

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034181**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.15

(51) Int. Cl. **C01B 39/22** (2006.01)
C01B 39/14 (2006.01)

(21) Номер заявки
201592092

(22) Дата подачи заявки
2014.08.04

(54) ЦЕОЛИТЫ С ЗАДАННОЙ ПОРИСТОСТЬЮ(31) **13.57762**(32) **2013.08.05**(33) **FR**(43) **2016.06.30**(86) **PCT/FR2014/052028**(87) **WO 2015/019013 2015.02.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АРКЕМА ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:
**Николя Серж, Лопес Карин, Люти
Сесиль, Бувье Людивин (FR)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) DANNY VERBOEKEND ET AL.: "Hierarchical FAU- and LTA-Type Zeolites by Post-Synthetic Design: A New Generation of Highly Efficient Base Catalysts", *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, vol. 23, no. 15, 19 April 2013 (2013-04-19), pages 1923-1934, XP055117151, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/adfm.201202320, page 1924, left-hand column, line 19 - page 1928, right-hand column, line 12, figures 1-6; tables 2-3, the whole document

ALEXANDRA INAYAT ET AL.: "Assemblies of Mesoporous FAU-Type Zeolite Nanosheets", *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, vol. 51, no. 8, 20 February 2012 (2012-02-20), pages 1962-1965, XP055116858, ISSN: 1433-7851, DOI:

10.1002/anie.201105738, page 1962, right-hand column, line 19 - page 1963, left-hand column, line 13 figures 1-3; table 1, page 1965, left-hand column, lines 4-22, the whole document

XU ZHANG ET AL.: "Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals", *POWDER TECHNOLOGY*, vol. 235, 26 October 2012 (2012-10-26), pages 322-328, XP055117336, ISSN: 0032-5910, DOI: 10.1016/j.powtec.2012.10.046, page 323, left-hand column, lines 8-22 page 323, right-hand column, lines 5-23 figures 1, 3-8; table 1, page 325, right-hand column, line 5 - page 326, left-hand column, line 14, the whole document

YAN CHAO FENG ET AL.: "Synthesis of mesoporous LTA zeolites with large BET areas", *JOURNAL OF POROUS MATERIALS*, vol. 20, no. 3, 22 July 2012 (2012-07-22), pages 465-471, XP055117330, ISSN: 1380-2224, DOI: 10.1007/s10934-012-9617-7, point 2.1, Preparation of mesoporous LTA zeolites; page 466; figures 1, 2; table 1, page 468, left-hand column, lines 1-13; figures 4-5; table 2, the whole document

BAOYU LIU ET AL.: "Synthesis and structural properties of hierarchically structured aluminosilicates with zeolite Y (FAU) frameworks", *RSC ADVANCES*, vol. 3, no. 35, 14 June 2013 (2013-06-14), page 15075, XP055116925, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c3ra41862f, point 2.1, Synthesis of hierarchically structured zeolite Y; page 15076, 15077, right-hand column, line 14, page 15078, right-hand column, line 9, page 15079, right-hand column, lines 7-16; figures 1, 3, 5, the whole document

CN-A-103214003

CN-A-103073020

EP-A1-0364352

(57) Изобретение относится к цеолитам типа FAU или LTA с заданной пористостью, имеющим молярное соотношение Si/Al в интервале от 1 до 1,4, включая граничные значения, при этом их среднечисловой диаметр находится в интервале от 0,1 до 20 мкм, и обладающим регулируемой и оптимальной кристалличностью и такой мезопористостью, что внешняя поверхность мезопор находится в интервале от 40 до 400 м²/г, отличающимся тем, что указанные цеолиты содержат до 2 мас.% включительно одной или нескольких других цеолитовых или аморфных фаз, загрязняющих их, и их объем микропор V_{μр} соответствует уравнению V_{μр}=V_{μрR}±15%, где V_{μрR} представляет собой объем микропор, определенный в таких же условиях для цеолита, имеющего такую же химическую природу и такую же кристаллическую структуру, являющегося полностью кристаллическим (согласно базе ICDD PDF-2, выпуск 2011 года), но внешняя поверхность мезопор которого меньше 40 м²/г. Изобретение относится также к способу получения указанных цеолитов с заданной пористостью.

