



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014030263-4 B1



(22) Data do Depósito: 03/06/2013

(45) Data de Concessão: 03/11/2021

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL ZEOLÍTICO QUE TEM UMA ESTRUTURA FRAMEWORK DO TIPO CHA QUE COMPREENDE YO₂ E X₂O₃, MATERIAL ZEOLÍTICO SINTÉTICO E USO DE UM MATERIAL ZEOLÍTICO SINTÉTICO

(51) Int.Cl.: C01B 39/04; C01B 39/48; B01J 29/50.

(30) Prioridade Unionista: 04/06/2012 EP 12170709.5.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): MATHIAS FEYEN; ULRICH MÜLLER; ROGER RUETZ; THOMAS BEIN; KARIN MÖLLER.

(86) Pedido PCT: PCT IB2013054569 de 03/06/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/182974 de 12/12/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 03/12/2014

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL ZEOLÍTICO QUE TEM UMA ESTRUTURA FRAMEWORK DO TIPO CHA QUE COMPREENDE YO₂ E X₂O₃, MATERIAL ZEOLÍTICO SINTÉTICO E USO DO MESMO. A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um material zeolítico que tem uma estrutura framework do tipo CHA que compreende YO₂ e X₂O₃, em que dito processo compreende as etapas de: (1) prover uma mistura que compreende uma ou mais fontes para YO₂, uma ou mais fontes para X₂O₃, e um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio R₁R₂R₃R₄N⁺ como agente direcionador de estrutura; (2) cristalizar a mistura obtida na etapa (1) para obter um material zeolítico que tem uma estrutura framework do tipo CHA; em que Y é um elemento tetravaleente e X é um elemento trivalente, em que R', R₂, e R₃ independentemente um do outro, representam aiquil, em que R₄ representa cicloalquil, e em que a mistura provida na etapa (1) não contém qualquer quantidade substancial de uma fonte para Z₂O₅, em que Z é P, assim como para materiais zeolíticos os quais podem ser obtidos de acordo com o processo inventivo e ao uso dos mesmos.

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL ZEOLÍTICO QUE TEM UMA ESTRUTURA *FRAMEWORK* DO TIPO CHA QUE COMPREENDE YO₂ E X₂O₃, MATERIAL ZEOLÍTICO SINTÉTICO E USO DE UM MATERIAL ZEOLÍTICO SINTÉTICO”

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um material zeolítico bem como a um material zeolítico que tem a estrutura *framework* do tipo CHA como tal e como obtêvel a partir do processo inventivo. Além disso, a presente invenção refere-se ao uso dos materiais zeolíticos inventivos em aplicações específicas.

INTRODUÇÃO

[002] Peneiras moleculares são classificadas pela *Structure Commission* da *International Zeolite Association* de acordo com as regras da IUPAC Commission quanto à Nomenclatura de Zeólitos (*Zeolite Nomenclature*). De acordo com esta classificação, a zeólitos do tipo *framework* e a outras peneiras moleculares microporosas cristalinas, para os quais uma estrutura foi estabelecida, são atribuídos um código de três letras e são descritos no *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5^a edição, Elsevier, Londres, Inglaterra (2001).

[003] Dentre ditos materiais zeolíticos, Chabazite é um exemplo bem estudado, em que ele é o representante clássico da classe dos materiais zeolíticos que têm uma estrutura *framework* do tipo CHA. Além de aluminossilicatos tais como Chabazite, a classe dos materiais zeolíticos que têm uma estrutura *framework* do tipo CHA compreende um grande número de compostos adicionalmente compreendendo fósforo na estrutura *framework* são conhecidos os quais são conformemente referidos como silicoaluminofosfatos (SAPO). Adicionalmente, com relação a ditos compostos, peneiras moleculares adicionais do tipo de estrutura CHA são conhecidas, as quais contêm alumínio e fósforo em seu *framework*, ainda contêm pouca ou nenhuma sílica e são,

portanto, referidos como aluminofosfatos (APO). Materiais zeolíticos que pertencem à classe de peneiras moleculares que têm a estrutura *framework* do tipo CHA são empregados em uma variedade de aplicações, e em particular servem como catalisadores heterogêneos em uma grande variedade de reações como em catálise de metanol em olefina e redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio NO_x para citar duas de algumas das aplicações mais importantes. Materiais zeolíticos do tipo de *framework* CHA são caracterizados por sistemas poro/canal de anéis de oito membros tridimensionais (8MR) contendo anéis de seis membros duplos (D6R) e gaiolas.

[004] Materiais zeolíticos que têm uma estrutura *framework* do tipo CHA e em particular Chabazite com íons de cobre incorporados (Cu-CHA) são amplamente utilizados como catalisador heterogêneo para a redução catalítica seletiva (SCR) de frações de NO_x em emissões automotivas. Com base nas pequenas aberturas dos poros e o alinhamento dos íons de cobre nas gaiolas CHA, estes sistemas catalisadores têm uma estabilidade térmica única, que tolera temperaturas superiores a 700 °C na presença de H₂O.

[005] Para a produção industrial de CHA, o dispendioso 1-hidróxido de adamantiltriethylâmônio entre outros *templates* orgânicos caros são tipicamente utilizados como agente direcionador de estrutura nos procedimentos sintéticos para a sua preparação. US 4,544,538, por exemplo, diz respeito à produção de SSZ-13 usando 1N-alquil-3-quinuclidinol, N,N,N-tetraalquil-1-adamantâmônio, ou N,N,N-trialquil-exo-aminonorbornano como o agente direcionador de estrutura, o material zeolítico SSZ-13 que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA.

[006] WO-A-2008/083048, por outro lado, diz respeito a um método para a produção de SSZ-13 usando um cátion de amônio quaternário N,N,N-trimetil benzil específico na presença de cristais semente. Similarmente, WO-A-2008/039742 diz respeito a um método para a produção de SSZ-13 em que uma

mistura de cátions de amônio quaternário *N,N,N*-trialquil benzil e *N,N,N*-tetrametil-1-adamantâmônio são empregados como o *template* orgânico em um esforço para melhor a eficácia de custos ao tentar reduzir a quantidade de *N,N,N*-tetrametil-1-adamantâmônio dispendioso normalmente empregado na síntese de SSZ-13.

[007] WO-A-2008/033229, diz respeito a um método para a produção de materiais microporosos usando compostos de dicicloalquilamônio como agentes de *template* orgânicos.

[008] US 4,610,854 divulga o uso de trimetilciclohexilamônio para a produção de SSZ-15, o qual é um material zeolítico exibindo uma estrutura *framework* outra que não do tipo CHA. US-A-2007/0043249, por outro lado, diz respeito ao uso de um grupo de compostos de tetraalquilamônio incluindo trimetilciclohexilamônio como *templates* orgânicos para a produção de materiais zeolíticos que têm a estrutura *framework* do tipo CHA, em que ditos materiais são, no entanto, restritos a alumino- ou silicoaluminofosfatos necessariamente contendo P₂O₅ em seus respectivos *frameworks*.

[009] Consequentemente, persiste uma necessidade por um processo de custo mais baixo para a produção de materiais zeolíticos que têm a estrutura *framework* do tipo CHA. Além disso, existe uma necessidade contínua de materiais zeolíticos melhorados que têm a estrutura *framework* do tipo CHA, em particular com respeito às propriedades catalíticas para uso em uma variedade de aplicações e em particular para uso no tratamento de NO_x no gás de escape de automóveis um suporte de catalisador e/ou catalisador. Isso se aplica em particular tendo em conta a legislação nacional e política ambiental que exigem aumento da eficácia de catalisadores ambientais tais como Cu-Chabazite e materiais zeolíticos relacionados.

DESCRÍÇÃO DETALHADA

[010] Foi, portanto, o objeto da presente invenção prover um

material zeolítico do tipo CHA melhorado, bem como prover um método melhorado para a produção de tal catalisador, em particular tendo em conta rentabilidade. Assim, foi verificado que zeólito do tipo CHA melhorado pode ser obtido pelo uso de compostos de cicloalquilamônio específicos como *templates* orgânicos nos processos de síntese de auto-organização típicos da química de zeólitos. Além disso, também foi verificado que além de prover um material zeolítico melhorado de acordo com a presente invenção, o uso dos compostos de cicloalquilamônio proporciona um processo altamente melhorado para a produção de ditos materiais zeolíticos, em particular com respeito à considerável melhora na rentabilidade a qual pode ser atingida levando em conta a síntese fácil dos materiais de *template* orgânico da presente invenção partindo de compostos precursores baratos. Isto está em contraste com os métodos conhecidos na técnica para a produção de materiais zeolíticos que têm a estrutura *framework* do tipo CHA os quais empregam *templates* orgânicos dispendiosos, precisando de procedimentos elaborados para a síntese.

[011] Portanto, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA compreendendo YO_2 e X_2O_3 , em que dito processo compreende as etapas de:

- (1) prover uma mistura que compreende um ou mais fontes para YO_2 , uma ou mais fontes para X_2O_3 , e um ou mais compostos que contém cátions tetra-alquilamônio $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ como agente direcionador de estrutura;
- (2) cristalizar a mistura obtida na etapa (1) para obter um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA;
 - em que Y é um elemento tetravalente e X é um elemento trivalente,
 - em que R^1 , R^2 , e R^3 independentemente uns dos outros representam alquil,
 - em que R^4 representa cicloalquil, e

em que a mistura provida na etapa (1) não contém qualquer quantidade substancial de uma fonte de Z₂O₅, em que Z é P, preferencialmente P e As, em que mais preferencialmente Z é qualquer elemento pentavalente o qual é uma fonte de Z₂O₅ na estrutura *framework* do tipo CHA cristalizada na etapa (2).

[012] Assim, foi verificado que ao usar um cátion de cicloalquilamônio de acordo com o processo inventivo como agente direcionador de estrutura, um processo altamente rentável é provido, em que dito processo melhorado na realidade leva a um material zeolítico melhorado que tem a estrutura *framework* do tipo CHA em comparação a materiais obtidos pelo uso de outros *templates* orgânicos em seus respectivos procedimentos sintéticos. Assim, quando comparados aos materiais de *template* orgânico dispendiosos usados no estado da técnica, os compostos de *template* orgânico cicloalquilamônio podem ser obtidos de acordo com procedimentos sintéticos fáceis partindo de materiais de baixo custo. Por exemplo, considerando uma modalidade particularmente preferencial da presente invenção em que hidróxido de trimetilciclohexilamônio é empregado como o composto de *template* orgânico, dito agente direcionador de estrutura pode, por exemplo, ser obtido de acordo com um procedimento fácil envolvendo a alquilação de anilina, o que resulta em custos muito mais baixos de matéria-prima e de produção do que na síntese orgânica de, por exemplo, hidróxido de 1-adamantiltriemetilamônio usado nas metodologias de síntese do estado da técnica.

[013] Além disso, como mencionado no supracitado, foi verificado que os materiais zeolíticos que têm a estrutura *framework* do tipo CHA obtidos a partir do processo inventivo exibem características melhoradas as quais claramente contrastam com aquelas observadas para os materiais zeolíticos do tipo CHA do estado da técnica. Isto é particularmente evidente a partir das diferentes propriedades físicas e químicas obtidas para os materiais resultantes

as quais os distinguem claramente daqueles conhecidos a partir do estado da técnica, como um resultado do qual propriedades melhoradas podem ser obtidas tais como, por exemplo, em catálise, e mais particularmente na catálise ambiental, a qual constitui um campo técnico altamente importante no qual materiais zeolíticos do tipo CHA são empregados.

[014] Dentro do significado da presente invenção, o termo "substancial" com respeito à quantidade de uma fonte de Z_2O_5 sendo contida na mistura provida na etapa (1) e cristalizada na etapa (2) de acordo com modalidades particulares e preferenciais do processo inventivo, isto preferencialmente indica uma quantidade de 5 % em peso ou menos de Z_2O_5 contido em uma fonte de Z_2O_5 e com base em 100 % em peso de YO_2 contido nas uma ou mais fontes de YO_2 , e mais preferencialmente indica uma quantidade de 1 % em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,5 % em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,1 % em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,05 % em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,01 % em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,005 % em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,001 % em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,0005 % em peso ou menos, e ainda mais preferencialmente de 0,0001 % em peso ou menos de Z_2O_5 contido em uma fonte de Z_2O_5 com base em 100 % em peso de YO_2 contido nas uma ou mais fontes de YO_2 .

[015] De acordo com o processo da invenção, uma ou mais fontes de YO_2 são providas na etapa (1), em que ditas uma ou mais fontes podem ser providas em qualquer forma concebível provido que um material zeolítico compreendendo YO_2 e X_2O_3 e que tem a estrutura *framework* do tipo CHA é cristalizado na etapa (2). Preferencialmente, YO_2 é provido como tal e/ou tem um composto o qual compreende YO_2 como uma porção química e/ou como um composto o qual (parcialmente ou integralmente) é quimicamente transformado em YO_2 durante o processo inventivo.

[016] No que diz respeito a YO_2 e/ou seus precursores empregados no processo inventivo, não há nenhuma restrição particular quanto aos um ou mais elementos os quais Y representa, provido que dito elemento é um elemento tetravalente e que ele está compreendido no material zeolítico cristalizado na etapa (2). Em particular, dentro do significado da presente invenção, YO_2 é pelo menos parcialmente e preferencialmente completamente compreendido na estrutura *framework* do material zeolítico como elemento de construção de estrutura, em oposição a elementos não *framework* os quais podem estar presentes nos poros e nas cavidades formadas pela estrutura *framework* e típicos para materiais zeolíticos em geral. Assim, levando em conta o que foi acima mencionado, Y pode representar qualquer elemento tetravalente concebível, Y representando tanto um quanto vários elementos tetravalentes. Elementos tetravalentes preferenciais de acordo com a presente invenção incluem Si, Sn, Ti, Zr, Ge, bem como combinações de quaisquer dois ou mais dos mesmos. De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, Y representa Si e/ou Sn, em que de acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, Y compreende Si e ainda mais preferencialmente Y é Si.

[017] Em modalidades preferenciais da presente invenção, em que Y representa Si ou uma combinação de Si com um ou mais elementos tetravalentes adicionais, a fonte de SiO_2 preferencialmente provida na etapa (1) pode ser também qualquer fonte concebível. Assim, a título de exemplo, qualquer tipo de sílicas e/ou silicatos e/ou derivados de sílica pode ser usado, em que preferencialmente as uma ou mais fontes de YO_2 compreendem um ou mais compostos selecionados a partir do grupo que consiste em sílica fumada, hidrossóis de sílica, sílicas amorfas sólidas reativas, sílica gel, ácido silícico, água de vidro, hidrato de metassilicato de sódio, sesquissilicato, dissilicato, sílica coloidal, sílica pirogênica, ésteres de ácido silícico, ou misturas de quaisquer dois

ou mais dos compostos acima mencionados podem ser igualmente utilizados. De acordo com modalidades particularmente preferenciais, as uma ou mais fontes de YO₂ usadas na etapa (1) do processo inventivo são selecionadas a partir do grupo que consiste em sílica fumada, hidrossóis de sílica, sílicas amorfas sólidas reativas, sílica gel, ácido silícico, sílica coloidal, ésteres de ácido silícico, e misturas de dois ou mais dos mesmos. De acordo com ditas modalidades particularmente preferenciais, é adicionalmente preferencial que as uma ou mais fontes de YO₂ sejam selecionadas a partir do grupo que consiste em sílica fumada, hidrossóis de sílica, sílicas amorfas sólidas reativas, sílica gel, sílica coloidal, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que ainda mais preferencialmente de acordo com o processo inventivo, as uma ou mais fontes de YO₂ compreendem sílica fumada e/ou sílica coloidal.

[018] No que diz respeito aos um ou mais cátions tetra-alquilamônio R¹R²R³R⁴N⁺ adicionais providos na mistura de acordo com a etapa (1) do processo inventivo, não há nenhuma restrição particular quanto ao tipo e/ou quantidade dos mesmos, provido que R¹, R², e R³ representam alquil e R⁴ representa uma porção cicloalquil, provido que o tipo e/ou quantidade do mesmo o (a) qual é provido (a) na etapa (1) permite a cristalização de um material zeolítico que tem a estrutura *framework* do tipo CHA na etapa (2). Assim, no que diz respeito às porções alquil R¹, R², e R³ dos um ou mais cátions tetra-alquilamônio R¹R²R³R⁴N⁺ providos na etapa (1) do processo inventivo, essas podem, a título de exemplo, independentemente umas das outras representar alquil(C₁-C₆) opcionalmente substituído e/ou opcionalmente ramificado. De acordo com a presente invenção, R¹, R², e R³ podem ser o mesmo, ou dois de R¹, R², e R³ podem ser o mesmo e um ser diferente dos outros, ou R¹, R², e R³ podem ser diferentes entre si, em que é preferencial que pelo menos dois de R¹, R², e R³ sejam a mesma porção alquil, e em que ainda mais preferencialmente R¹, R², e R³ são a mesma porção alquil de acordo com modalidades particulares

da presente invenção. No que diz respeito a modalidades preferenciais da presente invenção, R¹, R², e R³ independentemente uns dos outros representam alquil(C₁-C₅) opcionalmente substituído e/ou opcionalmente ramificado, em que mais preferencialmente R¹, R², e R³ são independentemente uns dos outros selecionados a partir do grupo que consiste em alquil(C₁-C₄), mais preferencialmente alquil(C₁-C₃), em que ainda mais preferencialmente R¹, R², e R³ independentemente uns dos outros representam metil ou etil opcionalmente substituído. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, pelo menos um, preferencialmente dois, e ainda mais preferencialmente todos em R¹, R², e R³ representam metil opcionalmente substituído, preferencialmente metil não substituído.

[019] Portanto, no que diz respeito aos um ou mais cátions tetra-alquilamônio R¹R²R³R⁴N⁺ adicionais providos na mistura de acordo com a etapa (1) do processo inventivo, é preferencial de acordo com a presente invenção que R¹, R², e R³ independentemente uns dos outros representem alquil(C₁-C₆) opcionalmente substituído e/ou opcionalmente ramificado, preferencialmente alquil(C₁-C₅), mais preferencialmente alquil(C₁-C₄), mais preferencialmente alquil(C₁-C₃), e ainda mais preferencialmente para metil ou etil opcionalmente substituído, em que ainda mais preferencialmente R¹, R², e R³ representam opcionalmente substituído metil, preferencialmente metil não substituído.

[020] No que diz respeito à porção cicloalquil R⁴ dos um ou mais cátions tetra-alquilamônio R¹R²R³R⁴N⁺ providos na etapa (1) do processo inventivo, R⁴ pode representar qualquer grupo cicloalquil adequados e é preferencialmente cicloalquil selecionado a partir do grupo que consiste em cicloalquil opcionalmente heterocíclico e/ou opcionalmente substituído. No que diz respeito ao número de membros da cadeia formando a porção cicloalquil opcionalmente heterocíclica, nenhuma restrição particular aplica-se a este

respeito de acordo com a presente invenção, provido que um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA pode ser cristalizado na etapa (2) do processo inventivo. Assim, a título de exemplo, a porção cicloalquil opcionalmente heterocíclica pode ser formada a partir de qualquer número de membros da cadeia adequado, em que é preferencial que a porção de anel é formada a partir de cicloalquil opcionalmente heterocíclico com 5 a 8 membros, mais preferencialmente cicloalquil com 5 a 7 membros, mais preferencialmente cicloalquil com 5 ou 6 membros, em que ainda mais preferencialmente o cicloalquil opcionalmente heterocíclico é um cicloalquil com 6 membros. No que diz respeito às porções pelas quais as porções cicloalquil opcionalmente heterocíclicas de acordo com a presente invenção podem ser substituídas, novamente nenhuma restrição particular aplica-se a este respeito provido que um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA pode ser cristalizado na etapa (2). Assim, a título de exemplo, os um ou mais substituintes opcionais da porção opcionalmente heterocíclica pode ser selecionada a partir do grupo que consiste em alquil(C₁-C₃), alcoxi(C₁-C₃), hidroxil, haletos, carboxil(C₁-C₃), carbonil(C₁-C₃), amina(C₁-C₃) e combinações de dois ou mais dos mesmos, preferencialmente a partir do grupo que consiste em alquil(C₁-C₂), alcoxi(C₁-C₂), hidroxil, cloro, bromo, fluoro, e combinações de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em metil, hidroxil, cloro, e combinações de dois ou mais dos mesmos, em que ainda mais preferencialmente os um ou mais substituintes opcionais é metil e/ou hidroxo, preferencialmente metil. No que diz respeito ao número de substituintes os quais estão presentes na porção cicloalquil opcionalmente heterocíclica de acordo com modalidades particulares da presente invenção, seu número pode variar em qualquer lugar a partir de 1 a 4, em que preferencialmente a partir de 1 a 3 substituintes estão presentes no cicloalquil opcionalmente heterocíclico, mais preferencialmente 1 ou 2, em que ainda mais preferencialmente um substituinte

está presente na porção cicloalquil opcionalmente heterocíclica de R⁴ de acordo com modalidades particulares da presente invenção. De acordo com a presente invenção, é, no entanto, particularmente preferencial que R⁴ represente cicloalquil opcionalmente heterocíclico o qual é não substituído, e ainda mais preferencialmente ciclohexil.

[021] Em relação ao heteroátomo que pode estar presente em modalidades da presente invenção em que R⁴ é um cicloalquil heterocíclico opcionalmente substituído, nenhuma restrição particular se aplica de acordo com a presente invenção, nem no que diz respeito ao tipo de heteroátomos que podem estar presentes na porção cicloalquil heterocíclica, nem com respeito a seu número, provido que um material zeolítico que tem a estrutura *framework* do tipo CHA pode ser cristalizado na etapa (2). Assim, a título de exemplo, os um ou mais heteroátomos compreendidos no cicloalquil heterocíclico podem compreender um ou mais elementos selecionados a partir do grupo que consiste em N, O, S, Se, P, Cl, Br, I, e combinações de dois ou mais dos mesmos, em que preferencialmente os um ou mais heteroátomos compreendem um ou mais elementos selecionados a partir do grupo que consiste em N, O, S, Se, P, e combinações de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em N, O, S, e combinações dos dois ou três dos mesmos, em que ainda mais preferencialmente os um ou mais heteroátomos compreendem N e/ou O, preferencialmente O. No que diz respeito ao número de heteroátomos os quais são contidos como membros de cadeia do cicloalquil heterocíclico de acordo com modalidades particulares da presente invenção, seu número pode variar em qualquer lugar a partir de 1 a 4, em que preferencialmente a partir de 1 a 3 heteroátomos estão presentes no cicloalquil heterocíclico, mais preferencialmente 1 ou 2, em que ainda mais preferencialmente um heteroátomo está contido na porção cicloalquil heterocíclica de R⁴ de acordo com modalidades particulares da presente

invenção. No entanto, é particularmente preferencial de acordo com a presente invenção que a porção cicloalquil R^4 dos um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ providos na etapa (1) do processo inventivo seja cicloalquil o qual não contém um heteroátomo, preferencialmente ciclohexil.

[022] Portanto, no que diz respeito aos um ou mais cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ adicionalmente providos na mistura de acordo com a etapa (1) do processo inventivo, é preferencial de acordo com a presente invenção que R^4 represente cicloalquil opcionalmente heterocíclico e/ou opcionalmente substituído com 5 a 8 membros, preferencialmente cicloalquil com 5 a 7 membros, mais preferencialmente cicloalquil com 5 ou 6 membros, em que ainda mais preferencialmente R^4 representa cicloalquil opcionalmente heterocíclico e/ou opcionalmente substituído com 6 membros, preferencialmente ciclohexil opcionalmente substituído, e mais preferencialmente ciclohexil não substituído.

[023] Além disso, de acordo com modalidades particularmente preferenciais do processo inventivo, os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ compreendem um ou mais compostos de N,N,N -tri(C_1-C_4)alquil-(C_5-C_7)cicloalquilamônio, preferencialmente um ou mais compostos de N,N,N -tri(C_1-C_3)alquil-(C_5-C_6)cicloalquilamônio, mais preferencialmente um ou mais compostos de N,N,N -tri(C_1-C_2)alquil-(C_5-C_6)cicloalquilamônio, mais preferencialmente um ou mais N,N,N -tri(C_1-C_2)alquil-ciclopentilamônio e/ou um ou mais compostos de N,N,N -tri(C_1-C_2)alquil-ciclohexilamônio, mais preferencialmente um ou mais compostos selecionados a partir de N,N,N -trietil-ciclohexilamônio, N,N -dietil- N -metil-ciclohexilamônio, N,N -dimetil- N -etil-ciclohexilamônio, compostos de N,N,N -trimetil-ciclohexilamônio, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que é ainda mais preferencial, de acordo com o processo inventivo que os um ou mais compostos

que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ compreendem um ou mais compostos de *N,N,N*-trimetil-ciclohexilamônio, em que é ainda adicionalmente preferencial que os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ providos na etapa (1) do processo inventivo consistam em um ou mais compostos de *N,N,N*-trimetil-ciclohexilamônio, ainda mais preferencialmente de um único composto de *N,N,N*-trimetil-ciclohexilamônio.

[024] De acordo com a presente invenção, não há nenhuma restrição particular quanto ao tipo dos um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ os quais podem ser providos na etapa (1) do processo inventivo provido que os um ou mais cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ contidos no mesmo podem atuar como agente direcionador de estrutura mediante cristalização da mistura de reação na etapa (2) do processo inventivo. De acordo com modalidades preferenciais, os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ contêm um ou mais sais. A princípio, de acordo com ditas modalidades preferenciais, não há nenhuma restrição particular quanto aos contra íons para os um ou mais cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$, novamente provido que estes permitem a cristalização de um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA na etapa (2) do processo inventivo pela ação direcionadora de estrutura de um ou mais dos cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ acima mencionados. Assim, a título de exemplo, os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ podem compreender um ou mais sais selecionados a partir de haletos, hidróxidos, sulfatos, nitratos, fosfatos, acetatos, e misturas de dois ou mais dos mesmos. No que diz respeito aos sais de haletos, estes são preferencialmente sais de cloreto e/ou de brometo, em que ainda mais preferencialmente sais de cloreto são empregados. De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, os um ou mais compostos de tetraalquilamônio compreendem um ou mais sais selecionados a partir do grupo

que consiste em cloretos, hidróxidos, sulfatos, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que mais preferencialmente os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ são hidróxidos e/ou cloretos de tetraalquilamônio. De acordo com modalidades particularmente preferenciais, os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ são providos como seus sais de hidróxido na etapa (1) do processo inventivo.

[025] Assim, de acordo com modalidades particularmente preferenciais do processo inventivo as quais são adicionalmente preferenciais, os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ providos na etapa (1) compreendem um ou mais compostos selecionados a partir do grupo que consiste em hidróxidos de N,N,N -tri(C_1-C_4)alquil-(C_5-C_7)cicloalquilamônio, preferencialmente de hidróxidos de N,N,N -tri(C_1-C_3)alquil-(C_5-C_6)cicloalquilamônio, mais preferencialmente de hidróxidos de N,N,N -tri(C_1-C_2)alquil-(C_5-C_6)cicloalquilamônio, mais preferencialmente de hidróxidos de N,N,N -tri(C_1-C_2)alquil-ciclopentilamônio e/ou N,N,N -tri(C_1-C_2)alquil-ciclohexilamônio, em que é ainda adicionalmente preferencial que os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ sejam selecionados a partir de hidróxido de N,N,N -trietil-ciclohexilamônio, hidróxido de N,N -dietil- N -metil-ciclohexilamônio, hidróxido de N,N -dimetil- N -etyl-ciclohexilamônio, hidróxido de N,N,N -trimetil-ciclohexilamônio, e misturas de dois ou mais dos mesmos. De acordo com modalidades da presente invenção as quais são mais adicionalmente preferenciais, os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ compreendem hidróxido de N,N,N -trimetil-ciclohexilamônio, em que ainda mais preferencialmente o composto que contém cátion tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ provido na etapa (1) é hidróxido de N,N,N -trimetil-ciclohexilamônio.

