



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106660024 B

(45)授权公告日 2020.07.24

(21)申请号 201580041845.8

(22)申请日 2015.06.03

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106660024 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据  
14171324.8 2014.06.05 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.02.03

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2015/062377 2015.06.03

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/185625 EN 2015.12.10

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 M·费延 J·杨 R·鲁兹  
U·米勒

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 李颖 林柏楠

(51)Int.Cl.

B01J 29/70(2006.01)

B01J 32/00(2006.01)

C01B 39/48(2006.01)

B01J 20/18(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

审查员 程远梅

权利要求书2页 说明书38页 附图8页

## (54)发明名称

CHA型沸石材料和使用环烷基-和四烷基铵化合物的组合制备它们的方法

## (57)摘要

本发明涉及一种制备具有包含 $YO_2$ 和 $X_2O_3$ 的CHA型骨架结构的沸石材料的方法,其中所述方法包括步骤:(1)提供一种混合物,其包含一种或多种 $YO_2$ 源、一种或多种 $X_2O_3$ 源、一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物和一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的化合物作为结构导向剂;(2)使步骤(1)中获得的混合物结晶以获得具有CHA型骨架结构的沸石材料;其中Y是四价元素且X是三价元素,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 彼此独立地代表烷基,且其中 $R^8$ 代表环烷基;以及可根据本发明的方法获得的沸石材料及其用途。

1. 一种制备具有包含 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的CHA型骨架结构的沸石材料的方法,其中所述方法包括步骤:

(1) 提供一种混合物,其包含一种或多种 $\text{SiO}_2$ 源、一种或多种 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源、一种或多种四甲基铵化合物和一种或多种N,N,N-三甲基环己基铵化合物作为结构导向剂;

(2) 使步骤(1)中获得的混合物结晶以获得具有CHA型骨架结构的沸石材料;

其中四甲基铵化合物与N,N,N-三甲基环己基铵化合物的摩尔比包含在0.45至0.65的范围内。

2. 权利要求1的方法,其中步骤(2)中的结晶在溶剂热条件下进行。

3. 权利要求1的方法,其中步骤(1)中提供的混合物不含任何显著量的含三甲基苄基铵的化合物。

4. 权利要求2的方法,其中步骤(1)中提供的混合物不含任何显著量的含三甲基苄基铵的化合物。

5. 权利要求1至4任一项的方法,其中步骤(1)中提供的混合物进一步包含晶种。

6. 具有CHA型骨架结构的合成沸石材料,其根据权利要求1至5任一项的方法获得。

7. 权利要求6的沸石材料,其中所述CHA型骨架结构包含 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,且其中所述沸石材料的红外光谱包含:

在 $3,720$ 至 $3,740\text{cm}^{-1}$ 范围内的第一吸收带(B1);和

在 $1,850$ 至 $1,890\text{cm}^{-1}$ 范围内的第二吸收带(B2);

其中第一吸收带与第二吸收带的最大吸光度的比率 $B1:B2$ 包含在0.5至1.55的范围内。

8. 权利要求7的沸石材料,其中所述沸石材料的粒度 $D_{10}$ 包含在400至2500纳米的范围内。

9. 权利要求7的沸石材料,其中所述沸石材料的平均粒度 $D_{50}$ 包含在600至3500纳米的范围内。

10. 权利要求7的沸石材料,其中所述沸石材料的粒度 $D_{90}$ 包含在1200至4,500纳米的范围内。

11. 权利要求6至10任一项的沸石材料,其中所述CHA型骨架包含5重量%或更少的元素P和/或As,基于骨架结构中所含的100重量%的 $\text{SiO}_2$ 。

12. 权利要求6至10任一项的沸石材料,其中所述沸石材料的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR包含:

在 $-102.0$ 至 $-106.0\text{ppm}$ 范围内的第一峰( $P' 1$ );和

在 $-108.0$ 至 $-112.5\text{ppm}$ 范围内的第二峰( $P' 2$ ),

其中所述沸石材料的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR中的第一和第二峰的积分提供包含在0.05至0.90的范围内的积分值比率 $P' 1:P' 2$ 。

13. 权利要求11的沸石材料,其中所述沸石材料的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR包含:

在 $-102.0$ 至 $-106.0\text{ppm}$ 范围内的第一峰( $P' 1$ );和

在 $-108.0$ 至 $-112.5\text{ppm}$ 范围内的第二峰( $P' 2$ ),

其中所述沸石材料的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR中的第一和第二峰的积分提供包含在0.05至0.90的范围内的积分值比率 $P' 1:P' 2$ 。

14. 权利要求7至10任一项的沸石材料,其中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在4至200范围内。

15. 权利要求11或13的沸石材料,其中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在4至200范围内。

16. 权利要求12的沸石材料,其中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在4至200范围内。

17. 根据权利要求6至16任一项的具有CHA型骨架结构的合成沸石材料作为吸附剂、用于离子交换或作为催化剂和/或作为催化剂载体的用途。

## CHA型沸石材料和使用环烷基-和四烷基铵化合物的组合制备它们的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及沸石材料的制备方法以及具有CHA型骨架结构的此类沸石材料以及可由本发明的方法获得的沸石材料。此外,本发明涉及本发明的沸石材料在具体应用中的用途。

[0002] 介绍

[0003] 分子筛由Structure Commission of the International Zeolite Association根据IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature的规则分类。根据这一分类,结构已确立的骨架型沸石和其它结晶微孔分子筛被赋予三字母代码并描述在Atlas of Zeolite Framework Types,第5版,Elsevier,London,England(2001)中。

[0004] 在所述沸石材料中,菱沸石是充分研究的实例,其是具有CHA骨架结构的沸石材料类的经典代表。除铝硅酸盐如菱沸石外,具有CHA骨架结构的沸石材料类还包括大量已知的在骨架结构中进一步包含磷的化合物,相应地被称作磷酸硅铝(SAPO)。除所述化合物外,另一些CHA结构类型的分子筛是已知的,在其骨架中含有铝和磷但几乎或完全不含二氧化硅并相应地被称作铝磷酸盐(APO)。属于具有CHA型骨架结构的分子筛类别的沸石材料用于各种用途,特别是充当多种多样的反应中的多相催化剂,仅举最重要用途的两例而言,例如在甲醇制烯烃催化和氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的选择性催化还原中。CHA骨架类型的沸石材料以含有双六元环(double-six-rings)(D6R)和笼的三维8元环(8MR)孔隙/通道系统为特征。

[0005] 具有CHA型骨架结构的沸石材料,特别是具有并入的铜离子( $\text{Cu-CHA}$ )的菱沸石广泛用作用于汽车排放物中的 $\text{NO}_x$ 成分的选择性催化还原(SCR)的多相催化剂。基于小孔隙开口和铜离子定位在CHA笼中,这些催化剂体系具有独特的热稳定性,其在 $\text{H}_2\text{O}$ 存在下耐受高于 $700^\circ\text{C}$ 的温度。

[0006] 对于CHA的工业生产,通常在用于制备它们的合成程序中使用成本密集的1-金刚烷基三甲基氢氧化铵等昂贵的有机模板作为结构导向剂。US 4,544,538例如涉及使用1N-烷基-3-奎宁醇、N,N,N-四烷基-1-金刚烷铵或N,N,N-三烷基-exo-氨基降冰片烷作为结构导向剂制造SSZ-13,所述SSZ-13沸石材料具有CHA型骨架结构。

[0007] 另一方面,WO-A-2008/083048涉及在晶种存在下使用特定的N,N,N-三甲基苄基季铵阳离子制造SSZ-13的方法。类似地,WO-A-2008/039742涉及一种制造SSZ-13的方法,其中在通过尝试降低SSZ-13的合成中常用的成本密集的N,N,N-四甲基-1-金刚烷铵的量提高成本效益的努力中,使用N,N,N-三烷基苄基季铵阳离子和N,N,N-四甲基-1-金刚烷铵的混合物作为有机模板。

[0008] WO-A-2008/033229涉及一种使用二环烷基铵化合物作为有机模板剂制造微孔材料的方法。

[0009] WO 2009/141324 A1涉及一种直接合成具有CHA骨架结构的含Cu沸石的方法,其中所述文献在几种化合物中提到N,N,N-三甲基环己基铵化合物作为用于获得具有CHA骨架结构的沸石材料的可能的结构导向剂。此外,所述文献教导了与另一铵化合物(其可以是四甲

基铵化合物)结合使用1-金刚烷基三甲基铵化合物。

[0010] 另一方面,WO 2011/064186 A1和EP 2 325 143 A2分别涉及除至少一种有机结构导向剂外还使用四甲基氢氧化铵的制备具有CHA骨架结构的沸石的方法。在为此可用的结构导向剂中,所述文献在几种化合物中提到N,N,N-三甲基环己基铵化合物作为用于获得具有CHA骨架结构的沸石材料的可能的结构导向剂,但是其中在所述文献中优选和有效地教导了N,N,N-三甲基-1-金刚烷基三甲基铵化合物用于获得上述材料。

[0011] US 4,610,854公开了使用三甲基环己基铵制造SSZ-15,其是表现出CHA型以外的骨架结构的沸石材料。另一方面,US-A-2007/0043249涉及使用一类四烷基铵化合物(包括三甲基环己基铵)作为用于制造具有CHA骨架结构的沸石材料的有机模板,但是其中所述材料局限于在它们各自的骨架中必须含有P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的铝磷酸盐或硅铝磷酸盐。

[0012] Zones等人“A Study of Guest/Host Energetics for the Synthesis of Cage Structures NON and CHA”in Studies in Surface Science and Catalysis,第84卷,第29-36页,Elsevier Science B.V. (1994)描述了使用各种包括三甲基环己基铵阳离子的有机模板合成SSZ-13,其中该阳离子表现出极低结晶速率,特别是与使用金刚烷基三甲基铵阳离子相比。WO 2013/182974 A涉及使用三甲基环己基氢氧化铵作为用于CHA型沸石材料的合成的有机模板,涉及48小时或更长的结晶时间。

[0013] 因此,仍然需要用于制造具有CHA型骨架结构的沸石材料的成本有效的方法。此外,仍然需要改进的具有CHA型骨架结构的沸石材料,特别是在作为催化剂和/或催化剂载体用于各种用途,特别是用于处理汽车排气中的NO<sub>x</sub>的催化性质方面。考虑到要求提高环境催化剂,如Cu-菱沸石和相关沸石材料的效率的国家立法和环境政策,这特别适用。

[0014] 详述

[0015] 本发明的目的因此是提供改进的CHA型沸石材料,以及提供改进的制造这样的催化剂的方法,特别是在成本效益方面。因此令人惊讶地发现,通过使用环烷基铵化合物的特定组合作为沸石化学典型的自组织合成程序中的有机模板,可以获得改进的CHA型沸石。因此,已经相当意外地发现,除提供改进的制造所述沸石材料的方法(特别是就鉴于根据本发明的方法必要的反应时间降低而可实现的成本效益的显著提高而言)外,所得沸石材料本身表现出与仅独自使用环烷基铵或其它有机结构导向剂的合成的产物相比非常出乎意料的性质。这不仅在根据本发明的方法获得的材料的独特物理和化学性质方面如此,更尤其在它们的非常出乎意料的催化性能方面,更尤其是它们在SCR催化用途中的活性方面。

[0016] 因此,本发明涉及一种制备具有包含YO<sub>2</sub>和X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CHA型骨架结构的沸石材料的方法,其中所述方法包括步骤:

[0017] (1) 提供一种混合物,其包含一种或多种YO<sub>2</sub>源、一种或多种X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源、一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>的化合物和一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物作为结构导向剂;

[0018] (2) 使步骤(1)中获得的混合物结晶以获得具有CHA型骨架结构的沸石材料;

[0019] 其中Y是四价元素且X是三价元素,

[0020] 其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>彼此独立地代表烷基,且

[0021] 其中R<sup>8</sup>代表环烷基。

[0022] 因此令人惊讶地发现,通过根据本发明的方法使用环烷基铵阳离子(作为结构导

向剂)和四烷基铵阳离子的特定组合,提供了非常成本有效的方法,其中更加意外地,所述改进的方法实际上产生了改进的具有CHA型骨架结构的沸石材料,所述改进是与在它们相应的合成程序中独自使用环烷基铵阳离子或独自使用或与四烷基铵阳离子结合使用其它有机模板获得的材料相比。这从对所得材料获得的明显有别于现有技术中已知的材料的不同物理和化学性质中特别明显地看出,特别是就本发明的催化剂与现有技术中已知的材料相比在用于SCR用途(这构成使用CHA型沸石材料的非常重要的技术领域)时出乎意料地改进的性能而言。

[0023] 根据本发明,在本发明的方法中优选地,在步骤(1)中提供的混合物不含任何显著量的 $Z_2O_5$ 源,其中Z是P。在本发明的含义内,关于根据本发明的方法的具体和优选实施方案在步骤(1)中提供并在步骤(2)中结晶的混合物中所含的 $Z_2O_5$ 源的量的术语“显著”优选是指基于所述一种或多种 $YO_2$ 源中所含的100重量% $YO_2$ 计, $Z_2O_5$ 源中所含的 $Z_2O_5$ 的量为5重量%或更少,更优选是指基于所述一种或多种 $YO_2$ 源中所含的100重量% $YO_2$ 计, $Z_2O_5$ 源中所含的 $Z_2O_5$ 的量为1重量%或更少,更优选0.5重量%或更少,更优选0.1重量%或更少,更优选0.05重量%或更少,更优选0.01重量%或更少,更优选0.005重量%或更少,更优选0.001重量%或更少,更优选0.0005重量%或更少,再更优选0.0001重量%或更少。

[0024] 根据本发明进一步优选的是,Z代表P和As,其中Z更优选是作为在步骤(2)中结晶的CHA-骨架结构中的 $Z_2O_5$ 源的任何五价元素。

[0025] 根据本发明的方法,在步骤(1)中提供一种或多种 $YO_2$ 源,其中所述一种或多种来源可以以任何可能的形式提供,只要包含 $YO_2$ 和 $X_2O_3$ 并具有CHA型骨架结构的沸石材料在步骤(2)中结晶。优选地, $YO_2$ 就这样提供和/或具有包含 $YO_2$ 作为化学结构部分的化合物和/或在本发明的方法的过程中(部分或完全)化学转化成 $YO_2$ 的化合物。

[0026] 关于本发明的方法中所用的 $YO_2$ 和/或其前体,对Y所代表的所述一种或多种元素没有特定限制,只要所述元素是四价元素并且其包含在步骤(2)中结晶的沸石材料中。特别地,在本发明的含义内, $YO_2$ 至少部分并优选完全作为结构构造元素包含在该沸石材料的骨架结构中,而并非可存在于由骨架结构形成的孔隙和空腔中并且通常对沸石材料而言典型的非骨架元素。因此,考虑到上述因素,Y可代表任何可能的四价元素,Y代表单个或几个四价元素。根据本发明的优选四价元素包括Si、Sn、Ti、Zr、Ge以及其中任何两种或更多种的组合。根据本发明的优选实施方案,Y代表Si和/或Sn,其中根据本发明的特别优选的实施方案,Y包含Si,Y再更优选是Si。

[0027] 在Y代表Si或代表Si与一种或多种附加四价元素的组合的本发明的优选实施方案中,在步骤(1)中优选提供的 $SiO_2$ 源也可以是任何可能的来源。因此,例如,可以使用任何类型的二氧化硅和/或硅酸盐和/或二氧化硅衍生物,其中所述一种或多种 $YO_2$ 源优选包含选自热解法二氧化硅(fumed silica)、二氧化硅水溶胶、反应性非晶固体二氧化硅、硅胶、硅酸、水玻璃、水合偏硅酸钠、倍半硅酸盐、二硅酸盐、胶体二氧化硅、热解二氧化硅(pyrogenic silica)、硅酸酯的一种或多种化合物,或同样可以使用任何两种或更多种上述化合物的混合物。根据特别优选的实施方案,本发明的方法的步骤(1)中使用的所述一种或多种 $YO_2$ 源选自热解法二氧化硅、二氧化硅水溶胶、反应性非晶固体二氧化硅、硅胶、硅酸、胶体二氧化硅、硅酸酯和其中两种或更多种的混合物。根据所述特别优选的实施方案,所述一种或多种 $YO_2$ 源更优选选自热解法二氧化硅、二氧化硅水溶胶、反应性非晶固体二氧

化硅、硅胶、胶体二氧化硅和其中两种或更多种的混合物,其中根据本发明的方法再更优选地,所述一种或多种 $\text{YO}_2$ 源包含热解法二氧化硅和/或胶体二氧化硅,优选胶体二氧化硅。

[0028] 关于在根据本发明的方法的步骤(1)的混合物中进一步提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ ,对其类型和/或量没有特定限制,只要 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 彼此独立地代表烷基,只要在步骤(1)中提供的其类型和/或量允许在步骤(2)中结晶具有CHA型骨架结构的沸石材料。因此,关于在本发明的方法的步骤(1)中提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的烷基部分 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ ,这些可以例如彼此独立地代表任选取代和/或任选支化的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )烷基。根据本发明, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 可以相同,或 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 的两个可以相同且一个与其它不同,或 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 可以各自彼此不同,其中优选 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 的至少两个是相同的烷基部分,更优选 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 的至少三个是相同的烷基部分,且其中根据本发明的特定实施方案再更优选 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 是相同的烷基部分。关于本发明的优选实施方案, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 彼此独立地代表任选取代和/或任选支化的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )烷基,其中更优选 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 彼此独立地选自( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )烷基,更优选( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ )烷基,其中再更优选 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 彼此独立地代表任选取代的甲基或乙基。根据本发明的特别优选的实施方案, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 的至少一个,优选两个,更优选三个,再更优选全部代表任选取代的甲基,优选代表未取代的甲基。

[0029] 因此,关于在根据本发明的方法的步骤(1)的混合物中进一步提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ ,根据本发明优选的是, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 彼此独立地代表任选取代和/或任选支化的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )烷基,优选( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )烷基,更优选( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )烷基,更优选( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ )烷基,再更优选代表任选取代的甲基或乙基,其中再更优选 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 代表任选取代的甲基,优选未取代的甲基。

[0030] 此外,根据本发明的方法优选的是,所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的化合物包含选自四( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )烷基铵化合物,优选四( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )烷基铵化合物,更优选四( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )烷基铵化合物,更优选四( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ )烷基铵化合物的一种或多种化合物,其中烷基取代基彼此独立地是任选取代和/或任选支化的。所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的化合物更优选选自任选取代和/或任选支化的四丙基铵化合物、乙基三丙基铵化合物、二乙基二丙基铵化合物、三乙基丙基铵化合物、甲基三丙基铵化合物、二甲基二丙基铵化合物、三甲基丙基铵化合物、四乙基铵化合物、三乙基甲基铵化合物、二乙基二甲基铵化合物、乙基三甲基铵化合物、四甲基铵化合物和其中两种或更多种的混合物,优选选自任选取代和/或任选支化的四乙基铵化合物、三乙基甲基铵化合物、二乙基二甲基铵化合物、乙基三甲基铵化合物、四甲基铵化合物和其中两种或更多种的混合物。根据本发明特别优选的是,所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的化合物选自任选取代的四甲基铵化合物,其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的化合物更优选包含一种或多种四甲基铵化合物,且其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的化合物更优选由一种或多种四甲基铵化合物构成。

[0031] 根据本发明,对在本发明的方法的步骤(1)中可提供的所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的化合物的类型没有特定限制,只要其中包含的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 可在本发明的方法的步骤(2)中的反应混合物的结晶中充当结构导向剂。根据优选实施方案,所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的化合物含有一种或多种盐。原则上,根据所述优选实施方案,对所述一种或多种四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的抗

衡离子没有特定限制,只要这些抗衡离子允许在本发明的方法的步骤(2)中通过一种或多种上述四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的结构导向作用而结晶具有CHA型骨架结构的沸石材料。因此,例如,所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物可包含选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、乙酸盐和其中两种或更多种的混合物的一种或多种盐。关于卤化物盐,这些优选是氯化物和/或溴化物盐,其中再更优选使用氯化物盐。根据本发明的优选实施方案,所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物包含选自氯化物、氢氧化物、硫酸盐和其中两种或更多种的混合物的一种或多种盐,其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物更优选是四烷基铵氢氧化物和/或氯化物。根据特别优选的实施方案,所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物在本发明的方法的步骤(1)中作为它们的氢氧化物盐提供。

[0032] 因此,根据进一步优选的本发明的方法的特别优选的实施方案,在步骤(1)中提供的所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物包含选自四(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基铵氢氧化物,优选四(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基铵氢氧化物,更优选四(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基铵氢氧化物,更优选四(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基铵氢氧化物的一种或多种化合物,其中烷基取代基彼此独立地是任选取代和/或任选支化的,其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物更优选选自任选取代和/或任选支化的四丙基氢氧化铵、乙基三丙基氢氧化铵、二乙基二丙基氢氧化铵、三乙基丙基氢氧化铵、甲基三丙基氢氧化铵、二甲基二丙基氢氧化铵、三甲基丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、三乙基甲基氢氧化铵、二乙基二甲基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵和其中两种或更多种的混合物。所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物更优选选自任选取代和/或任选支化的四乙基氢氧化铵、三乙基甲基氢氧化铵、二乙基二甲基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵和其中两种或更多种的混合物。根据再进一步优选的本发明的实施方案,所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物包含任选取代的四甲基氢氧化铵,其中步骤(1)中提供的含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物再更优选是四甲基氢氧化铵。

[0033] 关于在根据本发明的方法的步骤(1)的混合物中进一步提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ ,对其类型和/或量没有特定限制,只要 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 彼此独立地代表烷基且 $R^8$ 代表环烷基部分,只要在步骤(1)中提供的其类型和/或量允许在步骤(2)中结晶具有CHA型骨架结构的沸石材料。因此,关于在本发明的方法的步骤(1)中提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的烷基部分 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ ,这些可以例如彼此独立地代表任选取代和/或任选支化的(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基。根据本发明, $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 可以相同,或 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 的两个可以相同且一个与其它不同,或 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 可以各自彼此不同,其中优选 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 的至少两个是相同的烷基部分,且根据本发明的特定实施方案其中再更优选 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 是相同的烷基部分。关于本发明的优选实施方案, $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 彼此独立地代表任选取代和/或任选支化的(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基,其中更优选 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 彼此独立地选自(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,更优选(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基,其中再更优选 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 彼此独立地代表任选取代的甲基或乙基。根据本发明的特别优选的实施方案, $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 的至少一个,优选两个,再更优选全部代表任选取代的甲基,优选代表未取代的甲基。