B1**034181****034181****B1**

Настоящее изобретение относится к области цеолитов, более предпочтительно к цеолитам с заданной пористостью, преимущественно к цеолитам с заданной пористостью и с низким молярным соотношением Si/Al и наиболее предпочтительно к цеолитам с заданной пористостью, имеющим низкое молярное соотношение Si/Al и структуру FAU и LTA.

Синтетические цеолиты (т.е. не являющиеся природными) представляют собой объект беспрестанно повышающегося интереса в промышленности, о чем свидетельствуют, в частности, недавние многочисленные исследовательские работы, относящиеся к получению все более эффективных цеолитов все более простыми, экономичными и легко осуществимыми способами синтеза.

Несколько лет тому назад цеолиты с заданной пористостью (ZPH) были объектом очень многих научных публикаций и заявок на патенты. Так, в 2005 году способ синтеза цеолитов с заданной пористостью и с хорошей кристалличностью (чистая фаза, проанализированная способом DRX (PCA)) был описан в WO 2007/043731 с указанием на использование структурирующего агента типа органосилана.

Продукт, полученный после прокаливания, имеет цеолитную сетку, связанную с сетью мезопор диаметром в несколько нанометров. Гидротермическая стойкость этого продукта значительно лучше, чем у мезопористых твердых продуктов типа MCM-41, что позволяет предусматривать варианты применения, в которых имеет место термическая регенерация.

Были разработаны другие способы получения цеолитов с заданной пористостью, т.е. твердых веществ, обладающих микропористой сетью цеолитного типа, связанной с сетью мезопор, при этом способы могут быть классифицированы следующим образом (обзор "D.P. Serrano, Chem. Soc. Rev. (2013), 42, 4004-4035"):

дополнительная обработка цеолитовой структуры, которая состоит в отщеплении атомов цеолитовой сети с целью создания мезопор; она может быть осуществлена как обработкой кислотами, которые дезалюминируют твердый продукт, с последующей промывкой гидроксидом натрия, который удаляет образовавшиеся алюминиевые остатки (J. Perez-Ramirez et al., Adv. Funct. Mater. (2012), 1-12), так и обработкой, в которой сочетается действие кислоты и действие структурирующего агента, благоприятствующего формированию мезопор (см. WO 2013/106816);

"Hard templating method" (способ твердых матриц) или "способ формования", который состоит в том, что используют пористую сеть (органической или неорганической природы) в качестве формы, причем эту пористую сеть приводят в контакт с реакционной смесью, которая может образовывать цеолитную сетку гидротермическим преобразованием, осуществляют кристаллизацию цеолита и затем удаляют форму как прокаливанием, так и растворением для образования мезопористости (C.J.H. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 7116-7117);

придание цеолитовой структуры мезопористому аморфному твердому веществу, такому как мезопористый диоксид кремния, разные виды которого получают способом "золь-гель", описанным в "M. Matsukata et al., Top. Catal. (1999), 9, 77-92";

указанный ранее прямой синтез с использованием структурирующего агента типа органосилана, причем структурирующий агент такого типа имеет особенность, с одной стороны, обладать сродством с алюмосиликатами, которые образуют цеолитную сетку с использованием силановой функциональной группы, а с другой стороны, способность занимать пространство своей органической функциональной группой с длинной цепью, которая служит для того, чтобы занимать пространство и порождать мезопористость в случае ее отщепления (заявка WO 2007/043731).

Однако, хотя твердые вещества, полученные согласно этому способу прямого синтеза, обладают заданной пористостью, как демонстрируют изотермы адсорбции азота и фотографии, полученные способом просвечивающей микроскопии (A. Inayat et al., Angew. Chem. Int. Ed. (2012), 51, 1962-1965), все же отмечается, что

объем микропор этих цеолитов с заданной пористостью значительно меньше объема микропор немезопористых цеолитов;

структурирующий агент изменяет скорость роста граней кристаллов, что не позволяет хорошо регулировать размеры кристаллов;

увеличение содержания структурирующего агента, предусматривающее увеличение объема мезопор, ведет к потере селективности при кристаллизации заданного цеолита, что приводит к образованию нежелательной смеси цеолитных структур (Y. Meng et al., Asian Journal of Chemistry, 25(8), (2013), 4423-4426).