[026] No que diz respeito à quantidade na qual os um ou mais cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ os quais podem ser providos na mistura

na etapa (1) do processo inventivo, novamente não há nenhuma restrição em particular a este respeito provido que um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA pode ser cristalizado na etapa (2) do processo inventivo. Assim, a título de exemplo, a razão molar dos um ou mais cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$: YO_2 providos na mistura pode variar em qualquer lugar a partir de 0,01 a 5, em que preferencialmente a razão molar é compreendida na faixa de a partir de 0,05 a 3, mais preferencialmente a partir de 0,1 a 1,5, mais preferencialmente a partir de 0,3 a 1, mais preferencialmente a partir de 0,4 a 0,8, e ainda mais preferencialmente a partir de 0,45 a 0,75. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, a razão molar dos um ou mais cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$: YO_2 providos na mistura de acordo com a etapa (1) é compreendida na faixa de a partir de 0,5 a 0,7.

[027] De acordo com a presente invenção a mistura provida na etapa (1) adicionalmente compreende uma ou mais fontes de X_2O_3 , em que X é um elemento trivalente. No que diz respeito aos elementos os quais podem ser empregados como o elemento trivalente X compreendido nas uma ou mais fontes de X_2O_3 providas na etapa (1), não há nenhuma restrição em particular de acordo com a presente invenção quanto a quais elementos ou misturas de elemento podem ser empregados (as), provido que um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA é cristalizado na etapa (2) compreendendo YO_2 e X_2O_3 como elementos *framework*. De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, X é selecionado a partir do grupo que consiste em Al, B, In, Ga, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que preferencialmente X é Al e/ou B. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, X compreende Al, em que ainda mais preferencialmente X é Al.

[028] De acordo com modalidades da presente invenção em que a

mistura na etapa (1) compreende uma ou mais fontes de X_2O_3 é preferencial em casos nos quais uma ou mais fontes e Al_2O_3 é contida na mistura que ditas uma ou mais fontes compreendam um ou mais compostos selecionados a partir de alumínio, alcóxidos de alumínio, alumina, aluminatos, sais de alumínio, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que os aluminatos são preferencialmente um ou mais sais de aluminato selecionados a partir do grupo que consiste em aluminatos de metais alcalinos, hidróxido de alumínio, e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente um ou mais sais de aluminato selecionados a partir de hidróxido de alumínio, aluminatos de metais alcalinos, e misturas de dois ou mais dos mesmos, o metal alcalino preferencialmente sendo sódio e/ou potássio, e mais preferencialmente sendo sódio. Alternativamente, de acordo com modalidades em que as uma ou mais fontes de X_2O_3 compreendem alumínio, é preferencial que ditas uma ou mais fontes compreendem pó de alumínio. Além disso, de acordo com modalidades em que as uma ou mais fontes de X_2O_3 compreendem um ou mais alcóxidos de alumínio, não há nenhuma restrição particular quanto aos substituintes de alcóxido contidos nelas, provido que um material zeolítico pode ser cristalizado na etapa (2) do processo inventivo. Assim, a título de exemplo, um ou mais alcóxidos de alumínio pode ser empregados selecionados a partir do grupo que consiste em alcóxidos(C_1-C_5), preferencialmente alcóxidos(C_1-C_4), mais preferencialmente alcóxidos(C_2-C_3), e ainda mais preferencialmente C_3 -alcóxidos ramificados, em que ainda mais preferencialmente as uma ou mais fontes de X_2O_3 compreendem triisopropilato de alumínio.

[029] É particularmente preferencial de acordo com a presente invenção que a uma ou mais fontes de X_2O_3 compreende um ou mais compostos selecionados a partir do grupo que consiste em alumina, sais de alumínio, e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em alumina, $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$, haletos de alumínio,

preferencialmente fluoreto e/ou cloreto e/ou brometo de alumínio, mais preferencialmente fluoreto e/ou cloreto de alumínio, e ainda mais preferencialmente cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, fosfato de alumínio, fluorossilicato de alumínio, e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em AlO(OH) , Al(OH)_3 , cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, fosfato de alumínio, e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em AlO(OH) , Al(OH)_3 , cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, e misturas de dois ou mais dos mesmos. De acordo com modalidades particularmente preferenciais do processo inventivo, as uma ou mais fontes de X_2O_3 compreende AlO(OH) e/ou sulfato de alumínio, e ainda mais preferencialmente sulfato de alumínio.

[030] 0,5 a 500, preferencialmente a partir de, mais preferencialmente a partir de, mais preferencialmente a partir de 20 a 100, mais preferencialmente a partir de 30 a 80, mais preferencialmente a partir de 40 a 60, e ainda mais preferencialmente a partir de 45 a 55.

[031] No que diz respeito a modalidades da presente invenção em que uma ou mais fontes de X_2O_3 são providas na etapa (1), nenhuma restrição particular se aplica de acordo com a presente invenção nem com relação ao tipo das uma ou mais fontes de X_2O_3 , nem com relação às quantidades as quais elas são usadas. Assim, a título de exemplo, com relação às quantidades das uma ou mais fontes de YO_2 providas na mistura da etapa (1), a razão molar de $\text{YO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$ da mistura pode variar em qualquer lugar a partir de 0,5 a 500, em que preferencialmente razões molares são providas compreendidas na faixa de a partir de 1 a 200, mais preferencialmente a partir de 5 a 150, mais preferencialmente a partir de 20 a 100, mais preferencialmente a partir de 30 a 80, e ainda mais preferencialmente de a partir de 40 a 60. De acordo com modalidades particularmente preferenciais, a razão molar de $\text{YO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$ da mistura provida na etapa (1) é compreendida na faixa de a partir de 45 a 55.

[032] De acordo com o processo da presente invenção, cristais semente podem ser opcionalmente providos na etapa (1), em que ditos cristais semente preferencialmente compreendem um material zeolítico do mesmo tipo de estrutura *framework* que a obtida a partir de cristalização na etapa (2), em que mais preferencialmente os cristais semente compreendem um material zeolítico como obtido de acordo com o processo inventivo. De acordo com modalidades particularmente preferenciais, os cristais semente compreendem um ou mais materiais zeolíticos que têm uma estrutura *framework* do tipo CHA. De acordo com ditas modalidades preferenciais, os cristais semente podem compreender qualquer material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA, provido que um material zeolítico é cristalizado na etapa (2), o qual é preferencialmente um material zeolítico que tem a estrutura *framework* do tipo CHA, em que mais preferencialmente o material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA compreendido nos cristais semente é um material zeolítico obtido de acordo com o processo inventivo, e em que ainda mais preferencialmente o material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA compreendido nos cristais semente é o mesmo que o material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA o qual é então cristalizado na etapa (2). São particularmente preferenciais, de acordo com a presente invenção, cristais semente que compreendem um ou mais zeólitos selecionados a partir do grupo que consiste em (Ni(deta)₂)-UT-6, Chabazite, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, Dehyd. Na-Chabazite, K-Chabazite, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que mais preferencialmente os cristais semente compreendem um ou mais zeólitos selecionados a partir do grupo que consiste em (Ni(deta)₂)-UT-6, Chabazite, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, Dehyd. Na-Chabazite, K-Chabazite (Iran), LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6, e misturas de dois ou mais dos mesmos, e em que ainda mais

preferencialmente os cristais semente compreendem Chabazite. De acordo com uma modalidade ainda mais preferencial Chabazite é empregado como cristais semente no processo inventivo, em que preferencialmente ditos cristais semente de Chabazite ou são obteníveis de acordo com o processo inventivo ou foram obtidos de acordo com dito processo.

[033] De acordo com o processo inventivo, qualquer quantidade adequada de cristais semente pode ser provida na mistura de acordo com a etapa (1), provido que um material zeolítico é cristalizado na etapa (2). Geralmente, a quantidade de cristais semente contida na mistura de acordo com a etapa (1) varia a partir de 0,1 a 20 % em peso com base em 100 % em peso de YO_2 na pelo menos uma fonte de YO_2 , preferencialmente a partir de 0,3 a 10 % em peso, mais preferencialmente a partir de 0,5 a 5 % em peso, e ainda mais preferencialmente a partir de 1 a 3 % em peso. De acordo com modalidades particularmente preferenciais do processo inventivo, a partir de 1,5 a 2,5 % em peso de cristais semente de acordo com qualquer uma das modalidades particulares e preferenciais da presente invenção são empregados, com base em 100 % em peso de YO_2 na pelo menos uma fonte de YO_2 provida na etapa (1) do processo inventivo.

[034] No que diz respeito às modalidades preferenciais da presente invenção nas quais cristais semente são empregados, não há nenhuma restrição particular quanto à quantidade dos um ou mais cátions tetra-alquilamônio $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ os quais podem ser providos na mistura na etapa (1) do processo inventivo provido que um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA pode ser cristalizado na etapa (2). Assim, a razão molar dos um ou mais cátions tetra-alquilamônio $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$: YO_2 providos na mistura na etapa (1) pode ser compreendida em qualquer uma da faixa particular e faixas preferenciais conforme definido na presente invenção. No entanto, é particularmente preferencial de acordo com a presente invenção que para

modalidades nas quais cristais semente são providos na etapa (1) em adição aos um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilâmônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ que a razão molar de ditos um ou mais cátions tetra-alquilâmônio $R^1R^2R^3R^4N^+$: YO_2 esteja compreendida na faixa de a partir de 0,01 a 2, em que mais preferencialmente a razão molar é compreendida na faixa de a partir de 0,03 a 1, mais preferencialmente a partir de 0,05 a 0,5, mais preferencialmente a partir de 0,1 a 0,3, e ainda mais preferencialmente a partir de 0,15 a 0,25. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, a razão molar dos um ou mais cátions tetra-alquilâmônio $R^1R^2R^3R^4N^+$: YO_2 provida na mistura de acordo com a etapa (1) é compreendida na faixa de a partir de 0,18 a 0,22.

[035] Na etapa (1) de acordo com a presente invenção, a mistura pode ser preparada por quaisquer meios concebíveis, em que mistura por agitação é preferencial, preferencialmente por meio de agitação.

[036] Em modalidades preferenciais do processo inventivo, a mistura provida na etapa (1) adicionalmente compreende um ou mais solventes. De acordo com o processo inventivo, não há nenhuma restrição em particular, qualquer que seja, nem com respeito ao tipo e/ou número dos um ou mais solventes, nem com respeito à quantidade na qual eles podem ser usados no processo inventivo provido que um material zeolítico que tem a estrutura *framework* do tipo CHA pode ser cristalizado na etapa (2). De acordo com o processo inventivo é, no entanto, preferencial que os um ou mais solventes compreendam água, e mais preferencialmente água destilada, em que de acordo com modalidades particularmente preferenciais água destilada é usada como o único solvente na mistura provida na etapa (1).

[037] Como observado acima, em modalidades preferenciais do processo inventivo em que um ou mais solventes são empregados, não há nenhuma restrição particular quanto à quantidade na qual eles podem ser

utilizados, em que em modalidades particularmente preferenciais que empregam água e mais preferencialmente água destilada, a razão molar de H₂O : YO₂ da mistura pode variar a título de exemplo qualquer lugar a partir de 3 a 50, em que preferencialmente a razão molar empregada é compreendida na faixa de a partir de 4 a 30, mais preferencialmente de a partir de 4,5 a 20, mais preferencialmente de a partir de 5 a 15, e ainda mais preferencialmente de a partir de 5,5 a 12. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção em que água e preferencialmente água destilada é compreendida dentre os um ou mais solventes providos na etapa (1) e ainda mais preferencialmente é o único solvente usado na mistura de reação cristalizada na etapa (2), a razão molar de H₂O: YO₂ é compreendida na faixa de a partir de 6 a 10.

[038] De acordo com modalidades da presente invenção as quais são alternativamente preferenciais, a razão molar de H₂O: YO₂ da mistura provida na etapa (1) é compreendida na faixa de a partir de 3 a 100, em que preferencialmente a razão molar empregada é compreendida na faixa de a partir de 5 a 50, mais preferencialmente de a partir de 6 a 30, mais preferencialmente de a partir de 7 a 20, e ainda mais preferencialmente de a partir de 8 a 15. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção em que água e preferencialmente água destilada é compreendida dentre os um ou mais solventes providos na etapa (1) e ainda mais preferencialmente é o único solvente usado na mistura de reação cristalizada na etapa (2), a razão molar de H₂O: YO₂ é compreendida na faixa de a partir de 9 a 12.

[039] Em relação aos outros elementos ou compostos os quais podem ser contidos na mistura provida na etapa (1), não há nenhuma restrição em particular de acordo com a presente invenção a este respeito, provido que um material zeolítico que tem a estrutura *framework* do tipo CHA pode ser obtido na etapa (2) do processo inventivo. Assim, de acordo com modalidades particulares da presente invenção, a mistura provida na etapa (1) pode

compreender um ou mais metais alcalinos M, em que dentro do significado da presente invenção, os um ou mais metais alcalinos M preferencialmente representa um ou mais elementos selecionados a partir do grupo que consiste em Li, Na, K, Rb, Cs, e combinações de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em Li, Na, K, e combinações de dois ou mais dos mesmos, em que ainda mais preferencialmente os um ou mais metais alcalinos M representa Na e/ou K, e ainda mais preferencialmente Na.

[040] No que diz respeito a modalidades particulares da presente invenção em que a mistura provida na etapa (1) comprehende um ou mais metais alcalinos M de acordo com qualquer um dos significados particulares e preferenciais da presente invenção, não há nenhuma restrição particular quanto às quantidades na qual eles podem ser contidos na dita mistura, provido que um material zeolítico que tem a estrutura *framework* do tipo CHA pode ser obtido na etapa (2) do processo inventivo. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, no entanto a mistura provida na etapa (1) a qual é cristalizada na etapa (2) contém 3 % em peso ou menos de um ou mais metais alcalinos M com base em 100 % em peso de YO₂. De acordo com modalidades as quais são adicionalmente preferenciais, a mistura provida na etapa (1) contém 1 % em peso ou menos de um ou mais metais alcalinos M, mais preferencialmente 0,5 % em peso ou menos, mais preferencialmente 0,1 % em peso ou menos, mais preferencialmente 0,05 % em peso ou menos, mais preferencialmente 0,01 % em peso ou menos, mais preferencialmente 0,005 % em peso ou menos, mais preferencialmente 0,001 % em peso ou menos, mais preferencialmente 0,0005 % em peso ou menos, e ainda mais preferencialmente 0,0001 % em peso ou menos de um ou mais metais M com base em 100 % em peso de YO₂. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção é ainda mais preferencial que a mistura provida na etapa (1)

e cristalizada na etapa (2) não contenha nenhum metal alcalino M.

[041] A presente invenção adicionalmente compreende modalidades preferenciais do processo inventivo em que uma ou mais fontes de um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica de pelo menos uma porção dos átomos Y e/ou dos átomos X na estrutura *framework* de zeólito que tem a estrutura *framework* do tipo CHA é adicionada à mistura de acordo com a etapa (1). A este respeito, não há nenhuma restrição em particular de acordo com a presente invenção nem com respeito ao tipo e/ou número, nem com respeito à quantidade das quais ditas uma ou mais fontes de um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica podem ser empregadas. Assim, a princípio, quaisquer um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica podem ser empregados provido que eles são pelo menos parcialmente incorporados na estrutura *framework* do material cristalizado na etapa (2) do processo inventivo. De acordo com modalidades preferenciais, os um ou mais elementos são selecionados a partir do grupo que consiste em B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que mais preferencialmente os um ou mais elementos são selecionados a partir do grupo que consiste em B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu, e misturas de dois ou mais dos mesmos. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, os um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica providos na etapa (1) compreendem Fe e/ou Cu, preferencialmente Fe, em que ainda mais preferencialmente os um ou mais elementos são Fe e/ou Cu. De acordo com modalidades da presente invenção as quais são particularmente preferenciais, Cu é adicionado com o elemento adequado para substituição isomórfica de pelo menos uma porção dos átomos Y e/ou dos átomos X na mistura de acordo com a etapa (1).

[042] Como observado acima, nenhuma restrição particular se aplica com respeito à quantidade das uma ou mais fontes de substituição

isomórfica preferencialmente providas na mistura na etapa (1) do processo inventivo. Assim, a título de exemplo, a razão molar de YO₂ para os um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica na mistura da etapa (1) do processo inventivo pode ser compreendida na faixa de qualquer lugar a partir de 5 a 200, em que é preferencial que dita razão seja compreendida na faixa de a partir de 10 a 100, mais preferencialmente de a partir de 20 a 70, e ainda preferencialmente de a partir de 25 a 50. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção em que um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica são incluídos na mistura da etapa (1), é preferencial que a razão molar de YO₂ para ditos um ou mais elementos seja compreendida na faixa de a partir de 30 a 40.

[043] No que diz respeito à cristalização realizada na etapa (2) do processo inventivo, nenhuma restrição particular se aplica de acordo com a presente invenção quanto aos meios reais empregados para permitir a cristalização de um material zeolítico da mistura da etapa (1). Assim, quaisquer meios adequados podem ser empregados em que é preferencial que a cristalização seja obtida pelo aquecimento da mistura da etapa (1). De acordo com ditas modalidades preferenciais, novamente não há nenhuma restrição particular que se aplique com respeito à temperatura na qual dita cristalização pode ser atingida, em que é preferencial que a cristalização seja conduzida sob aquecimento a uma temperatura compreendida na faixa de a partir de 90 a 210 °C, mais preferencialmente de a partir de 110 a 200 °C, mais preferencialmente de a partir de 120 a 190 °C, e ainda mais preferencialmente de a partir de 135 a 180 °C. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, o aquecimento preferencial da mistura provida na etapa (1) na etapa (2) para a cristalização de um material zeolítico é conduzido a uma temperatura compreendida na faixa de a partir de 150 a 170 °C.

[044] No que diz respeito ao aquecimento preferencialmente

empregado na etapa (2) do processo inventivo como meio para a cristalização do material zeolítico, dito aquecimento pode, em princípio, ser conduzido sob qualquer pressão adequada provido que cristalização é atingida. Em modalidades preferenciais da presente invenção, a mistura de acordo com a etapa (1) é submetida na etapa (2) a uma pressão a qual é elevada em relação à pressão normal. O termo "pressão normal" como utilizado no contexto da presente invenção refere-se a uma pressão de 101,325 Pa na situação ideal. No entanto, essa pressão pode variar dentro de limites conhecidos à pessoa versada na técnica. A título de exemplo, essa pressão pode ser na faixa de a partir de 95,000 a 106,000 ou de a partir de 96,000 a 105,000 ou de a partir de 97,000 a 104,000 ou de a partir de 98,000 a 103,000 ou de a partir de 99,000 a 102,000 Pa.

[045] Em modalidades preferenciais do processo inventivo em que um solvente está presente na mistura de acordo com a etapa (1), é adicionalmente preferencial que aquecimento na etapa (2) seja conduzido sob condições solvotérmicas, significando que a mistura é cristalizada sob a pressão autógena do solvente o qual é utilizado, por exemplo, ao conduzir aquecimento em uma autoclave ou outro vaso de cristalização adequado para gerar condições solvotérmicas. Em modalidades particularmente preferenciais em que o solvente compreende água, preferencialmente água destilada, aquecimento na etapa (2) é, por conseguinte, preferencialmente conduzido sob condições hidrotérmicas.

[046] O aparato o qual pode ser usado na presente invenção para cristalização não é particularmente restrito, provido que os parâmetros desejáveis para o processo da cristalização podem ser realizados, em particular com respeito às modalidades preferenciais que exigem condições de cristalização particulares. Nas modalidades preferenciais conduzidas sob condições solvotérmicas, qualquer tipo de autoclave ou de recipiente de digestão pode ser usado.

[047] Além disso, no que diz respeito ao período no qual o aquecimento preferencial na etapa (2) do processo inventivo é conduzido para cristalizar o material zeolítico, novamente não há nenhuma restrição particular a este respeito provido que o período de aquecimento é adequado para atingir cristalização. Assim, a título de exemplo, o período de aquecimento pode variar em qualquer lugar a partir de 0,5 a 50 d, em que preferencialmente aquecimento é conduzido a partir de 1 a 30 d, mais preferencialmente a partir de 1,5 a 13 d, mais preferencialmente a partir de 2 a 10 d, mais preferencialmente a partir de 2 a 7 d, mais preferencialmente a partir de 2,5 a 5 d, e ainda mais preferencialmente a partir de 2,5 a 4,5 d. De acordo com modalidades particularmente preferenciais, aquecimento na etapa (2) do processo inventivo é conduzido por um período de a partir de 2,5 a 3,5 d.

[048] De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, em que a mistura é aquecida na etapa (2), dito aquecimento pode ser conduzido durante todo o processo de cristalização ou durante somente uma ou mais porções da mesma, provido que um material zeolítico é cristalizado. Preferencialmente, aquecimento é conduzido durante toda a duração de cristalização.

[049] Além disso, no que diz respeito aos meios de cristalização na etapa (2) do processo inventivo, é principalmente possível de acordo com a presente invenção realizar dita cristalização ou sob condições estáticas ou por meio de agitação da mistura. De acordo com modalidades envolvendo a agitação da mistura, não há nenhuma restrição particular quanto aos meios pelos quais a dita agitação pode ser realizada de tal modo que qualquer um dos meios de vibração, rotação do vaso de reação, e/ou agitação mecânica da mistura de reação podem ser empregados para este efeito em que de acordo com ditas modalidades é preferencial que a agitação seja conseguida por meio de movimentação da mistura de reação. De acordo com modalidades

alternativamente preferenciais, no entanto, cristalização é realizada sob condições estáticas, isto é, na ausência de quaisquer meios particulares de agitação durante o processo de cristalização.

[050] Geralmente, o processo da presente invenção pode opcionalmente compreender etapas adicionais para o processamento e/ou adicional transformação física e/ou química do material zeolítico cristalizado na etapa (2) a partir da mistura provida na etapa (1). O material cristalizado pode, por exemplo, ser submetido a qualquer sequência de procedimentos de isolamento e/ou lavagem, em que o material zeolítico obtido a partir de cristalização na etapa (2) é preferencialmente submetido a pelo menos um procedimento de isolamento e pelo menos um procedimento de lavagem.

[051] O isolamento do produto cristalizado pode ser conseguido por qualquer meio concebível. Preferencialmente, isolamento do produto cristalizado pode ser conseguido por meio de filtração, ultrafiltração, diafiltração, centrifugação e/ou métodos de decantação, em que métodos de filtração podem envolver etapas de succão e/ou filtração por pressão.

[052] Com respeito a um ou mais procedimentos de lavagem opcional, qualquer solvente concebível pode ser utilizado. Agentes de lavagem os quais podem ser usados são, por exemplo, água, álcoois, tais como metanol, etanol ou propanol, ou misturas de dois ou mais dos mesmos. Exemplos de misturas são misturas de dois ou mais álcoois, tais como metanol e etanol ou metanol e propanol ou etanol e propanol ou metanol e etanol e propanol, ou misturas de água e pelo menos um álcool, tais como água e metanol ou água e etanol ou água e propanol ou água e metanol e etanol ou água e metanol e propanol ou água e etanol e propanol ou água e metanol e etanol e propanol. Água ou uma mistura de água e pelo menos um álcool, preferencialmente água e etanol, é preferencial, água destilada sendo muito particularmente preferencial como o único agente de lavagem.

[053] Preferencialmente, o material zeolítico separado é lavado até que o pH o agente de lavagem, preferencialmente a água de lavagem, esteja na faixa de a partir de 6 a 8, preferencialmente a partir de 6,5 a 7,5.

[054] Além disso, o processo inventivo pode opcionalmente compreender uma ou mais etapas de secagem. Geralmente, quaisquer meios concebíveis de secagem podem ser utilizados. Procedimentos de secagem preferencialmente incluem aquecer e/ou aplicar vácuo ao material zeolítico. Em modalidades da presente invenção previstas, uma ou mais etapas de secagem podem envolver secagem por pulverização, preferencialmente granulação por pulverização do material zeolítico.

[055] Em modalidades as quais compreendem pelo menos uma etapa de secagem, as temperaturas de secagem são preferencialmente na faixa de a partir de 25 °C a 150 °C, mais preferencialmente de a partir de 60 a 140 °C, mais preferencialmente de a partir de 70 a 130 °C e ainda mais preferencialmente na faixa de a partir de 75 a 125 °C. As durações de secagem são preferencialmente na faixa de a partir de 2 a 48 h, mais preferencialmente na faixa de 4 a 36 horas, mais preferencialmente de a partir de 6 a 24 h, e ainda mais preferencialmente de a partir de 8 a 12 h.

[056] Geralmente, os procedimentos opcionais de lavagem e/ou isolamento e/ou troca iônica compreendidos no processo inventivo podem ser conduzidos em qualquer ordem concebível e repetidos sempre que for desejável.

[057] Portanto, de acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, o processo para a preparação de um material zeolítico adicionalmente compreende uma ou mais das seguintes etapas de

- (3) isolar o material zeolítico, preferencialmente por filtração,
e/ou
- (4) lavar o material zeolítico,
e/ou

- (5) secar o material zeolítico,
e/ou
- (6) submeter o material zeolítico a um procedimento de troca iônica,

em que as etapas (3) e/ou (4) e/ou (5) e/ou (6) podem ser conduzidas em qualquer ordem, e

em que uma ou mais de ditas etapas é preferencialmente repetida uma ou mais vezes.

[058] Assim, de acordo com o processo inventivo, o material zeolítico cristalizado na etapa (2) pode opcionalmente ser submetido a pelo menos uma etapa de um procedimento de troca iônica, em que o termo “troca iônica” de acordo com a presente invenção geralmente se refere a elementos iônicos não *framework* e/ou moléculas contidas no material zeolítico os quais são consequentemente trocados por outros íons, os quais são geralmente providos a partir de uma fonte externa. Preferencialmente, o elemento iônico não *framework* comprehende um ou mais dos um ou mais metais alcalinos M preferencialmente compreendidos no material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA cristalizado na etapa (2), mais preferencialmente Na e/ou K, e ainda mais preferencialmente Na.