[0034] 因此,关于在根据本发明的方法的步骤(1)的混合物中进一步提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ ,根据本发明优选的是, $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 彼此独立地代表任选取代



和/或任选支化的(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基,优选(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基,更优选(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,更优选(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基,再更优选代表任选取代的甲基或乙基,其中再更优选R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>代表任选取代的甲基,优选未取代的甲基。

[0035] 关于在本发明的方法的步骤(1)中提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的环烷基部分R<sup>8</sup>,R<sup>8</sup>可代表任何合适的环烷基,优选是选自任选杂环的和/或任选取代的环烷基的环烷基。关于形成任选杂环的环烷基部分的链成员数,根据本发明在这方面不施加特定限制,只要可在本发明的方法的步骤(2)中结晶具有CHA型骨架结构的沸石材料。因此,例如,可以由任何合适数的链成员形成任选杂环的环烷基部分,其中该环部分优选由任选杂环的5-至8-元环烷基,更优选5-至7-元环烷基,更优选5-或6-元环烷基形成,其中所述任选杂环的环烷基再更优选是6-元环烷基。关于可取代根据本发明的任选杂环的环烷基部分的结构部分,在这方面仍没有特定限制,只要在步骤(2)中可结晶具有CHA型骨架结构的沸石材料。因此,例如,所述任选杂环的部分的所述一个或多个任选取代基可选自(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷氧基、羟基、卤素、(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)羧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)羰基、(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)胺和其中两种或更多种的组合,优选选自(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷氧基、羟基、氯、溴、氟和其中两种或更多种的组合,更优选选自甲基、羟基、氯和其中两种或更多种的组合,其中所述一个或多个任选取代基再更优选是甲基和/或hydroxo,优选甲基。关于根据本发明的特定实施方案存在于所述任选杂环的环烷基部分上的取代基的数目,它们的数目可以为1至4,其中在所述任选杂环的环烷基上存在优选1至3个取代基,更优选1或2个,其中根据本发明的特定实施方案再更优选在R<sup>8</sup>的所述任选杂环的环烷基部分上存在一个取代基。但是,根据本发明,R<sup>8</sup>特别优选代表未被取代的任选杂环的环烷基,再更优选代表环己基。

[0036] 关于在R<sup>8</sup>是任选取代的杂环环烷基的本发明的实施方案中可存在的杂原子,根据本发明对可存在于该杂环环烷基部分中的杂原子的类型和对它们的数目都不施加特定限制,只要具有CHA型骨架结构的沸石材料可在步骤(2)中结晶。因此,例如,该杂环环烷基中包含的所述一个或多个杂原子可包含选自N、O、S、Se、P、Cl、Br、I和其中两种或更多种的组合的一种或多种元素,其中所述一个或多个杂原子优选包含选自N、O、S、Se、P和其中两种或更多种的组合,更优选选自N、O、S和其中两种或三种的组合的一种或多种元素,其中所述一个或多个杂原子再更优选包含N和/或O,优选O。关于根据本发明的特定实施方案作为该杂环环烷基的链成员包含的杂原子的数目,它们的数目可以为1至4,其中在该杂环环烷基中存在优选1至3个杂原子,更优选1或2,其中根据本发明的特定实施方案在R<sup>8</sup>的杂环环烷基部分中再更优选含有一个杂原子。但是,根据本发明特别优选的是,在本发明的方法的步骤(1)中提供的所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物的环烷基部分R<sup>8</sup>是不含杂原子的环烷基,优选环己基。

[0037] 因此,关于在根据本发明的方法的步骤(1)的混合物中进一步提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>,根据本发明R<sup>8</sup>优选代表任选杂环的和/或任选取代的5-至8-元环烷基,优选代表5-至7-元环烷基,更优选代表5-或6-元环烷基,其中R<sup>8</sup>再更优选代表任选杂环的和/或任选取代的6-元环烷基,优选是任选取代的环己基,更优选是未取代的环己基。

[0038] 此外,根据本发明的方法的特别优选的实施方案,所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物包含一种或多种N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基-(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)环烷基铵化合物,优

选一种或多种N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基-(C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)环烷基铵化合物,更优选一种或多种N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基-(C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)环烷基铵化合物,更优选一种或多种N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基-环戊基铵和/或一种或多种N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基-环己基铵化合物,更优选选自N,N,N-三乙基-环己基铵、N,N-二乙基-N-甲基-环己基铵、N,N-二甲基-N-乙基-环己基铵、N,N,N-三甲基-环己基铵化合物和其中两种或更多种的混合物的一种或多种化合物,其中根据本发明的方法再更优选的是所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物包含一种或多种N,N,N-三甲基-环己基铵化合物,其中在本发明的方法的步骤(1)中提供的所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物再进一步优选由一种或多种N,N,N-三甲基-环己基铵化合物构成,再更优选由单一的N,N,N-三甲基-环己基铵化合物构成。

[0039] 根据本发明,对在本发明的方法的步骤(1)中可提供的所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物的类型没有特定限制,只要其中包含的所述一种或多种四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>可在本发明的方法的步骤(2)中的反应混合物的结晶中充当结构导向剂。根据优选实施方案,所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物含有一种或多种盐。原则上,根据所述优选实施方案,对所述一种或多种四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的抗衡离子没有特定限制,只要这些抗衡离子允许在本发明的方法的步骤(2)中通过一种或多种上述四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的结构导向作用而结晶具有CHA型骨架结构的沸石材料。因此,例如,所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物可包含选自卤化物、氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、乙酸盐和其中两种或更多种的混合物的一种或多种盐。关于卤化物盐,这些优选是氯化物和/或溴化物盐,其中再更优选使用氯化物盐。根据本发明的优选实施方案,所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物包含选自氯化物、氢氧化物、硫酸盐和其中两种或更多种的混合物的一种或多种盐,其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物更优选是四烷基铵氢氧化物和/或氯化物。根据特别优选的实施方案,所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物在本发明的方法的步骤(1)中作为它们的氢氧化物盐提供。

[0040] 因此,根据进一步优选的本发明的方法的特别优选的实施方案,在步骤(1)中提供的所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物包含选自N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基-(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)环烷基铵氢氧化物,优选N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基-(C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)环烷基铵氢氧化物,更优选N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基-(C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)环烷基铵氢氧化物,更优选N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基-环戊基铵和/或N,N,N-三(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基-环己基铵氢氧化物的一种或多种化合物,其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物更优选选自N,N,N-三乙基-环己基氢氧化铵、N,N-二乙基-N-甲基-环己基氢氧化铵、N,N-二甲基-N-乙基-环己基氢氧化铵、N,N,N-三甲基-环己基氢氧化铵和其中两种或更多种的混合物。根据再进一步优选的本发明的实施方案,所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物包含N,N,N-三甲基-环己基氢氧化铵,其中步骤(1)中提供的含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物再更优选是N,N,N-三甲基-环己基氢氧化铵。

[0041] 根据本发明,步骤(1)中提供的混合物进一步包含一种或多种X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源,其中X是三价元素。关于可用作步骤(1)中提供的所述一种或多种X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源中包含的三价元素X的元素,根据本发明对可以使用哪些元素或元素混合物没有特定限制,只要在步骤(2)中结晶包含YO<sub>2</sub>和X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为骨架元素的具有CHA型骨架结构的沸石材料。根据本发明的优选实施方案,X选自

Al、B、In、Ga和其中两种或更多种的混合物,其中X优选是Al和/或B。根据本发明的特别优选的实施方案,X包含Al,其中X再更优选是Al。

[0042] 根据本发明,步骤(1)中提供的混合物包含一种或多种 $X_2O_3$ 源。在该混合物中含有一种或多种 $Al_2O_3$ 源的情况下,所述一种或多种来源优选包含选自氧化铝、铝酸盐、铝盐和其中两种或更多种的混合物的一种或多种化合物,其中铝酸盐优选是选自碱金属铝酸盐、氢氧化铝和其中两种或更多种的混合物的一种或多种铝酸盐,碱金属优选是钠和/或钾,更优选是钠。根据本发明,所述一种或多种 $X_2O_3$ 源更优选包含选自氧化铝、铝盐和其中两种或更多种的混合物的一种或多种化合物,其中所述一种或多种 $X_2O_3$ 源更优选选自氧化铝、三(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)醇铝、 $AlO(OH)$ 、 $Al(OH)_3$ 、卤化铝和其中两种或更多种的混合物,其中卤化铝优选是氟化铝和/或氯化铝和/或溴化铝,更优选氟化铝和/或氯化铝,再更优选氯化铝。所述一种或多种 $X_2O_3$ 源再进一步优选包含选自氯化铝、硫酸铝、磷酸铝、氟硅酸铝和其中两种或更多种的混合物的一种或多种化合物,其中所述一种或多种 $X_2O_3$ 源更优选包含选自三(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)醇铝、 $AlO(OH)$ 、 $Al(OH)_3$ 、氯化铝、硫酸铝、磷酸铝和其中两种或更多种的混合物的一种或多种化合物。根据本发明特别优选所述一种或多种 $X_2O_3$ 源包含选自三(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)醇铝、 $AlO(OH)$ 、 $Al(OH)_3$ 、氯化铝、硫酸铝和其中两种或更多种的混合物,更优选选自三丙醇铝、 $AlO(OH)$ 、硫酸铝和其中两种或更多种的混合物的一种或多种化合物,其中所述一种或多种 $X_2O_3$ 源更优选包含三异丙醇铝,且其中再更优选所述一种或多种 $X_2O_3$ 源由三异丙醇铝构成。

[0043] 在根据本发明的步骤(1)中,可以通过任何可能的手段制备混合物,其中通过搅动混合是优选的,优选借助搅拌。

[0044] 在本发明的方法的优选实施方案中,步骤(1)中提供的混合物进一步包含一种或多种溶剂。根据本发明的方法,无论如何对所述一种或多种溶剂的类型和/或数目以及它们在本发明的方法中的用量都没有特定限制,只要可以在步骤(2)中结晶具有CHA型骨架结构的沸石材料。但是,根据本发明的方法,所述一种或多种溶剂优选包含水,更优选蒸馏水,其中根据特别优选的实施方案,蒸馏水用作步骤(1)中提供的混合物中的唯一溶剂。

[0045] 在使用一种或多种溶剂的本发明的方法的优选实施方案中,对它们的用量没有特定限制,其中在使用水和更优选蒸馏水的特别优选的实施方案中,该混合物的 $H_2O:YO_2$ 摩尔比可以在例如1至50范围内,其中所用摩尔比优选在3至30,更优选5至25,更优选7至20,再更优选9至17的范围内。根据在步骤(1)中提供的所述一种或多种溶剂中包含水,优选蒸馏水,再更优选它们是在步骤(2)中结晶的反应混合物中使用的唯一溶剂的本发明的特别优选的实施方案, $H_2O:YO_2$ 摩尔比在11至15的范围内。

[0046] 关于在本发明的方法的步骤(1)中的混合物中可提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的量,不施加特定限制,只要可以在本发明的方法的步骤(2)中结晶具有CHA型骨架结构的沸石材料。因此,例如,在该混合物中提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+:YO_2$ 的摩尔比可以在0.005至0.5范围内,其中该摩尔比优选包含在0.01至0.25,更优选0.03至0.2,更优选0.05至0.15,更优选0.07至0.12,更优选0.08至0.11的范围内。根据本发明的特别优选的实施方案,在根据步骤(1)的混合物中提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+:YO_2$ 的摩尔比包含在0.085至0.10的范围内。

[0047] 这相应地同样适用于在本发明的方法的步骤(1)中的混合物中可提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的量,因此在这方面也不施加特定限制,只要可以在本发

明的方法的步骤(2)中结晶具有CHA型骨架结构的沸石材料。因此,例如,在该混合物中提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ : $YO_2$ 的摩尔比可以为0.001至2.0,其中该摩尔比优选包含在0.005至1.0,更优选0.01至0.5,更优选0.03至0.3,更优选0.05至0.25,更优选0.07至0.22,更优选0.08至0.2,更优选0.09至0.19的范围内。根据本发明的特别优选的实施方案,在根据步骤(1)的混合物中提供的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ : $YO_2$ 的摩尔比包含在0.10至0.18的范围内。

[0048] 关于所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 和 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的彼此相对量,它们可以以任何合适的相互关系使用,只要可以在本发明的方法的步骤(2)中结晶CHA型骨架结构。因此,关于在根据步骤(1)提供的混合物中包含的所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 和所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的摩尔比 $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ ,不施加特定限制,因此例如摩尔比 $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ 可以为0.01至5,其中该摩尔比优选包含在0.05至2,更优选0.1至1.5,更优选0.2至1.2,更优选0.3至1.1,更优选0.4至1,更优选0.45至0.65的范围内。根据本发明,在根据步骤(1)提供的混合物中的摩尔比 $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ 特别优选包含在0.5至0.9的范围内。

[0049] 关于在本发明的方法的步骤(2)中进行的结晶,根据本发明对用于从步骤(1)的混合物中结晶沸石材料的实际手段不施加特定限制。因此,可以使用任何合适的手段,其中优选通过步骤(1)的混合物的加热实现结晶。根据所述优选实施方案,对可实现所述结晶的温度仍不施加特定限制,其中优选在90至250℃,更优选100至220℃,更优选130至200℃,更优选150至190℃,更优选160至180℃范围内的温度加热下进行该结晶。根据本发明,特别优选的是步骤(1)中提供的混合物在用于结晶沸石材料的步骤(2)中的优选加热在165至175℃的温度下进行。

[0050] 关于在本发明的方法的步骤(2)中优选作为使沸石材料结晶的手段使用的加热,所述加热原则上可以在任何合适的压力下进行,只要实现结晶。在本发明的优选实施方案中,在步骤(2)中对根据步骤(1)的混合物施以相对于常压升高的压力。本发明中所用的术语“常压”涉及在理想情况下的101,325Pa的压力。但是,这一压力可在本领域技术人员已知的边界内变化。例如,这一压力可以在95,000至106,000或96,000至105,000或97,000至104,000或98,000至103,000或99,000至102,000Pa的范围内。

[0051] 在根据步骤(1)的混合物中存在溶剂的本发明的方法的优选实施方案中,还优选步骤(2)中的加热在溶剂热(solvothermal)条件下进行,意味着该混合物在所用溶剂的自生压力下结晶,例如通过在高压釜或适用于生成溶剂热条件的其它结晶容器中进行加热。在溶剂包含水,优选蒸馏水的特别优选的实施方案中,步骤(2)中的加热相应优选地在水热条件下进行。

[0052] 在本发明中可用于结晶的装置不受特别限制,只要可以实现该结晶法所需的参数,特别是就需要特定结晶条件的优选实施方案而言。在溶剂热条件下,特别在水热条件下进行的优选实施方案中,可以使用任何类型的高压釜或浸煮容器(digestion vessel)。

[0053] 此外,关于用于使沸石材料结晶的本发明的方法的步骤(2)中的优选加热的进行时间,在这方面仍没有特定限制,只要该加热时间适用于实现结晶。因此,例如,该加热时间可以为3至40小时,优选5至30小时,更优选8至25小时,更优选10至22小时,更优选13至21小时。根据本发明,特别优选本发明的方法的步骤(2)中的加热进行15至20小时。

[0054] 根据在步骤(2)中加热该混合物的本发明的优选实施方案,可以在整个结晶过程中或仅在其一个或多个部分中进行所述加热,只要使沸石材料结晶。优选在整个结晶持续期间进行加热。

[0055] 进一步关于本发明的方法的步骤(2)中的结晶手段,根据本发明原则上可以在静态条件下或通过搅动混合物进行所述结晶。根据涉及混合物的搅动的实施方案,对进行所述搅动的手段没有特定限制,因此可以为此使用振动手段、反应容器的旋转和/或反应混合物的机械搅拌的任何一种,其中根据所述实施方案,优选通过反应混合物的搅拌实现搅动。但是,根据另外优选的实施方案,在静态条件下,即在结晶过程中不存在任何特定搅动手段的情况下进行结晶。

[0056] 一般而言,本发明的方法可任选包括用于在步骤(2)中从步骤(1)中提供的混合物中结晶的沸石材料的后处理和/或进一步物理和/或化学转化的进一步步骤。可以例如对该结晶材料施以任何顺序的分离和/或洗涤程序,其中优选对由步骤(2)中的结晶获得的沸石材料施以至少一个分离和至少一个洗涤程序。

[0057] 可以通过任何可能的手段实现结晶产物的分离。优选借助过滤、超滤、渗滤、离心和/或溶析法实现结晶产物的分离,其中过滤方法可涉及抽吸和/或压滤步骤。

[0058] 关于一个或多个任选洗涤程序,可以使用任何可能的溶剂。可用的洗涤试剂是例如例如水、醇如甲醇、乙醇或丙醇,或其中两种或更多种的混合物。混合物的实例是两种或更多种醇的混合物,如甲醇和乙醇的混合物或甲醇和丙醇的混合物或乙醇和丙醇的混合物或甲醇和乙醇和丙醇的混合物,或水和至少一种醇的混合物,如水和甲醇的混合物或水和乙醇的混合物或水和丙醇的混合物或水和甲醇和乙醇的混合物或水和甲醇和丙醇的混合物或水和乙醇和丙醇的混合物或水和甲醇和乙醇和丙醇的混合物。水或水和至少一种醇,优选水和乙醇的混合物是优选的,非常特别优选蒸馏水作为唯一的洗涤试剂。

[0059] 优选,洗涤分离的沸石材料直至洗涤试剂,优选洗涤水的pH在6至8,优选6.5至7.5的范围内。

[0060] 此外,本发明的方法可任选包含一个或多个干燥步骤。一般而言,可以使用任何可能的干燥手段。干燥程序优选包括加热和/或对沸石材料施加真空。在所设想的本发明的实施方案中,一个或多个干燥步骤可涉及沸石材料的喷雾干燥,优选喷雾造粒。

[0061] 在包含至少一个干燥步骤的实施方案中,干燥温度优选在25℃至150℃,更优选60至140℃,更优选70至130℃,再更优选75至125℃的范围内。干燥持续时间优选在2至48小时,更优选4至36小时,更优选6至24小时,再更优选8至12小时的范围内。

[0062] 一般而言,本发明的方法中包含的任选洗涤和/或分离和/或离子交换程序可以以任何可能的顺序进行并按需要频率重复。

[0063] 因此,根据本发明的优选实施方案,制备沸石材料的方法进一步包括一个或多个下列步骤

[0064] (3) 分离所述沸石材料,优选通过过滤进行分离,

[0065] 和/或

[0066] (4) 洗涤所述沸石材料,

[0067] 和/或

[0068] (5) 干燥和/或煅烧所述沸石材料,

[0069] 和/或

[0070] (6) 对所述沸石材料施以离子交换程序,

[0071] 其中步骤(3)和/或(4)和/或(5)和/或(6)可以以任何顺序进行,且

[0072] 其中一个或多个所述步骤优选重复一次或多次。

[0073] 关于在其任选分离、洗涤和/或干燥后的根据(5)的沸石材料的煅烧,不施加特定限制,因此所述煅烧原则上可以在任何合适的温度下进行任何合适的持续时间。因此,例如,该煅烧可以在400至850°C的温度下进行,其中该煅烧优选在450至700°C,更优选500至600°C,更优选525至575°C的温度下进行。此外,该煅烧的持续时间可以为2至48小时,其中该煅烧优选进行3至24小时,更优选4至12小时,更优选4.5至8小时,更优选5至6小时。根据本发明的方法,根据(5)的沸石材料煅烧特别优选在400至850°C的温度下进行2至48小时,更优选在450至700°C的温度下进行3至24小时,更优选在500至600°C的温度下进行4至12小时,更优选在525至575°C的温度下进行4.5至8小时,更优选在525至575°C的温度下进行5至6小时。

[0074] 因此,根据本发明的方法,可任选对步骤(2)中结晶的沸石材料施以离子交换程序的至少一个步骤,其中术语“离子交换”根据本发明通常是指该沸石材料中所含的非骨架离子元素和/或分子相应地被通常由外部来源提供的其它离子交换。所述非骨架离子元素包含优选包含在步骤(2)中结晶的具有CHA型骨架结构的沸石材料中的一种或多种碱金属M中的一种或多种,更优选Na和/或K,再更优选Na。

[0075] 一般而言,可以对沸石材料进行与任何可能的离子元素和/或分子的任何可能的离子交换程序。优选地,作为离子元素,使用至少一种阳离子和/或阳离子元素,其优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Sr、Zr、Cr、Mg、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au和其中两种或更多种的混合物,更优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Sr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,更优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Cr、Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物。根据本发明的特别优选的实施方案,所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素选自Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素更优选包含Cu和/或Fe,优选Cu,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素再更优选由Cu和/或Fe,优选Cu构成。优选地,在施以进一步的离子交换程序之前,更优选在与选自Sr、Zr、Cr、Mg、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au和其中两种或更多种的混合物,更优选选自Sr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,更优选选自Cr、Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,更优选选自Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物的至少一种阳离子和/或阳离子元素发生离子交换之前,该沸石材料首先与 $H^+$ 和/或 $NH_4^+$ ,更优选与 $NH_4^+$ 离子交换,其中更优选该沸石材料首先与包含Cu和/或Fe,优选Cu的一种或多种阳离子和/或阳离子元素发生离子交换,其中更优选所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素由Cu和/或Fe,优选Cu构成。关于该沸石材料在施以进一步的离子交换程序之前首先与 $NH_4^+$ 离子交换的本发明的优选实施方案,这也可通过用氨或其任何前体化合物适当处理以将沸石材料中已含的 $H^+$ 离子转化成 $NH_4^+$ 离子实现。关于离子交换的所述一种或多种离子非骨架元素,根据本发明对该沸石材料中存在的哪些离子非骨架元素可根据上述优选实施方案离子交换没有特定限制,其中要交换的所述一种或多种离子非骨架元素优选包含 $H^+$ 和/或碱金属,所述碱金属优选选自Li、Na、K、Cs和其中两种或更