Одна из целей настоящего изобретения состоит в устранении по меньшей мере этих трех основных недостатков, касающихся прямого синтеза, в котором используется структурирующий агент типа органосилана.

Далее указаны документы, в которых описано использование структурирующих агентов типа органосилана и производных органосиланов с целью синтеза разных цеолитовых структур с заданной пористостью, в числе которых цеолиты X и LTA.

Так, R. Ryoo (Nature Materials (2006), vol. 5, p. 718 sqq.) описал синтез LTA, обладающий мезопористостью, и несколько позже K. Cho с соавторами (Chem. Mater., 21 (2009), 5664-5673) описал синтез мезопористых цеолитов типа LTA и их применение для катализа. Дифрактограммы, представленные на

фиг. 2 из статьи К. Cho (см. выше), показывают, что загрязняющая кристаллическая фаза отсутствует. В противоположность этому уменьшение величины пиков в случае, когда имеется добавка структурирующего агента, и тем более в случае, когда его количество возрастает, свидетельствует о деградации кристаллического каркаса (с низкой микропористостью).

В EP 2592049 предложен синтез цеолита, обладающего очень большой и хорошо организованной мезопористостью, но с заметной деградацией кристаллического каркаса (с очень низкой микропористостью). В этом способе используют специфический структурирующий агент, содержащий три аммонийные группы.

В работе W. Schwieger (*Angew. Chem., Int. Ed.* (2012), 51, 1962-1965) описан синтез мезопористого цеолита типа FAU (X), в котором используют структурирующий агент. Только в одном примере описано использование ТРНАС (хлорид [3-(триметоксисил)пропил]гексадецилдиметиламмония) в качестве структурирующего агента с молярным соотношением ТРНАС/ Al_2O_3 , равным 0,06. Цеолит, полученный в этом примере, имеет объем микропор $0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ и внешнюю поверхность $130 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание описанного структурирующего агента (0,06) представляет собой фактически верхний предел. На практике содержание, превышающее это значение, ведет к появлению цеолита типа P даже в случае, когда кристаллизацию осуществляют при низкой температуре. Таким образом, не представляется возможным увеличивать поверхность мезопор больше $130 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом сохраняя чистую цеолитовую структуру без загрязнения цеолитом типа P.

В статье Y. Meng (*Asian Journal of Chemistry*, 25(8), (2013), 4423-4426) описаны варианты синтеза мезопористого цеолита LTA с использованием хлорида [3-(триметоксисил)пропил]-октадецилдиметиламмония (ТРОАС) в качестве структурирующего агента и представлено исследование различных параметров синтеза, в том числе в отношении количества использованного структурирующего агента, щелочности реакционной среды и температуры кристаллизации.

Из этого следует, что увеличение содержания структурирующего агента, которое должно вызывать увеличение объема мезопор, действует также на изменение скорости роста цеолитовой сети, вызывающее, таким образом, появление других кристаллических цеолитовых фаз и, следовательно, образование смесей цеолитовых структур, что является нежелательным. В то же время дифрактограммы, представленные на фиг. 1 этой статьи, показывают уменьшение кристаллическости.

К тому же, приведенная ранее информация предшествующего уровня техники свидетельствует, что объемы микропор отчетливо меньше объемов микропор сопоставимых немезопористых цеолитов (т.е. внешняя поверхность мезопор которых, соответственно дальнейшему определению, безусловно меньше $40 \text{ м}^2/\text{г}$), что существенно вредит в вариантах применения, в которых требуется большое содержание активных центров. Более того, размеры кристаллов подверглись воздействию и не могут быть изменены.

Наконец, способы получения, описанные на предшествующем уровне техники, представляются трудными для реализации в промышленном масштабе, в частности, по причине высоких затрат, которые они могут породить, и по причине продолжительности синтеза, которая тем больше, чем в большей степени требуется увеличить мезопористость.

Основные ссылки на варианты дополнительной обработки рассмотрены далее. В US 2013/0183229 указано количество агента Pluronic® того же порядка, что и количество цеолита X, с длительными обработками в жидкой фазе с несколькими последующими стадиями прокалывания, в то время как в WO 2013/106816 представлены варианты обработки галогенидом цетилтриметиламмония (СТА), связанного с кислотой. В публикации J. Perez-Ramirez и соавторов (см. там же) описана дополнительная обработка, оптимизированная для цеолитов X и LTA и состоящая из начальной обработки кислотой H_4EDTA , последующей обработки основанием NaOH и заключительной обработки кислотой Na_2H_2EDTA .

