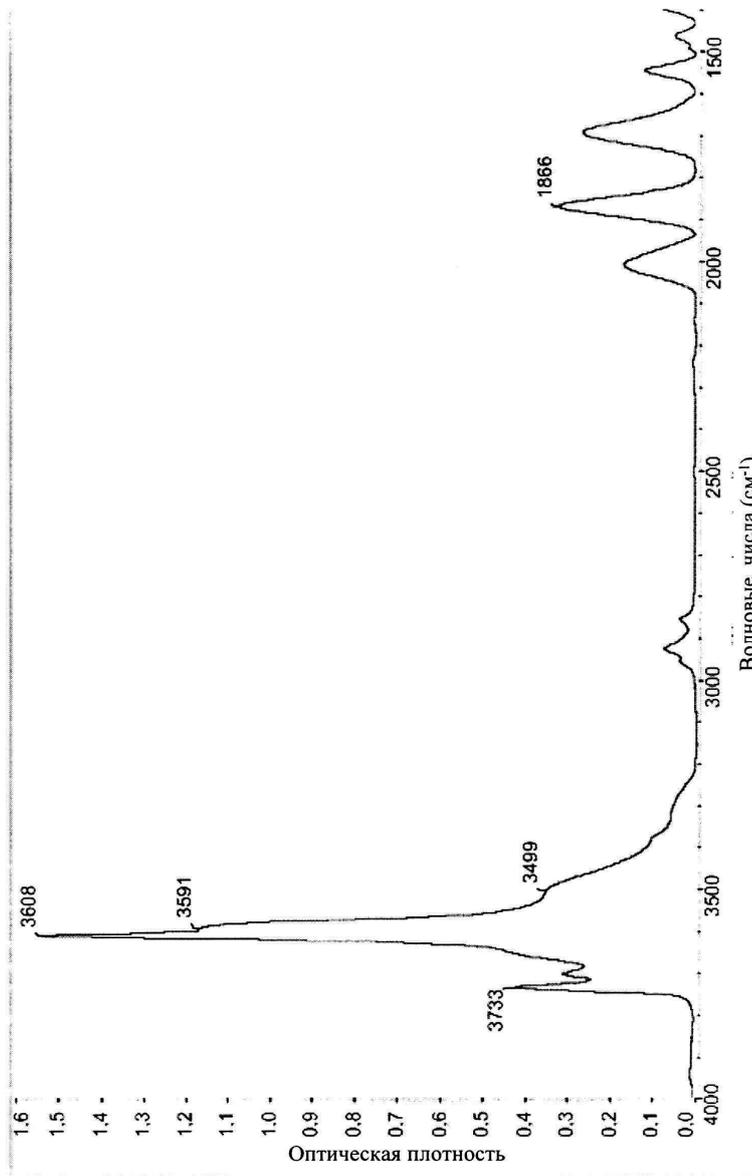
40

45

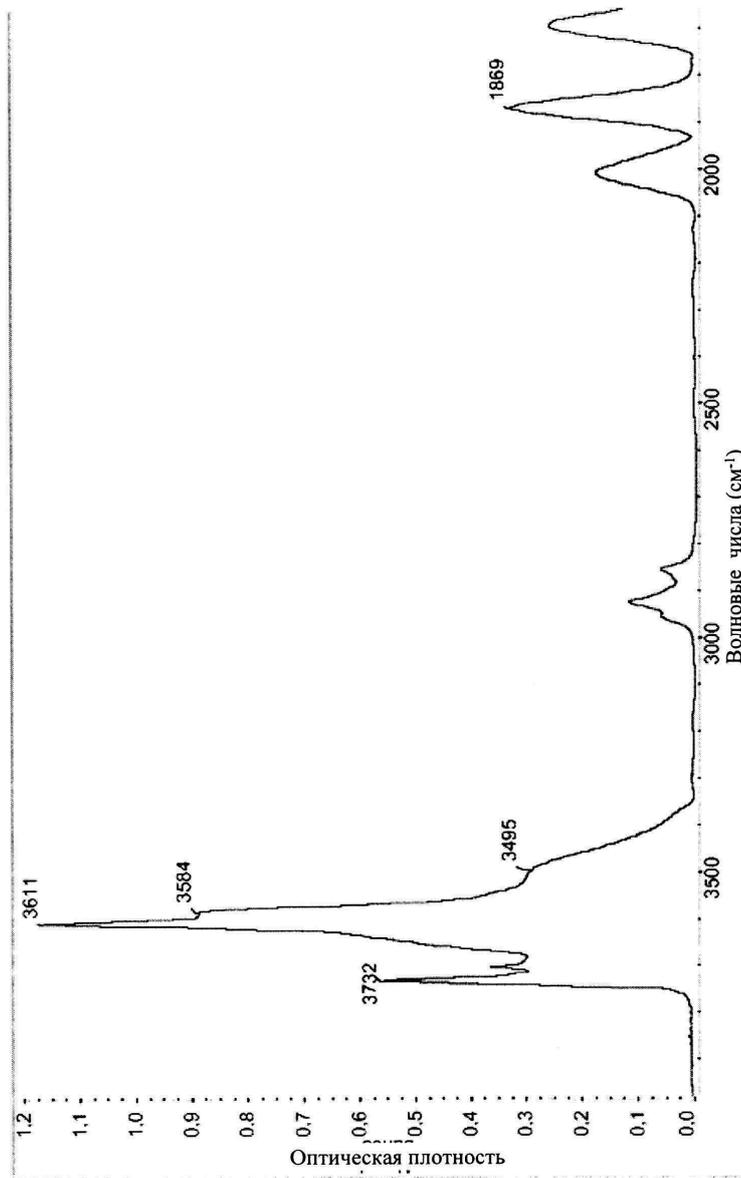