多种的组合,更优选选自Li、Na、K和其中两种或更多种的组合,其中所述碱金属更优选是Na和/或K,再更优选Na。

[0076] 根据本发明的方法的另一实施方案,直接对在步骤(2)中结晶的沸石材料施以至少一个干燥步骤,优选施以喷雾干燥和或喷雾造粒,而不预先分离、洗涤或干燥该沸石材料。直接对获自本发明的方法的步骤(2)的混合物施以喷雾干燥或喷雾造粒阶段具有在单个阶段中进行分离和干燥的优点。因此,根据本发明的这一实施方案,提供更优选的方法,其中将合成后的后处理步骤数减至最少,因此可由高度简化的方法获得该沸石材料。

[0077] 根据本发明的另一实施方案,获自步骤(2)中的结晶的沸石材料在经过至少一个离子交换程序之前经过至少一个分离步骤,优选经过至少一个分离步骤,接着至少一个洗涤步骤,更优选经过至少一个分离步骤,接着至少一个洗涤步骤,接着至少一个干燥步骤。

[0078] 一般而言,根据本发明的方法获得的沸石材料可以是任何可能的沸石材料,其中在步骤(2)中形成的所述沸石材料优选包含一种或多种具有CHA型骨架结构的沸石。在包含一种或多种具有CHA型骨架结构的沸石的优选沸石材料中,对其类型和/或数目以及其在沸石材料中的量都没有特定限制。根据本发明的优选实施方案,所述一种或多种具有CHA骨架结构的沸石包含选自(Ni(deta)<sub>2</sub>)-UT-6、菱沸石、|Li-Na|[Al-Si-O]-CHA、DAF-5、Dehyd.Na-菱沸石、K-菱沸石、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi、SSZ-62、UiO-21、Willhendersonite、ZK-14、ZYT-6和其中两种或更多种的混合物,更优选选自(Ni(deta)<sub>2</sub>)-UT-6、菱沸石、|Li-Na|[Al-Si-O]-CHA、DAF-5、Dehyd.Na-菱沸石、K-菱沸石(Iran)、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi、SSZ-62、UiO-21、Willhendersonite、ZK-14、ZYT-6和其中两种或更多种的组合的一种或多种沸石,其中在步骤(2)中形成的沸石材料再更优选包含菱沸石。

[0079] 根据本发明的方法,在步骤(1)中提供并在步骤(2)中结晶的混合物特别优选在任何时刻都不含任何显著量的除根据本发明的任何特定和优选实施方案的所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物外的有机结构导向剂,其中除本发明的方法中所用的四烷基铵化合物外的此类有机结构导向剂优选是指可独自或与根据本发明的所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物结合地适用于合成具有CHA型骨架结构的沸石材料的任何其它可能的有机模板。根据本发明的一个优选的含义,除所述一种或多种含四烷基铵阳离子R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>的化合物外的有机结构导向剂是指选自二烷基胺和/或杂环胺的任何一种或多种化合物,包括其中两种或更多种的任何组合,其中所述一种或多种其它有机结构导向剂优选选自二(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基胺、具有5至8个环成员的含氧杂环胺(heterocyclic amines)和其中两种或更多种的组合,更优选选自二(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)烷基胺、具有5至7个环成员的含氧杂环胺和其中两种或更多种的组合,更优选选自二(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)烷基胺、具有5或6个环成员的含氧杂环胺和其中两种或更多种的组合,和/或相关有机模板,如任何合适的N-烷基-3-奎宁醇化合物、N,N,N-三烷基-exo-氨基降冰片烷化合物、N,N,N-三甲基-1-金刚烷基铵化合物、N,N,N-三甲基-2-金刚烷基铵化合物、N,N,N-三甲基环己基铵化合物、N,N-二甲基-3,3-二甲基哌啶鎓化合物、N,N-甲基乙基-3,3-二甲基哌啶鎓化合物、N,N-二甲基-2-甲基哌啶鎓化合物、1,3,3,6,6-五甲基-6-azonio-双环(3.2.1)辛烷化合物、N,N-二甲基环己基胺化合物或任何合适的N,N,N-三甲基苄基铵化合物,包括其中两种或更多种的组合。根据本发明的特别优选的实施方案,步骤(1)中提供的混合物不含任何显著量的含三甲基苄基铵的化合物,优选不含任何显著量的三烷基苄基铵化合物,其中步骤(1)中提供的混合物再更优



选仅含一种或多种N,N,N-三甲基-环己基铵化合物,优选N,N,N-三甲基-环己基氢氧化铵作为用于步骤(2)中的具有CHA型骨架结构的沸石材料的结晶的结构导向剂。

[0080] 因此,根据本发明优选的是步骤(1)中提供的混合物不含任何显著量的含三甲基苄基铵的化合物,优选三烷基苄基铵化合物,其中优选步骤(1)中提供的混合物不含任何显著量的除所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的化合物外的有机模板作为结构导向剂,其中更优选步骤(1)中提供的混合物不含任何显著量的除所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的化合物外的结构导向剂,且其中再更优选步骤(1)中提供的混合物仅含一种或多种N,N,N-三甲基-环己基铵化合物,优选N,N,N-三甲基-环己基氢氧化铵作为用于步骤(2)中的具有CHA型骨架结构的沸石材料的结晶的结构导向剂。

[0081] 但是,根据本发明的具体实施方案,在该反应混合物中可存在不超过杂质量的所述一种或多种其它有机结构导向剂,例如由于在优选用于本发明的方法的晶种中仍存在的所述一种或多种其它有机结构导向剂。但是,晶种材料中所含的此类其它有机模板可不参与结晶过程,因为它们截留在晶种骨架内,因此可不充当本发明的含义内的结构导向剂。

[0082] 在本发明的含义内,本申请中关于步骤(1)中提供的混合物中所含的除作为结构导向剂的所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的化合物外的任何一种或多种有机模板的量使用的术语“显著(substantially)”是指任何其它一种或多种有机模板的总量为0.1重量%或更少,优选0.05重量%或更少,更优选0.001重量%或更少,更优选0.0005重量%或更少,再更优选0.0001重量%或更少的量。如果存在于合成方法中所用的任一材料中,一种或多种其它有机模板的所述量在本发明的含义内也可以被称作“杂质量”或“痕量”。还要指出,术语“有机模板”和“有机结构导向剂”在本申请中同义使用。

[0083] 根据本发明的方法,在步骤(1)中可任选提供晶种,其中所述晶种优选包含与由步骤(2)中的结晶获得的骨架结构相同类型的沸石材料,其中该晶种更优选包含如根据本发明的方法获得的沸石材料。根据特别优选的实施方案,该晶种包含一种或多种具有CHA型骨架结构的沸石材料。根据所述优选实施方案,该晶种可包含任何具有CHA型骨架结构的沸石材料,只要沸石材料在步骤(2)中结晶,其优选是具有CHA型骨架结构的沸石材料,其中晶种中所含的具有CHA型骨架结构的沸石材料更优选是根据本发明的方法获得的沸石材料,且其中晶种中所含的具有CHA型骨架结构的沸石材料再更优选与随后在步骤(2)中结晶的具有CHA型骨架结构的沸石材料相同。根据本发明特别优选的是包含选自(Ni(deta)<sub>2</sub>)-UT-6、菱沸石、|Li-Na|[Al-Si-O]-CHA、DAF-5、Dehyd.Na-菱沸石、K-菱沸石、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi、SSZ-62、UiO-21、Willhendersonite、ZK-14、ZYT-6和其中两种或更多种的混合物的一种或多种沸石的晶种,其中该晶种更优选包含选自(Ni(deta)<sub>2</sub>)-UT-6、菱沸石、|Li-Na|[Al-Si-O]-CHA、DAF-5、Dehyd.Na-菱沸石、K-菱沸石(Iran)、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi、SSZ-62、UiO-21、Willhendersonite、ZK-14、ZYT-6和其中两种或更多种的混合物的一种或多种沸石,且其中该晶种再更优选包含菱沸石。根据更优选的实施方案,在本发明的方法中使用菱沸石作为晶种,其中优选所述菱沸石晶种是可根据本发明的方法获得的或已根据所述方法获得。

[0084] 关于优选在步骤(1)中提供的菱沸石晶种,原则上对它们的化学和/或物理性质没有特定限制,只要在步骤(2)中结晶具有包含YO<sub>2</sub>和X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CHA型骨架结构的沸石材料。因此,关于在本发明的方法中优选使用的菱沸石晶种的SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比,不施加特定限制,因此



此类晶种可表现出任何合适的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比。因此,例如,优选的菱沸石晶种的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比可以为4至200,优选10至100,更优选16至60,更优选20至40,更优选25至35,再更优选29至33。

[0085] 此外,关于优选在本发明的方法的步骤(1)中提供的菱沸石晶种中可含的非骨架离子元素和/或分子,仍不施加特定限制,其中所述一种或多种非骨架元素和/或分子优选包含至少一种阳离子和/或阳离子元素,其中所述至少一种阳离子和/或阳离子元素优选选自 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、Li、Na、K、Cs和其中两种或更多种的组合,更优选选自 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、Na、K和其中两种或更多种的组合,更优选选自 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、Na和其中两种或更多种的组合,其中所述至少一种阳离子和/或阳离子元素更优选是 $\text{H}^+$ 和/或Na,更优选Na。

[0086] 关于优选在本发明的方法的步骤(1)中提供的菱沸石晶种的孔隙率和/或表面积,这些可采用任何合适的值。因此,关于如根据DIN 66135测定的优选菱沸石晶种的BET表面积,其可以相应地为100至850平方米/克,其中该表面积优选包含在300至800平方米/克,更优选400至750平方米/克,更优选500至700平方米/克,更优选550至650平方米/克,再更优选580至640平方米/克的范围内。根据本发明的特别优选的实施方案,如根据DIN 66135测定的优选在本发明的方法的步骤(1)中提供的菱沸石晶种的BET表面积为600至630平方米/克。

[0087] 关于优选在本发明的方法的步骤(1)中提供的菱沸石晶种的平均粒度,它们可相应地表现出任何可能的粒度,特别是任何可能的粒度D10和/或D50和/或D90。因此,关于优选的菱沸石晶种的粒度D10,不施加特定限制,因此例如,其粒度D10可包含在5至200纳米的范围内。根据本发明,优选的菱沸石晶种的粒度D10优选在10至150纳米,更优选15至100纳米,更优选20至70纳米,更优选25至50纳米的范围内。根据本发明,优选的菱沸石晶种的粒度D10特别优选在30至40纳米的范围内。

[0088] 关于优选的菱沸石晶种的平均粒度D50,这相应地同样适用,因此所述值原则上可采用任何可能的值。因此,例如,优选的菱沸石晶种的平均粒度D50可包含在50至1,000纳米的范围内,其中平均粒度D50优选在100至700纳米,更优选150至500纳米,更优选200至400纳米,更优选250至350纳米的范围内。根据本发明,优选的菱沸石晶种的平均粒度D50特别优选在270至290纳米的范围内。

[0089] 如上文关于粒度D10和D50提到,一般而言,对粒度D90也不施加特定限制,因此优选的菱沸石晶种可采用任何可能的粒度D90值。因此,例如,优选的菱沸石晶种的粒度D90可包含在500至3,000纳米的范围内,其中粒度D90优选包含在800至2,500纳米,更优选1,000至2,000纳米,更优选1,200至1,800纳米,更优选1,300至1,700纳米,更优选1,400至1,650纳米,更优选1,450至1,600纳米,更优选1,500至1,580纳米的范围内。根据本发明,优选的菱沸石晶种的粒度D90特别优选包含在1,530至1,550纳米的范围内。

[0090] 最后,优选在步骤(1)中提供的菱沸石晶种在其使用前可经过任何合适的处理。因此,例如,优选的菱沸石晶种在其使用前可经过任何离子交换和/或热处理,以使该菱沸石晶种可以就这样使用,特别是以获自合成的未煅烧形式使用,或可以在其使用前经过煅烧。但是,根据本发明的方法,优选的菱沸石晶种优选在其用于本发明的方法之前煅烧,其中优选在400至850℃的温度下进行煅烧,其中优选在450至700℃,更优选525至650℃,更优选575至625℃的温度下进行煅烧。此外,煅烧持续时间可以为1至48小时,其中煅烧优选进行2

至24小时,更优选3至12小时,更优选3,5至8小时,更优选4至6小时。

[0091] 根据本发明的方法,在根据步骤(1)的混合物中可以提供任何合适量的晶种,只要在步骤(2)中使沸石材料结晶。一般而言,基于所述至少一种 $YO_2$ 源中的100重量% $YO_2$ 计,根据步骤(1)的混合物中所含的晶种量为0.1至20重量%,优选0.5至15重量%,更优选1至12重量%,更优选1.5至10重量%,更优选2至8重量%,更优选2.5至6重量%,更优选3至5重量%。根据本发明的方法的特别优选的实施方案,基于本发明的方法的步骤(1)中提供的所述至少一种 $YO_2$ 源中的100重量% $YO_2$ 计,使用3.5至4.5重量%的根据本发明的任何特定和优选实施方案的晶种。

[0092] 关于步骤(1)中提供的混合物中可包含的附加元素或化合物,根据本发明在这方面没有特定限制,只要可在本发明的方法的步骤(2)中获得具有CHA型骨架结构的沸石材料。因此,根据本发明的特定实施方案,步骤(1)中提供的混合物可包含一种或多种碱金属M,其中在本发明的含义内,所述一种或多种碱金属M优选代表选自Li、Na、K、Rb、Cs和其中两种或更多种的组合,更优选选自Li、Na、K和其中两种或更多种的组合的一种或多种元素,其中所述一种或多种碱金属M再更优选代表Na和/或K,再更优选代表Na。

[0093] 关于步骤(1)中提供的混合物包含根据本发明的任何特定和优选含义的一种或多种碱金属M的本发明的特定实施方案,对它们在所述混合物中的含量没有特定限制,只要在本发明的方法的步骤(2)中可获得具有CHA型骨架结构的沸石材料。但是,根据本发明的特别优选的实施方案,基于100重量%的 $YO_2$ 计,在步骤(2)中结晶的在步骤(1)中提供的混合物含有3重量%或更少的一种或多种碱金属M。根据进一步优选的实施方案,基于100重量%的 $YO_2$ 计,步骤(1)中提供的混合物含有1重量%或更少的一种或多种碱金属M,更优选0.5重量%或更少,更优选0.1重量%或更少,更优选0.05重量%或更少,更优选0.01重量%或更少,更优选0.005重量%或更少,更优选0.001重量%或更少,更优选0.0005重量%或更少,再更优选0.0001重量%或更少的一种或多种金属M。根据本发明的特别优选的实施方案,在步骤(1)中提供并在步骤(2)中结晶的混合物进一步优选不含碱金属M。

[0094] 本发明进一步包括本发明的方法的优选实施方案,其中在根据步骤(1)的混合物中添加适用于将具有CHA型骨架结构的沸石骨架结构中的至少一部分Y原子和/或X原子的同晶取代的一种或多种元素的一种或多种来源。在这方面,根据本发明对可以使用的适用于同晶取代的一种或多种元素的所述一种或多种来源的类型和/或数目以及对其用量没有特定限制。因此,原则上,可以使用任何一种或多种适用于同晶取代的元素,只要它们至少部分并入在本发明的方法的步骤(2)中结晶的沸石材料的骨架结构中。根据优选实施方案,所述一种或多种元素选自B、Fe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Be和其中两种或更多种的混合物,其中所述一种或多种元素更优选选自B、Fe、Ti、Sn、Zr、Cu和其中两种或更多种的混合物。根据本发明的特别优选的实施方案,在步骤(1)中提供的所述一种或多种适用于同晶取代的元素包含Fe和/或Cu,优选Fe,其中再更优选所述一种或多种元素是Fe和/或Cu。根据特别优选的本发明的实施方案,作为适用于根据步骤(1)的混合物中的至少一部分Y和/或X原子的同晶取代的元素加入Cu。

[0095] 如上所述,对优选在本发明的方法的步骤(1)中的混合物中提供的所述用于同晶取代的一种或多种来源的量不施加特定限制。因此,例如,在本发明的方法的步骤(1)的混合物中 $YO_2$ 与所述适用于同晶取代的一种或多种元素的摩尔比可包含在5至200的范围内,

其中所述比率优选包含在10至100,更优选20至70,再更优选25至50的范围内。根据在步骤(1)的混合物中包括适用于同晶取代的一种或多种元素的本发明的特别优选的实施方案,  $\text{YO}_2$ 与所述一种或多种元素的摩尔比优选包含在30至40的范围内。

[0096] 本发明进一步涉及通过本发明的方法获得或通过任何可能的导致具有如根据本发明的方法可获得的CHA型骨架结构的沸石材料的方法获得的具有CHA型骨架结构的沸石材料,其中本发明的方法特别是指如本申请中定义的其任何特定和优选的实施方案。

[0097] 此外,本发明还涉及具有CHA型骨架结构的合成沸石材料,优选根据权利要求1至24任一项的方法可获得和/或获得的那些,其中所述CHA型骨架结构包含 $\text{YO}_2$ 和 $\text{X}_2\text{O}_3$ ,其中Y是四价元素且X是三价元素,且其中所述沸石材料的红外光谱包含:

[0098] 在 $3,720$ 至 $3,740\text{cm}^{-1}$ 范围内的第一吸收带(B1);和

[0099] 在 $1,850$ 至 $1,890\text{cm}^{-1}$ 范围内的第二吸收带(B2);

[0100] 其中第一吸收带与第二吸收带的最大吸光度的比率 $B1:B2$ 包含在0.5至1.55,优选0.8至1.45,更优选1.0至1.4,更优选1.1至1.38,更优选1.2至1.37,更优选1.3至1.36,更优选1.33至1.35的范围内。

[0101] 关于在 $3,720$ 至 $3,740\text{cm}^{-1}$ 范围内的第一吸收带(B1),所述谱带归因于来自该沸石材料中的孤立或几乎孤立的硅烷醇,特别是来自表面硅烷醇基团的羟基的伸缩振动。根据本发明,第一吸收带(B1)优选在 $3,722$ 至 $3,738\text{cm}^{-1}$ ,更优选 $3,724$ 至 $3,736\text{cm}^{-1}$ ,更优选 $3,726$ 至 $3,734\text{cm}^{-1}$ ,更优选 $3,728$ 至 $3,733\text{cm}^{-1}$ ,更优选 $3,729$ 至 $3,732\text{cm}^{-1}$ 的范围内。另一方面,关于在 $1,850$ 至 $1,890\text{cm}^{-1}$ 范围内的第二吸收带(B2),所述吸收优选在 $1,855$ 至 $1,885\text{cm}^{-1}$ ,更优选 $1,860$ 至 $1,880\text{cm}^{-1}$ ,更优选 $1,865$ 至 $1,875\text{cm}^{-1}$ ,更优选 $1,870$ 至 $1,872\text{cm}^{-1}$ 的范围内。因此,根据本发明,特别优选的是第一吸收带(B1)在 $3,722$ 至 $3,740\text{cm}^{-1}$ 的范围内且第二吸收带(B2)在 $1,855$ 至 $1,885\text{cm}^{-1}$ 的范围内,更优选(B1)在 $3,724$ 至 $3,740\text{cm}^{-1}$ 的范围内且(B2)在 $1,860$ 至 $1,880\text{cm}^{-1}$ 的范围内,更优选(B1)在 $3,726$ 至 $3,740\text{cm}^{-1}$ 的范围内且(B2)在 $1,865$ 至 $1,875\text{cm}^{-1}$ 的范围内,更优选(B1)在 $3,728$ 至 $3,740\text{cm}^{-1}$ 的范围内且(B2)在 $1,870$ 至 $1,872\text{cm}^{-1}$ 的范围内,更优选(B1)在 $3,729$ 至 $3,740\text{cm}^{-1}$ 的范围内且(B2)在 $1,870$ 至 $1,872\text{cm}^{-1}$ 的范围内。

[0102] 关于用于获得红外光谱的具有CHA型骨架结构的合成沸石材料的状态,一般而言,对本发明的合成沸石材料不施加特定限制,因此吸收带的值和如本申请中规定的红外光谱中的第一和第二吸收带的最大吸光度的比率可以参照直接在结晶后或在其通过任何一个或多个合适的洗涤、干燥和煅烧步骤的任何合适的后处理后获得的合成沸石材料的红外光谱。但是根据本发明该红外光谱优选直接获自结晶而得的沸石材料,其中在其分离、洗涤和干燥后,仅对该材料施以煅烧以除去有机模板,其中煅烧优选根据如本申请中规定的任何特定和优选实施方案进行,其中煅烧更优选在空气下在 $550^\circ\text{C}$ 下进行5小时。

[0103] 关于根据本发明的合成沸石材料的其它物理和/或化学特性,不施加特定限制,只要该沸石材料表现出CHA型骨架结构并且该合成沸石材料的红外光谱表现出根据如本申请中规定的本发明的任何特定和优选实施方案的吸收带。因此,关于沸石材料的平均粒度,其可以相应地表现出任何可能的粒度,特别是任何可能的粒度 $D_{10}$ 和/或 $D_{50}$ 和/或 $D_{90}$ 。在本发明的含义内,术语“ $D_{10}$ ”、“ $D_{50}$ ”和“ $D_{90}$ ”分别是指本发明的合成沸石材料的按数目计的粒度,其中 $D_{10}$ 是指按数目计10%的沸石材料粒子低于所述值的粒度, $D_{50}$ 是指按数目计50%的沸石材料粒子低于所述值的粒度,且 $D_{90}$ 相应地是指按数目计90%的沸石材料粒子低于

所述粒度的粒度。

[0104] 关于本发明的沸石材料的粒度D10,不施加特定限制,因此例如该沸石材料的粒度D10可包含在500至2,500纳米的范围内。根据本发明,该沸石材料的粒度D10优选在600至2,000纳米,更优选800至1,800纳米,更优选1,000至1,600纳米,更优选1,200至1,500纳米的范围内。根据本发明,该沸石材料的粒度D10特别优选在1,300至1,400纳米的范围内。

