



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2014136175, 05.02.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.02.2013

Дата регистрации:
28.06.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.02.2012 EP 12154168.4

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2016 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 28.06.2017 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 08.09.2014

(86) Заявка РСТ:
EP 2013/052223 (05.02.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/117536 (15.08.2013)

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

(72) Автор(ы):

ПАРВУЛЕСКУ Андрей-Николаэ (DE),
МЮЛЛЕР Ульрих (DE),
ТЕЛЕС Йоаким Хенрике (DE),
ЗЕЕЛИГ Бианка (DE),
КАМПЕ Филип (DE),
ВЕБЕР Маркус (DE),
БАЙЕР Роберт (DE),
ЗАЙДЕЛЬ Карстен (DE),
РЕШ Петер (DE)

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

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2007043226 A1, 22.02.2007. JP
2008200553 A, 04.09.2008. WO 2011064191 A1,
03.06.2011. RU 2388755 C2, 10.05.2010. RU
2324689 C2, 20.05.2008.

(54) **МИКРОПОРОШОК И ФОРМОВАННОЕ ИЗДЕЛИЕ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТНЫЙ МАТЕРИАЛ, СОДЕРЖАЩИЙ Ti И Zn**

(57) **Формула изобретения**

1. Микропорошок, используемый в качестве катализатора или в качестве промежуточного вещества для получения катализатора, частицы которого имеют значение Dv_{10} , равное по меньшей мере 2 микрометра, причем указанный микропорошок содержит мезопоры, имеющие средний диаметр пор ($4V/A$) в интервале от 2 до 50 нм, как определено Hg порозиметрией согласно DIN 66133, и содержит на основе массы микропорошка по меньшей мере 95 мас. % микропористого не содержащего алюминий цеолитного материала структуры типа MWW, содержащего титан и цинк ($ZnTiMWW$).

2. Микропорошок по п. 1, имеющий значение Dv_{10} в интервале от 2 до 5,5 микрометров, предпочтительно от 3 до 5,5 микрометров.

3. Микропорошок по п. 1 или 2, имеющий значение Dv_{50} в интервале от 7 до 25 микрометров.

4. Микропорошок по п. 1 или 2, в котором мезопоры имеют средний диаметр пор

(4V/A) в интервале от 10 до 50 нм, предпочтительно от 15 до 40 нм, более предпочтительно от 20 до 30 нм, как определено Hg порозиметрией согласно DIN 66133.

5. Микропорошок по п. 1 или 2, дополнительно содержащий макропоры, имеющие средний диаметр пор (4V/A) в интервале от более чем 50 нм, причем указанные макропоры предпочтительно имеют средний диаметр пор в интервале от 0,05 до 3 микронметра, как определено Hg порозиметрией согласно DIN 66133.

6. Микропорошок по п. 1 или 2, в котором микропоры ZnTiMWW имеют средний диаметр пор в интервале от 1,0 до 1,2 нанометра, как определено адсорбцией азота согласно DIN 66135.

7. Микропорошок по п. 1 или 2, содержащий на основе массы микропорошка по меньшей мере 99 мас. %, предпочтительно по меньшей мере 99,7 мас. % ZnTiMWW.

8. Микропорошок по п. 1 или 2, в котором ZnTiMWW содержит цинк в количестве от 1,0 до 2,0 мас. %, предпочтительно от 1,2 до 1,9 мас. %, вычисленный как Zn и на основе массы ZnTiMWW.

9. Микропорошок по п. 1 или 2, в котором ZnTiMWW содержит титан в количестве от 1,0 до 2,0 мас. %, предпочтительно от 1,2 до 1,8 мас. %, вычисленный как Ti и на основе массы ZnTiMWW.

10. Микропорошок по п. 1 или 2, обладающий кристалличностью, как определено анализом дифракции X-лучей (XRD), равной по меньшей мере (80 +/- 10) %, предпочтительно по меньшей мере (85 +/- 10) %.

11. Микропорошок по п. 1 или 2, содержащий на основе общей массы микропорошка и вычисленного как элемент менее чем 0,001 мас. %, предпочтительно менее чем 0,0001 мас. % благородного металла, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из золота, серебра, платины, палладия, иридия, рутения, осмия и смеси двух или более из них, более предпочтительно выбранного из группы, состоящей из золота, платины, золота и смеси двух или более из них.

12. Микропорошок по п. 1 или 2, содержащий на основе общей массы микропорошка и вычисленного как элемент менее чем 0,1 мас. %, предпочтительно менее чем 0,01 мас. % бора.

13. Микропорошок по п. 1 или 2, обладающий объемной плотностью в интервале от 80 до 100 г/мл.

14. Микропорошок по п. 1 или 2, являющийся распылительным порошком, предпочтительно получаемым или полученным высушиванием-распылением.

15. Микропорошок по п. 1 или 2, содержащийся в формованном изделии, причем указанное формованное изделие предпочтительно дополнительно содержит связующее вещество, предпочтительно связующее вещество на основе кремнезема.

