



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21)(22) Заявка: 2014123614, 09.11.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.11.2012Дата регистрации:  
13.03.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
11.11.2011 EP 11188857.4

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2015 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 13.03.2017 Бюл. № 8

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 11.06.2014(86) Заявка РСТ:  
IV 2012/056292 (09.11.2012)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2013/068976 (16.05.2013)Адрес для переписки:  
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные  
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

МАУРЕР Штефан (DE),  
ДЖИН Ханпенг (DE),  
ЯНГ Джефф (DE),  
МЮЛЛЕР Ульрих (DE)(73) Патентообладатель(и):  
БАСФ СЕ (DE)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 6974889 B1 13.12.2005. US  
7264789 B1 13.12.2005. WO 2011064186 A1  
03.06.2011. WO 03078324 A1 25.09.2003. EA  
0000010768 B1 30.10.2008. EA 0200601195 A1  
30.10.2008. SU 833498 A1 30.05.1981. SU  
1640112 A1 07.04.1991.(54) СПОСОБ, НЕ ИСПОЛЬЗУЮЩИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ ШАБЛОН, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
ЦЕОЛИТНОГО МАТЕРИАЛА, ОБЛАДАЮЩЕГО СТРУКТУРОЙ ТИПА СНА

(57) Формула изобретения

1. Способ синтеза, не использующий органический шаблон, для получения цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа СНА, содержащего  $Y_2O_3$ ,  $X_2O_3$  и необязательно содержащего  $Z_2O_5$ , где указанный способ включает стадии:

(1) предоставления смеси, содержащей один или большее количество источников  $Y_2O_3$ , один или большее количество источников  $X_2O_3$  и затравочные кристаллы, обладающие каркасной структурой СНА, где каркасная структура СНА затравочных кристаллов содержит  $Y_2O_3$ ,  $X_2O_3$  и необязательно содержит  $Z_2O_5$ ; и

(2) кристаллизации смеси, полученной на стадии (1),  
где Y означает четырехвалентный элемент, X означает трехвалентный элемент и Z означает пятивалентный элемент,

где необязательно один или большее количество источников  $Z_2O_5$  дополнительно вводят на стадии (1), и

в котором, если каркасная структура СНА затравочных кристаллов не содержит  $Z_2O_5$ , то затравочные кристаллы обладают молярным отношением  $YO_2:X_2O_3$ , равным 5 или превышающим 5.

2. Способ по п. 1, в котором, если каркасная структура СНА затравочных кристаллов дополнительно содержит  $Z_2O_5$  в дополнение к  $YO_2$  и  $X_2O_3$ , то затравочные кристаллы обладают молярным отношением  $YO_2:nX_2O_3:pZ_2O_5$ , где значение отношения  $(1+2p):(n-p)$  равно 5 или превышает 5.

3. Способ по п. 1 или 2, где молярное отношение  $YO_2:X_2O_3$  в смеси, полученной на стадии (1), находится в диапазоне от 1 до 200.

4. Способ по п. 1, в котором смесь, полученная на стадии (1), содержит один или большее количество щелочных металлов М.

5. Способ по п. 4, в котором молярное отношение  $M_2O:YO_2$  в смеси, полученной на стадии (1), находится в диапазоне от 0,01 до 5.

6. Способ по п. 4 или 5, в котором молярные отношения  $YO_2:X_2O_3:M_2O$  в смеси, полученной на стадии (1), находятся в диапазоне  $(5-100):1:(0,5-50)$ .

7. Способ по п. 1 или 2, в котором смесь, полученная на стадии (1), не содержит К и/или не содержит Sr.

8. Способ по п. 1 или 2, в котором затравочные кристаллы, обладающие каркасной структурой СНА, обладают рентгенограммой, на которой наиболее интенсивное отражение, обладающее интенсивностью, равной 100%, обладает углом дифракции  $2\theta$ , находящимся в диапазоне от 5 до 15,

где угол дифракции  $2\theta$  определен с помощью излучения Cu K (альфа 1).

9. Способ по п. 1 или 2, в котором Y содержится в затравочных кристаллах и/или в котором Y, предпочтительно вводимые на стадии (1) в одном или большем количестве источников  $YO_2$ , независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из Si, Sn, Ti, Zr, Ge и смесей двух или большего количества из них.