[0105] 根据本发明,或者优选的是该沸石材料的粒度D10在200至1,000纳米,更优选250至800纳米,更优选300至600纳米,更优选325至500纳米的范围内。根据本发明,该沸石材料的粒度D10特别优选在350至450纳米的范围内。

[0106] 关于本发明的沸石材料的平均粒度D50,这相应地同样适用,因此所述值原则上可采用任何可能的值。因此,例如,该沸石材料的平均粒度D50可包含在700至3,500纳米的范围内,其中平均粒度D50优选在900至3,000纳米,更优选1,100至2,800纳米,更优选1,300至2,500纳米,更优选1,500至2,200纳米,更优选1,550至2,000纳米,更优选1,600至1,900纳米的范围内。根据本发明,本发明的沸石材料的平均粒度D50特别优选在1,650至1,850纳米的范围内。

[0107] 根据本发明,或者优选该沸石材料的粒度D50在400至1,400纳米,更优选450至1,100纳米,更优选500至900纳米,更优选525至700纳米的范围内。根据本发明,该沸石材料的粒度D50特别优选在550至650纳米的范围内。

[0108] 如上文对粒度D10和D50提到,一般而言,对粒度D90也不施加特定限制,因此本发明的沸石材料可采用任何可能的粒度D90值。因此,例如,本发明的沸石材料的粒度D90可包含在900至4,500纳米的范围内,其中粒度D90优选包含在1,100至4,000纳米,更优选1,400至3,800纳米,更优选1,600至3,500纳米,更优选1,800至3,200纳米,更优选2,000至2,900纳米,更优选2,100至2,700纳米,更优选2,200至2,600纳米,更优选2,250至2,550纳米的范围内。根据本发明,该沸石材料的粒度D90特别优选包含在2,300至2,500纳米的范围内。

[0109] 根据本发明,或者优选该沸石材料的粒度D90在800至2,000纳米,更优选1,000至1,700纳米,更优选1,100至1,500纳米,更优选1,150至1,300纳米的范围内。根据本发明,该沸石材料的粒度D90特别优选在1,200至1,250纳米的范围内。

[0110] 关于本发明的沸石材料的红外光谱的测定,原则上对测定粒度D10和/或D50和/或D90的沸石材料的状态没有特定限制。因此,在本发明的含义内,本发明的沸石材料的粒度D10和/或D50和/或D90是指在结晶态或在其通过任何一个或多个合适的洗涤、干燥和煅烧步骤进行任何合适的后处理后的沸石材料各自的粒度。但是根据本发明粒度D10和/或D50和/或D90优选直接获自结晶态的沸石材料,其中该沸石材料优选在结晶后未经过除任选分离、任选洗涤和/或任选干燥外的任何其它处理。因此,根据本发明,如本申请中规定的粒度D10和/或D50和/或D90更优选直接获自在其分离、洗涤和/或干燥后,并优选在其分离、洗涤和干燥后的结晶态沸石材料。但是,根据本发明更优选粒度D10和/或D50和/或D90直接获自结晶态的沸石材料,其中在其分离、洗涤和干燥后,仅对该材料施以用于除去有机模板的煅烧,其中煅烧优选根据如本申请中规定的任何特定和优选实施方案进行,其中煅烧更优选在空气下在550℃下进行5小时。

[0111] 根据本发明更优选地,该沸石材料的粒度D10、平均粒度D50和粒度D90包含在指定范围内,其中该沸石材料的粒度D10包含在1,200至1,500纳米,更优选1,250至1,450纳米,

更优选1,300至1,400纳米的范围内,且该沸石材料的平均粒度D50包含在1,550至1,950纳米,优选1,600至1,900纳米,更优选1,650至1,850纳米的范围内,且该沸石材料的粒度D90包含在2,000至2,900纳米,优选2,100至2,700纳米,更优选2,200至2,600纳米,更优选2,250至2,550纳米,更优选2,300至2,500纳米的范围内。更优选地,该沸石材料的粒度D10包含在1,200至1,500纳米的范围内,该沸石材料的平均粒度D50包含在1,550至1,950纳米的范围内,且该沸石材料的粒度D90包含在2,000至2,900纳米,优选2,100至2,700纳米的范围内。更优选地,该沸石材料的粒度D10包含在1,250至1,450纳米的范围内,平均粒度D50包含在1,600至1,900纳米的范围内,且粒度D90包含在2,200至2,600纳米,更优选2,250至2,550纳米的范围内。根据本发明特别优选地,该沸石材料的粒度D10包含在1,300至1,400纳米的范围内,平均粒度D50包含在1,650至1,850纳米的范围内,且粒度D90包含在2,300至2,500纳米的范围内。

[0112] 根据本发明另外优选地,该沸石材料的粒度D10、平均粒度D50和粒度D90包含在指定范围内,其中该沸石材料的粒度D10包含在325至500纳米的范围内,该沸石材料的平均粒度D50包含在525至700纳米的范围内,且该沸石材料的粒度D90包含在800至2,000纳米的范围内。更优选地,该沸石材料的粒度D10包含在350至450纳米的范围内,该沸石材料的平均粒度D50包含在550至650纳米的范围内,且该沸石材料的粒度D90包含在1,100至1,500纳米的范围内。

[0113] 根据本发明,该沸石材料的CHA型骨架结构的至少一部分Y原子和/或X原子优选被一种或多种元素同晶取代。在这方面,对可取代该CHA型骨架结构的Y原子和/或X原子的所述一种或多种元素没有特定限制,其中所述元素优选选自B、Fe、Ti、Sn、Ga、Ge、Zr、V、Nb、Cu、Zn、Li、Be和其中两种或更多种的混合物,其中所述一种或多种元素再更优选选自B、Fe、Ti、Sn、Zr、Cu和其中两种或更多种的混合物。根据特别优选的实施方案,特别是根据本发明的备选沸石材料的特别优选的实施方案,该CHA型骨架结构中的至少一部分Y原子和/或X原子被Fe和/或Cu,优选被Cu同晶取代。

[0114] 关于该沸石材料中取代CHA型骨架结构中的至少一部分Y原子和/或X原子的所述一种或多种元素的量,根据本发明不施加特定限制。因此,例如,YO<sub>2</sub>与在该CHA型骨架结构中同晶取代的所述一种或多种元素的摩尔比可以为2至100,其中该摩尔比优选包含在5至50,更优选8至30,更优选10至20,再更优选13至15的范围内。根据特别优选的实施方案,YO<sub>2</sub>与同晶取代该CHA型骨架结构中的Y原子和/或X原子的所述一种或多种元素的摩尔比包含在13至15的范围内。

[0115] 关于本发明的沸石材料的CHA型骨架结构,除作为骨架元素包含在其内的YO<sub>2</sub>和X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,对可作为附加骨架元素包含在其内的任何其它元素不施加特定限制。因此,除可包含在该沸石材料的CHA型骨架结构中的适用于根据本发明的特定和优选实施方案的同晶取代的优选元素外,上述元素外的任何附加的一种或多种元素也可作为除所述一种或多种四价元素Y和所述一种或多种三价元素X外的骨架元素包含在其内。但是,根据本发明的特定实施方案,具有CHA型骨架的沸石材料优选在其内不含任何显著量的P和/或As作为骨架元素。在本发明的含义内,关于包含在本发明的沸石材料的骨架结构中的元素量的术语“显著”优选是指基于骨架结构中所含的100重量%的YO<sub>2</sub>计,骨架元素的量为5重量%或更少;基于100重量%的YO<sub>2</sub>计,骨架元素量为优选1重量%或更少,更优选0.5重量%或更少,更优

选0.1重量%或更少,更优选0.05重量%或更少,更优选0.01重量%或更少,更优选0.005重量%或更少,更优选0.001重量%或更少,更优选0.0005重量%或更少,再更优选0.0001重量%或更少。

[0116] 根据具有CHA型骨架的沸石结构不含任何显著量的P和/或As的所述特别优选的实施方案,根据本发明进一步优选的是,该CHA型骨架不含任何显著量的一种或多种选自P、As、V和其中两种或更多种的组合的元素,更优选不含显著量的任何一种或多种选自P、As、Sb、Bi、V、Nb、Ta和其中两种或更多种的组合的元素。根据本发明的再特别优选的实施方案,本发明的具有CHA型骨架结构的沸石材料不含任何显著量的任何五价元素Z作为骨架元素。

[0117] 根据本发明更优选该沸石材料不含任何显著量的SSZ-13和/或SSZ-15,其中在本发明的含义内,关于SSZ-13和/或SSZ-15的量的“显著”是指基于100重量%的根据本发明的任何特定和优选实施方案的具有CHA型骨架结构的沸石材料计,其量为5重量%或更少,并且优选是指SSZ-13和/或SSZ-15的量为1重量%或更少,更优选0.5重量%或更少,更优选0.1重量%或更少,更优选0.05重量%或更少,更优选0.01重量%或更少,更优选0.005重量%或更少,更优选0.001重量%或更少,更优选0.0005重量%或更少,再更优选0.0001重量%或更少。

[0118] 关于本发明的沸石材料表现出的 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比,可以采用任何可能的摩尔比。因此,例如,本发明的材料的 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比可包含在4至200的范围内,其中 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比优选包含在10至100,更优选16至60,更优选20至40,再更优选23至35的范围内。根据本发明的特别优选的实施方案,该沸石材料的 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比包含在25至30的范围内。

[0119] 根据本发明,具有CHA型骨架结构的沸石材料包含 $YO_2$ 。原则上,Y代表任何可想到的四价元素,Y代表任一或几种四价元素。根据本发明的优选四价元素包括Si、Sn、Ti、Zr和Ge及其组合。Y更优选代表Si、Ti或Zr或所述四价元素的任何组合,再更优选代表Si和/或Sn。根据本发明,Y特别优选代表Si。

[0120] 关于任选包含在该沸石材料的CHA-骨架结构中的 $X_2O_3$ ,X原则上可以代表任何可想到的三价元素,其中X代表一种或几种三价元素。根据本发明的优选三价元素包括Al、B、In和Ga及其组合。X更优选代表Al、B或Ga或所述三价元素的任何组合,再更优选代表Al和/或B。根据本发明,X特别优选代表Al。

[0121] 除具有CHA型骨架结构的本发明的沸石材料的骨架元素外,所述沸石材料优选进一步含有一种或多种类型的非骨架元素,它们不构成骨架结构并因此存在于由骨架结构形成的孔隙和/或空腔中并且通常对沸石材料而言是典型的。在这方面,对该沸石材料中可包含的非骨架元素的类型以及对它们在其中的存在量没有特定限制。但是,该沸石材料优选包含一种或多种阳离子和/或阳离子元素作为离子非骨架元素,其中对可存在于该沸石材料中的离子非骨架元素的类型或不同类型的数目以及对它们各自的量仍然不施加特定限制。根据本发明的优选实施方案,该离子非骨架元素优选包含选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Mg、Sr、Zr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au和其中两种或更多种的混合物的一种或多种阳离子和/或阳离子元素,其中这些更优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Mg、Sr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,更优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Mg、Cr、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物。根据本发明的特别优选的实施方案,该离子非骨架元素包含选自Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物的一种或多种阳离子和/或阳离子元素,

其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素更优选包含Cu和/或Fe,优选Cu,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素再更优选由Cu和/或Fe,优选Cu构成。

[0122] 关于根据本发明的任何特定和优选实施方案的本发明的沸石材料中可包含的所述一种或多种非骨架元素的量,不施加一般限制,因此原则上在其中可包含任何合适量的一种或多种阳离子和/或阳离子元素作为非骨架元素。因此,例如,基于该沸石材料中所含的100重量%的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计,作为离子非骨架元素包含在本发明的沸石材料中的所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素可以以0.01至25重量%的量包含在其中,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素优选以0.05至15.0重量%,更优选0.1至10.0重量%,更优选0.5至6.0重量%,更优选1.0至4.0重量%,更优选1.5至3.5重量%,更优选2.0至3.0重量%的量包含在该沸石材料中。但是,根据本发明特别优选的是,基于该沸石材料中所含的100重量%的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计,所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素以2.3至2.7重量%的量包含在本发明的沸石材料中。

[0123] 关于具有包含X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>且其中X包括Al或优选是Al的CHA型骨架结构的本发明的沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR,对该NMR谱中可包含的信号数目和/或各自的ppm值和/或相对强度没有特定限制。但是,根据本发明,本发明的材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR谱优选包含在55.0至61.5ppm的范围内的第一峰(P1)和在-0.0至-7.0ppm的范围内的第二峰(P2),其中该沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR谱中的第一和第二峰的积分优选提供1:(0.005-0.17)的积分值比率P1:P2。更优选地,第一峰(P1)包含在56.0至60.5ppm的范围内,第二峰(P2)包含在-0.5至-6.0ppm的范围内,其中第一和第二峰的积分提供1:(0.01-0.16)的积分值比率P1:P2。更优选地,第一峰(P1)包含在56.5至60.0ppm的范围内,且第二峰(P2)包含在-1.0至-5.5ppm的范围内,其中第一和第二峰的积分提供1:(0.03-0.15)的积分值比率P1:P2。更优选,第一峰(P1)包含在57.0至59.5ppm的范围内且第二峰(P2)包含在-1.5至-5.0ppm的范围内,其中第一和第二峰的积分提供1:(0.05-0.145)的积分值比率P1:P2。更优选,第一峰(P1)包含在57.5至59.0ppm的范围内,且第二峰(P2)包含在-2.0至-4.5ppm的范围内,其中第一和第二峰的积分提供1:(0.08-0.14)的积分值比率P1:P2。更优选地,第一峰(P1)包含在57.8至58.7ppm的范围内,且第二峰(P2)包含在-2.3至-4.1ppm的范围内,其中第一和第二峰的积分提供1:(0.10-0.135)的积分值比率P1:P2。更优选地,第一峰(P1)包含在58.0至58.5ppm的范围内,且第二峰(P2)包含在-2.5至-3.8ppm的范围内,其中第一和第二峰的积分提供1:(0.11-0.13)的积分值比率P1:P2。根据本发明的特别优选的实施方案,该沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR包含在58.1至58.3ppm的范围内的第一峰(P1)和在-2.7至-3.6ppm的范围内,优选在-2.8至-3.4ppm的范围内的第二峰(P2),其中该沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR的第一和第二峰的积分提供1:(0.115-0.125)的积分值比率P1:P2。

[0124] 根据本发明对该沸石材料经受<sup>27</sup>Al MAS NMR实验时的状态没有特定限制。但是优选地,特别是就<sup>27</sup>Al MAS NMR谱中观察到的第一和第二峰的强度而言,本发明的具有CHA型骨架结构的沸石材料并未经受过脱铝处理或再更优选容易实质影响结晶态的沸石材料中存在的骨架铝含量的任何处理。相应地,根据本发明的一个特别优选的实施方案,根据其中X包含Al的任何特定和优选实施方案的沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR是指该沸石材料并未经过任何合成后的处理并因此是未处理的结晶态沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR谱和在其中获得的相应值。但是根据本发明更优选地,根据其中X包含Al的任何特定和优选实施方案的沸石材料

的<sup>27</sup>Al MAS NMR是指获自结晶态沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR谱和在其中获得的相应值,其中在其分离、洗涤和干燥后,仅已对该材料施以用于除去有机模板的煅烧,其中煅烧优选根据如本申请中规定的任何特定和优选实施方案进行,其中煅烧更优选在空气下在550℃下进行5小时。

[0125] 因此,在根据本发明优选的具有CHA型骨架结构的沸石材料的实施方案中,该沸石材料,优选未处理的结晶态沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR包含:

[0126] 在55.0至61.5ppm,优选56.0至60.5ppm,更优选56.5至60.0ppm,更优选57.0至59.5ppm,更优选57.5至59.0ppm,更优选57.8至58.7ppm,更优选58.0至58.5ppm,再更优选58.1至58.3ppm的范围内的第一峰(P1);和

[0127] 在-0.0至-7.0ppm,更优选-0.5至-6.0ppm,更优选-1.0至-5.5ppm,更优选-1.5至-5.0ppm,更优选-2.0至-4.5ppm,更优选-2.3至-4.1ppm,更优选-2.5至-3.8ppm,更优选-2.7至-3.6ppm,再更优选-2.8至-3.4ppm的范围内的第二峰(P2);

[0128] 其中该沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR中的第一和第二峰的积分优选提供包含在1:(0.005-0.17),更优选1:(0.01-0.16),更优选1:(0.03-0.15),更优选1:(0.05-0.145),更优选1:(0.08-0.14),更优选1:(0.10-0.135),更优选1:(0.11-0.13),再更优选1:(0.115-0.125)的范围内的积分值比率P1:P2。

[0129] 关于本发明的具有包含YO<sub>2</sub>并且其中Y包括Si或优选是Si的CHA型骨架结构的沸石材料的<sup>29</sup>Si MAS NMR,对该NMR谱中表现出的信号的数目和/或各自的ppm值和/或相对强度没有特定限制。但是,根据本发明,该<sup>29</sup>Si MAS NMR优选包含:

[0130] 在-102.0至-106.0ppm的范围内的第一峰(P' 1),和

[0131] 在-108.0至-112.5ppm的范围内的第二峰(P' 2),

[0132] 其中该沸石材料的<sup>29</sup>Si MAS NMR中的第一和第二峰的积分更优选提供包含在0.05至0.90的范围内的积分值比率P' 1:P' 2。更优选地,第一峰(P' 1)包含在-102.5至-105.5ppm,优选-103.0至-105.0ppm的范围内,且第二峰(P' 2)在-109.0至-111.5ppm的范围内,其中第一和第二峰的积分优选提供包含在0.10至0.70,优选0.15至0.60的范围内的积分值比率P' 1:P' 2。更优选地,第一峰(P' 1)包含在-103.2至-104.8ppm,优选-103.4至-104.5ppm的范围内,且第二峰(P' 2)在-109.5至-111.0ppm的范围内,其中第一和第二峰的积分优选提供包含在0.20至0.50,更优选0.25至0.45的范围内的积分值比率P' 1:P' 2。更优选地,第一峰(P' 1)包含在-103.6至-104.3ppm的范围内,且第二峰(P' 2)在-110.0至-110.5ppm的范围内,其中第一和第二峰的积分优选提供包含在0.30至0.40,更优选0.32至0.38的范围内的积分值比率P' 1:P' 2。但是根据本发明特别优选地,该沸石材料的<sup>29</sup>Si MAS NMR包含在-103.8至-104.1ppm的范围内的第一峰(P' 1)和在-110.2至-110.3ppm的范围内的第二峰(P' 2),其中该沸石材料的NMR中的第一和第二峰的积分优选提供包含在0.34至0.36的范围内的积分值比率P' 1:P' 2。

[0133] 根据本发明对该沸石材料经受<sup>29</sup>Si MAS NMR实验时的状态没有特定限制。但是优选地,在本申请中相对于<sup>29</sup>Si MAS NMR谱给出的值获自并未经过任何合成后的处理并因此是未处理的结晶态沸石材料的沸石材料。但是根据本发明更优选地,本申请中相对于<sup>29</sup>Si MAS NMR谱给出的值直接获自结晶态沸石材料,其中在其分离、洗涤和干燥后,仅已对该材料施以用于除去有机模板的煅烧,其中煅烧优选根据如本申请中规定的任何特定和优选实



施方案进行,其中煅烧更优选在空气下在550℃下进行5小时。

[0134] 因此,根据本发明优选地,如本发明的任何特定和优选实施方案中规定的具有CHA型骨架结构的沸石材料的<sup>29</sup>Si MAS NMR包含:

[0135] 在-102.0至-106.0ppm,优选-102.5至-105.5ppm,优选-103.0至-105.0ppm,优选-103.2至-104.8ppm,优选-103.4至-104.5ppm,优选-103.6至-104.3ppm,再更优选-103.8至-104.1ppm的范围内的第一峰(P' 1);和

[0136] 在-108.0至-112.5ppm,优选-109.0至-111.5ppm,优选-109.5至-111.0ppm,优选-110.0至-110.5ppm,再更优选-110.2至-110.3ppm的范围内的第二峰(P' 2),

[0137] 其中该沸石材料的<sup>29</sup>Si MAS NMR中的第一和第二峰的积分优选提供包含在0.05至0.90,优选0.10至0.70,更优选0.15至0.60,更优选0.20至0.50,更优选0.25至0.45,更优选0.30至0.40,更优选0.32至0.38,再更优选0.34至0.36的范围内的积分值比率P' 1:P' 2。

[0138] 根据本发明对本发明的沸石材料的合适的物理和/或化学特性没有特定限制。因此,关于例如本发明的材料的孔隙率和/或表面积,这些可以采用任何合适的值。因此,关于如根据DIN 66135测定的沸石材料的BET表面积,其可以相应地在100至850平方米/克范围内,其中本发明的沸石材料的表面积优选包含在300至800平方米/克,更优选400至750平方米/克,更优选500至700平方米/克,更优选550至650平方米/克,再更优选580至620平方米/克的范围内。根据本发明的特别优选的实施方案,如根据DIN 66135测定的沸石材料的BET表面积在590至610平方米/克范围内。

[0139] 一般而言,根据本发明对本发明的沸石材料可包含的具有CHA型骨架的沸石材料的具体类型没有特定限制。但是,本发明的沸石材料优选包含选自(Ni(deta)<sub>2</sub>)-UT-6、菱沸石、|Li-Na|[Al-Si-O]-CHA、DAF-5、Dehyd.Na-菱沸石、K-菱沸石、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi、SSZ-62、UiO-21、Willhendersonite、ZK-14、ZYT-6和其中两种或更多种的组合的一种或多种沸石。本发明的具有CHA型骨架结构的沸石材料更优选包含选自(Ni(deta)<sub>2</sub>)-UT-6、菱沸石、|Li-Na|[Al-Si-O]-CHA、DAF-5、Dehyd.Na-菱沸石、K-菱沸石(Iran)、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi、SSZ-62、UiO-21、Willhendersonite、ZK-14、ZYT-6和其中两种或更多种的组合的一种或多种沸石。根据本发明的特别优选的实施方案,本发明的沸石材料包含菱沸石、其中根据本发明的特定和优选实施方案,本发明的沸石材料再更优选是菱沸石。