Хотя эти способы позволяют получать цеолиты с заданной пористостью, как то показывает форма изотерм адсорбции азота полученными твердыми веществами, следует отметить, что в этих способах используют количество комплексообразующего агента того же порядка, что и начальная масса цеолита, с множеством длительных операций. Кроме того, массовый выход этих способов составляет меньше 60%, что еще более ухудшает их производительность. Таким образом, эти способы являются длительными, дорогостоящими и низкопроизводительными. Кроме того, объемы микропор сильно уменьшаются после разных обработок.

Авторами настоящего изобретения найдено, что проблемы предшествующего уровня техники могут быть решены полностью или, по меньшей мере, частично благодаря цеолитам с заданной пористостью согласно настоящему изобретению.

В частности, цель настоящего изобретения состоит в разработке цеолитов с заданной пористостью, сочетающих большой объем микропор, оптимальную чистоту и регулируемые размеры кристаллов. Другая цель настоящего изобретения состоит в разработке экономичного, простого и легко реализуемого в промышленном масштабе способа получения указанных цеолитов.

Таким образом, согласно первому аспекту настоящего изобретения относится к цеолиту с заданной пористостью типа FAU или LTA, имеющему, по меньшей мере, следующие характеристики:

молярное соотношение Si/Al в интервале от 1 до 1,4, включая граничные значения;

среднечисловой диаметр кристаллов в интервале от 0,1 до 20 мкм, предпочтительно в интервале от

0,1 до 10 мкм, более предпочтительно в интервале от 0,5 до 10 мкм и наиболее предпочтительно в интервале от 0,5 до 5 мкм, включая граничные значения;

мезопористость такая, что внешняя поверхность мезопор находится в интервале от 40 до 400 м²/г,

отличающемся тем, что указанный цеолит содержит до 2 мас.% включительно одной или нескольких других цеолитовых или аморфных фаз, загрязняющих его, и его объем микропор $V_{\text{мр}}$ соответствует уравнению $V_{\text{мр}}=V_{\text{мрR}}\pm 15\%$, где $V_{\text{мрR}}$ представляет собой объем микропор, определенный в таких же условиях для цеолита, имеющего такую же химическую природу и такую же кристаллическую структуру, являющегося полностью кристаллическим (согласно базе ICDD PDF-2, выпуск 2011 года), но не мезопористым в смысле настоящего изобретения, т.е. внешняя поверхность которого безусловно меньше 40 м²/г.

Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолит по настоящему изобретению представляет собой цеолит типа FAU и предпочтительно цеолит X, MSX, LSX, или цеолит типа EMT, или также цеолит типа LTA, т.е. цеолит A. Под цеолитом MSX (Medium Silica X (диоксид кремния среднего размера)) понимают цеолит типа FAU, имеющий атомное соотношение Si/Al в интервале приблизительно от 1,05 до приблизительно 1,15, включая граничные значения. Под цеолитом LSX (Low Silica X (диоксид кремния среднего размера)) понимают цеолит типа FAU, имеющий атомное отношение Si/Al около 1.

Указанные ранее характеристики придают цеолиту по настоящему изобретению улучшенные, совершенно неожиданные и интересные свойства по сравнению с цеолитами, известными на предшествующем уровне техники и имеющими только микропоры или одновременно микропоры и мезопоры.

Размеры кристаллов цеолита по настоящему изобретению характеризуются их среднечисловым диаметром, определяемым по наблюдению под сканирующим электронным микроскопом (МЭБ), как указано далее. Настоящее изобретение имеет также преимущество, состоящее в том, что позволяет корректировать и регулировать размер кристаллов, в частности, в зависимости от условий синтеза, изложенных далее.