[059] Geralmente, qualquer procedimento concebível de troca iônica com todos os elementos iônicos e/ou moléculas possíveis pode ser conduzido no material zeolítico. Preferencialmente, como elementos iônicos pelo menos um cátion e/ou elemento catiônico é empregado o qual é preferencialmente selecionado a partir do grupo que consiste em H⁺, NH₄⁺, Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em H⁺, NH₄⁺, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em H⁺, NH₄⁺, Cr,

Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, e misturas de dois ou mais dos mesmos. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, os um ou mais cátions e/ou elementos catiônicos são selecionados a partir do grupo que consiste em Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, e misturas de dois ou mais dos mesmos. Preferencialmente, o material zeolítico realiza troca de íons primeiramente com H⁺ e/ou NH⁴⁺, e mais preferencialmente com NH⁴⁺, antes de ser submetido a um procedimento de troca iônica adicional, mais preferencialmente antes de ser submetido a troca de íons com pelo menos um cátion e/ou elemento catiônico selecionado a partir do grupo que consiste em Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em Cr, Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que ainda mais preferencialmente o pelo menos um cátion e/ou elemento catiônico é selecionado a partir do grupo que consiste em Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, e misturas de dois ou mais dos mesmos. No que diz respeito a modalidades preferenciais da presente invenção em que o material zeolítico realiza troca de íons primeiramente com um NH⁴⁺ antes de ser submetido a um procedimento de troca iônica adicional, isto também pode ser obtido por transformação de íons H⁺ já contido no material zeolítico em íons NH⁴⁺ por tratamento apropriado com amônia ou qualquer composto precursor do mesmo. No que diz respeito aos um ou mais elementos iônicos não *framework* os quais são de íon trocado, não há nenhuma restrição em particular de acordo com a presente invenção quanto a quais elementos iônicos não *framework* presentes no material zeolítico podem ser de íon trocado de acordo com as modalidades preferenciais acima mencionadas, em que preferencialmente os um ou mais elementos iônicos não *framework* a serem trocados compreendem H⁺ e/ou um metal alcalino, o metal alcalino preferencialmente sendo selecionado a partir do

grupo que consiste em Li, Na, K, Cs, e combinações de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em Li, Na, K, e combinações de dois ou mais dos mesmos, em que mais preferencialmente o metal alcalino é Na e/ou K, e ainda mais preferencialmente Na.

[060] De acordo com uma modalidade adicional do processo inventivo, o material zeolítico cristalizado na etapa (2) é diretamente submetido a pelo menos uma etapa de secagem, preferencialmente a secagem por pulverização e/ou granulação por pulverização, sem isolamento, lavagem, ou secagem do material zeolítico de antemão. Submeter diretamente a mistura obtida a partir da etapa (2) do processo inventivo a um estágio de secagem por pulverização ou granulação por pulverização tem a vantagem que isolamento e secagem são realizados em um único estágio. Consequentemente, de acordo com esta modalidade da presente invenção, um processo ainda mais preferencial é provido em que o número de etapas de tratamento pós-síntese é minimizado, como um resultado do qual o material zeolítico pode ser obtido a partir de um processo altamente simplificado.

[061] De acordo com uma modalidade adicional da presente invenção, o material zeolítico obtido a partir de cristalização na etapa (2) é submetido a pelo menos uma etapa de isolamento antes de ser submetido a pelo menos um procedimento de troca iônica, preferencialmente a pelo menos uma etapa de isolamento seguida por pelo menos uma etapa de lavagem, e mais preferencialmente a pelo menos uma etapa de isolamento seguida por pelo menos uma etapa de lavagem seguida por pelo menos uma etapa de secagem.

[062] Geralmente, o material zeolítico obtido de acordo com o processo inventivo pode ser qualquer material zeolítico concebível, em que preferencialmente dito material zeolítico formado na etapa (2) compreende um ou mais zeólitos que têm a estrutura *framework* do tipo CHA. Dentre os materiais zeolíticos preferenciais compreendendo um ou mais zeólitos que têm a estrutura

framework do tipo CHA, não há nenhuma restrição em particular nem com respeito ao tipo e/ou número dos mesmos, nem com respeito à quantidade dos mesmos no material zeolítico. De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, os um ou mais zeólitos tendo a estrutura *framework* do tipo CHA compreendem um ou mais zeólitos selecionados a partir do grupo que consiste em (Ni(deta)₂)-UT-6, Chabazite, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, Dehyd. Na-Chabazite, K-Chabazite, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6, e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em (Ni(deta)₂)-UT-6, Chabazite, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, Dehyd. Na-Chabazite, K-Chabazite (Iran), LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6, e combinações de dois ou mais dos mesmos, em que ainda mais preferencialmente o material zeolítico formado na etapa (2) comprehende Chabazite.

[063] De acordo com o processo inventivo, é particularmente preferencial que em nenhum ponto a mistura provida na etapa (1) e cristalizada na etapa (2) contenha qualquer quantidade substancial de um agente direcionador de estrutura orgânico outro que não os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio R¹R²R³R⁴N⁺ de acordo com qualquer uma das modalidades particulares e preferenciais da presente invenção, em que tais agentes direcionadores de estrutura orgânicos outros que não os compostos de tetraalquilamônio usados no processo inventivo preferencialmente designam quaisquer outros *templates* orgânicos concebíveis os quais podem ser adequadamente usados na síntese de materiais zeolíticos que têm uma estrutura *framework* do tipo CHA tanto somente por eles mesmos, quanto em combinação com os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio R¹R²R³R⁴N⁺ de acordo com a presente invenção. De acordo com um significado preferencial da presente invenção, o agente direcionador de

estrutura orgânico outro que não os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ designa quaisquer um ou mais compostos selecionados a partir de dialquil aminas, e/ou aminas heterocíclicas, incluindo qualquer combinação de dois ou mais dos mesmos, em que preferencialmente dito um ou mais outro agente direcionador de estrutura orgânico é selecionado a partir do grupo que consiste em di($C_1 - C_5$)alquil aminas, aminas heterocíclicas contendo oxigênio com 5 a 8 membros de anel, e combinações de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em di($C_2 - C_4$)alquil aminas, aminas heterocíclicas contendo oxigênio com 5 a 7 membros de anel, e combinações de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente a partir do grupo que consiste em di($C_2 - C_3$)alquil aminas, aminas heterocíclicas contendo oxigênio com 5 a 6 membros de anel, e combinações de dois ou mais dos mesmos, e/ou *templates* orgânicos relacionados tais como qualquer composto adequado de *N*-alquil-3-quinuclidinol, composto de *N,N,N*-trialquil-exoaminonorbornano, composto de *N,N,N*-trimetil-1-adamantilamônio, composto de *N,N,N*-trimetil-2-adamantilamônio, composto de *N,N,N*-trimetilciclohexilamônio, composto de *N,N*-dimetil-3,3-dimetilpiperidínio, composto de *N,N*-metiletil-3,3-dimetilpiperidínio, composto de *N,N*-dimetil-2-metilpiperidínio, composto de 1,3,3,6,6-pentametil-6-azonio-biciclo(3.2.1)octano, composto de *N,N*-dimetilciclohexilamina, ou qualquer outro composto adequado de *N,N,N*-trimetilbenzilamônio, incluindo combinações de dois ou mais dos mesmos. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, a mistura provida na etapa (1) não contém qualquer quantidade substancial de um composto que contém trimetil benzil amônio, e preferencialmente não contém qualquer quantidade substancial de um composto que contém trialquil benzil amônio, em que ainda mais preferencialmente a mistura provida na etapa (1) somente contém um ou mais compostos de *N,N,N*-trimetil-ciclohexilamônio e preferencialmente hidróxido de *N,N,N*-trimetil-

ciclohexilamônio como agente direcionador de estrutura para a cristalização de um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA na etapa (2).

[064] Portanto, é preferencial, de acordo com a presente invenção, que a mistura provida na etapa (1) não contenha nenhuma quantidade substancial de um composto que contém trimetil benzil amônio, preferencialmente de um composto que contém trialquil benzil amônio em que preferencialmente a mistura provida na etapa (1) não contém nenhuma quantidade substancial de um *template* orgânico exceto os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ como agente direcionador de estrutura, em que mais preferencialmente a mistura provida na etapa (1) não contém quantidade substancial de um agente direcionador de estrutura exceto os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ e em que ainda mais preferencialmente, a mistura provida na etapa (1) contém apenas um ou mais compostos de *N,N,N*-trimetilciclohexilamônio e preferencialmente hidróxido de *N,N,N*-trimetilciclohexilamônio como agente direcionador de estrutura para a cristalização de um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA na etapa (2).

[065] De acordo com modalidades específicas da presente invenção, não mais do que uma impureza de dito um ou mais outros agentes direcionadores de estrutura orgânica pode, todavia, estar presente na mistura de reação, isto é, como resultado de ditos um ou mais outros agentes direcionadores de estrutura orgânica continuam presentes em cristais semente preferencialmente usados no processo inventivo. Tais outros *templates* orgânicos contidos no material de cristal semente, no entanto, podem não participar no processo de cristalização uma vez que eles estão aprisionados dentro do *framework* de cristal semente e, portanto, não podem agir por agentes

direcionadores de estrutura na acepção da presente invenção.

[066] Na acepção da presente invenção, o termo "substancialmente" como empregado no presente pedido em relação à quantidade de qualquer um ou mais *templates* orgânicos exceto os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ como agente direcionador de estrutura na mistura provida na etapa (1) indica uma quantidade de 0,1% em peso ou menos da quantidade total de qualquer outro um ou mais *templates* orgânicos, preferencialmente 0,05% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,001% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,0005% em peso ou menos, e mais preferencialmente 0,0001% em peso ainda mais ou menos disso. Ditas quantidades de um ou mais outros *templates* orgânicos, se em todos os presentes um qualquer um dos materiais utilizados no processo sintético, pode também ser denotado como "impurezas" ou "quantidades de traços" na acepção da presente invenção. Adicionalmente, nota-se que os termos "*template* orgânico" e "agente direcionador de estrutura orgânica" são usados como sinônimos no presente pedido.

[067] A presente invenção refere-se adicionalmente a um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA que também é obtida pelo processo de acordo com a presente invenção, ou por qualquer processo concebível que leva a um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA como obtenível de acordo com o processo inventivo, em que, em particular, o processo inventivo designa qualquer uma das respetivas modalidades particulares e preferenciais, conforme definido no presente pedido.

[068] Adicionalmente, a presente invenção também se refere a um material zeolítico sintético que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA que comprehende YO_2 e X_2O_3 , em que Y é um elemento tetravalente e X é um elemento trivalente, dito material tendo um padrão de difração de raios x compreendendo pelo menos as reflexões seguintes:

Ângulo de difração 2θ/° [Cu K(alfa 1)]	Intensidade (%)
9,44 – 9,88	29 – 92
16,03 – 16,55	32 – 79
17,81 – 18,13	12 – 42
20,62 – 21,30	100
25,02 – 25,42	25 – 70
30,83 – 31,43	39 – 73

em que 100% refere-se à intensidade do pico máximo no padrão de difração de pó de raios X, e em que preferencialmente dito material zeolítico é preferencialmente obtenível e/ou obtido e preferencialmente obtido de acordo com qualquer uma das modalidades particulares e preferenciais do processo inventivo.

[069] De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, o material zeolítico sintético que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA tem um padrão de difração de raios X compreendendo pelo menos as reflexões seguintes:

Ângulo de difração 2θ/° [Cu K(alfa 1)]	Intensidade (%)
9,55 – 9,77	34 - 87
16,16 – 16,42	41 - 69
17,89 – 18,05	15 – 38
20,79 – 21,13	100
25,12 – 25,32	29 – 66
30,98 – 31,28	42 - 70

em que novamente 100% refere-se à intensidade do pico máximo no padrão de difração de pó de raios X.

[070] No que se refere à NMR de ^{27}Al MAS dos materiais zeolíticos inventivos que têm a estrutura *framework* do tipo CHA compreendendo X_2O_3 em

que X inclui Al ou é preferencialmente Al, não há nenhuma restrição particular quanto ao número e/ou valores de ppm dos mesmos e/ou intensidades respectivas dos sinais os quais podem ser compreendidos no espectro de NMR. De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, no entanto, o espectro de NMR de ^{27}Al MAS dos materiais inventivos comprehende um primeiro pico (P1) compreendido na faixa de cerca de 52,3 a 58,6 ppm e um segundo pico (P2) compreendido na faixa de cerca de -2,3 a -4,1 ppm, na qual a integração do primeiro e segundo pico no espectro de NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico preferencialmente oferece uma relação dos valores de integração P1: P2 de 1: (0 – 0,22). Mais preferencialmente, o primeiro pico (P1) é compreendido na faixa de 52,9 a 57,8 ppm, e o segundo pico (P2) é compreendido na faixa de -2,5 a -3,8 ppm, em que a integração do primeiro e segundo pico oferece uma relação dos valores de integração P1: P2 de 1: (0,001 – 0,2), mais preferencialmente de 1: (0,005 – 0,18). Mais preferencialmente, o primeiro pico (P1) é compreendido na faixa de 53,5 a 57,0 ppm e o segundo pico (P2) é compreendido na faixa de -2,7 a -3,6 ppm, em que a integração do primeiro e segundo pico oferece uma relação dos valores de integração P1: P2 de 1: (0,01 – 0,15) e mais preferencialmente de 1: (0,02 – 0,13). De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, a NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico comprehende um primeiro pico (P1) compreendido na faixa de cerca de 54,1 a 56,2 ppm e um segundo pico (P2) compreendido na faixa de cerca de -2,8 a -3,4 ppm, em que a integração do primeiro e segundo pico na NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico preferencialmente oferece uma relação dos valores de integração P1: P2 de 1: (0,03 – 0,12).

[071] Não há nenhuma restrição particular, de acordo com a presente invenção, sobre o estado em que o material zeolítico é sujeito ao experimento NMR de ^{27}Al MAS. No entanto é preferencial, em particular sobre a intensidade do primeiro e segundo pico observada no espectro de NMR de ^{27}Al

MAS, que o material zeolítico inventivo tendo uma estrutura *framework* do tipo CHA não foi objeto de um tratamento de desaluminação ou ainda mais preferencialmente de qualquer tratamento suscetível de influenciar substancialmente o conteúdo de alumínio presente no material zeolítico como-sintetizado. Conformemente, de acordo com uma modalidade particularmente preferencial da presente invenção, a NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico, de acordo com qualquer uma das modalidades particulares e preferenciais em que o X comprehende Al, refere-se a um espectro de NMR de ^{27}Al MAS e aos valores de acordo obtidos deste em que o material zeolítico não tenha sido objeto de qualquer tratamento pós-sintético e, portanto, um material zeolítico não tratado como-sintetizado.

[072] Portanto, modalidades do material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA são preferenciais de acordo com a presente invenção, em que a NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico e preferencialmente do material zeolítico não tratado como-sintetizado, comprehende:

um primeiro pico (P1) na faixa de 52,3 a 58,6 ppm, preferencialmente de 52,9 a 57,8 ppm, mais preferencialmente de 53,5 a 57,0 ppm, e ainda mais preferencialmente de 54,1 a 56,2 ppm; e

um segundo pico (P2) na faixa de -2,3 a -4,1 ppm, preferencialmente de -2,5 a -3,8 ppm, mais preferencialmente de -2,7 a -3,6 ppm, e ainda mais preferencialmente de -2,8 a -3,4 ppm;

em que a integração do primeiro e segundo pico na NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico preferencialmente oferece uma relação dos valores de integração P1: P2 compreendidos na faixa de 1: (0 – 0,22), mais preferencialmente de 1: (0,001 – 0,2), mais preferencialmente de 1: (0,005 – 0,18), mais preferencialmente de 1: (0,01 – 0,15), mais preferencialmente de 1: (0,02 – 0,13) e ainda mais preferencialmente de 1: (0,03 - 0,12).

[073] Não há nenhuma restrição particular, de acordo com a

presente invenção, quanto ao padrão utilizado nos experimentos de NMR de ^{27}Al MAS para obter os valores dos mesmos para o deslocamento químico em ppm no espectro de NMR de ^{27}Al MAS de acordo com modalidades particulares e preferenciais da presente invenção, em que, preferencialmente, um padrão externo é utilizado. De acordo com modalidades particularmente preferenciais, uma solução aquosa de 1 M de AlCl_3 é utilizada como uma referência de zero externo no experimento de NMR de ^{27}Al MAS.

[074] No que se refere ao espectro IV do material zeolítico que tem a estrutura *framework* do tipo CHA de acordo com a presente invenção, novamente, não há nenhuma restrição particular quanto ao número e/ou respectivo máximo e/ou respectivas intensidades das bandas de absorção as quais podem ser compreendidas no espectro IV. De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, no entanto, o espectro IV dos materiais inventivos comprehende uma primeira banda de absorção (B1) compreendida na faixa de 3.550 a 3.660 cm^{-1} , e uma segunda banda de absorção (B2) compreendida na faixa de 1.800 a 1.930 cm^{-1} , em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a segunda banda de absorção B1: B2 é compreendida na faixa de 3,0 a 5,2. Mais preferencialmente, a primeira banda de absorção (B1) é compreendida na faixa de 3.580 a 3.635 cm^{-1} , e uma segunda banda de absorção (B2) é compreendida na faixa de 1.830 a 1.930 cm^{-1} , em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a segunda banda de absorção B1: B2 é compreendida na faixa de 3,5 a 4,7. Mais preferencialmente, a primeira banda de absorção (B1) é compreendida na faixa de 3.595 a 3.620 cm^{-1} , e uma segunda banda de absorção (B2) é compreendida na faixa de 1.850 a 1.890 cm^{-1} , em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a segunda banda de absorção B1: B2 é compreendida na faixa de 3,8 a 4,4. Mais preferencialmente, a primeira banda de absorção (B1) é compreendida na faixa de 3.600 a 3.615 cm^{-1} , e uma segunda

banda de absorção (B2) é compreendida na faixa de 1.860 a 1.880 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a segunda banda de absorção B1: B2 é compreendida na faixa de 4,0 a 4,2. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, o espectro IV dos materiais zeolíticos comprehende uma primeira banda de absorção (B1) compreendida na faixa de 3.606 a 3.611 cm⁻¹, e uma segunda banda de absorção (B2) compreendida na faixa de 1.865 a 1.875 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a segunda banda de absorção B1: B2 é compreendida na faixa de 4,03 a 4,15.

[075] Portanto, modalidades do material zeolítico inventivo que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA são preferenciais em que o espectro IV do material zeolítico comprehende:

uma primeira banda de absorção (B1) na faixa de 3.550 a 3.660 cm⁻¹, preferencialmente de 3.580 a 3.635 cm⁻¹, mais preferencialmente de 3.595 a 3.620 cm⁻¹, mais preferencialmente de 3.600 a 3.615 cm⁻¹e ainda mais preferencialmente de 3.606 de 3.611 cm⁻¹; e

uma segunda banda de absorção (B2) na faixa de 1.800 a 1.930 cm⁻¹, preferencialmente de 1.830 a 1.910 cm⁻¹, mais preferencialmente de 1.850 a 1.890 cm⁻¹, mais preferencialmente de 1.860 de 1.880 cm⁻¹e ainda mais preferencialmente de 1.865 a 1.875 cm⁻¹;

em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a de segunda banda de absorção B1: B2 comprehende na faixa de 3,0 a 5,2, preferencialmente de 3,5 a 4,7, mais preferencialmente de 3,8 a 4,4, mais preferencialmente de 4,0 a 4,2, e ainda mais, preferencialmente de partir de 4,03 a 4,15.

[076] De acordo ainda com modalidades preferenciais adicionais da presente invenção, o espectro IV dos materiais inventivos comprehende adicionalmente uma terceira banda de absorção (B3) compreendida na faixa de

3.665 a 3.730 cm⁻¹, além de uma quarta banda de absorção (B4) compreendida na faixa de 3.450 a 3.545 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da terceira banda de absorção para a segunda banda de absorção B3: B2 é compreendida na faixa de 1,5 a 3,5, e em que a relação entre a absorbância máxima da quarta banda de absorção para a segunda banda absorção B4: B2 é compreendida na faixa de 1,6 a 3,6. Mais preferencialmente, a terceira banda de absorção (B3) é compreendida na faixa de 3.670 a 3.720 cm⁻¹, e uma quarta banda de absorção (B4) é compreendida na faixa de 3.470 a 3.530 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da terceira banda de absorção para a segunda banda de absorção B3 : B2 é compreendida na faixa de 2,0 a 3,0, e em que a relação da absorbância máxima da quarta banda de absorção para a segunda banda de absorção B4: B2 é compreendida na faixa de 2,0 a 3,2. Mais preferencialmente, a terceira banda de absorção (B3) é compreendida na faixa de 3.680 a 3.715 cm⁻¹, e uma quarta banda de absorção (B4) é compreendida na faixa de 3.480 a 3.530 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da terceira banda de absorção para a segunda banda de absorção B3: B2 é compreendida na faixa de 2,3 a 2,8, e em que a relação da absorbância máxima da quarta banda de absorção para a segunda banda de absorção B4: B2 é compreendida na faixa de 2,3 a 3,0. Mais preferencialmente, a terceira banda de absorção (B3) é compreendida na faixa de 3.690 a 3.710 cm⁻¹, e a quarta banda de absorção (B4) é compreendida na faixa de 3.490 a 3.510 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da terceira banda de absorção para a segunda banda de absorção B3 : B2 é compreendida na faixa de 2,4 a 2,7, e em que a relação da absorbância máxima da quarta banda de absorção para a segunda banda de absorção B4 : B2 é compreendida na faixa de 2,5 a 2,8. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, além da primeira e segunda banda de absorção (B1) e (B2) de acordo com qualquer uma das modalidades preferenciais e particulares da invenção, o espectro IV dos

materiais inventivos compreende adicionalmente uma terceira banda de absorção (B3) compreendida na faixa de 3.698 a 3.702 cm⁻¹, além de uma quarta banda de absorção (B4) compreendida na faixa de 3.499 a 3.502 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da terceira banda de absorção para a segunda banda de absorção B3 : B2 é compreendida na faixa de 2,5 a 2,6, e em que a relação da absorbância máxima da quarta banda de absorção para a segunda banda de absorção B4: B2 é compreendida na faixa de 2,6 a 2,7.

[077] Assim, modalidades da presente invenção em relação ao material zeolítico inventivo que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA são ainda adicionalmente preferenciais em que o espectro IV do material zeolítico compreende adicionalmente:

uma terceira banda de absorção (B3) na faixa de 3.665 a 3.730 cm⁻¹, preferencialmente de 3.670 a 3.720 cm⁻¹, mais preferencialmente de cerca de 3.680 a 3.715 cm⁻¹, mais preferencialmente de 3.690 a 3.710 cm⁻¹, e ainda mais preferencialmente de 3.698 a 3.702 cm⁻¹; e

uma quarta banda de absorção (B4) na faixa de 3.450 a 3.545 cm⁻¹, preferencialmente de 3.470 a 3.530 cm⁻¹, mais preferencialmente de 3.480 a 3.520 cm⁻¹, e ainda mais preferencialmente de 3.490 a 3.510 cm⁻¹e ainda mais preferencialmente de 3.499 a 3.502 cm⁻¹;

em que a relação da absorbância máxima da terceira banda de absorção para a de segunda banda de absorção B3: B2 é compreendida na faixa de 1,5 a 3,5, preferencialmente de 2,0 a 3,0, mais preferencialmente de 2,3 a 2,8, mais preferencialmente de 2,4 a 2,7, e ainda mais preferencialmente de partir de 2,5 a 2,6; e

em que a relação da absorbância máxima da quarta banda de absorção para a segunda banda de absorção B4: B2 é compreendida na faixa de 1,6 a 3,6, preferencialmente de 2,0 a 3,2, mais preferencialmente de 2,3 a 3,0, mais preferencialmente de 2,5 a 2,8, e ainda mais preferencialmente de

partir de 2,6 a 2,7.

[078] De acordo com as modalidades alternativas da presente invenção, as quais são adicionalmente preferenciais o espectro IV do material zeolítico inventivo que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA compreende uma primeira banda de absorção (B'1) compreendida na faixa de 3.550 a 3.660 cm⁻¹, uma segunda banda de absorção (B'2) compreendida na faixa de 3.450 a 3.545 cm⁻¹e uma terceira banda de absorção (B'3) compreendida na faixa de 1.800 a 1.930 cm⁻¹, em que a relação entre a absorbância máxima da primeira banda de absorção para a terceira banda de absorção B'1 : B'3 é compreendida na faixa de 0,30 a 2,5, e em que a relação da absorbância máxima da segunda banda de absorção para a terceira banda de absorção B'2: B'3 é compreendida na faixa de 0,1 a 3,0. Mais preferencialmente, a primeira banda de absorção (B'1) é compreendida na faixa de 3.580 a 3.635 cm⁻¹, a segunda banda de absorção (B'2) compreendida na faixa de 3.470 a 3.530 cm⁻¹e a terceira banda de absorção (B'3) compreendida na faixa de 1.830 a 1.910 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a terceira banda de absorção B'1: B'3 é compreendida na faixa de 0,50 a 2,0, e em que a relação da absorbância máxima da segunda banda de absorção para a terceira banda de absorção B'2: B'3 é compreendida na faixa de 0,3 a 2,0. Mais preferencialmente, a primeira banda de absorção (B'1) é compreendida na faixa de 3.595 a 3.620 cm⁻¹, a segunda banda de absorção (B'2) compreendida na faixa de 3.480 a 3.520 cm⁻¹, e a terceira banda de absorção (B'3) compreendida na faixa de 1.850 a 1.890 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a terceira banda de absorção B'1: B'3 é compreendida na faixa de 0,50 a 2,0, e em que a relação da absorbância máxima da segunda banda de absorção para a terceira banda de absorção B'2: B'3 é compreendida na faixa de 0,5 a 1,5. Mais preferencialmente, a primeira banda de absorção (B'1) é compreendida na faixa de 3.600 a 3.615 cm⁻¹, a segunda banda de absorção

(B'2) compreendida na faixa de 3.490 a 3.510 cm⁻¹, e a terceira banda de absorção (B'3) compreendida na faixa de 1.860 a 1.880 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorbância para a terceira banda de absorção B'1 : B'3 é compreendida na faixa de 0,80 a 1,20, preferencialmente na faixa de 0,85 a 1,0, e em que a relação da absorbância máxima da segunda banda de absorção para a terceira banda de absorção B'2: B'3 é compreendida na faixa de 0,6 a 1,0, preferencialmente na faixa de 0,7 a 0,8. De acordo com modalidades particularmente preferenciais do material zeolítico inventivo que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA, o espectro IV compreende uma primeira banda de absorção (B'1) compreendida na faixa de 3.606 a 3.611 cm⁻¹, uma segunda banda de absorção (B'2) compreendida na faixa de 3.499 a 3.502 cm⁻¹ e uma terceira banda de absorção (B'3) compreendida na faixa de 1.865 a 1.875 cm⁻¹, em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a terceira banda de absorção B'1: B'3 é compreendida na faixa de 0,87 a 0,91, e em que a relação da absorbância máxima da segunda banda de absorção para a terceira banda de absorção B'2 : B'3 é compreendida na faixa de 0,72 a 0,76.

[079] Portanto, de acordo com modalidades alternativamente preferenciais da presente invenção, o material zeolítico inventivo que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA tem um espectro IV que compreende:

uma primeira banda de absorção (B'1) na faixa de 3.550 a 3.660 cm⁻¹, preferencialmente de 3.580 a 3.635 cm⁻¹, mais preferencialmente de 3.595 a 3.620 cm⁻¹, mais preferencialmente de 3.600 a 3.615 cm⁻¹e ainda mais preferencialmente de 3.606 a 3.611 cm⁻¹;

uma segunda banda de absorção (B'2) na faixa de 3.450 a 3.545 cm⁻¹, preferencialmente de 3.470 a 3.530 cm⁻¹, mais preferencialmente de 3.480 a 3.520 cm⁻¹, e ainda mais preferencialmente de 3.490 a 3.510 cm⁻¹e ainda mais preferencialmente de 3.499 a 3.502 cm⁻¹;

uma terceira banda de absorção (B'3) na faixa de 1.800 a 1.930 cm⁻¹, preferencialmente de 1.830 a 1.910 cm⁻¹, mais preferencialmente de 1.850 a 1.890 cm⁻¹, mais preferencialmente de 1.860 a 1.880 cm⁻¹ e ainda mais preferencialmente de 1.865 a 1.875 cm⁻¹;

em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a terceira banda de absorção B'1: B'3 é compreendida na faixa de 0,30 a 2,5, preferencialmente de 0,50 a 2,0, mais preferencialmente de 0,70 a 1,5, mais preferencialmente de 0,80 a 1,2, e ainda mais preferencialmente de partir de 0,87 a 0,91; e

em que a relação da absorbância máxima da segunda banda de absorção para a terceira banda de absorção B'2: B'3 é compreendida na faixa de 0,1 a 3,0, preferencialmente de 0,3 a 2,0, mais preferencialmente de 0,5 a 1,5, mais preferencialmente de 0,6 a 1,0, mais preferencialmente de a partir de 0,7 a 0,8, e ainda mais preferencialmente de partir de 0,72 a 0,76.