[0140] 根据其用途的具体需要,本发明的沸石材料可以就这样使用,例如为获自上述分离技术,例如滗析、过滤、离心或喷雾的粉末、喷雾粉末或喷雾颗粒的形式。

[0141] 在许多工业用途中,使用者通常希望不使用粉末或喷雾材料形式的沸石材料,即通过从其母液中分离该材料(任选包括洗涤和干燥,和随后煅烧)而得的沸石材料,而是进一步加工成成型体的沸石材料。这样的成型体特别是许多工业方法,例如使用本发明的沸石材料作为催化剂或吸附剂的许多方法中所要求的。

[0142] 因此,本发明还涉及包含本发明的沸石材料的成型体。

[0143] 一般而言,可以不用任何其它化合物来将粉末或喷雾材料成型,例如通过合适的压制,以获得所需几何的成型体,例如薄片、圆柱体、球体等。

[0144] 优选地,粉末或喷雾材料与合适的耐火粘合剂混合或用合适的耐火粘合剂涂布。一般而言,合适的粘合剂是提供超出无粘合剂时可能存在的物理吸附作用的要粘合的沸石材料粒子之间的粘结和/或内聚的所有化合物。这样的粘合剂的实例是金属氧化物,例如

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或MgO或粘土,或两种或更多种这些化合物的混合物。可用的天然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土家族,所述家族包括subbentonites,和常被称作Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土的高岭土,或其中主要矿物成分是埃洛石、高岭石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土的另一些。此类粘土可以以原始开采的原状态使用或可在初始时经过煅烧、酸处理或化学改性。此外,本发明的沸石材料可以与多孔基质材料,如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛,以及三元组合物如二氧化硅-氧化铝-氧化钽、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆复合。

[0145] 本发明的沸石材料因此还可以任何其它合适形状的挤出物、丸粒、薄片或粒子的形式提供,以微粒催化剂的填充床形式或以成型件,如板、鞍状物、管等形式使用。

[0146] 粉末或喷雾材料,任选在如上所述与合适的耐火粘合剂混合或用合适的耐火粘合剂涂布后,例如用水制浆,将其沉积在合适的耐火载体上。浆料还可包含其它化合物,例如稳定剂、消泡剂、助催化剂等。通常,该载体包含通常被称作“蜂窝”载体的构件,其包含一个或多个具有许多贯穿其中的细平行气流通道的耐火体。这样的载体是本领域中公知的并可以由任何合适的材料,如堇青石等制成。

[0147] 一般而言,上述沸石材料可用作分子筛、吸附剂、催化剂、催化剂载体或其粘合剂。例如,该沸石材料可作用于干气体或液体,用于选择性分子分离,例如用于烃或胺的分离的分子筛;用作离子交换剂;用作化学载体;用作吸附剂,特别是用于烃或胺的分离的吸附剂;或用作催化剂。本发明的沸石材料最优选用作催化剂和/或用作催化剂载体。

[0148] 根据本发明的一个优选实施方案,本发明的沸石材料用于催化工艺,优选作为催化剂和/或催化剂载体,更优选作为催化剂。一般而言,本发明的沸石材料可用作任何可能的催化工艺中的催化剂和/或催化剂载体,其中涉及至少一种有机化合物的转化的工艺是优选的,更优选包含至少一个碳-碳和/或碳-氧和/或碳-氮键的有机化合物,更优选包含至少一个碳-碳和/或碳-氧键的有机化合物,再更优选包含至少一个碳-碳键的有机化合物。在本发明的特别优选的实施方案中,该沸石材料用作流化催化裂化(FCC)工艺中的催化剂和/或催化剂载体。

[0149] 此外,根据本发明优选该沸石材料作用于由非石油原料制造轻烯烃的催化剂——通过含氧物,如低碳醇(甲醇、乙醇)、醚(二甲基醚、甲乙醚)、酯(碳酸二甲酯、甲酸甲酯)等转化成烯烃,尤其在低碳醇转化成轻烯烃中。根据特别优选的实施方案,本发明的沸石材料用于甲醇转化成烯烃(MTO)。

[0150] 根据本发明的另一实施方案,本发明的沸石材料优选用于涉及至少一种包含至少一个氮-氧键的化合物的转化的催化工艺。根据本发明特别优选使用该沸石材料作为催化剂和/或催化剂载体在选择性催化还原(SCR)工艺中用于氮氧化物NO<sub>x</sub>的选择性还原,用于NH<sub>3</sub>的氧化,特别是用于柴油系统中的NH<sub>3</sub>滑脱物(slip)的氧化,用于N<sub>2</sub>O的分解。根据本发明的特别优选的实施方案,涉及至少一种包含至少一个氮-氧键的化合物的转化的催化工艺中所用的沸石材料包含Cu和/或Fe,更优选Cu。

[0151] 因此,本发明还涉及通过使含NO<sub>x</sub>的料流与含有根据本发明的沸石材料的催化剂在合适的还原条件下接触而选择性还原氮氧化物NO<sub>x</sub>的方法;涉及通过使含NH<sub>3</sub>的料流与含有根据本发明的沸石材料的催化剂在合适的氧化条件下接触而氧化NH<sub>3</sub>,特别是氧化柴油

系统中的 $\text{NH}_3$ 滑脱物的方法;涉及通过使含 $\text{N}_2\text{O}$ 的料流与含有根据本发明的沸石材料的催化剂在合适的分解条件下接触而分解 $\text{N}_2\text{O}$ 的方法;涉及通过使排放料流与含有根据本发明的沸石材料的催化剂在合适的条件下接触而控制高级排放系统(Advanced Emission Systems),如均质压燃(Homogeneous Charge Compression Ignition)(HCCI)发动机中的排放的方法;涉及流体催化裂化FCC法,其中使用根据本发明的沸石材料作为添加剂;涉及通过使所述化合物与含有根据本发明的沸石材料的催化剂在合适的转化条件下接触而转化有机化合物的方法;涉及“固定源(stationary source)”工艺,其中使用含有根据本发明的沸石材料的催化剂。

[0152] 因此,本发明还涉及一种选择性还原氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的方法,其中使含有氮氧化物 $\text{NO}_x$ ,优选还含有氨/脲的气态料流与根据本发明的沸石材料或可根据本发明获得或根据本发明获得的沸石材料接触,其优选为成型催化剂的形式,再更优选为其中沸石材料沉积在合适的耐火载体,再更优选沉积在“蜂窝”载体上的成型催化剂。

[0153] 使用含有根据本发明的沸石材料或可根据本发明获得或根据本发明获得的沸石材料的催化剂还原的氮氧化物可通过任何工艺获得,例如作为废气料流。尤其可提到如在制造己二酸、硝酸、羟胺衍生物、己内酰胺、乙二醛、甲基-乙二醛、乙醛酸的工艺中或在燃烧含氮材料的工艺中获得的废气料流。

[0154] 最优选地,根据本发明的沸石材料或可根据本发明获得或根据本发明获得的沸石材料作为成型催化剂,再更优选作为沸石材料沉积在合适的耐火载体(再更优选在“蜂窝”载体)上的成型催化剂用于氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的选择性还原,即用于氮氧化物的选择性催化还原。特别地,使用根据本发明的沸石材料作为催化活性材料的氮氧化物选择性还原在氨或脲存在下进行。氨是固定式发电站所选择的还原剂,而脲是移动式SCR系统所选择的还原剂。通常,将SCR系统集成在发动机和车辆设计中并且也通常含有下列主要组件:含有根据本发明的沸石材料的SCR催化剂;脲储罐;脲泵;脲计量系统;脲喷射器/喷嘴;和各自的控制单元。

[0155] 此外,根据本发明优选使用该沸石材料作为有机化合物的分子阱(molecular trap)。一般而言,可以在该沸石材料中捕集任何类型的有机化合物,其中优选的是所述化合物被可逆捕集,以使其稍后可从该沸石材料中释放,优选其中通过温度升高和/或压力降低释放该有机化合物,优选没有所述化合物的转化。此外,该沸石材料优选用于捕集尺寸允许它们渗入分子结构的微孔系统中的有机化合物。根据本发明的另一些实施方案,捕集的化合物优选在其至少部分转化成其化学衍生物和/或分解产物,优选转化成其热分解产物的情况下释放。

[0156] 当制备特定催化组合物或用于不同用途的组合物时,也可以将根据本发明的沸石材料与至少一种其它催化活性材料或对预期用途有活性的材料共混。也可以共混 $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ 摩尔比,特别是 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比不同的至少两种不同的本发明的材料,和/或在存在或不存在一种或多种附加金属如一种或多种过渡金属的情况下和/或在特定量的附加金属如过渡金属的情况下,其中根据特别优选的实施方案,所述一种或多种过渡金属包含Cu和/或Fe,更优选Cu。也可以将至少两种不同的本发明的材料与至少一种其它催化活性材料或对预期用途有活性的材料共混。

[0157] 也可以将该催化剂布置在基底上。该基底可以是通常用于制备催化剂的任何材料

并通常包含陶瓷或金属蜂窝结构。可以使用任何合适的基底,如具有从基底入口或出口面贯穿其中的细平行气流通道的类型的整料基底,以使通道对流过其中的流体开放(被称作蜂窝流通型基底)。从它们的流体入口到它们的流体出口基本为直线路径的通道由壁划定,将催化材料作为洗涂层(washcoat)布置在其上以使流过通道的气体接触催化材料。该整料基底的流道是薄壁通道,其可具有任何合适的横截面形状和尺寸,如梯形、矩形、正方形、正弦曲线、六角形、椭圆形、圆形等。此类结构可含有大约60至大约400或更多个气体入口(即孔隙)/平方英寸(2.54cm x 2.54cm)横截面。

[0158] 基底也可以是壁流式过滤器基底,其中交替堵塞通道,以使从一个方向(入口方向)进入通道的气态料流流过通道壁并从另一方向(出口方向)离开通道。可以将催化剂组合涂布在流通式或壁流式过滤器上。如果使用壁流式基底,所得系统能够与气态污染物一起除去颗粒物。该壁流式过滤器基底可以由本领域中公知的材料,如堇青石、钛酸铝或碳化硅制成。要理解的是,该催化组合在壁流式基底上的载量取决于基底性质,如孔隙率和壁厚度,并通常低于在流通式基底上的载量。

[0159] 陶瓷基底可以由任何合适的耐火材料,例如堇青石、堇青石-氧化铝、氮化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆、透锂长石、 $\alpha$ -氧化铝、铝硅酸盐等制成。

[0160] 可用于本发明的实施方案的催化剂的基底也可以是金属性质的并由一种或多种金属或金属合金构成。该金属基底可以以各种形状如波纹片或整料形式使用。合适的金属载体包括耐热金属和金属合金,如钛和不锈钢,以及其它合金,其中铁是基本或主要组分。这样的合金可含有镍、铬和/或铝的一种或多种,且这些金属的总量可以有利地构成该合金的至少15重量%,例如10-25重量%的铬、3-8重量%的铝和最多20重量%的镍。该合金还可含有少量或痕量的一种或多种其它金属,如锰、铜、钒、钛等。该金属基底的表面可以在例如1000℃和更高的高温下氧化,以通过在基底表面上形成氧化物层改进该合金的耐蚀性。这样的高温诱发的氧化可增强耐火金属氧化物载体和助催化金属组分与基底的粘合性。

[0161] 在备选实施方案中,本发明的沸石材料可沉积在开孔泡沫基底上。这样的基底是本领域中公知的并通常由耐火陶瓷或金属材料形成。

[0162] 尤其优选的是含有根据本发明的沸石材料或可根据本发明获得或根据本发明获得的沸石材料的催化剂用于从排气中除去氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的用途,所述排气在使用超过化学计量燃烧所需量的空气的燃烧条件(即,贫燃)下运行的内燃机,特别是柴油机的排气。

[0163] 因此,本发明还涉及从在使用超过化学计量燃烧所需量的空气的燃烧条件(即,贫燃条件)下运行的内燃机,特别是柴油机的排气中除去氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的方法,其中使用含有根据本发明的沸石材料或可根据本发明获得或根据本发明获得的沸石材料的催化剂作为催化活性材料。

[0164] 本发明因此涉及本发明的沸石材料的用途,特别是在催化领域和/或排气处理中,其中所述排气处理包括工业和汽车排气处理。在这些和其它用途中,本发明的沸石材料可例如用作分子筛、催化剂和/或催化剂载体。

[0165] 在涉及在排气处理中使用本发明的沸石材料的本发明的实施方案中,该沸石材料优选用于工业或汽车排气的处理,更优选作为所述用途中的分子筛。在一个特别优选的实施方案中,用于排气处理的沸石材料包含在烃捕集器中。

[0166] 因此,本发明进一步涉及根据本发明的沸石材料(特别是根据如本申请中规定的其优选和特别优选的实施方案的沸石材料)的用途,用作分子筛、吸附剂、用于离子交换、用作催化剂和/或催化剂载体,优选作为用于氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的选择性催化还原(SCR)、用于 $\text{NH}_3$ 的氧化、特别用于柴油系统中的 $\text{NH}_3$ 滑脱物的氧化、用于 $\text{N}_2\text{O}$ 的分解的催化剂,作为流体催化裂化(FCC)法中的添加剂,和/或作为有机转化反应中,优选醇转化成烯烃中,更优选甲醇制烯烃(MTO)催化中的催化剂。但是根据本发明特别优选使用具有CHA型骨架结构的无有机模板的沸石材料作为用于氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的选择性催化还原(SCR)的催化剂。

[0167] 本发明包括下列实施方案,其中这些包括如其中规定的各自的从属关系所示的具体实施方案组合:

[0168] 1.一种制备具有包含 $\text{YO}_2$ 和 $\text{X}_2\text{O}_3$ 的CHA型骨架结构的沸石材料的方法,其中所述方法包括步骤:

[0169] (1)提供一种混合物,包含一种或多种 $\text{YO}_2$ 源、一种或多种 $\text{X}_2\text{O}_3$ 源、一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 的化合物、和一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{N}^+$ 的化合物作为结构导向剂;

[0170] (2)使步骤(1)中获得的混合物结晶以获得具有CHA型骨架结构的沸石材料;

[0171] 其中Y是四价元素且X是三价元素,

[0172] 其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 和 $\text{R}^7$ 彼此独立地代表烷基,且

[0173] 其中 $\text{R}^8$ 代表环烷基。

[0174] 2.实施方案1的方法,其中步骤(1)中提供的混合物优选不含任何显著量的 $\text{Z}_2\text{O}_5$ 源,其中Z是P,优选P和As,其中Z更优选是作为在步骤(2)中结晶的CHA型骨架结构中的 $\text{Z}_2\text{O}_5$ 的来源的任何五价元素。

[0175] 3.实施方案1或2的方法,其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 和 $\text{R}^7$ 彼此独立地代表任选取代和/或任选支化的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )烷基,优选( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )烷基,更优选( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )烷基,更优选( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ )烷基,再更优选代表任选取代的甲基或乙基,其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 和 $\text{R}^7$ 再更优选代表任选取代的甲基,优选未取代的甲基。

[0176] 4.实施方案1至3任一项的方法,其中 $\text{R}^8$ 代表任选杂环的和/或任选取代的5-至8-元环烷基,优选代表5-至7-元环烷基,更优选代表5-或6-元环烷基,其中 $\text{R}^8$ 再更优选代表任选杂环的和/或任选取代的6-元环烷基,优选为任选取代的环己基,更优选为未取代的环己基。

[0177] 5.实施方案1至4任一项的方法,其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{N}^+$ 的化合物包含一种或多种N,N,N-三( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )烷基-( $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$ )环烷基铵化合物,优选一种或多种N,N,N-三( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ )烷基-( $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ )环烷基铵化合物,更优选一种或多种N,N,N-三( $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ )烷基-( $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ )环烷基铵化合物,更优选一种或多种N,N,N-三( $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ )烷基-环戊基铵和/或一种或多种N,N,N-三( $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ )烷基-环己基铵化合物,更优选选自N,N,N-三乙基-环己基铵、N,N-二乙基-N-甲基-环己基铵、N,N-二甲基-N-乙基-环己基铵、N,N,N-三甲基-环己基铵化合物和其中两种或更多种的混合物的一种或多种化合物,其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{N}^+$ 的化合物更优选包含一种或多种N,N,N-三甲基-环己基铵化合物,且其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{N}^+$ 的化合物更优选由一种或多种N,N,N-三甲基-环己基铵化合物构成。

[0178] 6. 实施方案1至5任一项的方法, 其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物包含选自四(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基铵化合物, 优选四(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基铵化合物, 更优选四(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基铵化合物, 更优选四(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基铵化合物的一种或多种化合物, 其中烷基取代基彼此独立地为任选取代和/或任选支化的, 且其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物更优选选自任选取代和/或任选支化的四丙基铵化合物、乙基三丙基铵化合物、二乙基二丙基铵化合物、三乙基丙基铵化合物、甲基三丙基铵化合物、二甲基二丙基铵化合物、三甲基丙基铵化合物、四乙基铵化合物、三乙基甲基铵化合物、二乙基二甲基铵化合物、乙基三甲基铵化合物、四甲基铵化合物和其中两种或更多种的混合物, 优选选自任选取代和/或任选支化的四乙基铵化合物、三乙基甲基铵化合物、二乙基二甲基铵化合物、乙基三甲基铵化合物、四甲基铵化合物和其中两种或更多种的混合物, 优选选自任选取代的四甲基铵化合物, 其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物更优选包含一种或多种四甲基铵化合物, 且其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物更优选由一种或多种四甲基铵化合物构成。

[0179] 7. 实施方案1至6任一项的方法, 其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物和/或所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的化合物是盐, 优选选自卤化物, 优选氯化物和/或溴化物, 更优选氯化物, 氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、乙酸盐和其中两种或更多种的混合物, 更优选选自氯化物、氢氧化物、硫酸盐和其中两种或更多种的混合物的一种或多种盐, 其中所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的化合物和/或所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的化合物更优选是四烷基铵氢氧化物和/或氯化物, 再更优选四烷基铵氢氧化物。

[0180] 8. 实施方案1至7任一项的方法, 其中Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge和其中两种或更多种的混合物, Y优选是Si。

[0181] 9. 实施方案1至8任一项的方法, 其中所述一种或多种YO<sub>2</sub>源包含选自热解法二氧化硅、硅水溶胶、反应性非晶固体二氧化硅、硅胶、硅酸、水玻璃、水合偏硅酸钠、倍半硅酸盐、二硅酸盐、胶体二氧化硅、硅酸酯和其中两种或更多种的混合物, 优选选自热解法二氧化硅、硅水溶胶、反应性非晶固体二氧化硅、硅胶、硅酸、胶体二氧化硅、硅酸酯和其中两种或更多种的混合物, 更优选选自热解法二氧化硅、硅水溶胶、反应性非晶固体二氧化硅、硅胶、胶体二氧化硅和其中两种或更多种的混合物的一种或多种化合物, 其中所述一种或多种YO<sub>2</sub>源再更优选包含热解法二氧化硅和/或胶体二氧化硅, 优选胶体二氧化硅。

[0182] 10. 实施方案1至9任一项的方法, 其中X选自Al、B、In、Ga和其中两种或更多种的混合物, X优选是Al和/或B, 更优选是Al。

[0183] 11. 实施方案1至10任一项的方法, 其中所述一种或多种X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源包含选自氧化铝、铝酸盐、铝盐和其中两种或更多种的混合物, 优选选自氧化铝、铝盐和其中两种或更多种的混合物, 更优选选自氧化铝、三(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)醇铝、AlO(OH)、Al(OH)<sub>3</sub>、卤化铝, 优选氟化铝和/或氯化铝和/或溴化铝, 更优选氟化铝和/或氯化铝, 再更优选氯化铝、硫酸铝、磷酸铝、氟硅酸铝和其中两种或更多种的混合物, 更优选选自三(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)醇铝、AlO(OH)、Al(OH)<sub>3</sub>、氯化铝、硫酸铝、磷酸铝和其中两种或更多种的混合物, 更优选选自三(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)醇铝、AlO(OH)、Al(OH)<sub>3</sub>、氯化铝、硫酸铝和其中两种或更多种的混合物, 更优选选自三丙醇铝、AlO(OH)、硫酸铝和其中两种或更多种的混合物的一种或多种化合物, 其中所述一种或多种X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源更优选包含三异

丙醇铝,且其中所述一种或多种 $X_2O_3$ 源再更优选由三异丙醇铝构成。

[0184] 12.实施方案1至11任一项的方法,其中根据步骤(1)的混合物进一步包含一种或多种溶剂,其中所述一种或多种溶剂优选包含水,优选蒸馏水,其中更优选包含水作为根据步骤(1)的混合物中的所述一种或多种溶剂,优选蒸馏水。

[0185] 13.实施方案1至12任一项的方法,其中在根据步骤(1)提供的混合物中所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ : $YO_2$ 的摩尔比在0.005至0.5范围内,优选0.01至0.25,更优选0.03至0.2,更优选0.05至0.15,更优选0.07至0.12,更优选0.08至0.1,再更优选0.085至0.010。

[0186] 14.实施方案1至13任一项的方法,其中在根据步骤(1)提供的混合物中所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ : $YO_2$ 的摩尔比在0.001至2.0范围内,优选0.005至1.0,更优选0.01至0.5,更优选0.03至0.3,更优选0.05至0.25,更优选0.07至0.22,更优选0.08至0.2,更优选0.09至0.19,再更优选0.10至0.18。

[0187] 15.实施方案1至14任一项的方法,其中在根据步骤(1)提供的混合物中所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 与所述一种或多种四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的摩尔比 $R^1R^2R^3R^4N^+ : R^5R^6R^7R^8N^+$ 在0.01至5范围内,优选0.05至2,更优选0.1至1.5,更优选0.2至1.2,更优选0.3至1.1,更优选0.4至0.1,更优选0.45至0.65,再更优选0.5至0.9。

[0188] 16.实施方案1至15任一项的方法,其中步骤(2)中的结晶涉及所述混合物的加热,优选在90至250℃,优选100至220℃,更优选130至200℃,更优选150至190℃,更优选160至180℃,再更优选165至175℃范围内的温度下的加热。

