

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2018144855, 24.05.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

24.05.2016 US 62/340,768;

11.08.2016 EP 16183679.6

(43) Дата публикации заявки: 25.06.2020 Бюл. № 18

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.12.2018

(86) Заявка РСТ:

EP 2017/000621 (24.05.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:

WO 2017/202495 (30.11.2017)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(71) Заявитель(и):

**ЭКСОНМОБИЛ КЕМИКЭЛ ПЕЙТЕНТС
ИНК. (US)**

(72) Автор(ы):

**КОРМА КАНОС Авелино (ES),
ГУСМАН Хавьер (US),
МОЛИНЕР МАРИН Мануэль (ES),
СЕРНА МЕРИНО Педро (US),
ШТРОМАЙЕР Карл Г. (US)**(54) **СИНТЕТИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ, СОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛ**

(57) Формула изобретения

1. Мелкопористый синтетический цеолит, обладающий степенью кристалличности, равной не менее 80%, и содержащий не менее 0,01 мас. % по меньшей мере одного каталитического металла, выбранного из группы, включающей Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Mo, W, Re, Co, Ni, Zn, Cr, Mn, Ce, Ga и их комбинации, в пересчете на массу цеолита, где не менее 80% каталитического металла капсулировано в цеолите, где если цеолитом является алюмосиликат, то он обладает молярным отношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющим более 6:1.

2. Мелкопористый синтетический цеолит по п. 1, который обладает каркасной структурой типа CHA, AEI, AFX, RHO, KFI или LTA.

3. Мелкопористый синтетический цеолит по п. 1, который выбран из группы, включающей силикаты, алюмосиликаты и боросиликаты, где, если цеолит содержит Si и Al, то он обладает молярным отношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющим более 10:1.

4. Мелкопористый синтетический цеолит по п. 1, который дополнительно содержит не менее 0,01 мас. % переходного металла, выбранного из группы, включающей Cu, Fe, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta и их комбинации, где указанный переходный металл является внекаркасным металлом.

5. Мелкопористый синтетический цеолит по п. 1, в котором каталитический металл содержится в виде частиц, где не менее 80% частиц обладают наибольшим размером,

определенным с помощью ТЭМ (трансмиссионная электронная микроскопия), равной менее 4 нм.

6. Мелкопористый синтетический цеолит по п. 1, который является силикатом или алюмосиликатом, обладающим молярным отношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющим более 12:1, где каталитический металл выбран из группы, включающей Pt, Rh, Pd и Au, и их комбинации, и где цеолит обладает каркасной структурой типа CHA, AEI, AFX, RHO, KFI или LTA.

7. Мелкопористый синтетический цеолит по п. 1, который является силикатом или алюмосиликатом, обладающим молярным отношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющим более 12:1, где каталитический металл выбран из группы, включающей Pt, Pd и/или Rh, и где цеолит обладает каркасной структурой типа CHA или AFX.

8. Мелкопористый синтетический цеолит по п. 1, который находится в свежесинтезированной форме и дополнительно содержит органический направляющий реагент для формирования структуры (ОНРС).

9. Мелкопористый синтетический цеолит по п. 1, находящийся в прокаленной форме, полученный путем проведения стадии прокаливания мелкопористого цеолита по п. 8.

10. Способ получения мелкопористого синтетического цеолита по любому из пп. 1-9, включающий:

а) приготовление реакционной смеси, содержащей смесь для синтеза, обеспечивающую образование каркасной структуры мелкопористого синтетического цеолита, и по меньшей мере один предшественник каталитического металла, где предшественник каталитического металла включает комплексы металлов, стабилизированные лигандами L, выбранными из группы, включающей содержащие атом N лиганды, содержащие атом O лиганды, содержащие атом S лиганды и содержащие атом P лиганды,

б) нагревание указанной реакционной смеси при условиях проведения кристаллизации с получением кристаллов указанного мелкопористого синтетического цеолита, и

с) извлечение из реакционной смеси указанных кристаллов мелкопористого синтетического цеолита.

11. Способ по п. 10, в котором лигандом L является содержащий атом N лиганд, выбранный из группы, включающей NH_3 и этилендиамин; и предшественник каталитического металла выбран из группы, включающей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Re}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{O}_2]\text{Cl}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$.

12. Способ по п. 10, в котором смесь для синтеза, обеспечивающая образование каркасной структуры мелкопористого синтетического цеолита, содержит источник трехвалентного элемента X и необязательно источник трехвалентного элемента Y, и где молярное отношение (предшественник каталитического металла (металлы)): $(\text{XO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3)$ в смеси для синтеза находится в диапазоне от 0,00001 до 0,015.

13. Способ получения мелкопористого синтетического цеолита по любому из пп. 1-9, включающий:

а) приготовление реакционной смеси, содержащей смесь для синтеза, обеспечивающую образование каркасной структуры мелкопористого синтетического цеолита, по меньшей мере один закрепляющий реагент и по меньшей мере один предшественник каталитического металла, где закрепляющий реагент содержит по меньшей мере одну аминогруппу и/или тиольную группу и по меньшей мере одну алкоксисилановую группу и предшественник каталитического металла включает по меньшей мере один лиганд, который можно заменить по меньшей мере на одну аминогруппу и/или тиольную

группу, содержащуюся в закрепляющем реагенте,

б) нагревание указанной реакционной смеси при условиях проведения кристаллизации с получением кристаллов указанного мелкопористого синтетического цеолита, и

с) извлечение из реакционной смеси указанных кристаллов мелкопористого синтетического цеолита.

14. Способ по п. 13, в котором закрепляющим реагентом является тиол, обладающий структурой $\text{HS}-(\text{CH}_2)_x-\text{Si}-(\text{OR})_3$, где x = от 1 до 5 и $\text{R}=\text{C}_1-\text{C}_4$ -алкил; или амин, обладающий структурой $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{Si}-(\text{OR})_3$, где x = от 1 до 5 и $\text{R}=\text{C}_1-\text{C}_4$ -алкил; и предшественник каталитического металла выбран из группы, включающей H_2PtCl_6 , H_2PtBr_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{PdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2$, AuCl_3 , $\text{HAuBr}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, HAuCl_4 , $\text{HAu}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$, ReCl_3 , Re_2O_7 , OsCl_3 , OsO_4 , $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, IrCl_2 , IrCl_4 , $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и IrBr_4 , где x равно от 1 до 18.

15. Способ по п. 13, в котором смесь для синтеза, обеспечивающая образование каркасной структуры мелкопористого синтетического цеолита, содержит источник трехвалентного элемента X и необязательно источник трехвалентного элемента Y , и где молярное отношение (закрепляющий реагент): $(\text{XO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3)$ находится в диапазоне от 0,001 до 0,02; и молярное отношение (предшественник каталитического металла (металл)): $(\text{XO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3)$ находится в диапазоне от 0,0001 до 0,001.

16. Применение находящегося в активной форме мелкопористого синтетического цеолита по любому из пп. 1-9 в качестве сорбента или в качестве катализатора.

17. Способ превращения сырья, содержащего органическое соединение, в продукт превращения, который включает стадию введения в соприкосновение указанного сырья, проводимого при условиях превращения органического соединения, с катализатором, содержащим мелкопористый синтетический цеолит по любому из пп. 1-9.

RU 2018144855 A

RU 2018144855 A