ФИГУРА 1



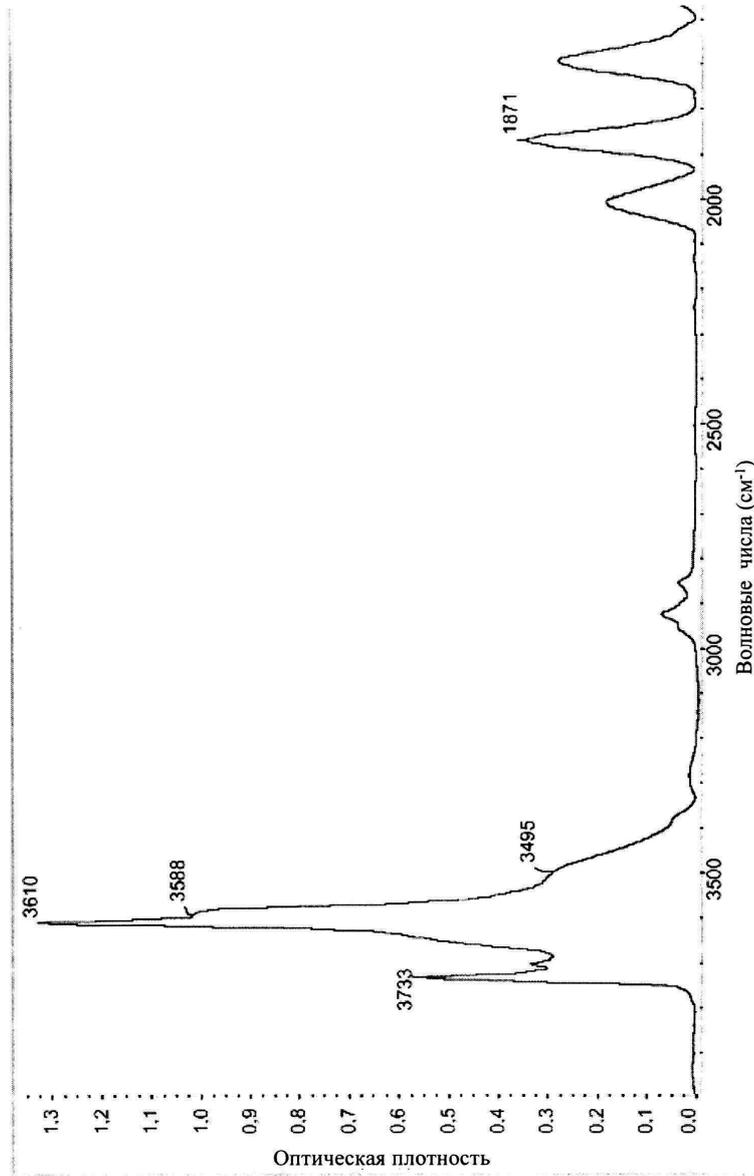
ФИГУРА 2