[0189] 17.实施方案1至16任一项的方法,其中步骤(2)中的结晶在溶剂热条件下,优选在水热条件下进行。

[0190] 18.实施方案1至17任一项的方法,其中步骤(2)中的结晶涉及所述混合物加热3至40小时,优选5至30小时,更优选8至25小时,更优选10至21小时,更优选13至20小时,再更优选15至20小时。

[0191] 19.实施方案1至18任一项的方法,其中步骤(2)中的结晶涉及搅动所述混合物,优选通过搅拌。

[0192] 20.实施方案1至19任一项的方法,其进一步包含一个或多个下列步骤

[0193] (3)分离所述沸石材料,优选通过过滤进行分离,

[0194] 和/或

[0195] (4)洗涤所述沸石材料,

[0196] 和/或

[0197] (5)干燥和/或煅烧所述沸石材料,

[0198] 和/或

[0199] (6)对所述沸石材料施以离子交换程序,

[0200] 其中步骤(3)和/或(4)和/或(5)和/或(6)可以以任何顺序进行,且

[0201] 其中一个或多个所述步骤优选重复一次或多次。

[0202] 21.实施方案20的方法,其中在所述至少一个步骤(6)中,离子交换所述沸石骨架中所含的一种或多种离子非骨架元素,优选与一种或多种阳离子和/或阳离子元素交换,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Sr、Zr、Cr、Mg、Mo、Fe、Co、Ni、

Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au和其中两种或更多种的混合物,更优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Sr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,更优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Cr、Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,更优选选自Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素更优选包含Cu和/或Fe,优选Cu,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素再更优选由Cu和/或Fe,优选Cu构成,且

[0203] 其中所述一种或多种离子非骨架元素优选包含 $H^+$ 和/或碱金属,所述碱金属优选选自Li、Na、K、Cs和其中两种或更多种的组合,更优选选自Li、Na、K和其中两种或更多种的组合,其中所述碱金属更优选是Na和/或K,再更优选Na。

[0204] 22. 实施方案1至21任一项的方法,其中步骤(1)中提供的混合物不含任何显著量的含三甲基苄基铵的化合物,优选不含任何显著量的三烷基苄基铵化合物,其中步骤(1)中提供的混合物优选不含任何显著量的除作为结构导向剂的所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的化合物外的有机模板,其中步骤(1)中提供的混合物更优选不含任何显著量的除所述一种或多种含四烷基铵阳离子 $R^5R^6R^7R^8N^+$ 的化合物外的结构导向剂,且其中步骤(1)中提供的混合物再更优选仅含一种或多种N,N,N-三甲基-环己基铵化合物,优选N,N,N-三甲基-环己基氢氧化铵作为用于步骤(2)中的具有CHA型骨架结构的沸石材料的结晶的结构导向剂。

[0205] 23. 实施方案1至22任一项的方法,其中步骤(1)中提供的混合物进一步包含晶种,优选含具有CHA型骨架结构的沸石材料的晶种,其中所述晶种的沸石材料优选根据实施方案1至22任一项可获得和/或获得。

[0206] 24. 实施方案23的方法,其中基于所述至少一种 $YO_2$ 源中的100重量% $YO_2$ 计,在根据步骤(1)的混合物中的晶种的量为0.1至20重量%,基于100重量%的 $YO_2$ 计,优选0.5至15重量%,更优选1至12重量%,更优选1.5至10重量%,更优选2至8重量%,更优选2.5至6重量%,更优选3至5重量%,再更优选3.5至4.5重量%。

[0207] 25. 根据实施方案1至24任一项的方法可获得和/或获得的具有CHA型骨架结构的合成沸石材料。

[0208] 26. 具有CHA型骨架结构的合成沸石材料,优选根据实施方案1至24任一项的方法可获得和/或获得,其中所述CHA型骨架结构包含 $YO_2$ 和 $X_2O_3$ ,其中Y是四价元素且X是三价元素,且其中所述沸石材料的红外光谱包含:

[0209] 在 $3,720$ 至 $3,740\text{cm}^{-1}$ 范围内的第一吸收带(B1);和

[0210] 在 $1,850$ 至 $1,890\text{cm}^{-1}$ 范围内的第二吸收带(B2);

[0211] 其中第一吸收带与第二吸收带的最大吸光度的比率B1:B2包含在0.5至1.55,优选0.8至1.45,更优选1.0至1.4,更优选1.1至1.38,更优选1.2至1.37,更优选1.3至1.36,更优选1.33至1.35的范围内。

[0212] 27. 实施方案26的沸石材料,其中所述沸石材料的粒度D10包含在500至2,500纳米,优选600至2,000纳米,更优选800至1,800纳米,更优选1,000至1,600纳米,更优选1,200至1,500纳米,更优选1,300至1,400纳米的范围内。

[0213] 28. 实施方案26的沸石材料,其中所述沸石材料的平均粒度D50包含在700至3,500纳米,优选900至3,000纳米,更优选1,100至2,800纳米,更优选1,300至2,500纳米,更优选



1,500至2,200纳米,更优选1,550至2,000纳米,更优选1,600至1,900纳米,更优选1,650至1,850纳米的范围内。

[0214] 29.实施方案26的沸石材料,其中所述沸石材料的粒度D90包含在900至4,500纳米,优选1,100至4,000纳米,更优选1,400至3,800纳米,更优选1,600至3,500纳米,更优选1,800至3,200纳米,更优选2,000至2,900纳米,更优选2,100至2,700纳米,更优选2,200至2,600纳米,更优选2,250至2,550纳米,更优选2,300至2,500纳米的范围内。

[0215] 30.实施方案26的沸石材料,其中所述沸石材料的粒度D10包含在1,200至1,500纳米,更优选1,250至1,450纳米,更优选1,300至1,400纳米的范围内,

[0216] 其中所述沸石材料的平均粒度D50包含在1,550至1,950纳米,优选1,600至1,900纳米,更优选1,650至1,850纳米的范围内,且

[0217] 其中所述沸石材料的粒度D90包含在2,000至2,900纳米,优选2,100至2,700纳米,更优选2,200至2,600纳米,更优选2,250至2,550纳米,更优选2,300至2,500纳米的范围内。

[0218] 31.实施方案26至30任一项的沸石材料,其中所述CHA型骨架不含任何显著量的元素P和/或As,优选不含任何显著量的选自P、As、V和其中两种或更多种的组合的一种或多种元素,更优选不含任何显著量的选自P、As、Sb、Bi、V、Nb、Ta和其中两种或更多种的组合的一种或多种元素,其中所述骨架结构再更优选不含任何显著量的任何五价元素Z作为骨架元素。

[0219] 32.实施方案26至31任一项的沸石材料,其中所述沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR包含:

[0220] 在55.0至61.5ppm,优选56.0至60.5ppm,更优选56.5至60.0ppm,更优选57.0至59.5ppm,更优选57.5至59.0ppm,更优选57.8至58.7ppm,更优选58.0至58.5ppm,再更优选58.1至58.3ppm的范围内的第一峰(P1);和

[0221] 在-0.0至-7.0ppm,更优选-0.5至-6.0ppm,更优选-1.0至-5.5ppm,更优选-1.5至-5.0ppm,更优选-2.0至-4.5ppm,更优选-2.3至-4.1ppm,更优选-2.5至-3.8ppm,更优选-2.7至-3.6ppm,再更优选-2.8至-3.4ppm的范围内的第二峰(P2);

[0222] 其中所述沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR中的第一和第二峰的积分提供包含在1:(0.005-0.17),优选1:(0.01-0.16),更优选1:(0.03-0.15),更优选1:(0.05-0.145),更优选1:(0.08-0.14),更优选1:(0.10-0.135),更优选1:(0.11-0.13),再更优选1:(0.115-0.125)的范围内的积分值比率P1:P2。

[0223] 33.实施方案26至32任一项的沸石材料,其中所述沸石材料的<sup>29</sup>Si MAS NMR包含:

[0224] 在-102.0至-106.0ppm,优选-102.5至-105.5ppm,优选-103.0至-105.0ppm,优选-103.2至-104.8ppm,优选-103.4至-104.5ppm,优选-103.6至-104.3ppm,再更优选-103.8至-104.1ppm的范围内的第一峰(P' 1);和

[0225] 在-108.0至-112.5ppm,优选-109.0至-111.5ppm,优选-109.5至-111.0ppm,优选-110.0至-110.5ppm,再更优选-110.2至-110.3ppm的范围内的第二峰(P' 2),

[0226] 其中所述沸石材料的<sup>29</sup>Si MAS NMR中的第一和第二峰的积分提供包含在0.05至0.90,优选0.10至0.70,更优选0.15至0.60,更优选0.20至0.50,更优选0.25至0.45,更优选0.30至0.40,更优选0.32至0.38,再更优选0.34至0.36的范围内的积分值比率P' 1:P' 2。

[0227] 34.实施方案26至33任一项的沸石材料,其中所述CHA型骨架不含有任何显著量的P和/或As,优选不含有任何显著量的选自P、As、V和其中两种或更多种的组合的一种或多种

元素,更优选不含有任何显著量的选自P、As、Sb、Bi、V、Nb、Ta和其中两种或更多种的组合的一种或多种元素,其中所述骨架结构再更优选不含任何显著量的任何五价元素Z作为骨架元素,且

[0228] 其中所述沸石材料优选不含SSZ-13和/或SSZ-15。

[0229] 35. 实施方案26至34任一项的沸石材料,其中 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比在4至200范围内,优选10至100,更优选16至60,更优选20至40,更优选23至35,再更优选25至30。

[0230] 36. 实施方案26至35任一项的沸石材料,其中Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge和其中两种或更多种的混合物,Y优选是Si。

[0231] 37. 实施方案26至36任一项的沸石材料,其中X选自Al、B、In、Ga和其中两种或更多种的混合物,X优选是Al和/或B,更优选是Al。

[0232] 38. 实施方案26至37任一项的沸石材料,其中所述沸石材料包含一种或多种阳离子和/或阳离子元素作为离子非骨架元素,所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素优选包含选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Sr、Zr、Cr、Mg、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au和其中两种或更多种的混合物,更优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Sr、Cr、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,更优选选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、Cr、Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物,更优选选自Mg、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag和其中两种或更多种的混合物的一种或多种,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素更优选包含Cu和/或Fe,优选Cu,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素再更优选由Cu和/或Fe,优选Cu构成。

[0233] 39. 实施方案38的沸石材料,其中所述一种或多种阳离子和/或阳离子元素以基于所述沸石材料中包含的100重量%的 $Y_2O_3$ 计为0.01至25重量%,优选0.05至15.0重量%,更优选0.1至10.0重量%,更优选0.5至6.0重量%,更优选1.0至4.0重量%,更优选1.5至3.5重量%,更优选2.0至3.0重量%,更优选2.3至2.7重量%的量包含在所述沸石材料中。

[0234] 40. 实施方案26至39任一项的沸石材料,其中根据DIN 66135测定的所述沸石材料的BET表面积在100至850平方米/克范围内,优选300至800平方米/克,更优选400至750平方米/克,更优选500至700平方米/克,更优选550至650平方米/克,更优选580至620平方米/克,更优选590至610平方米/克。

[0235] 41. 根据实施方案25至40的具有CHA型骨架结构的合成沸石材料的用途,用作分子筛、用作吸附剂、用于离子交换、用作催化剂和/或催化剂载体,优选用于氮氧化物 $NO_x$ 的选择性催化还原(SCR)、用于 $NH_3$ 的氧化、特别是用于柴油系统中的 $NH_3$ 滑脱物的氧化、用于 $N_2O$ 的分解的催化剂;用作流体催化裂化(FCC)法中的添加剂;和/或用作有机转化反应中、优选醇转化成烯烃中、更优选甲醇制烯烃(MTO)催化中的催化剂。

## 附图说明

[0236] 图1至6分别显示对根据实施例2和3和对比例1、2、3和4获得的结晶材料得到的红外光谱。在这些图中,沿横坐标显示以 $cm^{-1}$ 计的波数,沿纵坐标绘制吸光度。

[0237] 图7显示根据对比例5获得的反应产物的X-射线衍射图样(使用Cu  $K\alpha-1$ 辐射测量)。为了对比,作为参照在非晶材料的衍射图中标示了CHA型结构的线图样。在该图中,沿横坐标显示以 $^\circ$ 计的角度 $2\theta$ ,沿纵坐标绘制了强度。

[0238] 图8显示根据对比例6获得的反应产物的X-射线衍射图样(使用Cu  $K\alpha-1$ 辐射测

量)。在鉴定反应产物的尝试中,作为参照在非晶材料的衍射图中标示了氢钠铝硅酸盐结构( $\text{H}_{1.98}\text{Na}_{0.02}\text{Al}_2\text{Si}_{50}\text{O}_{104}$ )、石英结构和CHA型结构的线图样。在该图中,沿横坐标显示以 $^\circ$ 计的角度 $2\theta$ ,沿纵坐标绘制了强度。

### 实施例

[0239] 使用配有Sol-X检测器的Advance D8Series 2衍射仪(Bruker/AXS)使用Cu K $\alpha$ -1辐射进行对粉状材料的X-射线衍射实验。

[0240] 通过在10kHz魔角旋转下用 $15^\circ$ 脉冲直接激发来测量 $^{27}\text{Al}$  MAS固态NMR实验,使用250ms循环延迟和20ms采集时间。数据用50Hz指数谱线增宽处理。

[0241] 使用具有300MHz  $^1\text{H}$  Larmor频率的Bruker Avance光谱仪(Bruker Biospin, Germany)进行 $^{29}\text{Si}$  MAS固态NMR实验。使用Bruker Topspin在全光谱宽度上在30Hz指数谱线增宽、手动定相和手动基线校正下处理光谱。以聚合物Q8M8作为二级外标(external secondary standard)、通过将三甲基甲硅烷基M基团的共振设定为12.5ppm,引用光谱。

[0242] 红外光谱由不含载体材料的样品获得,其中所述样品在测量前在高真空中在300 $^\circ\text{C}$ 下加热3小时。使用Nicolet 6700光谱仪在具有 $\text{CaF}_2$ 窗的高真空测量单元(measurement cell)中进行测量。将所得数据转化成吸光度值,并在基线校正后对该光谱进行分析。

[0243] 通过将0.1克沸石粉末分散在100克 $\text{H}_2\text{O}$ 中并通过超声处理10分钟,进行样品的粒度分布。在带有Malvern Zeta Sizer软件,版本6.34的Zetasizer Nano ZS上进行动态光散射,对各样品进行5轮,测量时间为10秒。所给值是以纳米为单位的按数目计的平均粒度。

[0244] 实施例1:使用三甲基环己基铵和四甲基铵制备具有CHA骨架结构的沸石材料

[0245] 将692.01克N,N,N-三甲基环己基氢氧化铵(20重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液)与56.54克三异丙醇铝和150.62克四甲基氢氧化铵(25重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液)混合。此后,将692.01克胶体二氧化硅(LUDOX AS 40;在 $\text{H}_2\text{O}$ 中的40重量%胶体溶液)和11克菱沸石作为晶种添加到搅拌的混合物中。将所得凝胶置于总容积2.5升的搅拌高压釜中。将高压釜在7小时内加热到170 $^\circ\text{C}$ 。温度保持恒定30小时。此后将高压釜冷却到室温。然后,通过过滤分离固体并用蒸馏水强洗涤直至洗水pH为7。最后将固体在120 $^\circ\text{C}$ 下干燥10小时,提供308克产物,其随后在空气下在550 $^\circ\text{C}$ 下煅烧5小时。

[0246] 经由XRD的材料表征证实了产物的CHA型骨架结构并提供117纳米的平均晶体粒度和88%的结晶度。该材料表现出630平方米/克的BET表面积。煅烧前的元素分析显示样品中36重量%Si、2.2重量%Al、11.8重量%C、1.6重量%N和0.07重量%Na,由此提供31的 $\text{SiO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ 原子比(SAR)。

[0247] 煅烧样品的粒度分布提供1.4微米的D10值、1.89微米的D50值和2.58微米的D90值。

[0248] 该沸石材料的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR显示在-103.8和-110.2ppm的峰、其中峰的积分分别提供0.397和1的信号相对强度。

[0249] 该沸石材料的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR显示在58.3和-0.7ppm的峰,其中峰的积分分别提供1和0.112的信号相对强度。

[0250] 实施例2:使用三甲基环己基铵和四甲基铵制备具有CHA骨架结构的沸石材料

[0251] 将534.54克N,N,N-三甲基环己基氢氧化铵(20重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液)与56.54克三异丙

醇铝和150.62克四甲基氢氧化铵 (25重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液) 混合。此后,将692.01克胶体二氧化硅 (LUDOX AS 40;在 $\text{H}_2\text{O}$ 中的40重量%胶体溶液) 和11克菱沸石作为晶种添加到搅拌的混合物中。将所得凝胶置于总容积2.5升的搅拌高压釜中。将高压釜在7小时内加热到170℃。温度保持恒定30小时。此后将高压釜冷却到室温。然后,通过过滤分离固体并用蒸馏水强洗涤直至洗水pH为7。最后将固体在120℃下干燥10小时,提供327克产物,其随后在550℃下煅烧5小时,提供296克白色粉末。

[0252] 经由XRD的材料表征证实了产物的CHA型骨架结构并提供117纳米的平均晶体粒度和92%的结晶度。该材料表现出613平方米/克的BET表面积、1.07立方厘米/克的孔隙体积和0.68纳米的中值孔隙宽度。煅烧前的元素分析显示样品中36重量%Si、2.9重量%Al、12.9重量%C、1.6重量%N和0.13重量%Na,由此提供25的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 原子比 (SAR)。

[0253] 煅烧样品的红外光谱显示在图1中,其中尤其可以看见具有在 $3,732\text{cm}^{-1}$ 和 $1,866\text{cm}^{-1}$ 的最大值的吸收带,这显示1.33的前者与后者的最大吸收比率。

[0254] 煅烧样品的粒度分布提供1.3微米的D10值、1.69微米的D50值和2.25微米的D90值。

[0255] 该沸石材料的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR显示在-104.1和-110.3ppm的峰,其中峰的积分分别提供0.334和1的信号相对强度。

[0256] 该沸石材料的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR显示在58.3和-6.3ppm的峰,其中峰的积分分别提供1和0.124的信号相对强度。

[0257] 实施例3:使用三甲基环己基铵和四甲基铵制备具有CHA骨架结构的沸石材料

[0258] 将276.8千克N,N,N-三甲基环己基氢氧化铵 (20重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液) 与34.80千克三异丙醇铝和77.99千克四甲基氢氧化铵 (25重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液) 混合。此后,将358.32千克胶体二氧化硅 (LUDOX AS 40;在 $\text{H}_2\text{O}$ 中的40重量%胶体溶液) 和5.73千克CHA晶种添加到搅拌的混合物中。将所得凝胶置于总容积1600升的搅拌高压釜中。将高压釜在7小时内加热到170℃。温度保持恒定18小时。此后将高压釜冷却到室温。然后,通过过滤分离固体并强洗涤直至洗水pH为7。最后将固体在120℃下干燥10小时。该材料随后在550℃下煅烧5小时。

[0259] 经由XRD的材料表征证实了产物的CHA型骨架结构并提供118纳米的平均晶体粒度和92%的结晶度。该材料表现出654平方米/克的BET表面积、1.09立方厘米/克的孔隙体积和0.68纳米的中值孔隙宽度。煅烧前的元素分析显示样品中37重量%Si、2.8重量%Al、12.1重量%C、1.6重量%N和0.11重量%Na,由此提供25的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 原子比 (SAR)。

[0260] 煅烧样品的红外光谱显示在图2中,其中尤其可以看见具有在 $3,733\text{cm}^{-1}$ 和 $1,866\text{cm}^{-1}$ 的最大值的吸收带,这显示1.35的前者与后者的最大吸收比率。

[0261] 煅烧样品的粒度分布提供0.40微米的D10值、0.58微米的D50值和0.89微米的D90值。

[0262] 该沸石材料的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR显示在-104.2和-110.5ppm的峰,其中峰的积分分别提供0.394和1的信号相对强度。

[0263] 该沸石材料的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR显示在58.5和-2.7ppm的峰,其中峰的积分分别提供1和0.225的信号相对强度。

[0264] 对比例1:使用金刚烷基三甲基铵和四甲基铵制备具有CHA骨架结构的沸石材料

[0265] 将554.6克1-金刚烷基三甲基氢氧化铵 (20.44重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液) 与101.9克三异丙

醇铝和210.9克四甲基氢氧化铵(25重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液)混合。此后,将1036.2克胶体二氧化硅(LUDOX AS 40;在 $\text{H}_2\text{O}$ 中的40重量%胶体溶液)和20.7克菱沸石作为晶种与96.4克蒸馏水一起添加到搅拌的混合物中。将所得凝胶置于总容积2.5升的搅拌高压釜中。将高压釜在7小时内加热到 $170^\circ\text{C}$ 。温度保持恒定16小时。此后将高压釜冷却到室温。然后,通过过滤分离固体并用蒸馏水强洗涤直至洗水pH为7。最后将固体在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥10小时,提供327克固体产物,其随后在 $600^\circ\text{C}$ 下煅烧5小时,提供296克白色粉末。

[0266] 经由XRD的材料表征证实了产物的CHA型骨架结构并提供119纳米的平均晶体粒度和90%的结晶度。该材料表现出644平方米/克的BET表面积、0.72立方厘米/克的孔隙体积和0.18纳米的中值孔隙宽度。煅烧材料的元素分析显示样品中42重量%Si、3.1重量%Al和0.15重量%Na,由此提供26的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 原子比(SAR)。

[0267] 煅烧样品的红外光谱显示在图3中,其中尤其可以看见具有在 $3,732\text{cm}^{-1}$ 和 $1,869\text{cm}^{-1}$ 的最大值的吸收带,这显示1.72的前者与后者的最大吸收比率。

[0268] 煅烧样品的粒度分布提供0.311微米的D10值、0.476微米的D50值和0.766微米的D90值。

[0269] 该沸石材料的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR显示在-104.3和-110.3ppm的峰,其中峰的积分分别提供0.311和1的信号相对强度。