[080] De acordo com a presente invenção, é preferencial que pelo menos uma porção dos átomos Y e/ou dos átomos X da estrutura *framework* do tipo CHA dos materiais zeolíticos seja isomorficamente substituída por um ou mais elementos. A este respeito, não há nenhuma restrição particular quanto a um ou mais elementos que podem substituir os átomos Y e/ou átomos X da estrutura *framework* do tipo CHA em que preferencialmente ditos elementos são selecionados a partir do grupo que consiste de B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que ainda mais preferencialmente, os um ou mais elementos são selecionados do grupo que constituído de B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu e misturas de dois ou mais dos mesmos. De acordo com modalidades particularmente preferenciais e em particular de acordo com modalidades do material zeolítico alternativo da presente invenção, pelo menos uma porção dos átomos Y e/ou dos átomos X na estrutura *framework* do tipo CHA é isomorficamente substituída por Fe e/ou Cu, e preferencialmente por

Cu.

[081] No que se refere a quantidade de um ou mais elementos em materiais zeolíticos que substituem pelo menos uma porção dos átomos Y e/ou dos átomos X na estrutura *framework* do tipo CHA, nenhuma restrição particular é aplicável, de acordo com a presente invenção. Assim, a título de exemplo, a razão molar de YO_2 para os um ou mais elementos isomorficamente substituídos na estrutura *framework* do tipo CHA pode variar em qualquer ponto de 5 a 100, onde a razão molar é preferencialmente compreendida na faixa de 10 a 80 e ainda mais preferencialmente de 20 a 60. De acordo com modalidades particularmente preferenciais, a razão molar de YO_2 para os um ou mais elementos isomorficamente substituindo átomos Y e/ou átomos X na estrutura *framework* do tipo CHA é compreendida na faixa de 25 a 50.

[082] No que se refere a estrutura *framework* do tipo CHA do material zeolítico inventivo, além de YO_2 e X_2O_3 nela contidos como elementos de *framework*, nenhuma restrição particular aplica-se sobre quaisquer outros elementos os quais podem ser contidos na mesma como elementos de *framework* adicionais. Assim, além de, ou, além dos elementos preferenciais adequados para substituição isomórfica de acordo as modalidades preferenciais e particulares da presente invenção as quais podem ser incluídas na estrutura *framework* do tipo CHA do material zeolítico, qualquer um ou mais elementos adicionais dos acima mencionados podem também ser contidos como elementos de *framework* além de um ou mais elementos tetravalentes de Y e o um ou mais elementos trivalentes de X. De acordo com modalidades particulares da presente invenção, no entanto, é preferível que o material zeolítico que tem um *framework* do tipo CHA não contém nenhuma quantidade substancial de P e/ou As nele como elemento de *framework*. Na acepção da presente invenção, o termo "substancial" no que se refere à quantidade de um elemento contido na estrutura *framework* do material zeolítico inventivo preferencialmente indica uma

quantidade de 5% em peso ou menos de um elemento de *framework* com base em 100% em peso de YO₂ contido na estrutura *framework*, preferencialmente um montante de 1% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,5% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,1% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,05% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,01% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,005% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,001% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,0005% em peso ou menos, e ainda mais preferencialmente de 0,0001% em peso ou menos de um elemento de *framework* com base em 100% em peso de YO₂.

[083] De acordo com ditas modalidades particularmente preferenciais em que o material zeolítico que tem um *framework* do tipo CHA não contenha nenhuma quantidade substancial de P e/ou As, é ainda adicionalmente preferencial, de acordo com a presente invenção, que o *framework* do tipo CHA não contenha nenhuma quantidade substancial de um ou mais elementos selecionado do grupo constituído por P, As, V e combinações de dois ou mais dos mesmos, e mais preferencialmente nenhuma quantidade substancial de qualquer um ou mais elementos selecionados do grupo constituído de P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta e combinações de dois ou mais dos mesmos. De acordo com ainda modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, o material zeolítico inventivo que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA não contém nenhuma quantidade substancial de quaisquer elementos pentavalente de Z como elemento de *framework*.

[084] É adicionalmente preferencial, de acordo com a presente invenção, que o material zeolítico não compreenda qualquer quantidade substancial de SSZ-13 e/ou SSZ-15, em que na acepção da presente invenção "substancial" no que se refere à quantidade de SSZ-13 e/ou SSZ-15 refere-se a uma quantidade de 5% em peso ou menos respectivamente com base em 100%

em peso do material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA de acordo com qualquer uma das modalidades particulares e preferenciais da presente invenção, e preferencialmente a um montante de 1% ou menos, mais preferencialmente de 0,5% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,1% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,05% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,01% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,005% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,001% ou menos, mais preferencialmente de 0,0005% em peso ou menos e até mesmo mais preferencialmente de 0,0001% em peso ou menos de SSZ-13 e/ou SSZ-15.

[085] Relativo à razão molar $\text{YO}_2: \text{X}_2\text{O}_3$ exibida pelos materiais zeolíticos da presente invenção, qualquer razão molar concebível pode ser adotada. Assim, a título de exemplo, a razão molar $\text{YO}_2: \text{X}_2\text{O}_3$ dos materiais inventivos pode ser compreendida em qualquer ponto na faixa de 2 a 200, em que preferencialmente a razão molar $\text{YO}_2: \text{X}_2\text{O}_3$ é compreendida na faixa de 5 a 100, mais preferencialmente de 10 a 60, mais preferencialmente de 15 a 50 e ainda mais preferencialmente de 20 a 40. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, a razão molar $\text{YO}_2: \text{X}_2\text{O}_3$ dos materiais zeolíticos é compreendido na faixa de 22 a 31.

[086] De acordo com a presente invenção, os materiais zeolíticos que têm uma estrutura *framework* do tipo CHA compreendem YO_2 . A princípio, Y representa qualquer elemento tetravalente concebível, Y representando qualquer ou vários elementos tetravalentes. Elementos tetravalentes preferenciais, de acordo com a presente invenção, incluem Si, Sn, Ti, Zr e Ge e combinações dos mesmos. Mais preferencialmente, Y representa Si, Ti ou Zr ou qualquer combinação de ditos elementos tetravalente e representa ainda mais preferencialmente Si, e/ou Sn. De acordo com a presente invenção, é particularmente preferencial que Y represente Si.

[087] No que se refere a X_2O_3 compreendido opcionalmente na

estrutura *framework* do tipo CHA dos materiais zeolíticos, X pode em princípio representar qualquer elemento trivalente concebível, em que X representa um ou vários elementos trivalentes. Elementos trivalentes preferenciais, de acordo com a presente invenção, incluem Al, B, In e Ga e combinações dos mesmos. Mais preferencialmente, X representa Al, B, ou In, ou qualquer combinação de ditos elementos trivalentes, ainda mais preferencialmente, Al e/ou B. De acordo com a presente invenção, é particularmente preferencial que X represente Al.

[088] Além dos elementos de *framework* dos materiais zeolíticos da presente invenção que têm uma estrutura *framework* do tipo CHA, ditos materiais zeolíticos preferencialmente contém adicionalmente um ou mais tipos de elementos não *framework* os quais não constituem a estrutura *framework* e são consequentemente presentes nos poros e/ou cavidades formadas pela estrutura *framework* e típico para materiais zeolíticos em geral. A este respeito, não há nenhuma restrição particular sobre os tipos de elementos não *framework* que podem estar contidos nos materiais zeolíticos, nem no que se refere à quantidade em que possam estar presentes nestes. No entanto, é preferencial que os materiais zeolíticos compreendam um ou mais cátions e/ou elementos catiônicos como elementos não *framework* iônicos, em que, novamente, nenhuma restrição particular aplica-se sobre o tipo ou número de diferentes tipos de elementos não *framework* iônicos que podem estar presentes nos materiais zeolíticos, nem quanto à sua respectiva quantidade. De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, os elementos não *framework* iônicos preferencialmente compreendem um ou mais cátions e/ou elementos catiônicos selecionados do grupo constituído por H⁺, NH₄⁺, Mg, RS, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que mais preferencialmente estes são selecionados do grupo constituído por H⁺, NH₄⁺, Mg, RS, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag e misturas de dois ou mais dos mesmos, mais preferencialmente do grupo constituído por H⁺, NH₄⁺, Mg, Cr, Mo,

Fe, Ni, Cu, Zn, Ag e misturas de dois ou mais dos mesmos. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, os elementos não *framework* iônicos compreendem um ou mais cátions e/ou elementos catiônicos selecionados do grupo constituído por Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag e misturas de dois ou mais dos mesmos.

[089] Não há nenhuma restrição particular, de acordo com a presente invenção, quanto às características físicas e/ou químicas adequadas dos materiais zeolíticos inventivos. Assim, no que se refere, por exemplo, à porosidade e/ou área de superfície dos materiais inventivos, estes podem adotar quaisquer valores adequados. Portanto, no que se refere à área de superfície BET dos materiais zeolíticos, conforme determinado de acordo com DIN 66135, ela pode consequentemente variar em qualquer ponto de 100 a 850 m²/g, em que preferencialmente a área de superfície dos materiais zeolíticos inventivos é compreendida na faixa de 200 a 800 m²/g, mais preferencialmente de 300 a 750 m²/g, mais preferencialmente de 400 a 720 m²/g, mais preferencialmente de 500 a 700 m²/g, e ainda mais preferencialmente de 550 a 680 m²/g. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, a área de superfície BET dos materiais zeolíticos como determinado de acordo com DIN 66135 varia de 600 a 660 m²/g.

[090] Em geral, não há nenhuma restrição particular, de acordo com a presente invenção, quanto ao tipo ou tipos específicos de materiais zeolíticos que tem um *framework* do tipo CHA o qual pode ser contido no material zeolítico inventivo. No entanto, é preferencial que o material zeolítico inventivo compreende um ou mais zeólitos selecionados do grupo constituído por (Ni(deta)2)-UT-6, Chabazite, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, Dehyd. Na-Chabazite, K-Chabazite, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK⁻¹⁴, ZYT-6, e combinações de dois ou mais dos mesmos. Mais preferencialmente o material zeolítico inventivo que tem uma estrutura

framework do tipo CHA compreende um ou mais zeólitos selecionados do grupo constituído por (Ni(deta)2)-UT-6, Chabazite, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, Dehyd. Na-Chabazite, K-Chabazite, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK¹⁴, ZYT-6, e combinações de dois ou mais dos mesmos. De acordo com modalidades particularmente preferenciais da presente invenção, o material zeolítico inventivo compreende Chabazite, em que ainda mais preferencialmente o material zeolítico inventivo, de acordo com modalidades particulares e preferenciais da presente invenção é Chabazite.

[091] Dependendo das necessidades particulares de sua aplicação, o material zeolítico da presente invenção pode ser empregado como tal, como na forma de um pó, um pó de pulverização ou uma pulverização granulada obtida a partir das técnicas de separação acima descritas, como por exemplo, decantação, filtração, centrifugação ou pulverização.

[092] Em muitas aplicações industriais, muitas vezes é desejado por parte do utilizador não empregar o material zeolítico como pó ou material pulverizado, isto é, o material zeolítico obtido pela separação do material do seu licor mãe, incluindo opcionalmente lavagem e secagem, e calcinação subsequente, exceto um material zeolítico que é processado adicionalmente para dar moldes. Esses moldes são necessários especialmente em muitos processos industriais, isto é, em muitos processos em que o material zeolítico da presente invenção é empregado como catalisador ou adsorvente.

[093] Consequentemente, a presente invenção também se refere a um molde que compreende o material zeolítico inventivo.

[094] Em geral, o pó ou material pulverizado pode ser moldado sem quaisquer outros compostos, isto é, pela compactação adequada para obter moldes de uma geometria desejada, isto é, pastilhas, cilindros, esferas ou similares.

[095] Preferencialmente, o pó ou o material pulverizado é

admisturado com ou revestido por um ligante refratário adequado. Em geral, ligantes adequados são todos os compostos que conferem adesão e/ou coesão entre as partículas de material zeolítico a serem ligadas as quais vão além da fisissorção, a qual pode estar presente sem um ligante. Exemplos de tais ligantes são óxidos metálicos, tais como, por exemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ou MgO ou argilas ou misturas de dois ou mais destes compostos. Argilas que ocorrem naturalmente as quais podem ser empregadas incluem a família de montmorilonita e caulim, cujas famílias incluem as sub bentonitas e os caulinis comumente conhecidos como argilas Dixie, McNamee, Georgia e Florida ou outras nas quais o principal constituinte mineral é haloisita, caulinita, dickita, nacrita ou anauxita. Tais argilas podem ser usadas no estado bruto, como originalmente extraídas ou inicialmente sujeitas à calcinação, tratamento ácido ou modificação química. Além disso, o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, pode ser composto com um material de matriz porosa como sílica-alumina, sílica-magnésia, sílica-zircônia, sílica-tória, sílica-berília e sílica-titânia, bem como composições ternárias tais como sílica-alumina-tória, sílica-alumina-zircônia, sílica-alumina-magnésia e sílica-magnésia-zircônia.

[096] O material zeolítico da presente invenção também pode ser provido sob a forma extrudada, de grânulos, de blocos ou partículas de qualquer outra forma adequada para uso como um leito recheado de catalisador de partículas, ou em forma de peças tais como placas, selas, tubos ou semelhantes.

[097] Preferencialmente também, o pó ou o material pulverizado, opcionalmente após a admistura ou revestimento por um ligante refratário adequado, conforme descrito acima, é formado em uma pasta, por exemplo, com água, a qual é depositada em um transportador refratário apropriado. A pasta também pode incluir outros compostos, como por exemplo, estabilizantes, antiespumantes, promotores ou similares. Tipicamente, o transportador comprehende um membro, muitas vezes referido como um transportador de

"colmeia", composto por um ou mais corpos refratários que têm uma pluralidade de passagens de fluxo de gás fino, paralelo estendendo-se através delas. Tais transportadores são bem conhecidos na técnica e podem ser feitos de qualquer material adequado como cordierite ou similar.

[098] Em geral, o material zeolítico descrito acima pode ser utilizado como peneira molecular, adsorvente, catalisador, suporte de catalisador ou ligante do mesmo. Por exemplo, o material zeolítico pode ser utilizado como peneira molecular para gases secos ou líquidos, para separação molecular seletiva, isto é, para a separação de hidrocarbonetos ou aminas; como trocador de íons; como transportador químico; como adsorvente, em particular como adsorvente para a separação de hidrocarbonetos ou aminas; ou como um catalisador. Mais preferencialmente, o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, é utilizado como um catalisador e/ou como um suporte de catalisador.

[099] De acordo com uma modalidade preferencial da presente invenção, o material zeolítico da invenção é utilizado em um processo catalítico, preferencialmente como um catalisador e/ou suporte de catalisador, e mais preferencialmente como um catalisador. Em geral, o material zeolítico da invenção pode ser utilizado como um catalisador e/ou suporte de catalisador em qualquer processo catalítico concebível, em que processos que envolvem a conversão pelo menos um composto orgânico são preferenciais, mais preferencialmente de compostos orgânicos que compreendem pelo menos um carbono - carbono e/ou carbono - oxigênio e/ou ligação carbono - nitrogênio, mais preferencialmente de compostos orgânicos que compreendem pelo menos uma ligação carbono - oxigênio e/ou carbono - carbono, e ainda mais preferencial de compostos orgânicos que compreendem pelo menos uma ligação carbono - carbono. Em modalidades particularmente preferidas da presente invenção, o material zeolítico é utilizado como um catalisador e/ou suporte de catalisador em

um processo de craqueamento catalítico de fluído (FCC).

[100] Adicionalmente, é preferível de acordo com a presente invenção que o material zeolítico seja usado como um catalisador para a produção de olefinas leves de matéria prima não petróleo pela conversão de compostos oxigenados, tais como álcoois inferiores (metanol, etanol), éteres (dimetil éter, metil etil éter), ésteres (dimetilcarbonato, metilformato) e similares para olefinas, e especialmente na conversão de álcoois inferiores em olefinas leves. De acordo com modalidades preferenciais, o material zeolítico da presente invenção é utilizado na conversão de metanol para olefina (MTO).

[101] De acordo com uma modalidade adicional da presente invenção, o material zeolítico da invenção é preferencialmente utilizado em um processo catalítico envolvendo a conversão de pelo menos um composto que compreende pelo menos uma ligação nitrogênio – oxigênio. É particularmente preferencial, de acordo com a presente invenção, o uso do material zeolítico como um catalisador e/ou suporte de catalisador em um processo de redução catalítica seletiva (SCR) para a redução seletiva de óxidos de nitrogênio NO_x; para a oxidação de NH₃, em particular para a oxidação de escape de NH₃ em sistemas a diesel; para a decomposição de N₂O. De acordo com modalidades preferenciais da presente invenção, o material zeolítico utilizado em um processo catalítico envolvendo a conversão de pelo menos um composto que compreende pelo menos uma ligação nitrogênio – oxigênio compreende Cu e/ou Fe, e mais preferencialmente Cu.

[102] Portanto, a presente invenção refere-se também a um método para reduzir seletivamente óxidos de nitrogênio NO_x pelo contato com uma corrente que contém NO_x com um catalisador que contém o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, sob condições de redução adequadas; para um método de oxidação de NH₃, em particular de oxidação de escape de NH₃ em sistemas a diesel, pelo contato com uma corrente que contém

NH₃ com um catalisador que contém o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, sob condições de oxidação adequadas; para um método de decomposição de N₂O pelo contato com uma corrente que contém N₂O com um catalisador que contém o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, sob condições de decomposição adequadas; para um método de controle de emissões em Sistemas de Emissão Avançados tais como motores de Ignição por Compressão de Carga Homogênea (HCCI) pelo contato com uma corrente de emissão com um catalisador que contém o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, sob condições adequadas; para um processo de craqueamento catalítico de fluído FCC em que o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, é empregado como aditivo; para um método de conversão de um composto orgânico pelo contato com dito composto com um catalisador que contém material o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, sob condições de conversão adequadas; para um processo de “fonte estacionária” em que um catalisador é empregado contendo o material zeolítico de acordo com a presente invenção.

[103] Portanto, a presente invenção também se refere a um método para redução de óxidos de nitrogênio NOx, em que uma corrente gasosa que contém óxidos de nitrogênio NOx, preferencialmente também contendo amônia e/ureia, está em contato com o material zeolítico de acordo com a presente invenção ou o material zeolítico obtido de acordo com a presente invenção, preferencialmente na forma de um catalisador moldado, ainda mais preferencialmente como um catalisador moldado em que o material zeolítico é depositado em um transportador refratário adequado, ainda mais preferencialmente em um transportador de “colmeia”.

[104] Os óxidos de nitrogênio os quais são reduzidos utilizando um catalisador que contém o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, ou o material zeolítico obtido de acordo com a presente invenção,

pode ser obtido por um processo, isto é, como uma corrente de gás residual. Entre outros, correntes de gás residual como obtido no processo para produção de ácido adípico, ácido nítrico, derivados de hidroxilamina, caprolactama, gioxal, metil-gioxal, ácido gioxílico ou em processos para queima de materiais de nitrogênio podem ser mencionados.

[105] Mais preferencialmente, o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, ou o material zeolítico obtenível ou obtido, de acordo com a presente invenção, é utilizado como um catalisador moldado, ainda mais preferencial com um catalisador moldado em que o material zeolítico é depositado em um transportador refratário adequado, ainda mais preferencialmente em um transportador de “colmeia”, para a redução seletiva de óxidos de nitrogênio NO_x, isto é, para a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio. Em particular, a redução seletiva de óxidos de nitrogênio em que o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, é empregado como um material ativo catalítico é realizado na presença de amônia na presença de amônia ou ureia. Enquanto amônia é o agente de redução de escolha para centrais elétricas estacionárias, ureia é o agente de redução de escolha para sistemas de SCR móvel. Tipicamente, o sistema de SCR é integrado em motor e design de veículo e, também tipicamente, contém os componentes principais seguintes: catalisadores de SCR que contém o material zeolítico de acordo com a presente invenção; um tanque de armazenamento de ureia; uma bomba de ureia; um sistema de dosagem de ureia; um injetor/bico de ureia; e uma unidade de controle respectiva.

[106] Adicionalmente, é preferencial, de acordo com a presente invenção, que o material zeolítico seja utilizado como uma armadilha molecular para compostos orgânicos. Em geral, qualquer tipo de composto orgânico pode ser aprisionado no material zeolítico, em que é preferencial que o composto seja aprisionado reversivelmente, tal que ele pode ser liberado mais tarde do material

zeolítico, preferencialmente em que o composto orgânico é liberado – preferencialmente sem a conversão do mesmo – por um acréscimo na temperatura e/ou um decréscimo na pressão. Adicionalmente, é preferencial que o material zeolítico seja utilizado para aprisionar compostos orgânicos dos quais as dimensões permitem a eles penetrar o sistema microporoso da estrutura molecular. De acordo com ainda modalidades adicionais da presente invenção, é preferencial que os compostos aprisionados sejam liberados sob pelo menos conversão parcial dos mesmos para um derivado químico e/ou para um produto de decomposição dos mesmos, preferencialmente para um produto de decomposição térmica dos mesmos.

[107] Quando se prepara composições catalíticas específicas ou composições para propósitos diferentes, é concebível também misturar o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, com pelo menos um outro material ativo catalítico ou um material que é ativo com respeito à finalidade. É possível também misturar pelo menos dois materiais diferentes que podem diferir na sua razão molar $\text{YO}_2: \text{X}_2\text{O}_3$, e em particular em sua razão molar $\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3$, e/ou na presença ou ausência de um ou mais metais adicionais tais como um ou mais metais de transição e/ou em quantidades específicas de um metal adicional como um metal de transição, em que de acordo com modalidades preferenciais, o um ou mais metais de transição compreende Cu e/ou Fe, mais preferencialmente Cu. É possível também misturar pelo menos dois materiais inventivos diferentes com pelo menos um outro material ativo cataliticamente ou um material que é ativo com respeito à finalidade.

[108] Também, o catalisador pode ser disposto em um substrato. O substrato pode ser qualquer um destes materiais tipicamente utilizados para preparar catalisadores, e irá compreender normalmente uma estrutura de colmeia de metal ou cerâmica. Qualquer substrato adequado pode ser empregado, tal como um substrato monolítico pode ser empregado do tipo que

tem passagens de fluxo de gás paralelo, fino estendendo-se de uma face de entrada ou saída do substrato, tal que passagens são abertas para o fluxo de fluido através (referido como substratos de fluxo de "colmeia"). As passagens, as quais são essencialmente trajetos retos da sua entrada de fluidos para sua saída de fluidos, são definidas por paredes nas quais o material catalítico é disposto como um revestimento de lavagem de modo que os gases fluindo através da passagem entram em contato com o material catalítico. As passagens de fluxo do substrato monolítico são canais de parede fina, os quais podem ser de qualquer forma transversal adequada e tamanho tal como trapezoidal, retangular, quadrado, sinusoidal, hexagonal, oval, circular, etc. Tais estruturas podem conter de cerca de 60 a cerca de 400 ou mais aberturas de entrada de gás (isto é, células) por polegada quadrada (2,54 cm x 2,54 cm) de seção transversal.

[109] O substrato também pode ser um substrato de filtro com passagem de parede, onde os canais são alternativamente bloqueados, permitindo a entrada de uma corrente gasosa que entra nos canais a partir de uma direção (direção de entrada) para acessar as paredes do canal e sai dos canais a partir da outra direção (direção de saída). A composição de catalisador pode ser revestida no filtro de passagem ou filtro com passagem de parede. Se um substrato de passagem de parede é utilizado, o sistema resultante será capaz de remover partículas em suspensão juntamente com os poluentes gasosos. O substrato de filtro com passagem de parede pode ser feito de materiais comumente conhecidos na técnica, tal como cordierita, titanato de alumínio ou carboneto de silício. Será compreensível que o carregamento da composição catalítica em um substrato de passagem de parede dependerá das propriedades do substrato tais como porosidade e espessura da parede, e será tipicamente menor do que o carregamento em um substrato de passagem.

[110] O substrato de cerâmica pode ser feito de qualquer material

refratário adequado, isto é, cordierita, cordierita-alumina, nitreto de silício, mulite de zircão, spodumene, alumina-sílica magnésia, silicato de zircão, silimanita, um silicato de magnésio, zircão, petalita, alfa-alumina, um silicato de alumínio, e similares.

[111] Os substratos úteis para os catalisadores de modalidades da presente invenção também podem ser de natureza metálica e serem compostos de um ou mais metais ou ligas metálicas. Os substratos metálicos podem ser empregados em várias formas tal como lâmina ondulada ou forma monolítica. Suportes metálicos adequados incluem os metais resistentes ao calor e ligas metálicas tal como titânio e aço inoxidável assim como outras ligas nas quais ferro é um componente substancial ou maior. Tais ligas podem conter um ou mais de níquel, crômio e/ou alumínio, e a quantidade total destes metais pode compreender vantajosamente pelo menos 15% em peso da liga, isto é, 10-25% em peso de crômio, 3-8% em peso de alumínio e até 20% em peso de níquel. As ligas também podem conter quantidades pequenas ou traços de um ou mais outros metais, tal como manganês, cobre, vanádio, titânio e similares. A superfície ou os substratos de metal podem ser oxidados a altas temperaturas, isto é, 1000 °C e maior, para melhorar a resistência à corrosão das ligas formando uma camada de óxido nas superfícies dos substratos. Tal oxidação induzida por alta temperatura pode aumentar a aderência do suporte de óxido de metal refratário e componentes de metal de promoção catalítica para o substrato.

[112] Em modalidades alternativas, o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, pode ser depositado em um substrato de espuma de células abertas. Tais substratos são bem conhecidos na técnica, e são tipicamente formados de cerâmica refratária ou materiais metálicos.

[113] É especialmente preferencial é o uso de um catalisador que contém o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, do material

zeolítico obtenível ou obtido, de acordo com a presente invenção, para a remoção de óxidos de nitrogênio NO_x de gases de escape de motores de combustão interna, em particular motores a diesel, os quais operam em condições de combustão com ar em excesso em relação ao necessário para combustão estequiométrica, isto é, combustão de condição pobre.

[114] Portanto, a presente invenção refere-se também a um método para remoção de óxidos de nitrogênio NO_x de gases de escape de motores de combustão interna, em particular motores a diesel, os quais operam em condições de combustão com ar em excesso em relação ao necessário para combustão estequiométrica, isto é, em condições pobres, em que um catalisador que contém o material zeolítico, de acordo com a presente invenção, ou o material zeolítico obtenível ou obtido, de acordo com a presente invenção, é empregado como material ativo catalítico.