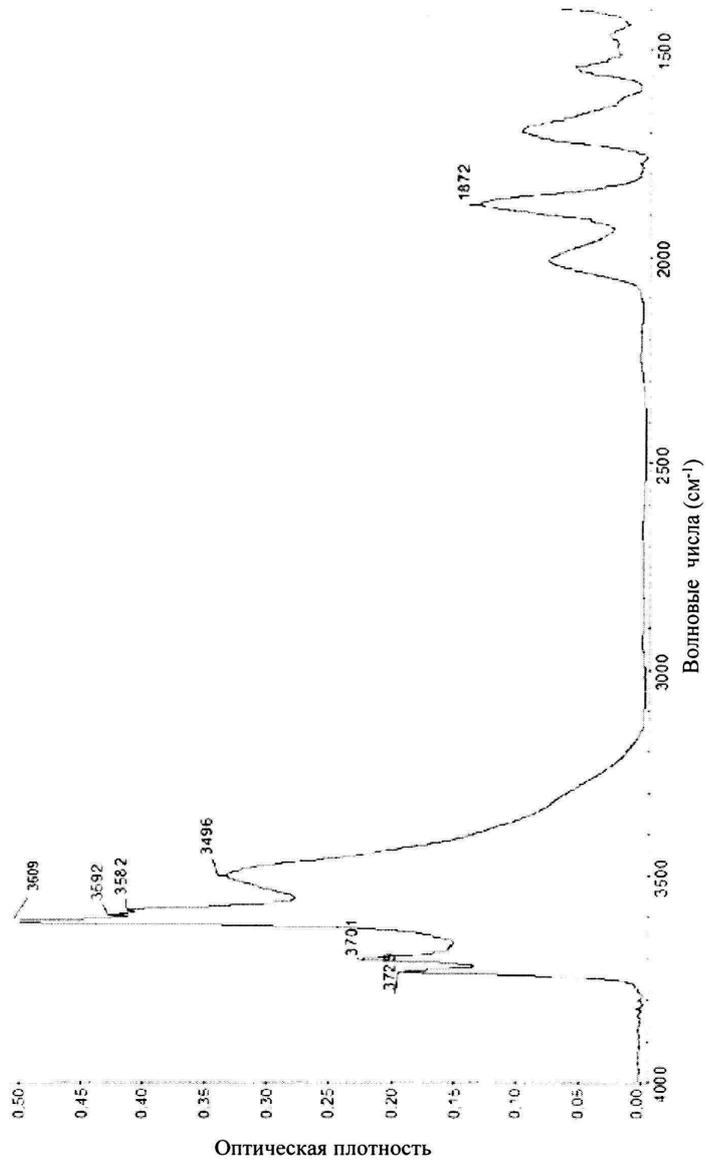
ФИГУРА 3



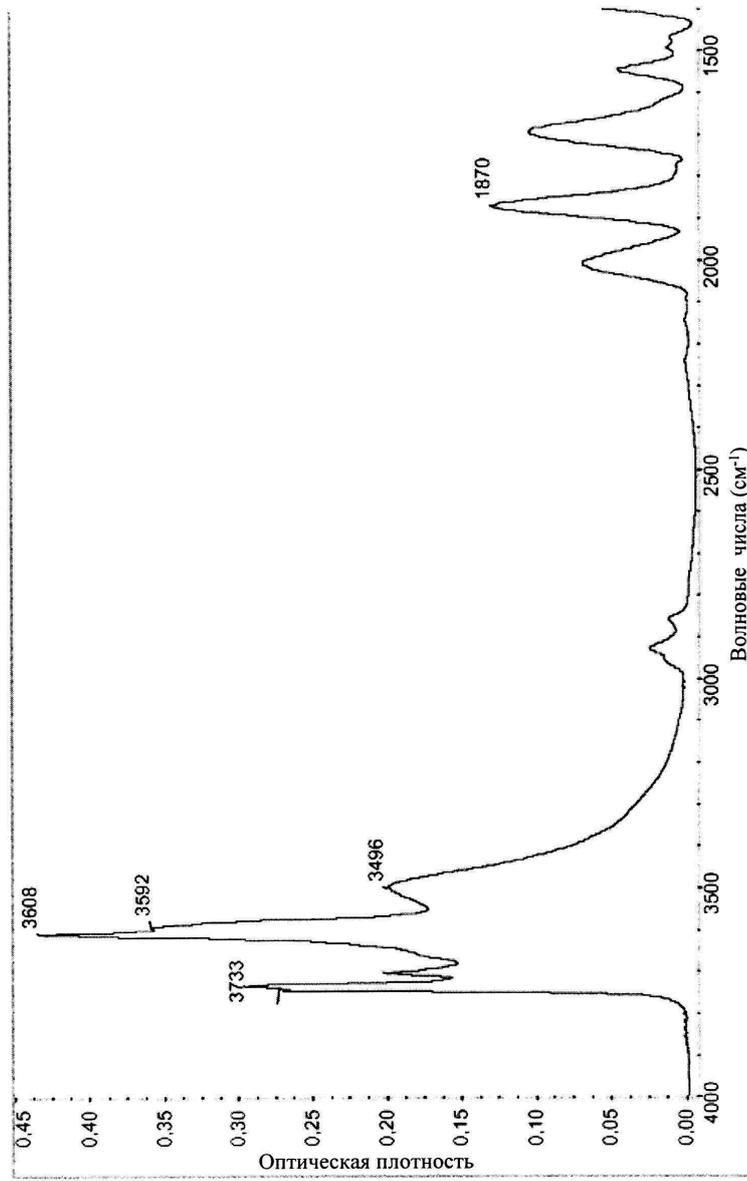
ФИГУРА 4