10. Способ по п. 1, в котором один или большее количество источников  $YO_2$  включает один или большее количество силикатов.

11. Способ по п. 10, в котором смесь, полученная на стадии (1), дополнительно содержит один или большее количество диоксидов кремния в дополнение к одному или большему количеству силикатов.

12. Способ по п. 10 или 11, в котором смесь, полученная на стадии (1), содержит растворимое стекло.

13. Способ по п. 1 или 2, в котором X содержится в затравочных кристаллах и/или в котором X, вводимые на стадии (1) в одном или большем количестве источников  $X_2O_3$ , независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из Al, В, In, Ga и смесей двух или большего количества из них.

14. Способ по п. 1 или 2, в котором один или большее количество источников  $X_2O_3$  содержат один или большее количество алюминатов.

15. Способ по п. 1 или 2, в котором Z необязательно содержится в затравочных кристаллах и/или

в котором Z в одном или большем количестве источников  $Z_2O_5$ , необязательно дополнительно вводимых на стадии (1), независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta и комбинаций двух или большего количества из них.

16. Способ по п. 1 или 2, в котором один или большее количество источников  $Z_2O_5$

включают один или большее количество фосфатов, и/или один или большее количество оксидов, и/или одну или большее количество кислот фосфора.

17. Способ по п. 1 или 2, в котором затравочные кристаллы, обладающие каркасной структурой США, включают один или большее количество цеолитов, выбранных из группы, состоящей из  $(\text{Ni}(\text{deta})_2)$ -УТ-6, шабазита,  $\square\text{Li-Na}\square[\text{Al-Si-O}]\text{-СНА}$ , DAF-5, Na-шабазита, К-шабазита, LZ-218, Linde D, Linde R, MeAPSO-47, Phi, SAPO-34, SAPO-47, SSZ-13, SSZ-62, UiO-21, уиллхендерсонита, ZK-14, ZYT-6 и комбинаций двух или большего количества из них.

18. Способ по п. 1 или 2, в котором количество затравочных кристаллов в смеси, полученной на стадии (1), находится в диапазоне от 0,05 до 50 мас.% в пересчете на 100 мас.%  $\text{Y}\text{O}_2$  в одном или большем количестве источников  $\text{Y}\text{O}_2$ .

19. Способ по п. 1 или 2, в котором смесь, полученная на стадии (1), дополнительно включает один или большее количество растворителей.

20. Способ по п. 1 или 2, в котором молярное отношение  $\text{H}_2\text{O}:\text{Y}\text{O}_2$  в смеси, полученной на стадии (1), находится в диапазоне от 1 до 150.

21. Способ по п. 1, в котором смесь, полученная на стадии (1), дополнительно включает один или большее количество источников одного или большего количества элементов, подходящих для изоморфного замещения по меньшей мере части атомов Y и/или атомов X в каркасной структуре типа США.

22. Способ по п. 21, в котором отношение количества молей  $\text{Y}\text{O}_2$  к количеству молей элементов, подходящих для изоморфного замещения, находится в диапазоне от 5 до 200.

23. Способ по п. 1 или 2, в котором кристаллизация на стадии (2) включает нагревание смеси.

24. Способ по п. 1 или 2, в котором кристаллизацию на стадии (2) проводят при сольвотермических условиях.

25. Способ по п. 1 или 2, в котором кристаллизация на стадии (2) включает нагревание смеси в течение периода времени, находящегося в диапазоне от 5 до 200 ч.

26. Способ по п. 1 или 2, дополнительно включающий одну или большее количество следующих стадий:

(3) выделение цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа США, и/или

(4) промывка цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа США, и/или

(5) сушка цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа США, и/или

(6) проведение для цеолитного материала, обладающего каркасной структурой типа США, процедуры ионного обмена,

где стадии (3), и/или (4), и/или (5), и/или (6) можно провести в любом порядке.

27. Способ по п. 1 или 2, в котором по меньшей мере на одной стадии (6) по меньшей мере один ионный некаркасный элемент, содержащийся в цеолитном материале, обладающем каркасной структурой типа США, подвергают ионному обмену.

28. Способ по п. 1 или 2, в котором синтез, не использующий органический шаблон, не включает стадию прокаливания.

29. Способ по п. 1 или 2, в котором затравочные кристаллы включают цеолитный материал, обладающий каркасной структурой типа США, синтезированный способом по п. 1.