[115] A presente invenção relata, portanto, o uso do material zeolítico da invenção, em particular no campo de catalisadores e/ou no tratamento de gás de escape, em que dito tratamento de gás de escape compreende tratamento de gás de escape industrial e automotivo. Nesta e outras aplicações, o material zeolítico, da presente invenção pode, a título de exemplo, ser utilizado como peneira molecular, catalisador, e/ou suporte de catalisador.

[116] Em modalidades da presente invenção envolvendo o uso do material zeolítico da invenção em tratamento de gás de escape, o material zeolítico é preferencialmente utilizado no tratamento de gás de escape industrial ou automotivo, mais preferencialmente como uma peneira molecular em ditas aplicações. Em uma modalidade particularmente preferencial, o material zeolítico utilizado em tratamento de gás de escape é compreendido em uma armadilha de hidrocarboneto.

[117] Portanto, a presente invenção refere-se adicionalmente ao uso de um material zeolítico, de acordo com a presente invenção, e em particular

de acordo com modalidades preferenciais e particularmente preferenciais do mesmo, como definido no presente pedido, como uma peneira molecular, como um adsorvente, para troca de íon, como um catalisador e/ou como um suporte de catalisador, preferencialmente como um catalisador para a redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio NO_x; para a oxidação de NH₃, em particular para a oxidação de escape de NH₃ em sistemas a diesel; para a decomposição de N₂O; como um aditivo em processos de craqueamento catalítico de fluido (FCC); e/ou como um catalisador em reações de conversão orgânica, preferencialmente na conversão de álcoois para olefinas, e mais preferencialmente em catálises de metanol para olefinas (MTO). De acordo com a presente invenção, é, no entanto, particularmente preferencial que o material zeolítico livre de *templates* orgânicos que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA é utilizado como um catalisador para a redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio NO_x.

[118] A presente invenção inclui as seguintes modalidades, em que estas incluem as combinações específicas de modalidades como indicado pelas respectivas interdependências definidas nelas:

1. Um processo para a preparação de um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA que compreende YO₂ e X₂O₃, em que dito processo compreende as etapas de:

(1) prover uma mistura que compreende um ou mais fontes para YO₂, uma ou mais fontes para X₂O₃, e um ou mais compostos que contém cátions tetra-alquilamônio R¹R²R³R⁴N⁺ como agente direcionador de estrutura;

(2) cristalizar a mistura obtida na etapa (1) para obter um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA;

em que Y é um elemento tetravalente e X é um elemento trivalente, em que R¹, R², e R³ independentemente um do outro, representam alquil,

em que R⁴ representa cicloalquil, e
 em que a mistura provida na etapa (1) não contém nenhuma quantidade substancial de uma fonte para Z₂O₅, em que Z é P, preferencialmente Pe As, em que preferencialmente Z é qualquer elemento pentavalente o qual é uma fonte para Z₂O₅ na estrutura *framework* do tipo CHA cristalizada na etapa (2).

2. O processo da reivindicação 1, em que R¹, R², e R³ independentemente um do outro, representa alquil(C1-C6) opcionalmente substituído e/ou opcionalmente ramificado, preferencialmente alquil(C1-C5), mais preferencialmente alquil(C1-C4), mais preferencialmente alquil(C1-C3), e ainda mais preferencialmente representa metil ou etil opcionalmente substituído, em que ainda mais preferencialmente R¹, R², e R³ representa metil opcionalmente substituído, preferencialmente metil não substituído.

3. O processo da modalidade 1 ou 2, em que R⁴ representa cicloalquil de 5 a 8 membros opcionalmente heterocíclico e/ou opcionalmente substituído, preferencialmente representa cicloalquil de 5 a 7 membros, mais preferencialmente cicloalquil de 5 a 6 membros, em que ainda mais preferencialmente R⁴ representa cicloalquil de 6 membros opcionalmente heterocíclico e/ou opcionalmente substituído, preferencialmente ciclohexil opcionalmente substituído, e mais preferencialmente ciclohexil não substituído.

4. O processo de qualquer das modalidades de 1 a 3, em que os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquimônio R¹R²R³R⁴N⁺ compreendem um ou mais compostos de cicloalquimônio(C5-C7)-alquil-N,N,N-tri(C1-C4), preferencialmente um ou mais compostos de cicloalquimônio(C5-C6)-alquil-N,N,N-tri(C1-C3), mais preferencialmente um ou mais compostos de cicloalquimônio(C5-C6)-alquil-N,N,N-tri(C1-C2) e um ou mais compostos de ciclopentilamônio-alquil N,N,N-tri(C1-C2) e/ou um ou mais compostos de ciclohexilamônio-alquil N,N,N-tri(C1-C2), mais preferencialmente um ou mais

compostos selecionados de ciclohexilamônio-*N,N,N*-trietil, ciclohexilamônio-*N*-metil-*N,N*-dietil, ciclohexilamônio-*N*-etil-*N,N*-dimetil, compostos de ciclohexilamônio-*N,N,N*-trimetil, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que ainda mais preferencialmente os um ou mais compostos que contêm cátions de tetra-alquimônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ compreendem os um ou mais compostos de ciclohexilamônio-*N,N,N*-trimetil.

5. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 4, em que os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ são sais, preferencialmente um ou mais sais selecionados do grupo constituído de halogenetos, preferencialmente cloreto e/ou brometo, mais preferencialmente cloreto, hidróxido, sulfato, nitrato, fosfato, acetato, e misturas de dois ou mais dos mesmos, em que mais preferencialmente os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilamônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ são hidróxidos de tetra-alquilamônio e/ou cloretos, e ainda mais preferencialmente hidróxidos de tetra-aquilamônio.

6. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 5, em que Y é selecionado do grupo constituído de Si, Sn, Ti, Zr, Ge, e misturas de dois ou mais dos mesmos, Y preferencialmente metal alcalino Si.

7. O processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, em que as uma ou mais fontes para YO_2 compreendem um ou mais compostos selecionados do grupo constituído de sílica fumada, hidrossóis de sílica, sílicas sólidas amorfas reativas, gel de sílica, ácido silícico, água de vidro, hidrato de metassilicato de sódio, sesquissilicato, dissilicato, sílica coloidal, ésteres de ácido silícico, e misturas de dois ou mais destes, preferencialmente do grupo constituído de sílica fumada, hidrossóis de sílica, sílicas sólidas amorfas reativas, gel de sílica, ácido silícico, sílica coloidal, ésteres de ácido silícico, e misturas de dois ou mais destes, mais preferencialmente do grupo constituído de sílica fumada, hidrossóis de sílica,

sílicas sólidas amorfas reativas, gel de sílica, sílica coloidal, e misturas de dois ou mais destes, em que ainda mais preferencialmente as uma ou mais fontes para YO₂ compreendem sílica fumada e/ou sílica coloidal.

8. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 7, em que X é selecionado do grupo constituído de Al, B, In, Ga, e misturas de dois ou mais destes, X preferencialmente metal alcalino Al e/ou B, e mais preferencialmente metal alcalino Al.

9. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 8, em que uma ou mais fontes para X₂O₃ compreendem um ou mais compostos selecionados do grupo constituído de alumina, aluminatos, sais de alumínio, e misturas de dois ou mais destes, preferencialmente do grupo constituído de alumina, sais de alumínio, e misturas de dois ou mais destes, mais preferencialmente do grupo constituído de alumina, AlO(OH), Al(OH)₃, halogenetos de alumínio, preferencialmente fluoreto de alumínio e/ou cloreto e/ou brometo, mais preferencialmente fluoreto de alumínio e/ou cloreto, e ainda mais preferencialmente, cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, fosfato de alumínio, fluorossilicato de alumínio, e misturas de dois ou mais destes, mais preferencialmente do grupo constituído de AlO(OH), Al(OH)₃, cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, fosfato de alumínio, e misturas de dois ou mais destes, mais preferencialmente do grupo constituído de AlO(OH), Al(OH)₃, cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, e misturas de dois ou mais destes, em que ainda mais preferencialmente as uma ou mais fontes de X₂O₃ compreende AlO(OH) e/ou sulfato de alumínio, preferencialmente sulfato de alumínio.

10. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 9, em que a razão molar YO₂: X₂O₃ da mistura de acordo com a etapa (1) varia de 0.5 a 500, preferencialmente de 1 a 200, mais preferencialmente de 5 a 150, mais preferencialmente de 20 a 100, mais preferencialmente de 30 a 80, mais preferencialmente de 40 a 60, e ainda mais preferencialmente de 45 a 55.

11. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 10, em que a mistura de acordo com a etapa (1) compreende adicionalmente um ou mais solventes, em que ditos um ou mais solventes preferencialmente compreende água, mais preferencialmente água destilada.

12. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 11, em que a razão molar H₂O: YO₂ da mistura de acordo com a etapa (1) varia de 3 a 50, mais preferencialmente de 4 a 30, mais preferencialmente de 4,5 a 20, mais preferencialmente de 5 a 15, mais preferencialmente de 5,5 a 12, e ainda mais preferencialmente de 6 a 10.

13. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 12, em que a razão molar de um ou mais cátions tetra-alquilamônio R¹R²R³R⁴N⁺: YO₂ na mistura provida de acordo com a etapa (1) varia de 0,05 a 3, preferencialmente de 0,1 a 1,5, mais preferencialmente de 0,3 a 1, mais preferencialmente de 0,4 a 0,8, mais preferencialmente de 0,45 a 0,75, e ainda mais preferencialmente de 0,5 a 0,7.

14. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 13, em que a mistura provida na etapa (1) contém 3% em peso ou menos de um ou mais metais M com base em 100% em peso de YO₂, preferencialmente 1% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,5% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,1% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,05% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,01% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,005% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,001% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,0005% em peso ou menos, mais preferencialmente 0,0001% em peso ou menos de um ou mais metais M com base em 100% em peso de YO₂, em que ainda mais preferencialmente a mistura provida na etapa (1) não contém metal M,

em que M representa sódio ou potássio, preferencialmente representa sódio e potássio, mais preferencialmente para o grupo de metais

alcalinos, em que ainda mais preferencialmente M representa o grupo de metais alcalino-terrosos e alcalinos.

15. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 14, em que O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 14, a mistura de acordo com a etapa (1) comprehende adicionalmente uma ou mais fontes de um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica de pelo menos uma porção dos átomos Y e/ou dos átomos X na estrutura *framework* do tipo CHA, em que os um ou mais elementos são preferencialmente selecionados do grupo constituído de B, Fe, Ti, Sn, Ga, Ge, Zr, V, Nb, Cu, Zn, Li, Be, e misturas de dois ou mais destes, mais preferencialmente em que os um ou mais elementos são selecionados do grupo constituído de B, Fe, Ti, Sn, Zr, Cu, e misturas de dois ou mais destes, em que ainda mais preferencialmente os um ou mais elementos são Fe e/ou Cu, preferencialmente Cu.

16. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 15, em que a razão molar de YO₂ para os um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica varia de 5 a 200, preferencialmente de 10 a 100, mais preferencialmente de 20 a 70, e ainda mais preferencialmente de 25 a 50.

17. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 16, em que a cristalização na etapa (2) envolve aquecimento da mistura, preferencialmente a uma temperatura variando de 90 a 210 °C, preferencialmente de 110 a 200 °C, mais preferencialmente de 120 a 190 °C, mais preferencialmente de 135 a 180 °C, e ainda mais preferencialmente de 150 a 170 °C.

18. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 17, em que a cristalização na etapa (2) é conduzida sob condições solvotérmicas, preferencialmente sob condições hidrotérmicas.

19. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 18, em que a cristalização na etapa (2) envolve aquecimento da mistura por um período

variando de 0,5 a 50 d, preferencialmente de 1 a 30 d, mais preferencialmente de 1.5 a 13 d, mais preferencialmente de 2 a 10 d, mais preferencialmente de 2 a 7 d, mais preferencialmente de 2,5 a 5 d, mais preferencialmente de 2,5 a 4.5 d, e ainda mais preferencialmente de 2,5 a 3,5 d.

20. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 19, em que a cristalização na etapa (2) envolve agitar a mistura, preferencialmente por agitação.

21. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 20 compreendendo adicionalmente uma ou mais das etapas seguintes de

(3) isolar o material zeolítico, preferencialmente por filtração,
e/ou

(4) lavar o material zeolítico,
e/ou

(5) secar o material zeolítico,
e/ou

(6) submeter o material zeolítico a um procedimento de troca iônica, em que as etapas (3) e/ou (4) e/ou (5) e/ou (6) podem ser conduzidas em qualquer ordem, e

em que uma ou mais de ditas etapas são preferencialmente repetidas uma ou mais vezes.

22. O processo da modalidade 21, em que em um ou mais elementos iônicos não *framework* de pelo menos uma etapa (6) contidos no *framework* de zeólito são de íons trocados, preferencialmente contra um ou mais cátions e/ou elementos catiônicos, em que os um ou mais cátions e/ou elementos catiônicos são preferencialmente selecionados do grupo constituído de H⁺, NH₄⁺, Sr, Zr, Cr, Mg, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, e misturas de dois ou mais destes, mais preferencialmente do grupo constituído de H⁺, NH₄⁺, Sr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, e misturas de dois ou mais destes, mais

preferencialmente do grupo constituído de H⁺, NH₄⁺, Cr, Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, e misturas de dois ou mais destes, e ainda mais preferencialmente do grupo constituído de Mg, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, e misturas de dois ou mais destes,

em que os um ou mais elementos não framework preferencialmente compreendem H+ e/ou um metal alcalino, o metal alcalino preferencialmente sendo selecionados do grupo constituído de Li, Na, K, Cs, e combinações de dois ou mais destes, mais preferencialmente do grupo constituído de Li, Na, K, e combinações de dois ou mais destes, em que mais preferencialmente o metal alcalino é Na e/ou K, ainda mais preferencialmente Na.

23. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 22, em que a mistura provida na etapa (1) compreende adicionalmente cristais semente, preferencialmente cristais semente que compreendem um material zeolítico que tem a estrutura framework do tipo CHA, em que o material zeolítico dos cristais semente é preferencialmente obtêivel e/ou obtido de acordo com qualquer uma das modalidades de 1 a 22.

24. O processo da modalidade 23, em que a quantidade de cristais semente em uma mistura de acordo com a etapa (1) varia de 0,1 a 20% em peso com base em 100% em peso de YO₂ em pelo menos uma fonte para YO₂, preferencialmente de 0,3 a 10% em peso, mais preferencialmente de 0,5 a 5% em peso, mais preferencialmente de 1 a 3% em peso, e ainda mais preferencialmente de 1,5 a 2,5% em peso com base em 100% em peso de YO₂.

25. O processo de qualquer uma das modalidades de 1 a 24, em que a mistura provida na etapa (1) não contém nenhuma quantidade substancial de um composto que contém trimetil benzil amônio, preferencialmente de um composto de trialquil benzil amônio em que

preferencialmente a mistura provida na etapa (1) não contém nenhuma quantidade substancial de um *template* orgânico exceto os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilâmônio $R^1R^2R^3R^4N^+$ como agente direcionador de estrutura, em que mais preferencialmente a mistura provida na etapa (1) não contém nenhuma quantidade substancial de um agente direcionador de estrutura exceto os um ou mais compostos que contêm cátions tetra-alquilâmônio $R^1R^2R^3R^4N^+$, e em que ainda mais preferencialmente, a mistura provida na etapa (1) contém apenas um ou mais compostos de ciclohexilâmônio-*N,N,N*-trimetil e preferencialmente hidróxido de ciclohexilâmônio-*N,N,N*-trimetil como agente direcionador de estrutura para a cristalização de um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA na etapa (2).

26. Um material zeolítico sintético que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA obtêivel e/ou obtido de acordo com qualquer uma das modalidades de 1 a 25, em que a estrutura *framework* do tipo CHA compreende YO_2 e X_2O_3 , em que o *framework* do tipo CHA não contém nenhuma quantidade substancial de P e/ou As, preferencialmente um ou mais elementos selecionados do grupo constituído de P, As, V, e combinações de dois ou mais destes, mais preferencialmente um ou mais elementos selecionados do grupo constituído de P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta, e combinações de dois ou mais destes, em que ainda mais preferencialmente dita estrutura *framework* não contém nenhuma quantidade substancial de quaisquer elementos pentavalentes Z como elemento de *framework*.

27. Um material zeolítico sintético que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA que compreende YO_2 e X_2O_3 ,
em que Y é um elemento tetravalente e X é um elemento tetravalente,
dito material que tem um padrão de difração de raios X que

compreende pelo menos as reflexões seguintes:

Ângulo de difração 2θ/° [Cu K(alfa 1)]	Intensidade (%)
9,44 – 9,88	29 – 92
16,03 – 16,55	32 – 79
17,81 – 18,13	12 – 42
20,62 – 21,30	100
25,02 – 25,42	25 – 70
30,83 – 31,43	39 – 73

em que 100% refere-se à intensidade do pico máximo no padrão de difração de pó de raios X.

28. O material zeolítico da modalidade 26 ou 27, em que a NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico, e preferencialmente do material zeolítico não tratado como-sintetizado, comprehende:

um primeiro pico (P1) na faixa de 52,3 a 58,6 ppm, preferencialmente de 52,9 a 57,8 ppm, mais preferencialmente de 53,5 a 57,0 ppm, e ainda mais preferencialmente de 54,1 a 56,2 ppm; e

um segundo pico (P2) na faixa de -2,3 a -4,1 ppm, preferencialmente de -2,5 a -3,8 ppm, mais preferencialmente de -2,7 a -3,6 ppm, e ainda mais preferencialmente de -2,8 a -3,4 ppm;

em que a integração do primeiro e segundo picos na NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico preferencialmente oferece uma relação dos valores de integração P1: P2 compreendida na faixa de 1: (0 – 0,22), mais preferencialmente de 1 : (0,001 – 0,2), mais preferencialmente de 1 : (0,005 – 0,18), mais preferencialmente de 1 : (0,01 – 0,15), mais preferencialmente de 1 : (0,02 – 0,13), e ainda mais preferencialmente de 1 : (0,03 – 0,12).

29. O material zeolítico de qualquer uma das modalidades de 26

a 28, em que o espectro IV do material zeolítico compreende:

uma primeira banda de absorção (B1) na faixa de 3.550 a 3.660 cm^{-1} , preferencialmente de 3.580 a 3.635 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.595 a 3.620 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.600 a 3.615 cm^{-1} , e ainda mais preferencialmente de 3.606 a 3.611 cm^{-1} ; e

uma segunda banda de absorção (B2) na faixa de 1.800 a 1.930 cm^{-1} , preferencialmente de 1.830 a 1.910 cm^{-1} , mais preferencialmente de 1.850 a 1.890 cm^{-1} , mais preferencialmente de 1.860 a 1.880 cm^{-1} , e ainda mais preferencialmente de 1.865 a 1.875 cm^{-1} ;

em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a segunda banda de absorção B1 : B2 é compreendida na faixa de 3,0 a 5,2, preferencialmente de 3,5 a 4,7, mais preferencialmente de 3,8 a 4,4, mais preferencialmente de 4,0 a 4,2, e ainda mais preferencialmente de 4,03 a 4,15.

30. O material zeolítico da modalidade 29, em que o espectro IV do material zeolítico compreende adicionalmente:

uma terceira banda de absorção (B3) na faixa de 3.665 a 3.730 cm^{-1} , preferencialmente de 3.670 a 3.720 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.680 a 3.715 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.690 a 3.710 cm^{-1} , e ainda mais preferencialmente de 3.698 a 3.702 cm^{-1} ; e

uma quarta banda de absorção (B4) na faixa de 3.450 a 3.545 cm^{-1} , preferencialmente de 3.470 a 3.530 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.480 a 3.520 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.490 a 3.510 cm^{-1} , e ainda mais preferencialmente de 3.499 a 3.502 cm^{-1} ;

em que a relação da absorbância máxima da terceira banda de absorção para a segunda banda de absorção B3: B2 é compreendida na faixa de 1,5 a 3,5, preferencialmente de 2,0 a 3,0, mais preferencialmente de 2,3 a 2,8, mais preferencialmente de 2,4 a 2,7, e ainda mais preferencialmente de 2,5

a 2,6; e

em que a relação da absorbância máxima da quarta banda de absorção para a segunda banda de absorção B4: B2 é compreendida na faixa de 1,6 a 3,6, preferencialmente de 2,0 a 3,2, mais preferencialmente de 2,3 a 3,0, mais preferencialmente de 2,5 a 2,8, e ainda mais preferencialmente de 2,6 a 2,7.

31. O material zeolítico de qualquer uma das modalidades 26 a 28, em que o espectro IV do material zeolítico compreende adicionalmente:

uma primeira banda de absorção (B'1) na faixa de 3.550 a 3.660 cm^{-1} , preferencialmente de 3.580 a 3.635 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.595 a 3.620 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.600 a 3.615 cm^{-1} , e ainda mais preferencialmente de 3.606 a 3.611 cm^{-1} ;

uma segunda banda de absorção (B'2) na faixa de 3.450 a 3.545 cm^{-1} , preferencialmente de 3.470 a 3.530 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.480 a 3.520 cm^{-1} , mais preferencialmente de 3.490 a 3.510 cm^{-1} , e ainda mais preferencialmente de 3.499 a 3.502 cm^{-1} ;

uma terceira banda de absorção (B'3) na faixa de 1.800 a 1.930 cm^{-1} , preferencialmente de 1.830 a 1.910 cm^{-1} , mais preferencialmente de 1.850 a 1.890 cm^{-1} , mais preferencialmente de 1.860 a 1.880 cm^{-1} , e ainda mais preferencialmente de 1.865 a 1.875 cm^{-1} ;

em que a relação da absorbância máxima da primeira banda de absorção para a terceira banda de absorção B'1: B'3 é compreendida na faixa de 0,30 a 2,5, preferencialmente de 0,50 a 2,0, mais preferencialmente de 0,70 a 1,5, mais preferencialmente de 0,80 a 1,2, mais preferencialmente de 0,85 a 1,0, e ainda mais preferencialmente de 0,87 a 0,91; e

em que a relação da absorbância máxima da segunda banda de absorção para a terceira banda de absorção B'2: B'3 é compreendida na faixa de 0,1 a 3,0, preferencialmente de 0,3 a 2,0, mais preferencialmente de 0,5 a

1,5, mais preferencialmente de 0,6 a 1,0, mais preferencialmente de 0,7 a 0,8, e ainda mais preferencialmente de 0,72 a 0,76.

32. O material zeolítico de qualquer uma das modalidades 26 a 31, em que o *framework* do tipo CHA não contém nenhuma quantidade substancial de P e/ou As, preferencialmente um ou mais elementos selecionados do grupo constituído de P, As, V, e combinações de dois ou mais destes, mais preferencialmente um ou mais elementos selecionados do grupo constituído de P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta, e combinações de dois ou mais destes, em que ainda mais preferencialmente a estrutura *framework* não contém nenhuma quantidade substancial de quaisquer elementos pentavalentes Z como elemento de *framework*, e

em que o material zeolítico preferencialmente não compreende SSZ-13 e/ou SSZ-15.

33. O material zeolítico de qualquer uma das modalidades 26 a 32, em que a razão molar YO₂: X₂O₃ varia de 2 a 200, preferencialmente de 5 a 100, mais preferencialmente de 10 a 60, mais preferencialmente de 15 a 50, mais preferencialmente de 20 a 40, e ainda mais preferencialmente de 22 a 31.

34. O material zeolítico de qualquer uma das modalidades de 26 a 33, em que Y é selecionado do grupo constituído de Si, Sn, Ti, Zr, Ge, e misturas de dois ou mais destes, Y preferencialmente sendo Si.

35. O material zeolítico de qualquer uma das modalidades de 26 a 34, em que X é selecionado do grupo constituído de Al, B, In, Ga, e misturas de dois ou mais destes, X preferencialmente sendo Al e/ou B, e mais preferencialmente sendo Al.

36. O material zeolítico de qualquer uma das modalidades de 26 a 35, em que o material zeolítico preferencialmente compreende um ou mais zeólitos selecionados do grupo constituído de (Ni(deta)2)-UT-6, Chabazite, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, Dehyd. Na-Chabazite, K-Chabazite, LZ-218, Linde D,

Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK⁻¹⁴, ZYT-6, e combinações de dois ou mais destes, preferencialmente do grupo constituído de (Ni(delta)2)-UT-6, Chabazite, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, Dehyd. Na-Chabazite, K-Chabazite (Iran), LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK⁻¹⁴, ZYT-6, e combinações de dois ou mais destes, e em que ainda mais preferencialmente o material zeolítico compreende Chabazite.

37. O material zeolítico de qualquer uma das modalidades de 26 a 36, em que a área de superfície BET do material zeolítico determinado de acordo com DIN 66135 varia de 100 a 850 m²/g, preferencialmente de 200 a 800 m²/g, mais preferencialmente de 300 a 750 m²/g, mais preferencialmente de 400 a 720 m²/g, mais preferencialmente de 500 a 700 m²/g, mais preferencialmente de 550 a 680 m²/g, mais preferencialmente de 600 a 660 m²/g.

38. Uso de um material zeolítico sintético que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA de acordo com as modalidades de 26 a 37 como uma peneira molecular, como um adsorvente, para troca iônica, como um catalisador e/ou como um suporte de catalisador, preferencialmente como um catalisador para a redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio NO_x; para a oxidação de NH₃, em particular para a oxidação de escape de NH₃ em sistemas a diesel; para a decomposição de N₂O; com um aditivo processos de craqueamento catalítico de fluído (FCC); e/ou como um catalisador em reações de conversão orgânica, preferencialmente na conversão de álcoois para olefinas, e mais preferencialmente em catálise de metanol para olefina (MTO).

DESCRÍÇÃO DAS FIGURAS

[119] Figuras 1, 2a, 3a, 4a, e 5a exibem respectivamente o padrão de difração de raios X (medido utilizando radiação Cu K alfa-1) dos materiais cristalinos obtidos de acordo com exemplos 1, 2, 3, 5, e 6, respectivamente, em que o padrão de linha do *framework* do tipo CHA foi incluído adicionalmente nas figuras 1, 2a, 3a, e 4a para comparação. Nas figuras, o ângulo 2 theta em ° é

exibido através da abscissa e as intensidades são representadas graficamente através da ordenada.

[120] Figuras 2b, 3b, 4b, e 5b exibem os espectros IV obtidos para o material cristalino obtido de acordo com exemplos 2, 3, 5, e 6, respectivamente. Nas figuras, os números de onda em cm^{-1} são exibidos através da abscissa, e a absorbância é representada graficamente através da ordenada.

[121] Figuras 2c e 3c exibem a dessorção de temperatura programada ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) obtida para o material cristalino obtido de acordo com exemplos 2 e 3, respectivamente. Nas figuras, a temperatura em $^{\circ}\text{C}$ é exibida através da abscissa, e a concentração da amônia desabsorvida como medido pelo detector de condutividade térmica (TCD) é representado graficamente através da ordenada.

[122] Figuras 6, 7, e 8 exibem resultados de testes de catalisadores em conversão de NO_x realizada no material zeolítico de cobre trocado de acordo com os exemplos 5 e 6, respectivamente, após a formação de um corpo moldado comparado ao exemplo comparativo descrito no exemplo 7. Nas figuras 7 e 8, os resultados são exibidos utilizando amostras sujeitas a um tratamento de envelhecimento como descrito no exemplo 7. Nas figuras, a temperatura em $^{\circ}\text{C}$ é exibida através da abscissa, e a taxa de conversão de NO_x em % é representada graficamente através da ordenada.