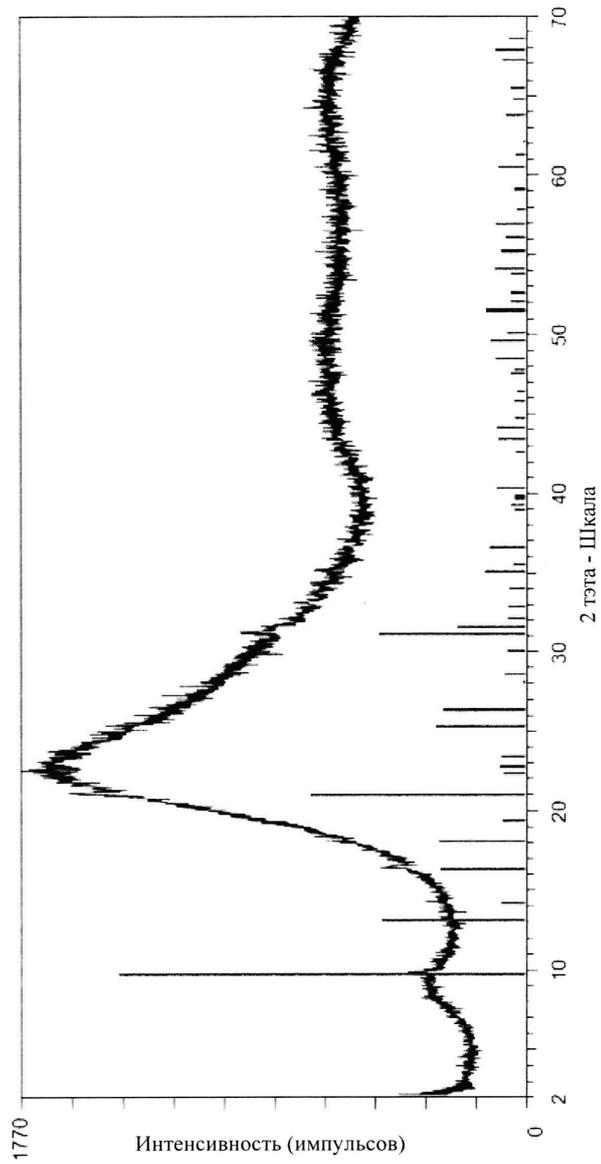
ФИГУРА 5



ФИГУРА 6



ФИГУРА 7



ФИГУРА 8