16. Применение микропорошка по любому из пп. 1-15 в качестве катализатора или в качестве промежуточного вещества для получения катализатора, предпочтительно для получения пропиленоксида из пропена с пероксидом водорода в качестве окислителя в ацетонитриле в качестве растворителя.

17. Формованное изделие, содержащее микропорошок по любому из пп. 1-14, причем формованное изделие предпочтительно дополнительно содержит по меньшей мере одно связующее вещество, предпочтительно связующее вещество на основе кремнезема.

18. Формованное изделие по п. 17, содержащее мезопоры, имеющие средний диаметр пор в интервале от 4 до 40 нм, предпочтительно от 20 до 30 нм, как определено Hg порозиметрией согласно DIN 66133.

19. Формованное изделие по п. 17 или 18, обладающее кристалличностью, как определено анализом XRD, равной по меньшей мере (55 +/- 10) %, предпочтительно в интервале ((от 55 до 75) +/- 10) %.

20. Формованное изделие по п. 17 или 18, содержащее микропорошок в количестве

в интервале от 70 до 80 мас. % и связующее вещество на основе кремнезема в количестве в интервале от 30 до 20 мас. %, причем микропорошок вместе со связующим веществом на основе кремнезема составляет по меньшей мере 99 мас. % формованного изделия, где формованное изделие имеет концентрацию силанольных групп по отношению к общему количеству атомов Si не более чем 6%, предпочтительно не более чем 3%, как определено согласно ^{29}Si MAS NMR.

21. Формованное изделие по п. 17 или 18, являющееся стренгой, имеющей круглое поперечное сечение и диаметр в интервале от 1,5 до 1,7 мм и обладающей прочностью на раздавливание, равной по меньшей мере 5 Н, предпочтительно в интервале от 5 до 20 Н, более предпочтительно в интервале от 12 до 20 Н.

22. Формованное изделие по п. 17 или 18, причем спектр ^{29}Si -NMR указанного формованного изделия содержит шесть пиков на следующих местоположениях:

- пик 1 при - 98 +/- х м.д.,
- пик 2 при - 104 +/- х м.д.,
- пик 3 при - 110 +/- х м.д.,
- пик 4 при - 113 +/- х м.д.,
- пик 5 при - 115 +/- х м.д.,
- пик 6 при - 118 +/- х м.д.,

причем х в любом из пиков составляет 1,5, предпочтительно 1,0, более предпочтительно 0,5,

где Q, которое определяется как

$$Q=100*{[a_1+a_2]/[a_4+a_5+a_6]}/a_3,$$

составляет не более чем 2,5, предпочтительно не более чем 1,6, предпочтительно не более чем 1,4, причем $[a_1+a_2]$ представляет собой сумму площадей пиков 1 и 2, $[a_4+a_5+a_6]$ представляет собой сумму площадей пиков 4, 5 и 6 и a_3 является площадью пика 3.

23. Формованное изделие по п. 17 или 18, обладающее водопоглощением в интервале от 3 до 8 мас. %, предпочтительно от 4 до 7 мас. %.

24. Формованное изделие по п. 17 или 18, причем инфракрасный спектр указанного формованного изделия содержит полосу в области (3700-3750) +/- 20 см^{-1} и полосу в области (3670-3690) +/- 20 см^{-1} , где отношение интенсивности полосы в области (3700-3750) +/- 20 см^{-1} относительно полосы в области (3670-3690) +/- 20 см^{-1} составляет не более чем 1,5, предпочтительно не более чем 1,4.

25. Применение формованного изделия по одному из пп. 17-24 в качестве катализатора, предпочтительно в качестве катализатора для получения пропиленоксида из пропена с пероксидом водорода в качестве окислителя в ацетонитриле в качестве растворителя в непрерывном процессе, в котором селективность по отношению к пропиленоксиду относительно пероксида водорода после продолжительности в 500 ч составляет по меньшей мере 95%, предпочтительно по меньшей мере 96%.

26. Способ получения микропорошка, включающий в себя:

- (i) обеспечение суспензии, содержащей микропористый не содержащий алюминий цеолитный материал структуры типа MWW, содержащий титан и цинк (ZnTiMWW);
- (ii) воздействие на суспензию, обеспеченную на стадии (i), высушиванием-распылением с получением микропорошка;
- (iii) необязательно прокаливание микропорошка, полученного на стадии (ii), в котором микропорошок, полученный на стадии (ii) или (iii), предпочтительно на стадии (iii), представляет собой предпочтительно микропорошок по любому из пп. 1-14.

27. Способ по п. 26, в котором суспензия, обеспеченная на стадии (i), обладает

содержанием сухих веществ в интервале от 5 до 25 мас. %, предпочтительно от 10 до 20 мас. %, причем суспензия представляет собой предпочтительно водную суспензию.