[0270] 该沸石材料的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR显示在58.6和-0.8ppm的峰,其中峰的积分分别提供1和0.1752的信号相对强度。

[0271] 对比例2:使用金刚烷基三甲基铵和四甲基铵制备具有CHA骨架结构的沸石材料

[0272] 将536.6克1-金刚烷基三甲基氢氧化铵(21.39重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液)与103.9克三异丙醇铝和213.6克四甲基氢氧化铵(25重量% $\text{H}_2\text{O}$ 溶液)混合。此后,将1049.1克胶体二氧化硅(LUDOX AS 40;在 $\text{H}_2\text{O}$ 中的40重量%胶体溶液)和21.0克菱沸石作为晶种与97.6克蒸馏水一起添加到搅拌的混合物中。将所得凝胶置于总容积2.5升的搅拌高压釜中。将高压釜在8小时内加热到 $170^\circ\text{C}$ 。温度保持恒定24小时。此后将高压釜冷却到室温。然后,通过过滤分离固体并用蒸馏水强洗涤直至洗水pH为7。最后将固体在 $120^\circ\text{C}$ 下干燥10小时,然后在 $600^\circ\text{C}$ 下煅烧5小时,由此提供457克白色粉末。

[0273] 经由XRD的材料表征证实了产物的CHA型骨架结构并提供111纳米的平均晶体粒度和92%的结晶度。该材料表现出635平方米/克的BET表面积、1.13立方厘米/克的孔隙体积和0.49纳米的中值孔隙宽度。煅烧材料的元素分析显示样品中41重量%Si、3.1重量%Al和0.11重量%Na,由此提供26的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 原子比(SAR)。

[0274] 煅烧样品的红外光谱显示在图4中,其中尤其可以看见具有在 $3,733\text{cm}^{-1}$ 和 $1,871\text{cm}^{-1}$ 的最大值的吸收带,这显示1.59的前者与后者的最大吸收比率。

[0275] 煅烧样品的粒度分布提供0.257微米的D10值、0.578微米的D50值和1.1微米的D90值。

[0276] 该沸石材料的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR显示在-104.6和-110.6ppm的峰,其中峰的积分分别提供0.288和1的信号相对强度。

[0277] 该沸石材料的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR显示在58.7和-3.5ppm的峰,其中峰的积分分别提供1和0.267的信号相对强度。

[0278] 对比例3:使用三甲基环己基铵制备具有CHA骨架结构的沸石材料

[0279] 291.3克三甲基环己基氢氧化铵(35.0重量%在H<sub>2</sub>O中)与42.88克Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O和160.84毫升1M NaOH水溶液混合。此后将482.62克胶体二氧化硅(LUDOX AS 40;在H<sub>2</sub>O中的40重量%胶体SiO<sub>2</sub>)添加到搅拌的混合物中。最后将3.83克Na-菱沸石(具有30的二氧化硅/氧化铝比)作为晶种分散在该反应混合物中。将所得凝胶置于总容积2.5升的密封高压釜中,其随后加热到170℃48小时。在冷却至室温后,通过过滤分离所得的具有CHA骨架结构的含钠沸石并用2000毫升蒸馏水洗涤三次。此后,该材料在空气下在120℃下干燥10小时,产生245.5克白色粉末。该产物随后在空气下以1K/min的加热速率煅烧到550℃5小时。

[0280] 经由XRD的材料表征证实了产物的CHA型骨架结构并提供150纳米的平均晶体粒度和92%的结晶度。该材料表现出627平方米/克的BET表面积。煅烧材料的元素分析显示样品中37.5重量%Si、1.6重量%Al和0.1重量%Na,由此提供45的SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原子比(SAR)。

[0281] 煅烧样品的红外光谱显示在图5中,其中尤其可以看见具有在3,729cm<sup>-1</sup>和1,872cm<sup>-1</sup>的最大值的吸收带,这显示1.46的前者与后者的最大吸收比率。

[0282] 煅烧样品的粒度分布提供0.49微米的D10值、0.637微米的D50值和0.839微米的D90值。

[0283] 该沸石材料的<sup>29</sup>Si MAS NMR显示在-103.8和-110.4ppm的峰,其中峰的积分分别提供0.266和1的信号相对强度。

[0284] 该沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR显示在57.5和-0.0ppm的峰,其中峰的积分分别提供1和0.005的信号相对强度。

[0285] 对比例4:使用金刚烷基三甲基铵制备具有CHA骨架结构的沸石材料

[0286] 将174.6克H<sub>2</sub>O与478.8克20重量%金刚烷基三甲基氢氧化铵水溶液一起搅拌。在搅拌下缓慢加入102.7克NaOH(25重量%在H<sub>2</sub>O中)。在10分钟后,将80.4克三异丙醇铝溶解在反应混合物中,接着在60分钟后加入963.4克胶体二氧化硅(LUDOX AS 40;在H<sub>2</sub>O中的40重量%胶体SiO<sub>2</sub>)。最后将反应混合物搅拌30分钟,然后将其置于高压釜中,加热到170℃20小时。在将高压釜冷却至室温后,借助10重量%HN<sub>3</sub>水溶液将所得分散体调节至pH值7。此后将所得固体过滤并用蒸馏水洗涤直至达到低于200μS的电导率。此后该固体首先在120℃下干燥10小时,然后在空气下在600℃下煅烧6小时,提供391克白色粉末。

[0287] 经由XRD的材料表征证实产物的CHA型骨架结构并提供55纳米的平均晶体粒度和88%的结晶度。该材料表现出615平方米/克的BET表面积、1.59立方厘米/克的孔隙体积和0.88纳米的中值孔隙宽度。煅烧材料的元素分析显示样品中40.5重量%Si、3.1重量%Al和0.62重量%Na,由此提供31的SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原子比(SAR)。

[0288] 煅烧样品的红外光谱显示在图6中,其中尤其可以看见具有在3,733cm<sup>-1</sup>和1,870cm<sup>-1</sup>的最大值的吸收带,这显示2.43的前者与后者的最大吸收比率。

[0289] 煅烧样品的粒度分布提供34纳米的D10值、0.28微米的D50值和1.54微米的D90值。

[0290] 该沸石材料的<sup>29</sup>Si MAS NMR显示在-104.0和-110.5ppm的峰。该沸石材料的<sup>27</sup>Al MAS NMR显示在58.1的峰。

[0291] 对比例5:使用低量的与四甲基铵组合的三甲基环己基铵制备具有CHA骨架结构的沸石材料

[0292] 重复WO 2011/064186 A1的实施例1,不同的是将三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵换成三甲基环己基铵。更具体地,将267.0克N,N,N-三甲基环己基氢氧化铵(20重量%H<sub>2</sub>O溶

液)与62.03克三异丙醇铝和154.92克四甲基氢氧化铵(25重量% $H_2O$ 溶液)混合。此后,将692.01克LUDOX AS 40(在 $H_2O$ 中的40重量%胶体溶液)与210毫升 $H_2O$ 一起添加到该搅拌的混合物中。将所得凝胶置于总容积2.5升的搅拌高压釜中。将高压釜在7小时内加热到170℃。温度保持恒定48小时。此后将高压釜冷却到室温。然后,通过过滤分离固体并用 $H_2O$ 强洗涤直至洗水pH为7。最后将固体在120℃下干燥10小时。

[0293] 所得产物经由XRD的表征显示在图7中并表明非晶材料。为了对比,作为参照在该非晶材料的衍射图中标示了CHA型结构的线图样。

[0294] 相应地,使用三甲基环己基铵模板代替其中教导的N,N-三甲基环己基铵模板作为结构导向剂进行W0 2011/064186 A1的程序没有提供根据本发明的具有CHA型骨架的沸石材料,而是无论如何无法制造任何沸石材料。

[0295] 对比例6:使用低量的与四甲基铵组合的三甲基环己基铵制备具有CHA骨架结构的含硼沸石材料

[0296] 重复EP 2325143 A2的实施例1,只是将三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵换成三甲基环己基铵。更具体地,将577.9克N,N,N-环己基三甲基氢氧化铵(13.3重量%在 $H_2O$ 中)、203.8克四甲基氢氧化铵(25重量% $H_2O$ 溶液)和163.4毫升 $H_2O$ (DI)在烧杯中搅拌10分钟。此后加入31克硼酸(纯度99.6%)。将所得混合物搅拌另外60分钟。将999.6克胶体二氧化硅(LUDOX AS 40)的水悬浮液添加到反应混合物中,接着另外搅拌20分钟,然后还在其中分散20克根据EP 2325143 A2的实施例A制成的B-CHA晶种。最后将该分散体转移到高压釜中。在160℃下在200rpm搅拌速率下进行结晶72小时。

[0297] 通过过滤将所得固体材料与母液分离。此后,所得滤饼在空气下在120℃下干燥240分钟(在30分钟内加热到120℃的加热速率)。由所得白色粉末记录X-射线衍射图。

[0298] 所得产物经由XRD的表征显示在图8中。使用XRD线图样数据库分析图样表明产物由许多结晶化合物的混合物构成,其中并非所有都可识别并且只有其一部分甚至是可能地表现出CHA型结构特有的衍射图样。

[0299] 相应地,使用三甲基环己基铵模板代替其中教导的N,N-三甲基环己基铵模板作为结构导向剂进行EP 2325143 A2的程序也没有提供根据本发明的具有CHA型骨架的纯沸石材料,而是产生产物的复杂混合物,其中只有小部分可能表现出CHA型骨架结构。特别地,如果所述混合物含有具有CHA结构的沸石材料,其不仅以低收率制造,(如果有可能制造的话)还需要彻底的提纯程序将其分离。

[0300] 实施例4:SCR催化剂测试

[0301] 对于催化剂测试,将实施例和对比例中获得的样品随后与铵和铜离子交换以获得具有该交换沸石总重量的2.2至2.9重量%的铜载量的具有CHA型骨架结构的沸石材料。然后将样品与聚环氧乙烷和 $H_2O$ 一起挤出,挤出物在空气下在540℃下煅烧5小时。此后将固体筛分至0.5-1毫米的粒度。所得分离级分在含10vol-% $H_2O$ 的空气下在850℃下老化6小时。分别在200、300和450℃下,使用含500ppm  $NO$ 、500ppm  $NH_3$ 、5% $H_2O$ 、10% $O_2$ 、余量 $N_2$ 的气体料流,使用80,000 $h^{-1}$ 的气时空速GHSV进行对挤出粉末的SCR试验。

[0302] 除对粉末进行的催化测试(“粉末试验”)外,该离子交换样品另外以2.1g/in<sup>3</sup>的洗涂载量涂布在整料上(“Core试验”)。然后将该洗涂样品在含10% $H_2O$ 的空气中在750℃下老化5小时。分别在200和600℃下,使用含500ppm  $NO$ 、500ppm  $NH_3$ 、5% $H_2O$ 、10% $O_2$ (作为空气)、

余量N<sub>2</sub>的气体料流,使用80,000h<sup>-1</sup>的气时空速GHSV进行对洗涂样品的SCR试验。来自粉末和洗涂样品的测试结果显示在表1中。

[0303] 表1:来自SCR测试的结果

		实施例 1	实施例 2	实施例 3			对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
	Cu [wt-%]	2.3	2.5	2.2	2.7	2.9	2.5	2.3	2.5	2.3
粉末 试验										
	在 200℃下的 NO <sub>x</sub> 转化率[%]	71	75	85	<i>n.a</i>	<i>n.a</i>	77	67	82	75
	在 300℃下的 NO <sub>x</sub> 转化率[%]	80	84	89	<i>n.a</i>	<i>n.a</i>	82	69	96	84
	在 450℃下的 NO <sub>x</sub> 转化率[%]	78	80	85	<i>n.a</i>	<i>n.a</i>	76	69	77	74
Core 试验										
	在 200℃下的 NO <sub>x</sub> 转化率[%]	<i>n.a.</i>	67	65	73	75	<i>n.a.</i>	71	64	62
	在 600℃下的 NO <sub>x</sub> 转化率[%]	<i>n.a.</i>	83	88	76	77	<i>n.a.</i>	78	65	67

[0305] 因此,从表1中可以看出,使用本发明的实施例获得的结果清楚表明,根据本发明的实施例(其合成使用四烷基铵阳离子和环烷基铵阳离子的具体组合)获得的沸石材料在SCR催化中表现出改进的性能,特别是在较高温度下。当比较在对本领域中常用于减轻NO<sub>x</sub>排放(如用于处理汽车排气中)的涂覆整料进行的“Core试验”中获得的结果时,这特别明显。因此,尽管具有类似或相同铜载量的本发明的催化剂在较低温度下表现出相当的转化率,但所述转化率在提高温度时提高到令人惊讶的程度,在600℃下明显超过根据对比例获得的催化剂。考虑到尽管对于也使用四烷基铵阳离子但是是与本领域中已知的结构导向剂组合使用而获得的对比例1和2也可观察到NO<sub>x</sub>转化率的一定改进,但所述活性提高明显差于对根据实施例2和3的本发明的催化剂观察到的活性增加,对本发明的催化剂观察到的效果是非常出乎意料的。当比较所述显著活性提高与对比例3和4中的除结构导向剂外不用四烷基铵阳离子获得的材料的所得结果时,同样如此。因此,已经通过对本申请进行的详尽对比测试清楚证实,本发明的材料的出乎意料的性能,特别是它们在SCR中的出色催化表现是对特定结构导向剂与四烷基铵阳离子的非常特定的组合观察到的协同效应的结果,这仅用特定结构导向剂,和用与本发明的方法中所用不同的结构导向剂与四烷基铵阳离子的组合无法实现。

[0306] 因此,本发明提供的具有CHA型骨架的沸石材料不仅在它们独特的物理特性方面,



还由于它们非常出乎意料的化学性质(特别在通过选择性催化还原的 $\text{NO}_x$ 转化中)而更加明显有别于例如可根据现有技术获得的沸石材料,使得它们成为高效SCR催化剂的特别有前途的候选物。这还表现为它们可通过本发明的使用便宜的结构导向剂的特别快速的合成程序高度成本有效地制造。