30. Синтетический цеолитный материал, не содержащий органический шаблон и обладающий каркасной структурой типа США, полученной по п. 1, где указанный

цеолитный материал не прокален и

где  $^{29}\text{Si}$  ВМУ ЯМР цеолитного материала включает:

первый пик (P1), находящийся в диапазоне от -96 до -98,8 част./млн;

второй пик (P2), находящийся в диапазоне от -102 до -104,5 част./млн, и

третий пик (P3), находящийся в диапазоне от -109 до -111 част./млн,

где интегрирование первого, второго и третьего пиков в  $^{29}\text{Si}$  ВМУ ЯМР цеолитного материала дает отношение интегральных значений P1:P2:P3, находящееся в диапазоне (0,35-0,55):1:(0,1-1,8).

31. Синтетический цеолитный материал, не содержащий органический шаблон и обладающий каркасной структурой типа СНА, где каркасная структура СНА содержит  $\text{YO}_2$  и  $\text{X}_2\text{O}_3$ , где Y означает четырехвалентный элемент и X означает трехвалентный элемент,

где указанный цеолитный материал не прокален и

в котором каркасная структура СНА обладает молярным отношением  $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$ , равным 7 или превышающим 7.

32. Цеолитный материал по п. 30 или 31, в котором Y выбран из группы, состоящей из Si, Sn, Ti, Zr, Ge и смесей двух или большего количества из них.

33. Цеолитный материал по п. 30 или 31, в котором X выбран из группы, состоящей из Al, B, In, Ga и смесей двух или большего количества из них.

34. Цеолитный материал по п. 30 или 31, в котором каркасная структура СНА обладает рентгенограммой, на которой наиболее интенсивное отражение, обладающее интенсивностью, равной 100%, обладает углом дифракции  $2\theta$ , находящимся в диапазоне от 5 до 15,

где угол дифракции  $2\theta$  определен с помощью излучения Cu K (альфа 1).

35. Цеолитный материал по п. 30 или 31, в котором Y представляет собой Si и где  $^{29}\text{Si}$  ВМУ ЯМР цеолитного материала включает:

первый пик (P1), находящийся в диапазоне от -96 до -98,8 част./млн;

второй пик (P2), находящийся в диапазоне от -102 до -104,5 част./млн, и

третий пик (P3), находящийся в диапазоне от -109 до -111 част./млн,

где интегрирование первого, второго и третьего пиков в  $^{29}\text{Si}$  ВМУ ЯМР цеолитного материала дает отношение интегральных значений P1:P2:P3, находящееся в диапазоне (0,35-0,55):1:(0,1-1,8).

36. Цеолитный материал по п. 30 или 31, в котором X представляет собой Al и где  $^{27}\text{Al}$  ВМУ ЯМР цеолитного материала включает пик (P'1), находящийся в диапазоне от -54,5 до -57,5 част./млн.

37. Цеолитный материал по п. 30, в котором каркасная структура СНА содержит один или большее количество щелочных металлов M в качестве внекаркасных ионов.

38. Цеолитный материал по п. 37, в котором молярное отношение щелочной металл M: $\text{X}_2\text{O}_3$  находится в диапазоне от 0,05 до 10.

39. Цеолитный материал по п. 37 или 38, в котором по меньшей мере часть атомов щелочных металлов M замещена одним или большим количеством катионов и/или катионных элементов.

40. Цеолитный материал по п. 30 или 31, в котором по меньшей мере часть атомов Y и/или атомов X в каркасной структуре типа СНА изоморфно замещена одним или большим количеством элементов.

41. Цеолитный материал по п. 30 или 31, где цеолитный материал включает один или большее количество цеолитов, выбранных из группы, состоящей из (Ni(deta)<sub>2</sub>)-UT-6, шабазита,  $\square\text{Li-Na}\square[\text{Al-Si-O}]\text{-СНА}$ , DAF-5, Na-шабазита, K-шабазита, LZ-218, Linde D,

Linde R, Phi, SSZ-13, SSZ-62, UiO-21, уиллхендерсонита, ZK-14, ZYT-6 и комбинаций двух или большего количества из них.

R U 2 6 1 2 6 9 7 C 2

R U 2 6 1 2 6 9 7 C 2