28. Способ по п. 26 или 27, в котором ZnTiMWW согласно (i) содержит цинк в количестве от 1,0 до 2,0 мас. %, предпочтительно от 1,2 до 1,9 мас. %, вычисленный как Zn, и титан в количестве от 1,0 до 2,0 мас. %, предпочтительно от 1,2 до 1,8 мас. %, вычисленный как Ti и на основе массы ZnTiMWW.

29. Способ по п. 26 или 27, в котором на стадии (ii) для высушивания-распыления суспензии применяют распылительное устройство, предпочтительно оросительную колонну, причем указанное устройство имеет по меньшей мере одну распылительную форсунку, предпочтительно по меньшей мере одну двухкомпонентную форсунку, причем указанная форсунка имеет диаметр в интервале от 3,5 до 4,5 мм.

30. Способ по п. 26 или 27, в котором на стадии (ii) для высушивания-распыления суспензии применяют распылительное устройство, предпочтительно оросительную колонну, причем указанное устройство функционирует с форсуночным газом, имеющим температуру в интервале от 20 до 50°C, предпочтительно от 20 до 30°C, и сушильным газом, имеющим температуру в интервале от 250 до 350°C, предпочтительно от 275 до 325°C, причем указанный форсуночный газ является предпочтительно инертным газом, более предпочтительно техническим азотом, и указанный сушильный газ предпочтительно является инертным газом, более предпочтительно техническим азотом.

31. Способ по п. 26 или 27, в котором на стадии (iii) микропорошок прокаливают при температуре в интервале от 600 до 700°C с продолжительностью в интервале от 0,5 до 6 ч.

32. Способ по п. 26, дополнительно включающий в себя:

(iv) формование микропорошка, полученного на стадии (ii) или (iii), с получением формованного изделия;

(v) необязательно высушивание и/или прокаливание формованного изделия, полученного на стадии (iv).

33. Способ по п. 32, в котором формование согласно (iv) включает в себя:

(aa) смешение микропорошка с получением смеси со связующим веществом или исходным веществом связующего вещества, предпочтительно связующим веществом на основе кремния или исходным веществом связующего вещества на основе кремния, в котором массовое отношение ZnTiMWW, содержащегося в микропорошке, относительно кремнезема, содержащегося в связующем веществе на основе кремнезема или происходящего от него, находится в интервале 3:7 до 1:4;

(bb) формование смеси, полученной на стадии (aa), с получением формованного изделия, причем указанное формование предпочтительно включает в себя воздействие на смесь, полученную на стадии (aa), экструзией, в результате которой получают предпочтительно стренги, имеющие диаметр предпочтительно в интервале от 1,0 до 2,0 мм, более предпочтительно от 1,5 до 1,7 мм.

34. Способ по п. 33, в котором на стадии (aa) в качестве пастирующего агента добавляют углевод и/или воду.

35. Способ по п. 33 или 34, в котором смешение на стадии (aa) проводят в течение в интервале от 15 до 60 мин, предпочтительно от 30 до 55 мин, более предпочтительно от 40 до 50 мин.

36. Способ по п. 32 или 33, в котором на стадии (v) формованное изделие высушивают при температуре в интервале от 100 до 150°C с продолжительностью в интервале от 10 до 20 ч и прокаливают при температуре в интервале от 500 до 600°C с продолжительностью в интервале от 0,5 до 2 ч.

37. Способ по п. 32, дополнительно включающий в себя:

(vi) воздействие на формованное изделие, полученное на стадии (iv) или (v),

предпочтительно на стадии (v), обработкой водой;

(vii) необязательно высушивание и/или прокаливание обработанного водой формованного изделия,

в котором формованное изделие, полученное на стадии (vi) или (vii), предпочтительно на стадии (vii), представляет собой предпочтительно формованное изделие по любому из пп. 17-24.

38. Способ по п. 37, в котором на стадии (vi) обработка водой включает в себя обработку формованного изделия с помощью жидкой воды в автоклаве при автогенном давлении при температуре в интервале от 100 до 200°C, предпочтительно от 125 до 175°C, более предпочтительно от 140 до 150°C в течение периода от 2 до 24 часов, предпочтительно от 6 до 10 ч.

39. Способ по п. 37 или 38, в котором на стадии (vi) массовое отношение формованного изделия относительно воды находится в интервале от 0,02 до 0,08, предпочтительно от 0,03 до 0,07, более предпочтительно от 0,04 до 0,06.

40. Способ по п. 37 или 38, в котором на стадии (vii) обработанное водой формованное изделие высушивают при температуре в интервале от 100 до 150°C с продолжительностью в интервале от 10 до 20 ч и прокаливают при температуре в интервале от 400 до 500°C с продолжительностью в интервале от 1 до 3 ч.

41. Применение формованного изделия по любому из пп. 17-24 в качестве катализатора, предпочтительно в качестве катализатора для получения пропиленоксида из пропена с пероксидом водорода в качестве окислителя в ацетонитриле в качестве растворителя.