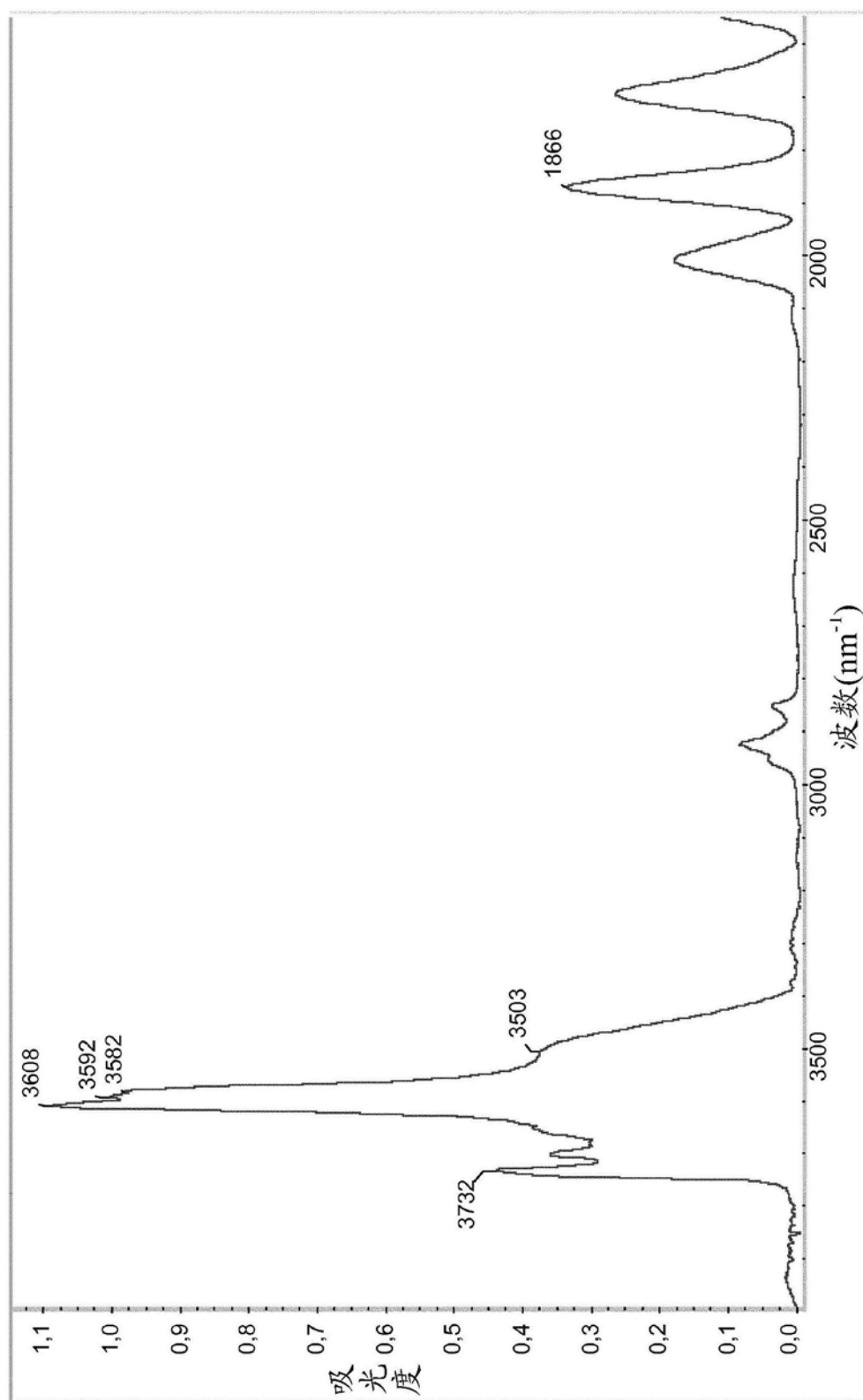


图1

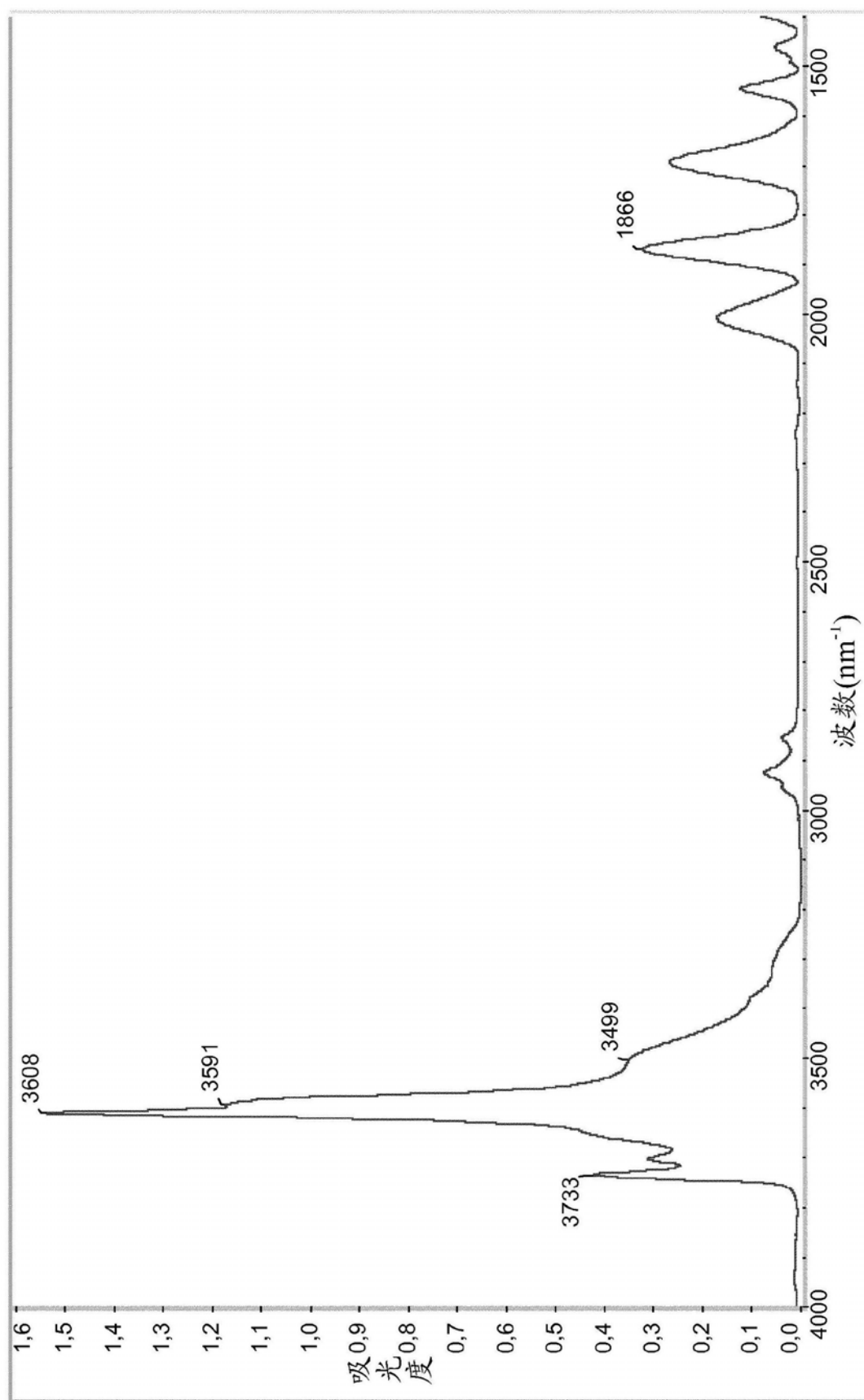


图2

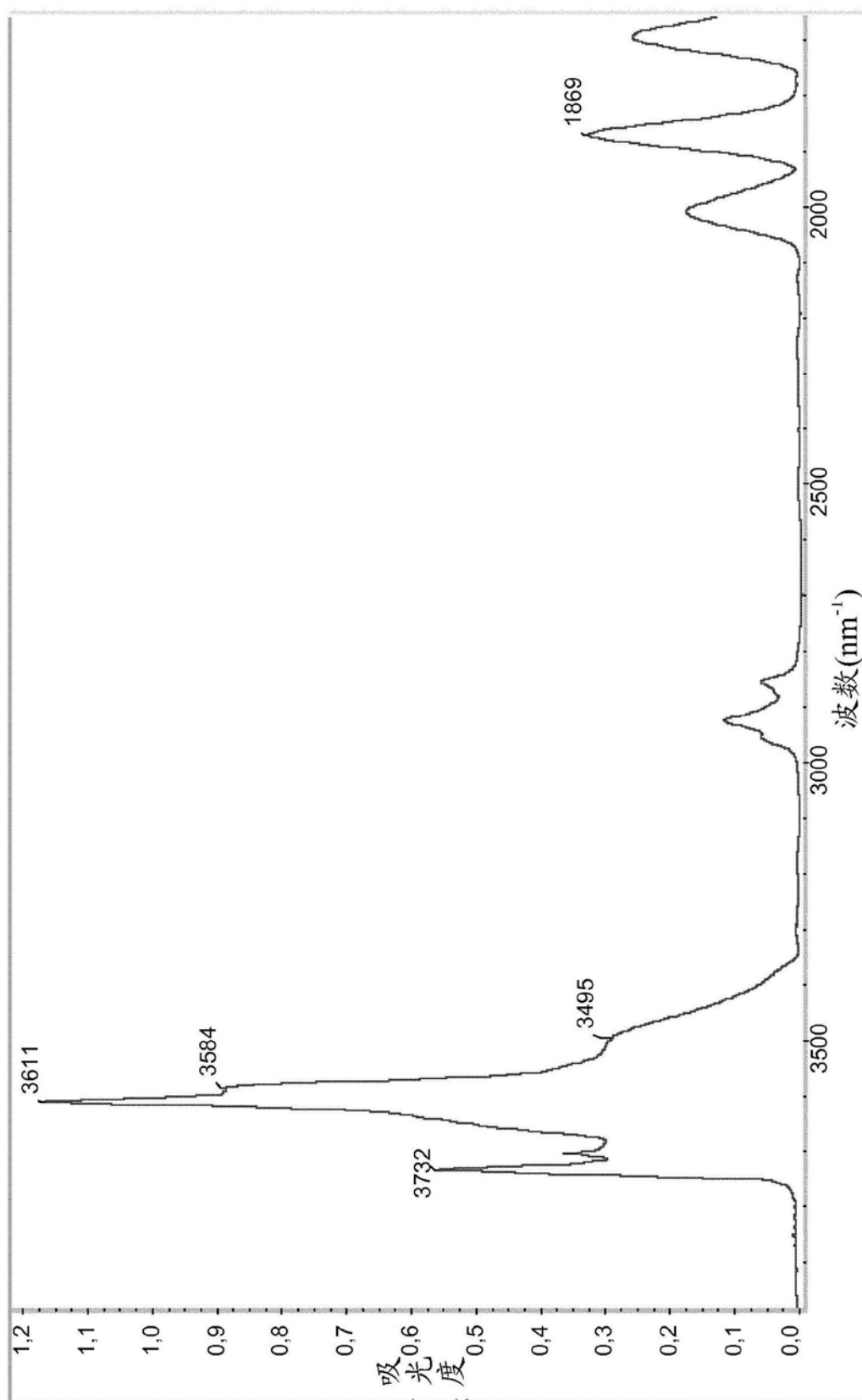


图3

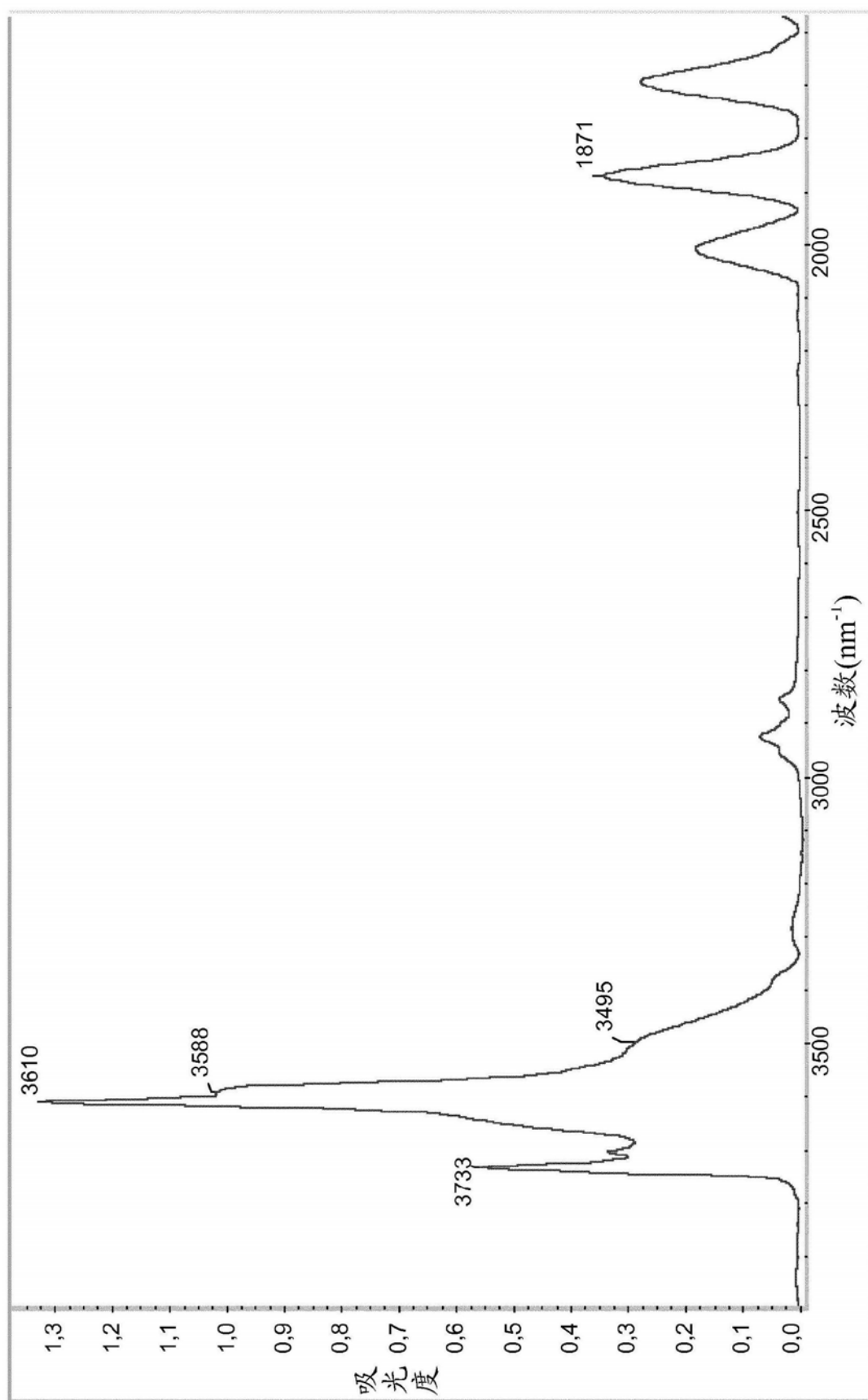


图4

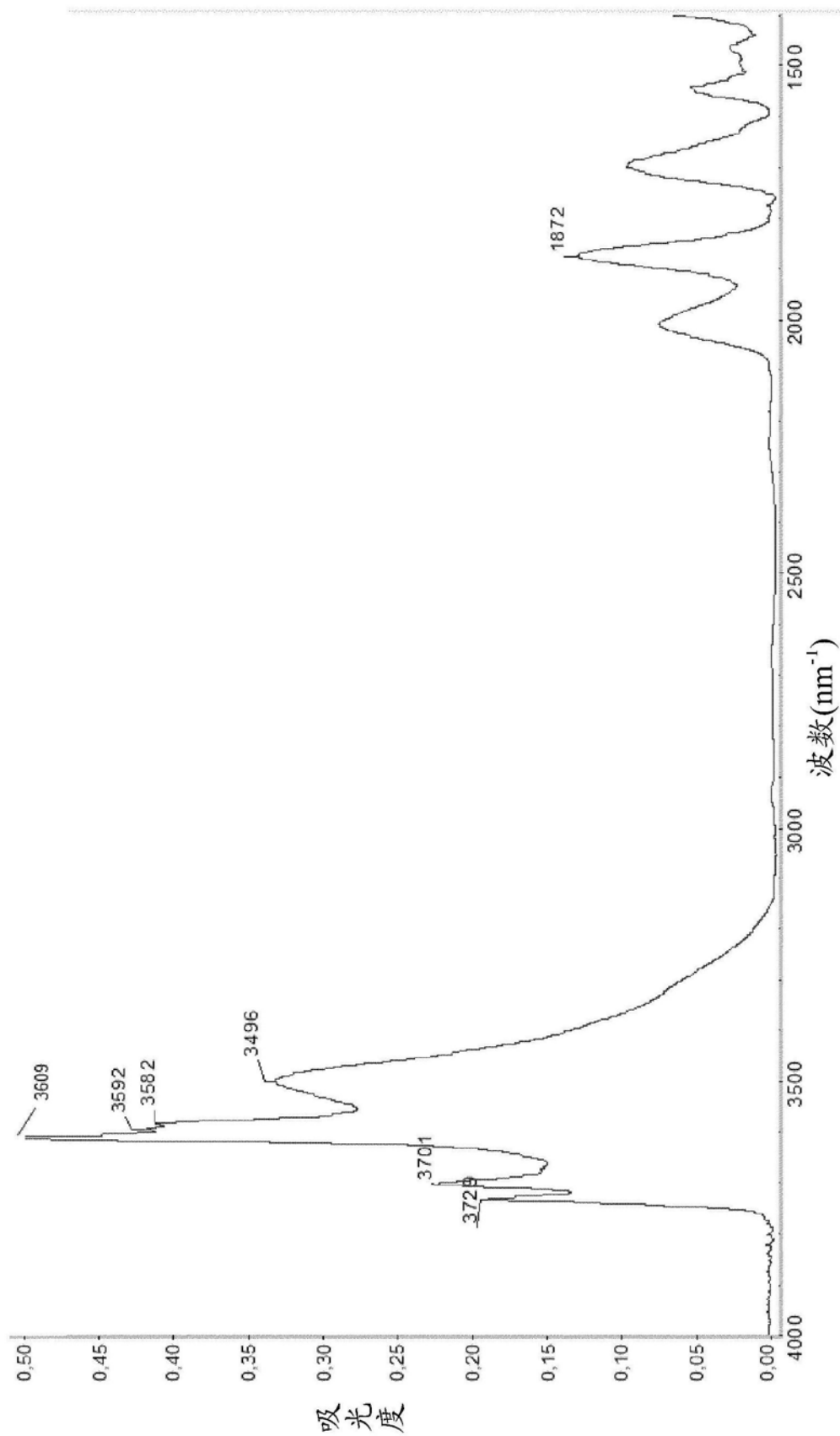


图5

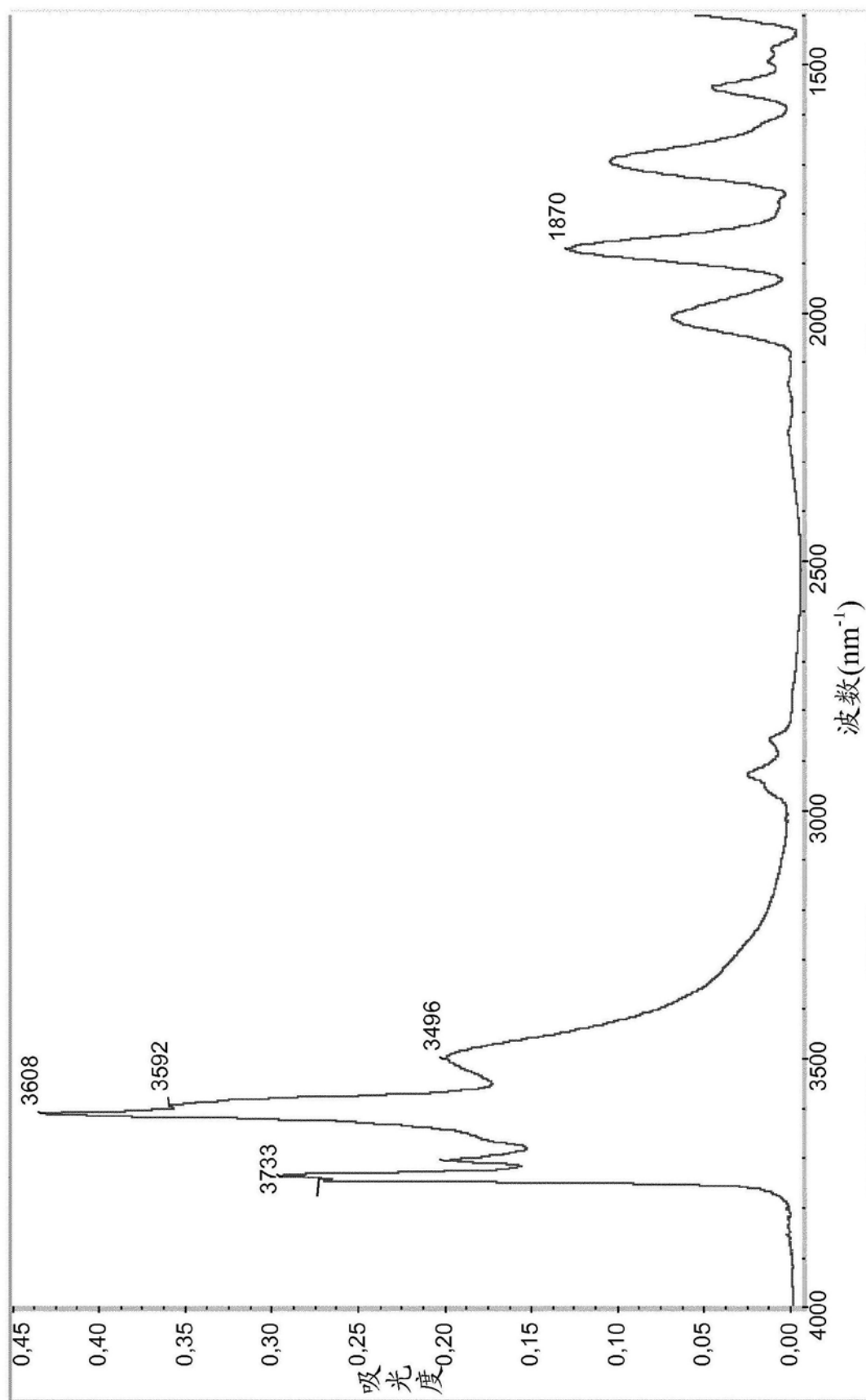


图6

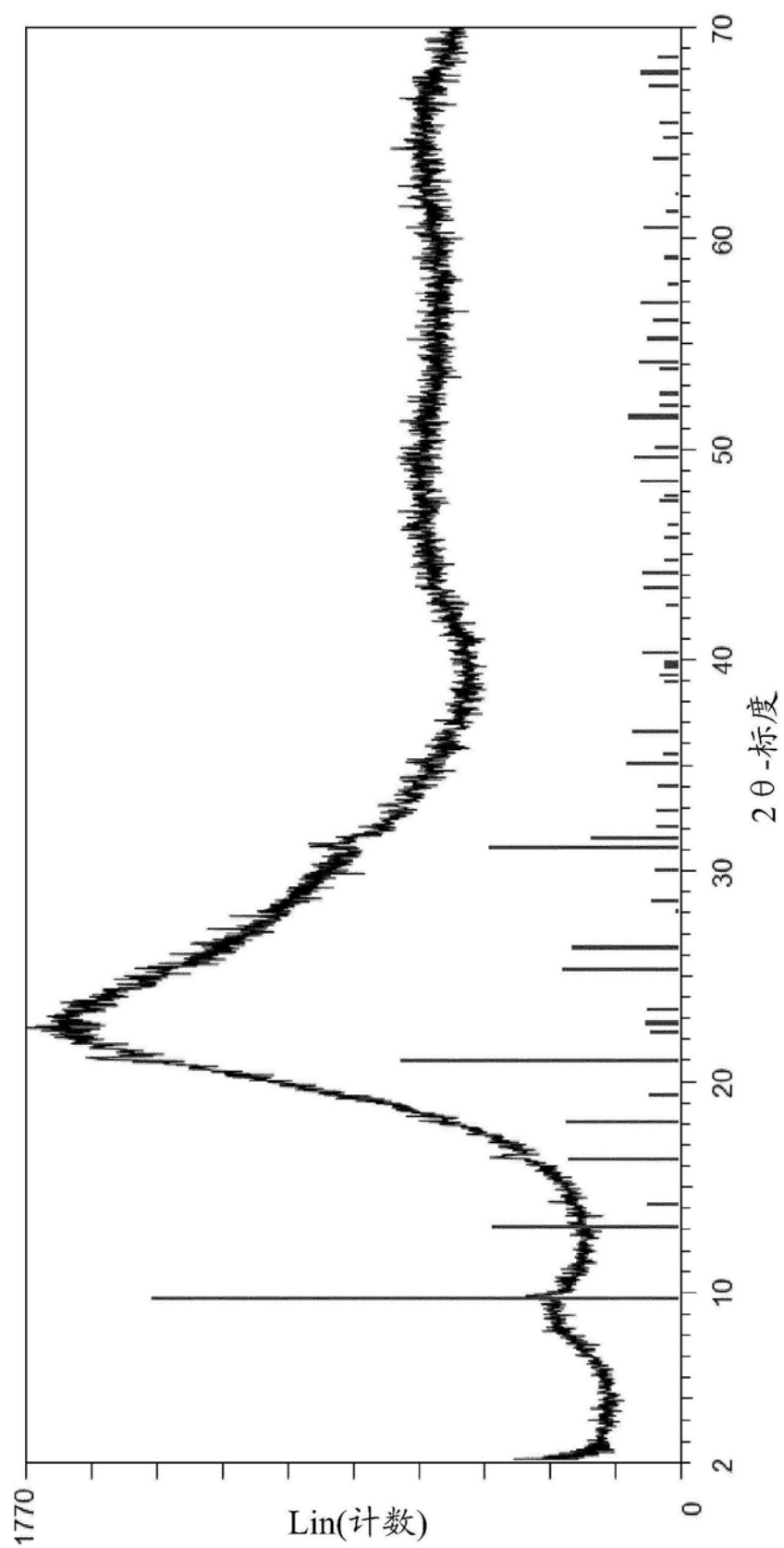


图7



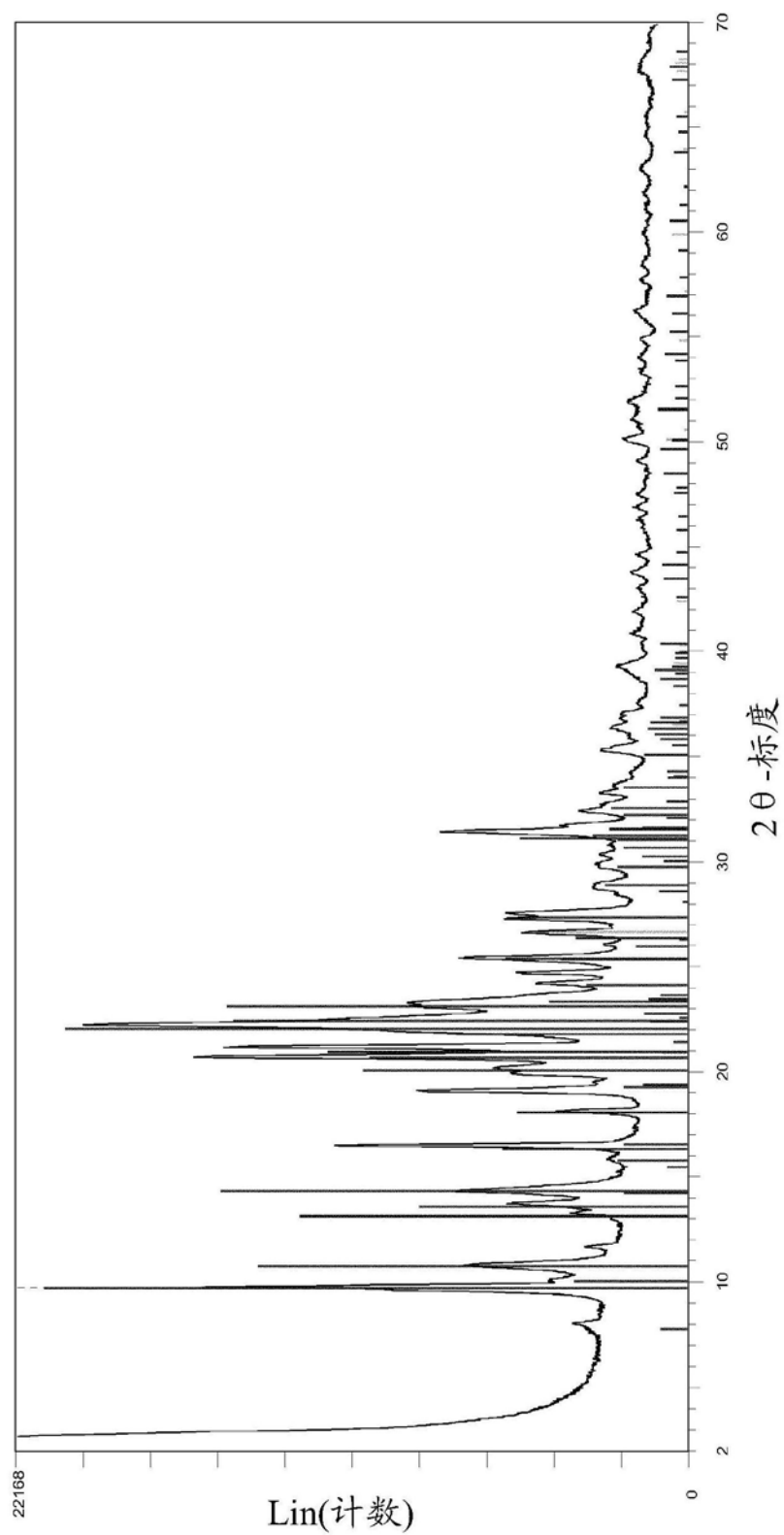


图8