EXEMPLOS

[123] Experimentos de difração de raios-X nos materiais em pó foram realizados utilizando um Difratômetro Advance D8 Series 2 (Bruker/AXS) equipado com um detector Sol-X usando a radiação Cu K alfa-1.

[124] Experimentos de NMR em estado sólido de ^{27}Al MAS foram medidos por excitação direta com pulso de 15° sob Rotação de Ângulo

Mágico de 10 khz (*10 khz Magic Angle Spinning*) usando atraso de reciclo (*recycle delay*) de 250 ms e aquisição de 20 ms. Os dados foram processados com ampliação de linha exponencial de 50 Hz.

[125] Os espectros de IV foram obtidos a partir de amostras livres de um material de transporte, em que ditas amostras foram aquecidas a 300 °C em ato vácuo por 3 h antes da medição. As medições foram realizadas utilizando um espectrômetro Nicolet 6700 em uma célula de medição de alto vácuo com janelas de CaF₂. Os dados obtidos foram transformados em valores de absorbância, e a análise foi realizada nos espectros após correção de linha de base.

EXEMPLO 1

[126] 47,8g de uma 50% solução aquosa de hidróxido de trimetilciclohexilamônio (TMCAOH) foram misturados com 4,02g de Al₂(SO₄)₃*18 H₂O e 15,08 ml 1M NaOH em H₂O. Em seguida, 18,1g de sílica fumada (Aerosil 200) foram adicionados de forma gradual à mistura agitada. O gel resultante foi colocado em uma autoclave vedada com um volume total de 0,25 L o qual foi então aquecido a 150 °C por 96 h. Após o resfriamento até temperatura ambiente, o produto obtido foi separado por centrifugação e foi lavado quatro vezes com 100ml H₂O, respectivamente. Em seguida, o material foi seco durante 10h sob ar a 120 °C, resultando em 1,6g de um pó branco. O pó foi então calcinado sob ar por aquecimento do mesmo com uma taxa de 1 °C/min a 550 °C e mantido a essa temperatura durante 5h.

[127] O padrão de DRX do produto é exibido na Figura 1 e revela um material zeolítico que tem a estrutura do tipo CHA como a única fase cristalina. A partir das medições de absorção de N₂- e Ar-, a área de superfície (BET) foi determinada com 642m²/g, e o volume de poro máximo (Horvath-Kawazoe) é calculado a 0,27 cm³/g e a largura média de poro a 0,62 nm. A análise elementar revelou uma composição de 2,4 % em peso

Al, 28 % em peso Si e 0,64 % em peso Na.

EXEMPLO 2

[128] 755,2g hidróxido de trimetilciclohexilamônio (55,8 % em peso em H₂O) foram misturados com 70,53g Al₂(SO₄)₃*18 H₂O e 264,56 ml 1M NaOH em H₂O. Em seguida, 317,55g de sílica fumada (Aerosil 200) foram adicionados de forma gradual à mistura agitada. O gel resultante foi colocado em uma autoclave vedada com um volume total de 2,5 L e aquecido a 120 °C por 96h. Após o resfriamento até temperatura ambiente, o produto obtido foi separado por centrifugação e foi lavado quatro vezes com 800 ml H₂O, respectivamente. Em seguida, o material foi seco durante 10h sob ar a 120 °C, resultando em 122g de um pó branco. O pó foi então calcinado sob ar por aquecimento do mesmo com uma taxa de 1K/min a 550 °C e foi mantido a essa temperatura durante 5 h.

[129] O padrão de DRX do produto é exibido na Figura 2a e revela um material zeolítico que tem a estrutura do tipo CHA como a única fase cristalina.

[130] A amostra foi, então, convertida para a forma H por meio de um procedimento de troca iônica, proporcionando assim um produto final que tem uma composição de 2,5 % em peso Al, 38,0 % em peso Si e <0,01 % em peso Na. Por conseguinte, a razão Si: Al do produto final em sua forma H foi 15,2. A amostra exibiu uma cristalinidade 80% e exibiu um tamanho médio de cristal de 170 nm.

[131] O espectro de NMR de ²⁷Al MAS da amostra exibiu um primeiro pico a 56,2 ppm e um segundo pico a -2,8 ppm em que a integração das intensidades do primeiro e do segundo sinal revelou uma razão dos valores de integração primeiro: segundo sinal de 1: 0,12.

[132] O espectro de IV do produto obtido a partir do Exemplo 2 é mostrado na Figura 2b, em que entre outras bandas de absorção que têm máximos de 3.609 cm⁻¹ e 1.865 cm⁻¹ podem ser vistos tendo valores máximos

de absorbância de 1,33 e 0,33, respectivamente. A absorbância máxima a 3.609 cm⁻¹ é provisoriamente atribuída a sítios Si-OH ácidos de Bronsted.

[133] NH₃-TPD foi realizada na amostra do Exemplo 2, cujo resultado é apresentado na Figura 2c. Análise dos dados oferece uma concentração de 0,35 mmol/g de sítios ácidos fracos e uma concentração de 0,68 mmol/g de sítios ácidos fortes, obtendo-se, assim, uma concentração de H⁺ total de 1,03 mmol/g. Isso contrasta com a NH₃-TPD a qual foi realizada usando uma Chabazite do estado da técnica obtida de acordo com US 2003/0069449 A1 o que rendeu uma concentração de 0,19 mmol/g de sítios ácidos fracos e 0,43 mmol/g de sítios ácidos fortes para uma concentração de H⁺ total de 0,62 mmol/g.

EXEMPLO 3

[134] 47,8g de hidróxido de trimetilciclohexilamônio (66,8% em peso em H₂O) foram misturados com 4,02g Al₂(SO₄)₃*18 H₂O e 0,6g de NaOH. Em seguida, 45,25g de sílica coloidal (LUDOX AS40; SiO₂ coloidal 40% em peso em H₂O) foram adicionados à mistura agitada. O gel resultante foi colocado em uma autoclave vedada com um volume total de 0,25 L o qual foi então aquecido a 170 °C por 96 h. Após o resfriamento até temperatura ambiente, o produto obtido foi separado por filtração e foi lavado três vezes com 400 ml de água destilada. Em seguida, o material foi seco durante 10h sob ar a 120 °C, proporcionando 17,6g de pó branco. O pó foi então calcinado sob ar por aquecimento do mesmo a uma taxa de 1 °C/min a 550 °C, e foi mantido a essa temperatura durante 5h.

[135] O padrão de DRX do produto é exibido na Figura 3a e revela um material zeolítico que tem a estrutura do tipo CHA como a única fase cristalina. A análise elementar do produto revela uma composição de 1,8 % em peso Al, 35,5 % em peso Si e 0,36 % em peso Na.

[136] A amostra foi, então, convertida para a forma H por meio de

um procedimento de troca iônica, proporcionando assim um produto final que tem uma composição de 1,9 % em peso Al, 43,0 % em peso Si e <0,01 % em peso Na. Por conseguinte, a razão Si: Al do produto final em sua forma H foi 22,6. A amostra exibiu uma cristalinidade 90% e exibiu um tamanho médio de cristal de >100 nm.

[137] O espectro de NMR de ^{27}Al MAS do produto obtido a partir do Exemplo 3 exibiu um primeiro pico a 54,1 ppm e um segundo pico a -3,4 ppm em que a integração das intensidades do primeiro e do segundo sinal revelou uma razão dos valores de integração primeiro: segundo sinal de 1: 0,11.

[138] O espectro de IV da amostra é mostrado na Figura 3b, em que entre outras bandas de absorção que têm máximos de 3.700 cm^{-1} , 3.609 cm^{-1} , 3.502 cm^{-1} , e 1.875 cm^{-1} podem ser vistos tendo valores máximos de absorbância de 0,51, 0,83, 0,53, e 0,20, respectivamente. Quanto ao Espectro de IV do Exemplo 2, a absorbância máxima a 3.609 cm^{-1} é novamente provisoriamente atribuída a sítios Si-OH ácidos de Bronsted. Além disso, as bandas de absorção em 3.700 cm^{-1} e 3.502 cm^{-1} são atribuídas a Si-OH terminais e ninhos de silanol, respectivamente.

[139] NH₃-TPD foi realizada na amostra do Exemplo 3, cujo resultado é apresentado na Figura 3c. Análise dos dados oferece uma concentração de 0,45 mmol/g de sítios ácidos fracos e uma concentração de 0,54 mmol/g de sítios ácidos fortes, obtendo-se, assim, uma concentração de H⁺ total de 0,99 mmol/g. Isto novamente contrasta com a NH₃-TPD a qual foi realizada usando uma Chabazite do estado da técnica obtida de acordo com US 2003/0069449 A1 o que proporcionou os valores indicados no Exemplo 2. Assim, como discutido acima para o Exemplo 2, em comparação com a amostra do estado da técnica foi verificado que uma concentração mais alta de ambos os sítios ácidos fracos e fortes é observada para o material inventivo do presente exemplo. No presente caso, isto é muito interessante, considerando o fato de

que a amostra inventiva exibe uma razão significantemente mais elevada de Si: Al de 22,6 que a amostra do estado da técnica, a qual exibe uma razão de Si: Al de meramente 17,1.

EXEMPLO 4

[140] 0,444g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ e 5,28g de hidróxido de trimetilciclohexilamônio (50 % em peso em H_2O) foram agitados por cerca de 30 minutos. Em seguida, 4g de sílica coloidal (Ludox TM-50; 50 % em peso SiO_2) foram adicionados e a mistura foi agitada por 2 horas para resultar em uma solução precursora branca e que pode ser vertida. A solução precursora foi então preenchida a uma autoclave revestida com teflon 20 ml e reagida por três dias a 150 °C em um forno pré-aquecido. Após o resfriamento até temperatura ambiente, o produto obtido foi separado por centrifugação e foi lavado quatro vezes com 100 ml H_2O , respectivamente. Em seguida, o material foi seco durante 10 h sob ar a 120 °C, resultando em 2,0g de um pó branco.

[141] O padrão de DRX do produto revelou um material zeolítico que tem a estrutura do tipo CHA como a única fase cristalina.

EXEMPLO 5: PREPARAÇÃO COM MATERIAL DE SEMEADURA DO EXEMPLO 2

[142] 47,8g hidróxido de trimetilciclohexilamônio (19,9 % em peso em H_2O) foram misturados com 4,02g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ e 15,08 ml 1 M NaOH. Em seguida, 45,25g de sílica coloidal (LUDOX AS40; 40 % em peso SiO_2 coloidal em H_2O) foram adicionados à mistura agitada. Finalmente 0,36g do produto do Exemplo 2 foi disperso na mistura de reação. O gel resultante foi colocado em uma autoclave vedada com um volume total de 0,25 L o qual foi então aquecido a 170 °C por 144 h. Após o resfriamento até temperatura ambiente, o produto obtido foi separado por filtração e foi lavado três vezes com 400 ml H_2O destilada. Em seguida, o material é seco por 10 h sob ar a 120 °C, oferecendo 22,3g de um pó cristalino branco. O pó foi então calcinado sob ar por aquecimento do mesmo com uma taxa de 1 °C/min a 550 °C e foi mantido a essa temperatura

durante 5h.

[143] O padrão de DRX do produto é exibido na Figura 4a e revela um material zeolítico que tem a estrutura do tipo CHA como a única fase cristalina.

[144] A amostra foi, então, convertida para a forma H por meio de um procedimento de troca iônica, proporcionando assim um produto final que tem uma composição de 1,7 % em peso Al, 41,5 % em peso Si e <0,01 % em peso Na, como determinado por análise elementar. Por conseguinte, a razão Si: Al do produto final em sua forma H foi 24,4. A amostra exibiu uma cristalinidade 87% e exibiu um tamanho médio de cristal de >100 nm.

[145] O espectro de NMR de ^{27}Al MAS do produto obtido a partir do Exemplo 5 exibiu um primeiro pico a 56,0 ppm e um segundo pico a -3,4 ppm em que a integração das intensidades do primeiro e do segundo sinal revelou uma razão dos valores de integração primeiro: segundo sinal de 1: 0,027.

[146] O espectro de IV da amostra é mostrado na Figura 4b, em que entre outras bandas de absorção que têm máximos de 3.700 cm^{-1} , 3.606 cm^{-1} , 3.499 cm^{-1} , e 1.867 cm^{-1} podem ser vistas tendo valores máximos de absorbância de 0,41, 0,17, 0,14, e 0,19, respectivamente. Quanto ao Espectro de IV dos Exemplos 2 e 3, A absorbância máxima a 3.606 cm^{-1} é novamente provisoriamente atribuída a sítios Si-OH ácidos de Bronsted. Além disso, quanto ao Exemplo 3, as bandas de absorção em 3.700 cm^{-1} e 3.499 cm^{-1} são atribuídas a Si-OH terminais e ninhos de silanol, respectivamente.

[147] NH₃-TPD foi realizada na amostra do Exemplo 5, cujo resultado é apresentado na Figura 4c. Análise dos dados oferece uma concentração de 0,22 mmol/g de sítios ácidos fracos e uma concentração de 0,55 mmol/g de sítios ácidos fortes, obtendo-se, assim, uma concentração de H⁺ total de 0,77 mmol/g. Isto novamente contrasta com a NH₃-TPD a qual foi realizada usando uma Chabazite do estado da técnica obtida de acordo com US

2003/0069449 A1 o que proporcionou os valores indicados no Exemplo 2. Além disso, como discutido acima para o Exemplo 3, esses resultados são muito interessantes considerando o fato que a amostra inventiva exibe uma razão significantemente mais elevada de Si: Al de 24,4 que a amostra do estado da técnica.

[148] 36,16g do material zeolítico obtido a partir do Exemplo 5 foram dispersos em 361,0g solução de nitrato de amônio (10% em peso) em H₂O e aquecidos sob agitação a 60 °C por 2 h. Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com H₂O para remover íons nitrato residuais. A etapa de troca de íons foi então repetida mais uma vez. Finalmente, o material zeolítico resultante foi seco sob ar a 120 °C por 10 h. A análise elementar revelou um conteúdo de sódio diminuído (0,3 % em peso) na amostra.

[149] 31,2g do pó obtido a partir de troca de íons foi então disperso em uma mistura de 393,7g H₂O, 50g etanol e 4,01g cobre(II)acetato e aquecidos sob agitação a 60 °C por 1 h. O Cu-CHA azul claro resultante foi separado da solução por filtração e foi lavado quatro vezes com 300 ml H₂O, respectivamente. O produto foi caracterizado por análise elementar, indicando a incorporação bem sucedida de íons de Cu (3,0 % em peso) e a posterior remoção dos íons de sódio residuais a 0,01% em peso no material preparado.

[150] O material zeolítico de troca de cobre foi então dimensionado em um corpo com formado ao misturar 30g do mesmo com 1,5g polietilenóxido e 11 ml H₂O em um amassador. A pasta resultante foi pressionada através de um orifício de extrusão de 1,5 mm com uma pressão máxima de 10 bar. Os extrudados obtidos foram secos a 120 °C por 5 h e calcinados a 540 °C por 5 h. O extrudado foi depois dimensionado em grânulos e peneirado até tamanhos de grânulos separados de 0,5 – 1mm. Esta fração foi então usada para teste no reator. Os extrudados azuis claros resultantes foram analisados por medições de absorção de N₂- a 77K. Com base na isotérmica obtida, a área de superfície

foi calculada por BET a 632m²/g.

EXEMPLO 6: PREPARAÇÃO COM NA-CHABAZITE COMO MATERIAL DE SEMEADURA

[151] 291,3g hidróxido de trimetilciclohexilamônio (35,0 % em peso em H₂O) foram misturados com 42,88g Al₂(SO₄)₃*18 H₂O e 160,84 ml 1 M NaOH. Em seguida, 482,62g de sílica coloidal (LUDOX AS40; 40% em peso SiO₂ coloidal em H₂O) foram adicionados à mistura agitada. Finalmente, 3,83g de Chabazite (forma de Na-; Razão molar de Si : Al = 15) foram dispersos na mistura de reação. O gel resultante foi colocado em uma autoclave vedada com um volume total de 2,5 L o qual foi então aquecido a 170 °C por 48h. Após o resfriamento até temperatura ambiente, o produto obtido foi separado por filtração e foi lavado três vezes com 2000 ml de H₂O destilada. Em seguida, o material foi seco durante 10h sob ar a 120 °C, proporcionando 245,5g de um pó cristalino branco. O pó foi então calcinado sob ar por aquecimento do mesmo com uma taxa de 1 °C/min a 550 °C e foi mantido a essa temperatura durante 5h.

[152] O padrão de DRX do produto é exibido na Figura 5a e revela um material zeolítico que tem a estrutura do tipo CHA como a única fase cristalina.

[153] A análise elementar do produto revela uma composição de 1,6 % em peso Al, 37,5 % em peso Si e 0,10 % em peso Na. Por conseguinte, a razão molar de Si: Al do produto final foi 22,6.

[154] O espectro de NMR de ²⁷Al MAS do produto obtido a partir do Exemplo 6 exibiu um único pico a 57,6 ppm. Assim, é aparente a partir do espectro de NMR do produto que nenhum alumínio extra *framework* está contido naquele, o pico único observado representando alumínio coordenado de maneira tetravalente contido na estrutura *framework* do zeólito.

[155] O espectro de IV da amostra é mostrado na Figura 5b, em que entre outras bandas de absorção que têm máximos de 3.701 cm⁻¹, 3.609 cm⁻¹

1 , 3.496 cm $^{-1}$, e 1.872 cm $^{-1}$ podem ser vistas. Quanto ao Espectro de IV dos Exemplos 2, 3, e 5, A absorbância máxima a 3.609 cm $^{-1}$ é novamente provisoriamente atribuída a sítios Si-OH ácidos de Bronsted. Além disso, quanto ao Exemplo 3, as bandas de absorção em 3.701 cm $^{-1}$ e 3.496 cm $^{-1}$ são atribuídas a Si-OH terminais e ninhos de silanol, respectivamente.

[156] O produto zeólito foi então convertido em forma H e, subsequentemente, sofreu troca iônica como descrito no Exemplo 5. A análise elementar do produto revela uma composição de 1,6 % em peso Al, 2,5 % em peso Al, 37,5 % em peso Si e 0,01 % em peso Na. Por conseguinte, a razão molar de Si: Al do produto de íon trocado permanece não alterada em comparação com a forma de sódio obtida diretamente a partir de síntese hidrotérmica. O material também foi analisado por medições de absorção de N₂-a 77K. Com base na isotérmica obtida, a área de superfície foi calculada por BET a 490 m 2 /g, e a área superficial de Langmuir a 653 m 2 /g.

[157] Para teste de catalisador no Exemplo 7 abaixo, um corpo com formato foi formado usando o material de íon trocado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 5.

EXEMPLO 7: TESTE DE CATALISADOR

[158] As etapas para obtenção dos extrudados que contêm zeólito de troca de cobre como descrito no Exemplo 5 foram respectivamente repetidas usando a Chabazite do estado da técnica obtida de acordo com US 2003/0069449 A1 para obtenção do exemplo comparativo (2,9 % em peso de íons de Cu trocados).

[159] Respectivos extrudados do Exemplo 5 e de acordo com o exemplo comparativo foram, então, envelhecidos em um reator composto de um tubo de aço de 1mm de espessura (grade 1.4841 de *Buhlmann Group*) com diâmetros de 500 mm de altura e 18 mm de diâmetro interno. um forno à base de manto de níquel foi usado para aquecer o reator à temperatura de reação alvo

a qual foi monitorada por um termopar interno no local da amostra. O vapor de água foi preparado por aquecimento de quantidades controladas de água a 150 °C através de um pré-vaporizador de aço antes da mistura com os gases restantes, em um misturador estático. Os gases, juntamente com o vapor de água foram, em seguida, passados através de um pré-aquecedor para obter a temperatura alvo. Envelhecimento hidrotérmico foi conseguido no reator de envelhecimento com um fluxo de gás contendo 10 por cento H₂O, 10 por cento O₂, N₂ em equilíbrio a uma velocidade espacial de 12.500 h⁻¹ par 6h a 850 °C, o qual constitui um envelhecimento hidrotérmico severo.

[160] Os testes SCR foram então realizados ao pôr em contato as respectivas amostras com uma corrente de gás contendo 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 5% H₂O, 10% O₂, e N₂ equilibrado a 200 °C, 300 °C, e 450 °C, respectivamente. A velocidade espacial horária de gás empregada nos testes de catalisador foi GHSV = 80.000 h⁻¹.

[161] Resultados do teste de catalisador das amostras de extrudado do Exemplo 5 e do exemplo comparativo são mostrados nas Figuras 6 e 7, respectivamente, mostrando a conversão de NO_x dos respectivos extrudados antes e após o envelhecimento. Assim, como pode ser percebido a partir da Figura 6 exibindo os resultados que empregam os catalisadores frescos, foi verificado que o material zeolítico de troca de cobre do Exemplo 5 de acordo com a presente invenção proporciona uma taxa de conversão consideravelmente mais elevada para o tratamento de NO_x atingindo 95% em comparação com o material zeolítico de troca de cobre do estado da técnica o qual permanece inferior a 90% sob as mesmas condições. Isto é muito interessante, considerando o fato de que, conforme discutido no Exemplo 5, o material zeolítico da amostra inventiva exibe uma razão显著mente mais elevada de Si: Al de 24,4 em comparação com a amostra do estado da técnica tendo uma razão de Si: Al de 17,7.

[162] Como pode ser observado a partir dos resultados obtidos após o envelhecimento severo das respectivas amostras, a atividade do material zeolítico inventivo altera gradualmente ao longo do tempo para atingir uma taxa de conversão comparável àquela do material zeolítico de acordo com o estado da técnica nos extrudados do exemplo comparativo.

[163] Em experimentos de teste adicionais, respectivos extrudados do Exemplo 6 e de acordo com o exemplo comparativo foram envelhecidos em ar contendo 10% H₂O por 6h a 850 °C, o que novamente constitui um envelhecimento hidrotérmico severo. As amostras envelhecidas foram, então, submetidas a teste SCR sob as condições descritas no supracitado.

[164] Resultados do teste de catalisador realizado nas amostras de extrudado do Exemplo 6 e a partir do exemplo comparativo envelhecido dessa maneira são mostrados na Figura 8. Assim, em comparação com os resultados de teste realizados nas amostras de catalisador do Exemplo 5 e com o exemplo comparativo exibido na Figura 7, pode ser observado a partir dos resultados exibidos na Figura 8 que mediante o envelhecimento das respectivas amostras no ar, isto é, em uma atmosfera que contém cerca de duas vezes a quantidade de oxigênio em comparação com o teste do Exemplo 5, as melhorias obtidas pelo catalisador de acordo com a presente invenção são ainda mais acentuadas. Em particular, é observado que mesmo depois de envelhecimento das amostras de catalisador, o catalisador de cobre trocado obtido de acordo com a presente invenção mostra um desempenho claramente superior no tratamento de NO_x, atingindo até uma taxa de conversão de cerca de 96% quando conduzido a 300 °C. Novamente, como observado acima com relação ao teste comparativo realizado usando a amostra de extrudado do Exemplo 5, esse resultado é muito interessante uma vez que, como mostrado no Exemplo 6, o material zeolítico exibe uma razão molar de Si : Al de 22,6 e, portanto, sítios de alumínio muito menos reativos em relação à amostra comparativa obtida de acordo com o

estado da técnica.

[165] Por conseguinte, dado o desempenho superior dos materiais inventivos tanto antes como após o envelhecimento, como demonstrado anteriormente, a conversão total é consideravelmente melhorada quando se utiliza o catalisador inventivo, de tal modo que um catalisador altamente melhorado pode ser provido pela presente invenção em comparação com os materiais zeolíticos conhecidos a partir do estado da técnica.

DOCUMENTOS DO ESTADO DA TÉCNICA CITADOS

- US 4,544,538
- WO-A-2008/083048
- WO-A-2008/039742
- WO-A-2008/033229
- US 4,610,854
- US-A-2007/0043249

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL ZEOLÍTICO QUE TEM UMA ESTRUTURA *FRAMEWORK* DO TIPO CHA QUE COMPREENDE YO_2 e X_2O_3 , caracterizado por compreender as etapas de:

(1) prover uma mistura que compreende uma ou mais fontes para YO_2 , uma ou mais fontes para X_2O_3 , e um ou mais compostos *N,N,N*-trimetil-ciclohexilamônio como agente direcionador de estrutura;

(2) cristalizar a mistura obtida na etapa (1) para obter um material zeolítico que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA;

em que Y é Si e X é Al,

em que a mistura provida na etapa (1) compreende cristais semente, em que os cristais semente compreendem um ou mais materiais zeolíticos que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA,

em que a razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{YO}_2$ da mistura de acordo com a etapa (1) é compreendida na faixa de 8 a 15, e

em que a mistura provida na etapa (1) contém 5% em peso ou menos de Z_2O_5 contido em uma fonte para Z_2O_5 com base em 100% em peso de YO_2 contido em uma ou mais fontes para YO_2 , em que Z é P.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dito um ou mais compostos *N,N,N*-trimetil-ciclohexilamônio serem sais.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado por ditas uma ou mais fontes para YO_2 compreenderem um ou mais compostos selecionados do grupo constituído de sílica fumada, hidrossóis de sílica, sílicas sólidas amorfas reativas, gel de sílica, ácido silícico, água de vidro, hidrato de metassilicato de sódio, sesquissilicato, dissilicato, sílica coloidal, ésteres de ácido silícico, e misturas de dois ou mais destes.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por dita uma ou mais fontes para X₂O₃ compreenderem um ou mais compostos selecionados do grupo constituído de alumina, aluminatos, sais de alumínio, e misturas de dois ou mais destes.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pela mistura de acordo com a etapa (1) compreender adicionalmente um ou mais solventes.

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pela mistura provida na etapa (1) conter 3% em peso ou menos de um ou mais metais M com base em 100% em peso de YO₂, em que M representa sódio ou potássio.

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pela mistura de acordo com a etapa (1) compreender adicionalmente uma ou mais fontes de um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica de pelo menos uma porção dos átomos Y e/ou dos átomos X na estrutura *framework* do tipo CHA.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pela razão molar de YO₂ para um ou mais elementos adequados para substituição isomórfica variar de 5 a 200.

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pela cristalização na etapa (2) envolver aquecimento da mistura.

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pela cristalização na etapa (2) ser conduzida sob condições solvotérmicas.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pela cristalização na etapa (2) envolver aquecimento da mistura por um período variando de 0,5 a 50 d.

12. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pela cristalização na etapa (2) envolver agitar a mistura.

13. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado por compreender adicionalmente uma ou mais das etapas seguintes de:

(3) isolar o material zeolítico,

e/ou

(4) lavar o material zeolítico,

e/ou

(5) secar o material zeolítico,

e/ou

(6) submeter o material zeolítico a um procedimento de troca iônica,

em que as etapas (3) e/ou (4) e/ou (5) e/ou (6) podem ser conduzidas em qualquer ordem.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por um ou mais elementos não *framework* iônicos de pelo menos uma etapa (6) contidos no *framework* de zeólito serem de íons trocados.

15. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pela quantidade de cristais semente em uma mistura de acordo com a etapa (1) variar de 0,1 a 20% em peso com base em 100% em peso de YO₂ em pelo menos uma fonte para YO₂.

16. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pela mistura provida na etapa (1) conter 0,1% em peso ou menos de um composto que contém trimetil benzil amônio.

17. MATERIAL ZEOLÍTICO SINTÉTICO, que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA obtida conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pela estrutura *framework* do tipo CHA

compreender YO_2 e X_2O_3 , em que o *framework* tipo CHA contém 5% em peso ou menos de P, As ou uma combinação dos mesmos, com base em 100% em peso de YO_2 contido na estrutura *framework*.

18. MATERIAL ZEOLÍTICO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por Y ser Si e X ser Al, dito material tendo um padrão de difração de raios X que compreende pelo menos as seguintes reflexões:

Ângulo de Difração $2\theta/^\circ$ [Cu K(alfa 1)]	Intensidade (%)
9,44 – 9,88	29 – 92
16,03 – 16,55	32 – 79
17,81 – 18,13	12 – 42
20,62 – 21,30	100
25,02 – 25,42	25 – 70
30,83 – 31,43	39 – 73

em que 100% refere-se à intensidade do pico máximo no padrão de difração de pó de raios X.

19. MATERIAL ZEOLÍTICO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 18, caracterizado pela NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico não tratado como-sintetizado compreender:

um primeiro pico (P1) na faixa de 52,3 a 58,6 ppm; e
 um segundo pico (P2) na faixa de -2,3 a -4,1 ppm; em que a integração do primeiro e segundo picos na NMR de ^{27}Al MAS do material zeolítico oferece uma razão dos valores de integração P1: P2 compreendida na faixa de 1: (0 – 0,22).

20. MATERIAL ZEOLÍTICO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 18, caracterizado pelo espectro IV do material zeolítico compreender:

uma primeira banda de absorção (B1) na faixa de 3.550 a 3.660 cm^{-1} ; e

uma segunda banda de absorção (B2) na faixa de 1.800 a 1.930 cm⁻¹; em que a razão da absorção máxima da primeira banda de absorção para a segunda banda de absorção B1: B2 é compreendida na faixa de 3,0 a 5,2.

21. MATERIAL ZEOLÍTICO, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo espectro IV do material zeolítico compreender adicionalmente:

uma terceira banda de absorção (B3) na faixa de 3.665 a 3.730 cm⁻¹; e uma quarta banda de absorção (B4) na faixa de 3.450 a 3.545 cm⁻¹; em que a razão da absorção máxima da terceira banda de absorção para a segunda banda de absorção B3: B2 é compreendida na faixa de 1,5 a 3,5; e em que a razão da absorção máxima da quarta banda de absorção para a segunda banda de absorção B4: B2 é compreendida na faixa de 1,6 a 3,6.

22. MATERIAL ZEOLÍTICO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 19, caracterizado pelo espectro IV do material zeolítico compreender adicionalmente:

uma primeira banda de absorção (B'1) na faixa de 3.550 a 3.660 cm⁻¹; uma segunda banda de absorção (B'2) na faixa de 3.450 a 3.545 cm⁻¹; uma terceira banda de absorção (B'3) na faixa de 1.800 a 1.930 cm⁻¹; em que a razão da absorção máxima da primeira banda de absorção para a terceira banda de absorção B'1: B'3 é compreendida na faixa de 0,30 a 2,5; e em que a razão da absorção máxima da segunda banda de absorção para a terceira banda de absorção B'2: B'3 é compreendida na faixa de 0,1 a 3,0.

23. MATERIAL ZEOLÍTICO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 22, caracterizado pela razão molar YO₂: X₂O₃ variar de 2 a

200.

24. MATERIAL ZEOLÍTICO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 23, caracterizado pelo material zeolítico compreender um ou mais zeólitos selecionados do grupo constituído de (Ni(deta)₂)-UT-6, Chabazite, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, DAF-5, Dehyd. Na-Chabazite, K-Chabazite, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi, SSZ-62, UiO-21, Willhendersonite, ZK-14, ZYT-6, e combinações de dois ou mais destes.

25. MATERIAL ZEOLÍTICO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 24, caracterizado pela área de superfície BET do material zeolítico determinada de acordo com DIN 66135 variar de 100 a 850 m²/g.

26. USO DE UM MATERIAL ZEOLÍTICO SINTÉTICO que tem uma estrutura *framework* do tipo CHA, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 17 a 25, caracterizado por ser feito como uma peneira molecular, como um adsorvente, para troca iônica, como um catalisador e/ou como um suporte de catalisador.

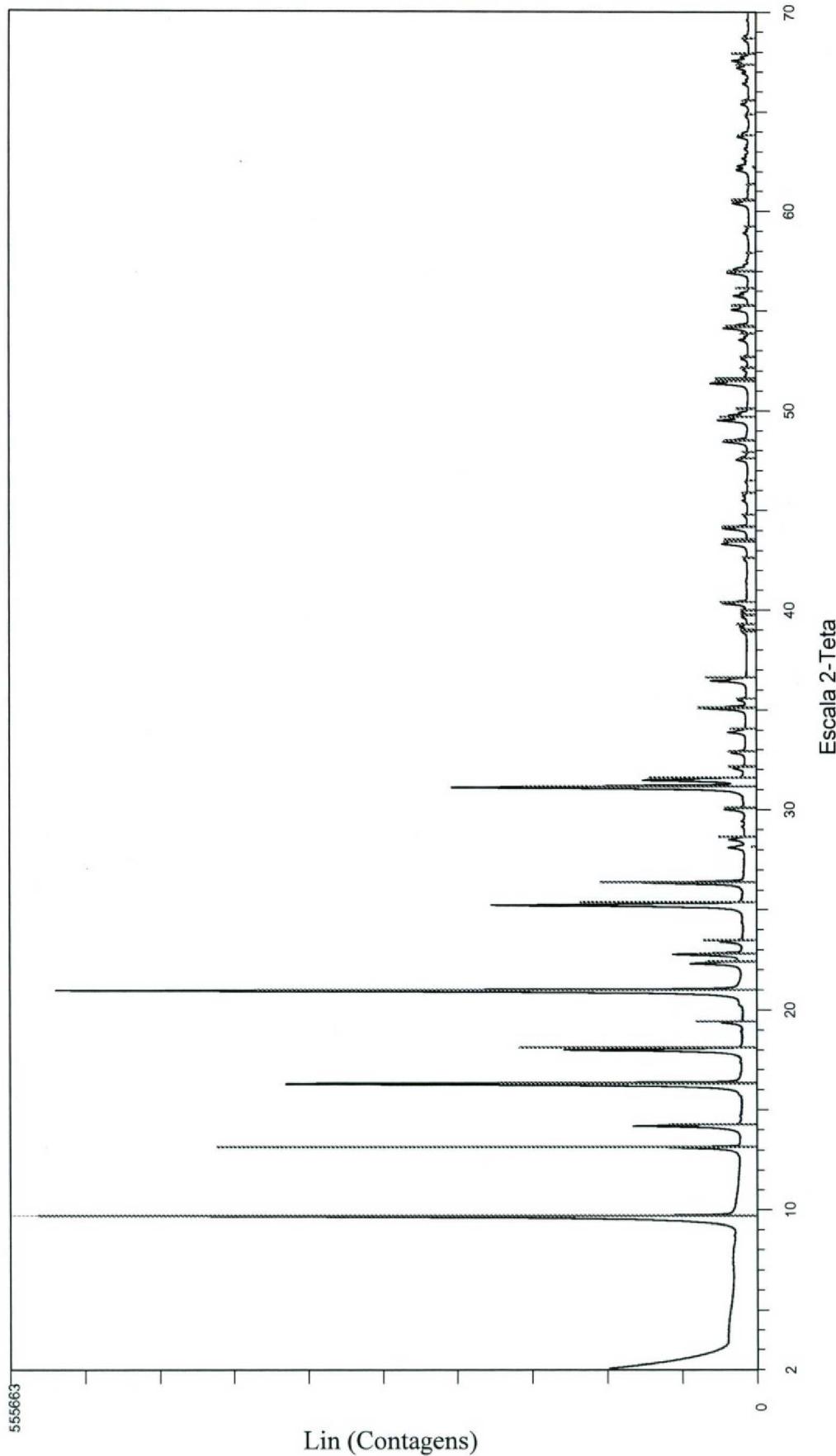
Fig. 1

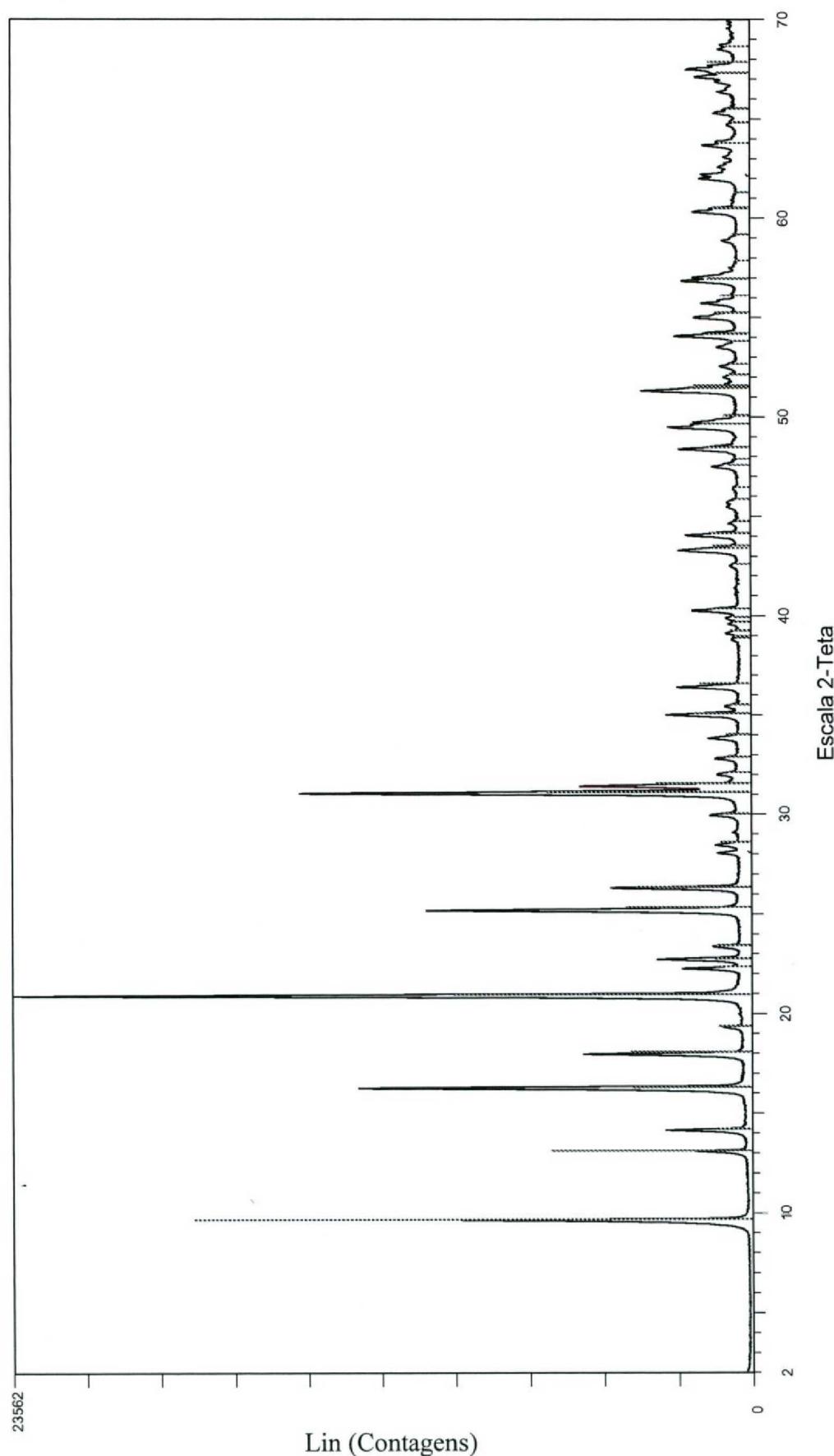
Fig. 2a

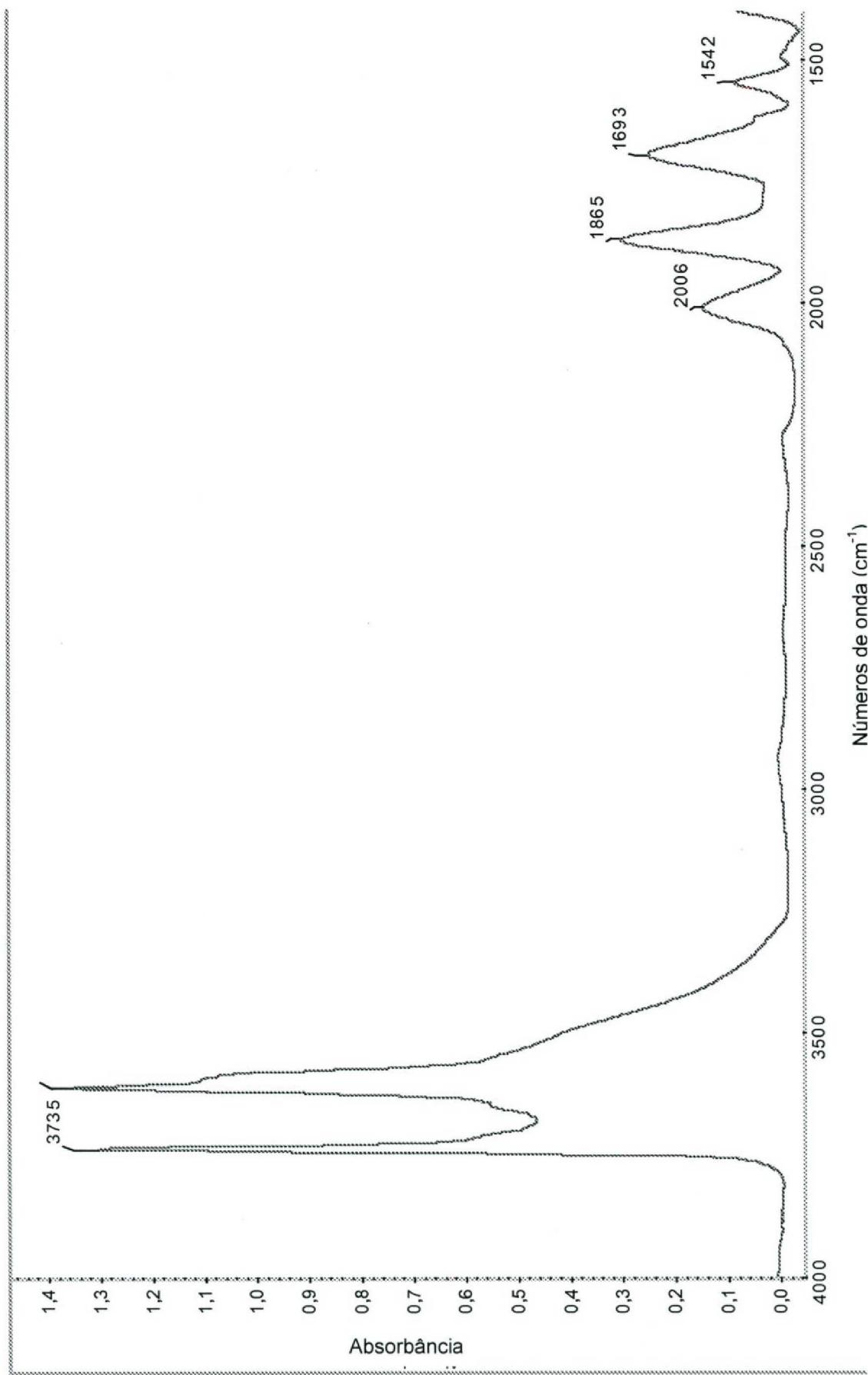
Fig. 2b

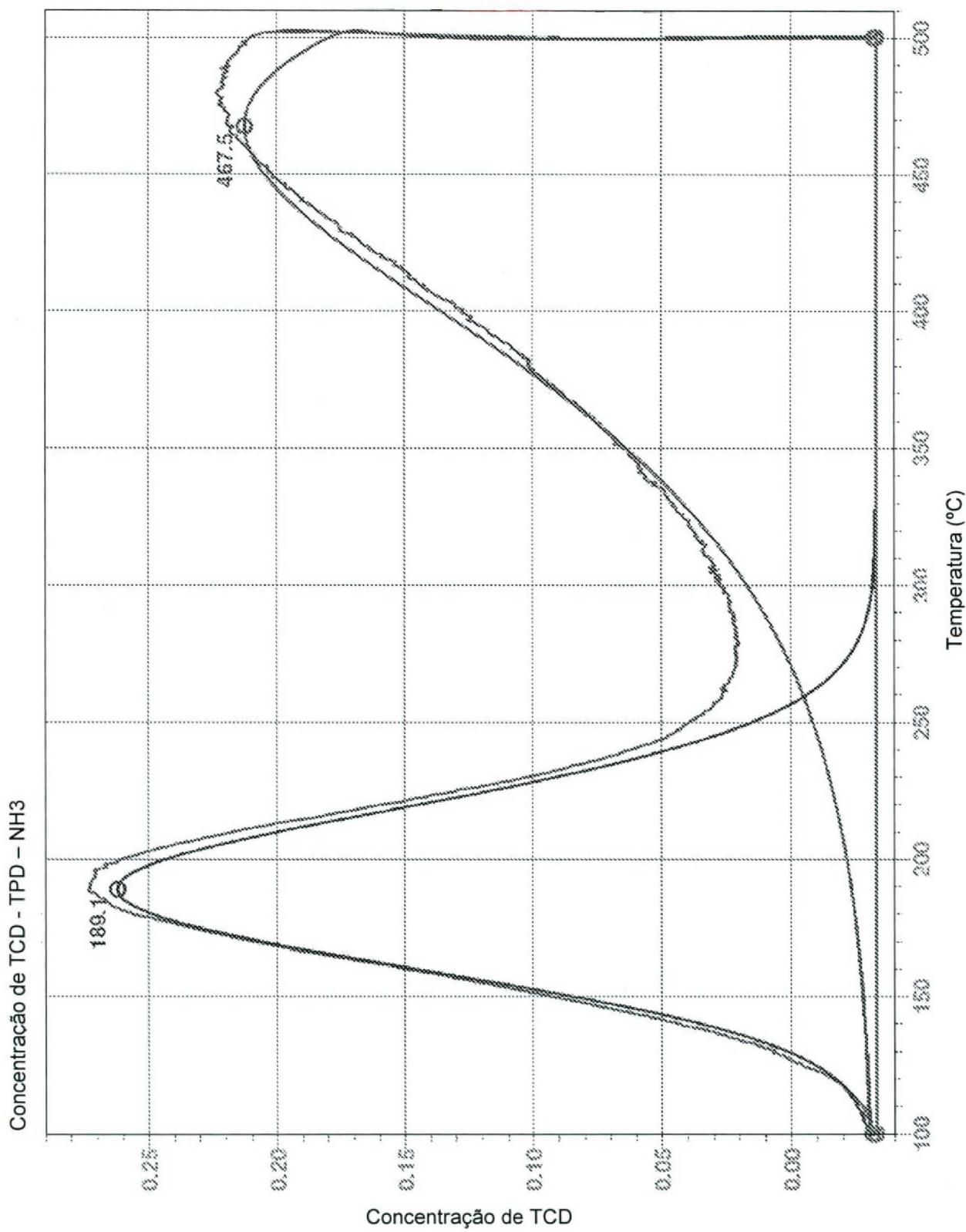
Fig. 2c

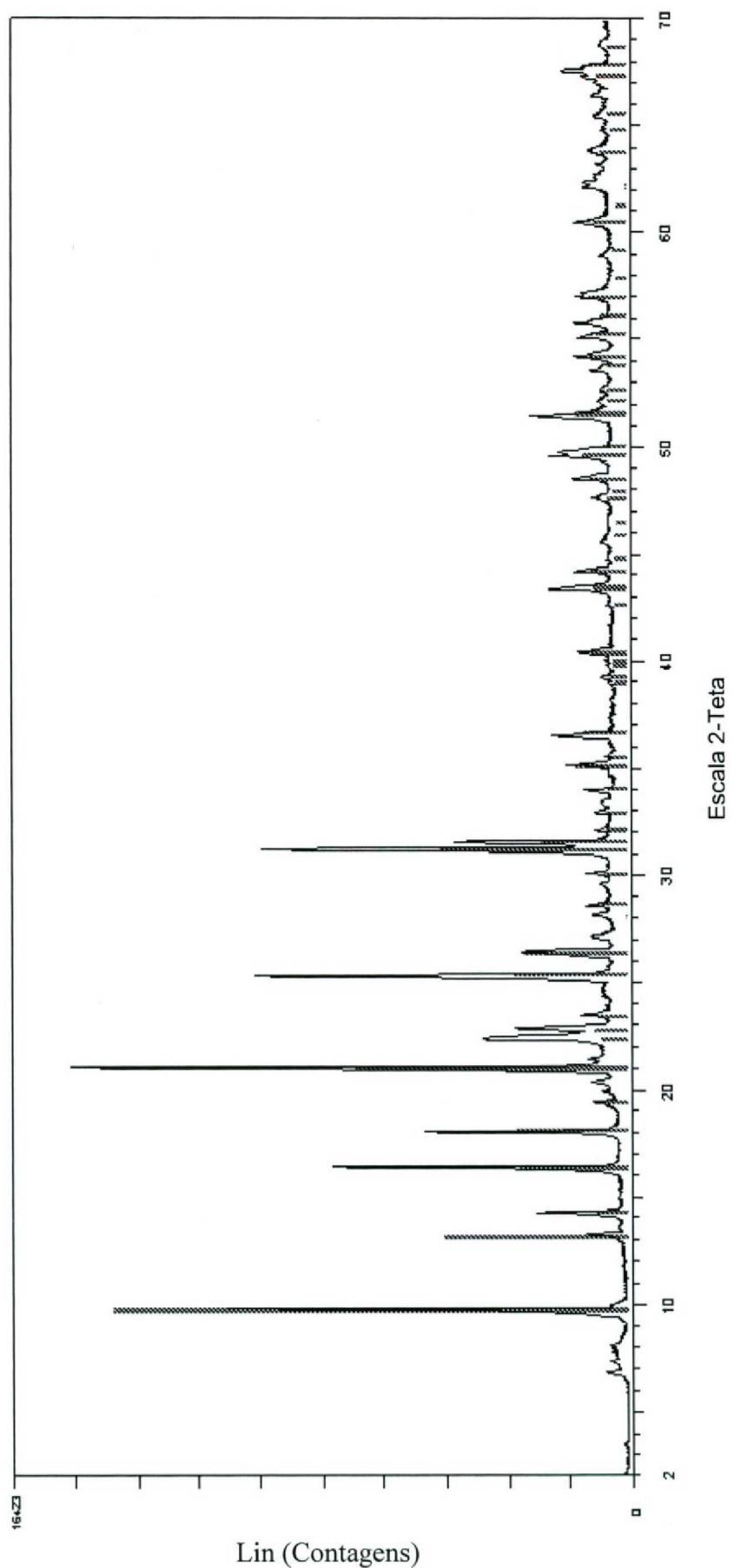
Fig. 3a

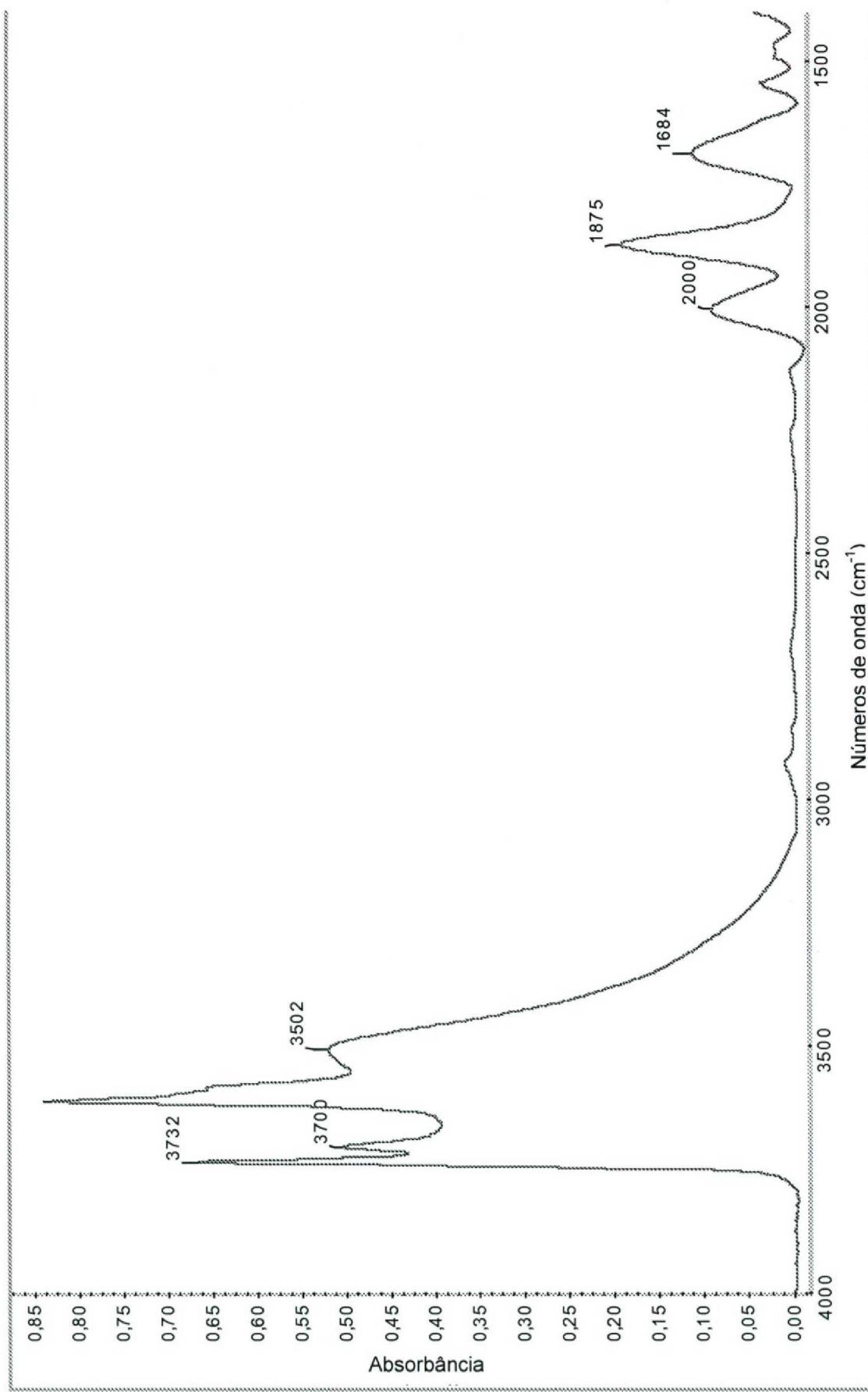
Fig. 3b

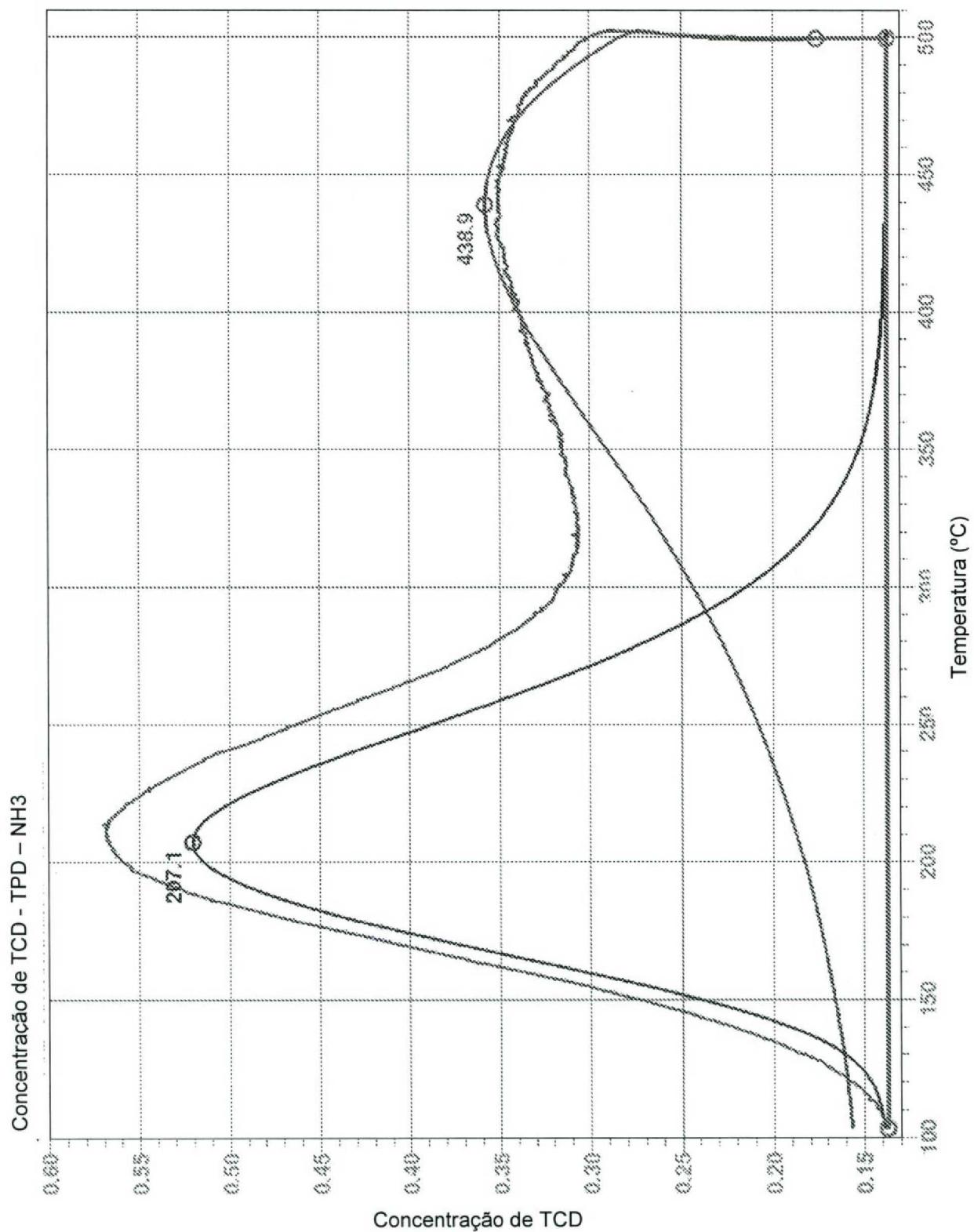
Fig. 3c

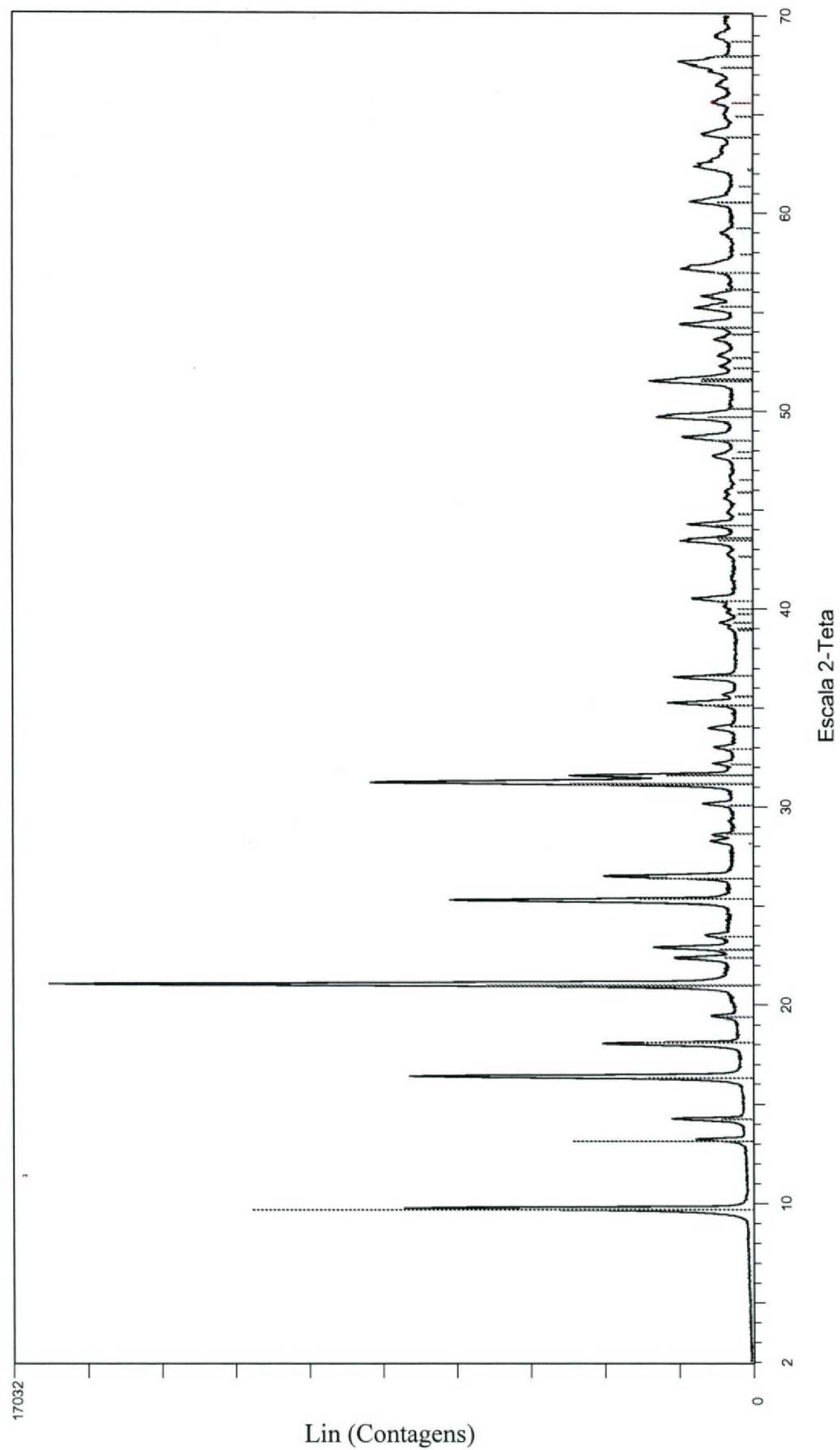
Fig. 4a

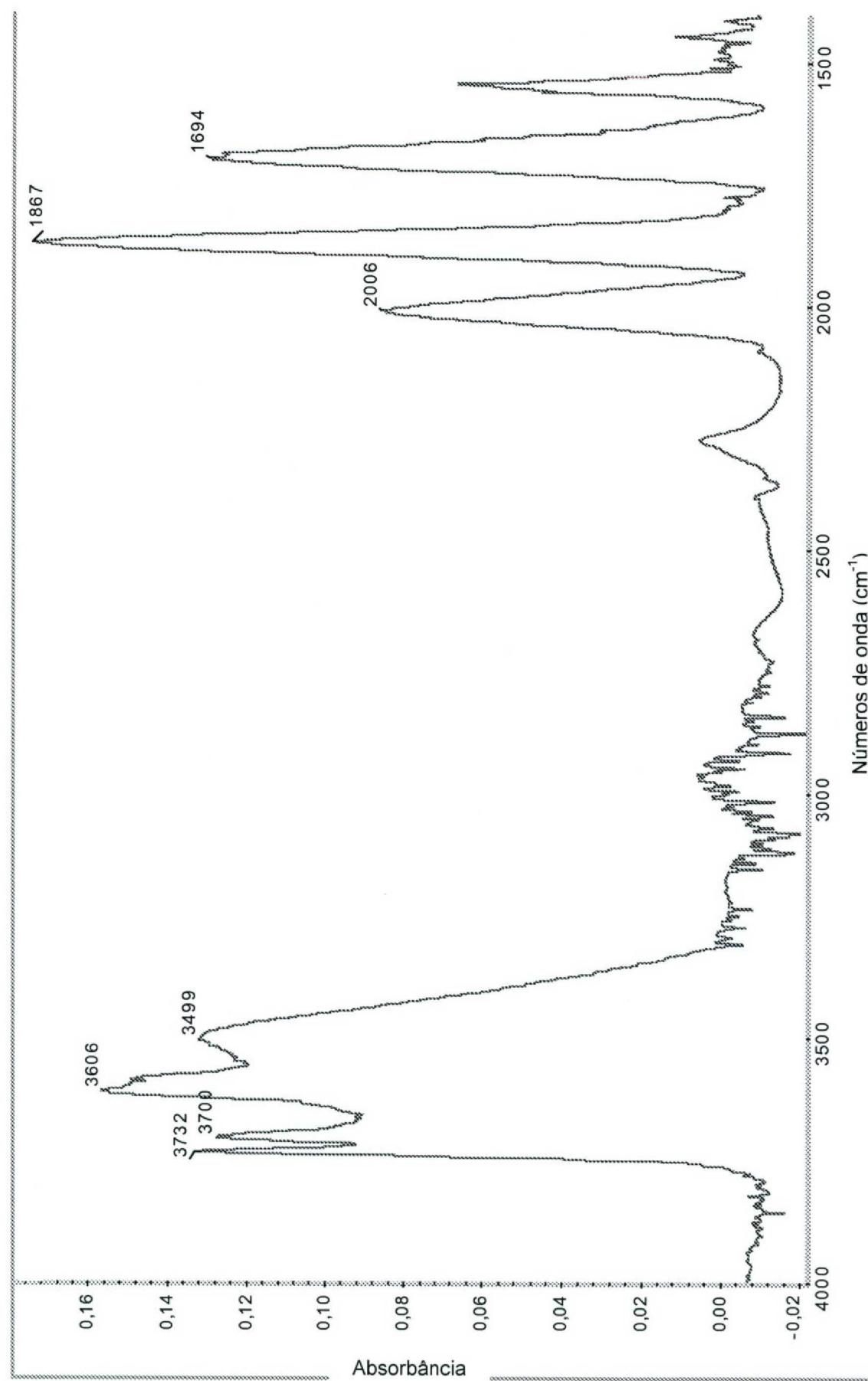
Fig. 4b

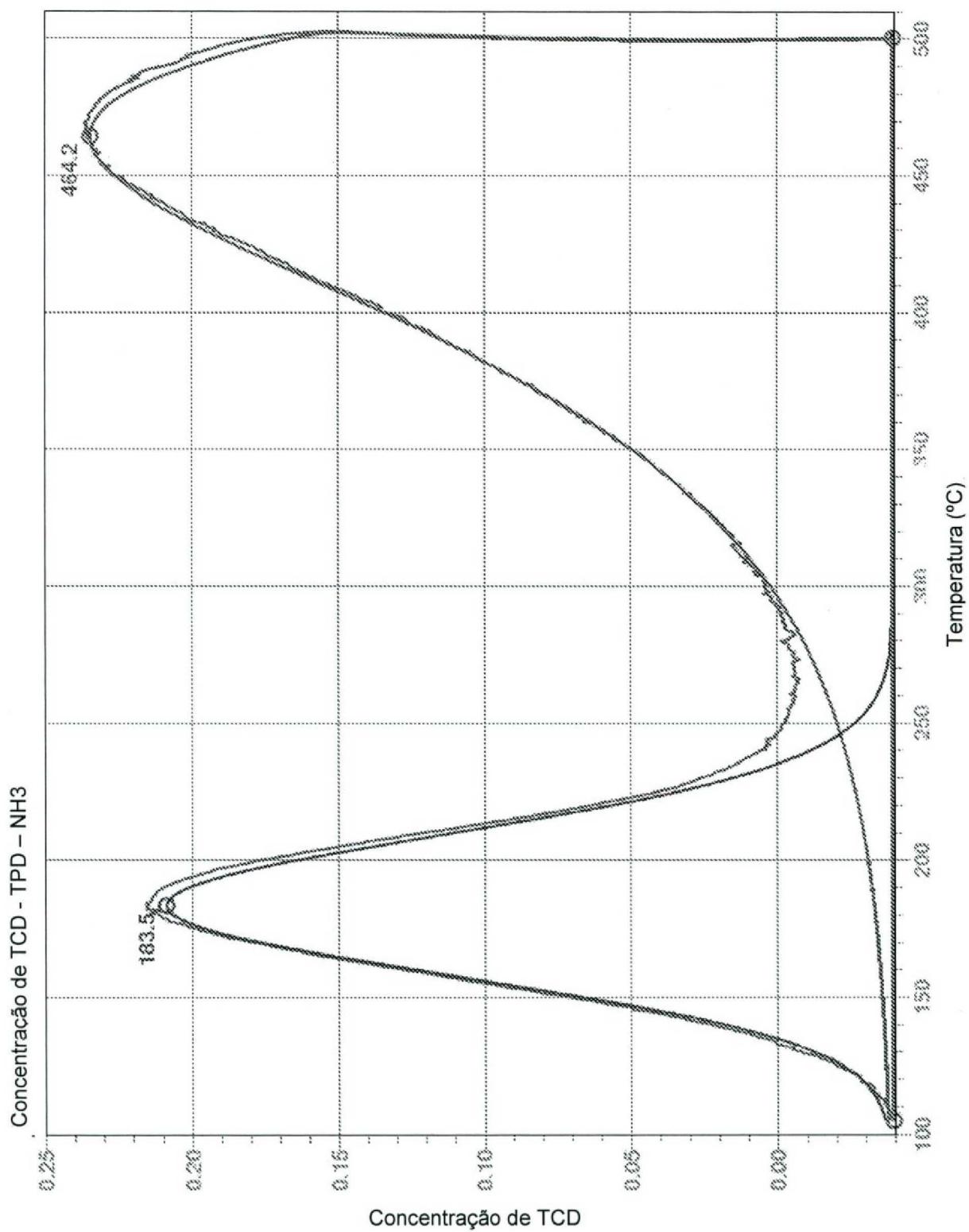
Fig. 4c

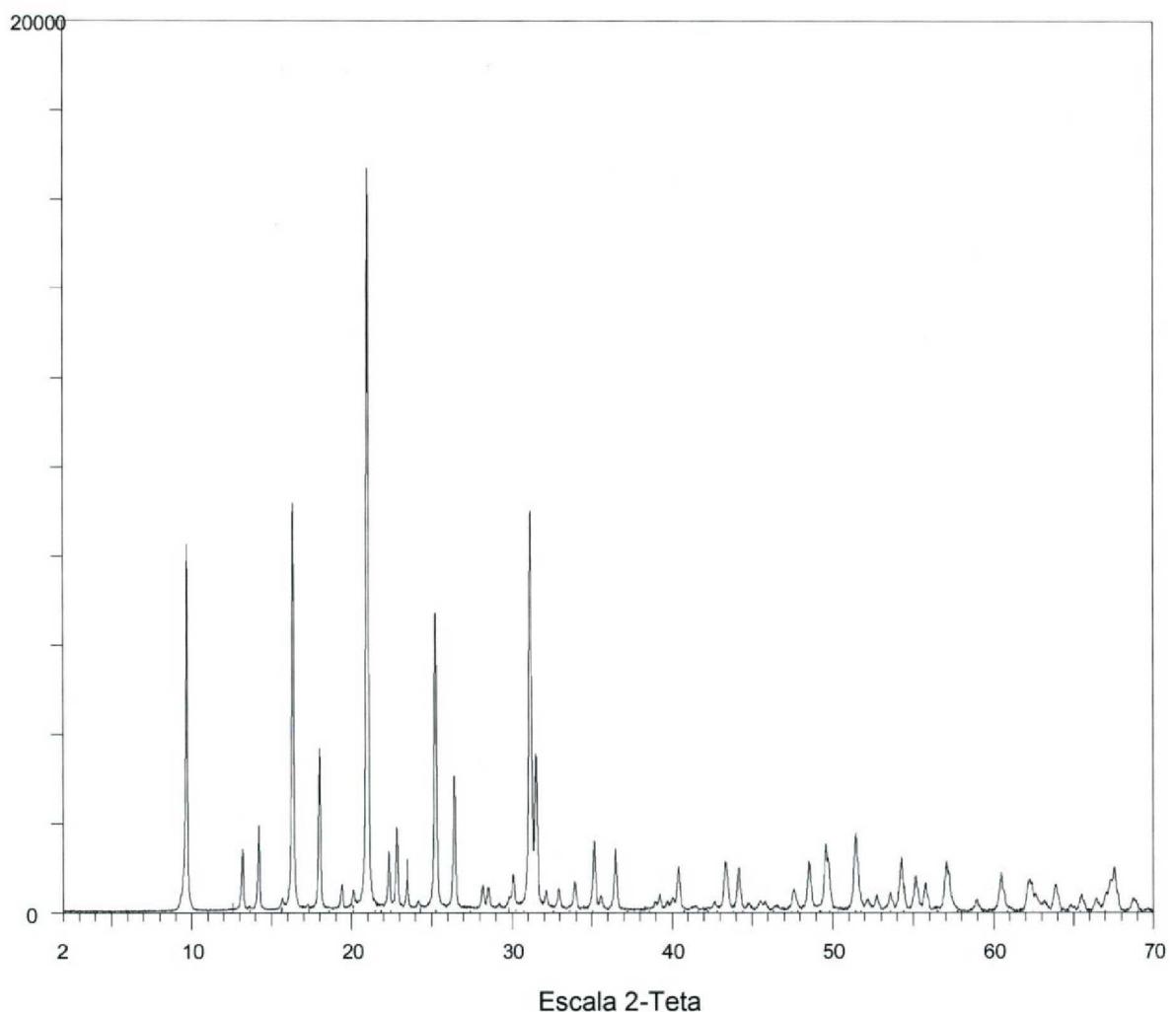
Fig. 5a

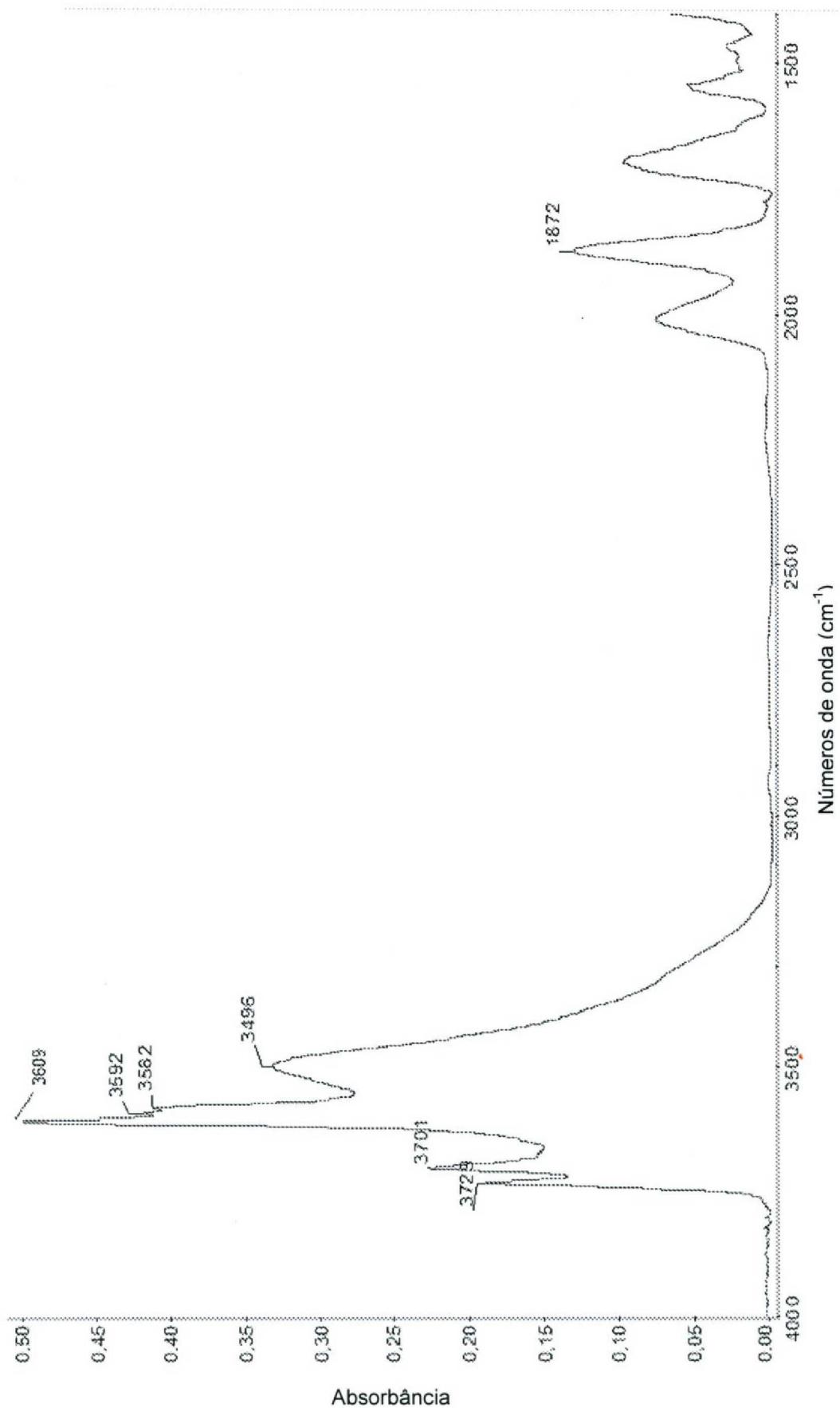
Fig. 5b

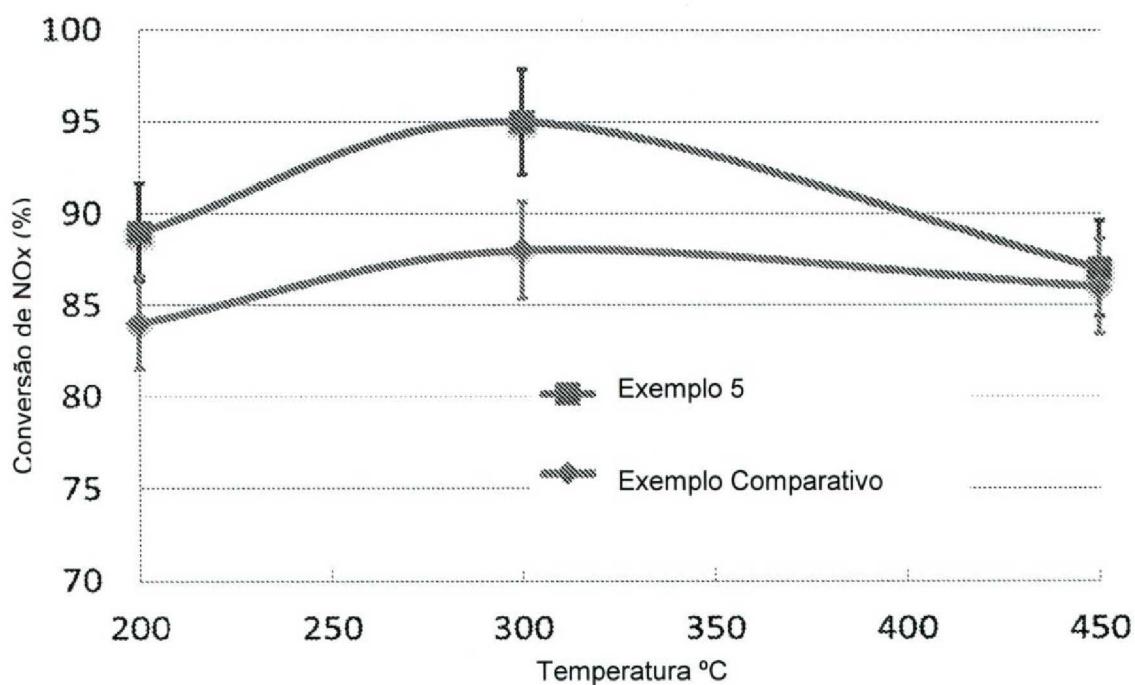
Fig. 6

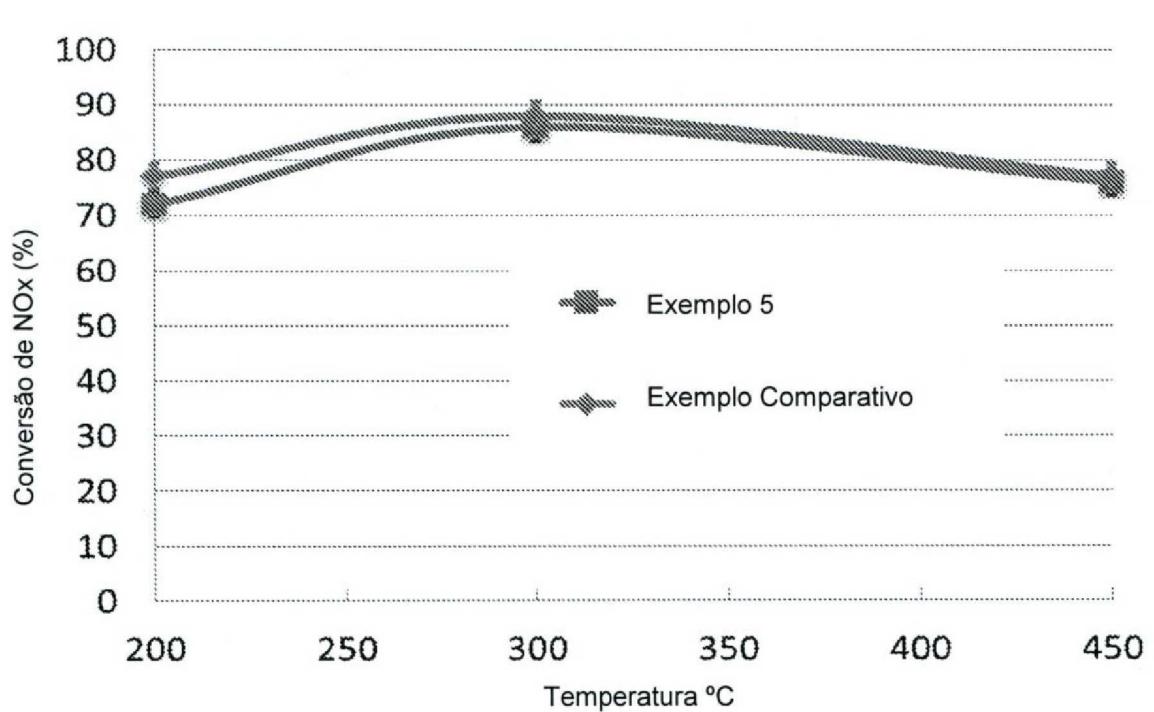
Fig. 7

Fig. 8