Под цеолитом с регулируемой и оптимальной кристаллическостью понимают, с одной стороны, цеолит, содержащий чистую цеолитовую фазу и более точно состоящий только из цеолитовой фазы или содержащий, предпочтительно состоящий, до 2 мас.%, включая граничное значение, только одну или несколько других цеолитовых или аморфных фаз, называемых загрязняющими фазами (при этом кристаллическость определяют способом PCA по методике, описанной далее), а с другой стороны, объем микропор $V_{\text{мр}}$ соответствует уравнению $V_{\text{мр}}=V_{\text{мрR}}\pm 15\%$, предпочтительно уравнению $V_{\text{мр}}=V_{\text{мрR}}\pm 10\%$ и более предпочтительно уравнению $V_{\text{мр}}=V_{\text{мрR}}\pm 5\%$, где $V_{\text{мрR}}$ представляет собой объем микропор, определенный в таких же условиях для цеолита, имеющего такую же химическую природу и такую же кристаллическую структуру, являющегося полностью кристаллическим (согласно базе ICDD PDF-2, выпуск 2011 года), но не мезопористым в смысле настоящего изобретения, т.е. внешняя поверхность которого безусловно меньше 40 м²/г.

Например, согласно "D.W. Breck. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, (1973)" в табл. 4.26 на стр. 348 объем микропор $V_{\text{мрR}}$ немезопористого полностью кристаллического цеолита LTA указан равным 0,30 см³/г, и в той же работе и в той же табл. 4.26 на стр. 351 объем микропор $V_{\text{мрR}}$ цеолита FAU NaX с соотношением Si/Al в интервале от 1 до 1,5, являющегося немезопористым и полностью кристаллическим, указан равным 0,36 см³/г.

Расчет объема микропор осуществляют способами, известными специалистам в данной области техники, исходя из изотермы адсорбции азота или аргона, используя, как указано далее, уравнение Дубинина-Радушкевича. Следует напомнить, что расчет внешней поверхности мезопор определяют по уравнению Харкинса и Джуры.

Цеолиты с заданной пористостью по настоящему изобретению представляют собой твердые вещества, обладающие сетью микропор, связанной с сетью мезопор, и позволяющие, таким образом, совмещать характеристики доступности активных центров мезопористых цеолитов, известных на предшествующем уровне техники, и характеристики максимальной кристаллическости и микропористости цеолитов, называемых "классическими" (без мезопористости). Таким образом, цеолиты с заданной пористостью по настоящему изобретению обладают неожиданными свойствами и открывают новые перспективы в отношении областей их промышленного применения.

Кроме того, цеолиты по настоящему изобретению могут быть подвергнуты одному или нескольким катионным обменам (например, с одной или несколькими солями щелочных или щелочноземельных металлов), что хорошо известно специалистам в данной области техники и обычно осуществляют с традиционными цеолитами.

Согласно другому варианту настоящее изобретение относится к способу получения цеолитов с заданной пористостью, описание которых приведено далее. Способ по настоящему изобретению обладает, в частности, преимуществами, заключающимися в простом осуществлении, легком воплощении в промышленном масштабе, при этом, в частности, благодаря высокому выходу синтеза, устойчивости и быстрой технологической обработке.

Более точно способ получения цеолита с заданной пористостью по настоящему изобретению включает в себя, по меньшей мере, следующие стадии:

- a) получение геля, называемого основным гелем, смешиванием источника диоксида кремния с источником оксида алюминия при температуре от 0 до 60°C;
- b) прибавление к основному гелю со стадии a) зародышеобразующего агента при температуре от 0 до 60°C;
- c) прибавление к реакционной смеси по меньшей мере одного структурирующего агента;
- d) осуществление кристаллизации повышением температуры;
- e) фильтрование и промывка кристаллов полученного цеолита;
- f) сушка и прокаливание.

Следует понимать, что стадия c) прибавления одного или нескольких структурирующих агентов может быть выполнена в то же самое время, что и стадии a) и/или b), или также перед стадиями a) и/или b) и/или после них. Во всех случаях структурирующий агент должен присутствовать в реакционной смеси до осуществления стадии d) кристаллизации. Однако прибавление структурирующего агента предпочтительно следует осуществлять после стадии b). Кроме того, между стадиями a), b), c) и d) может быть предусмотрена пауза (выдержка с перемешиванием или без него).

В предпочтительном варианте основной гель содержит однородную смесь источника диоксида кремния (например, силикат натрия), источника оксида алюминия (например, тригидрат оксида алюминия), сильного неорганического основания, такого как, например, гидроксиды натрия, калия или кальция, упоминаемые как основные и более часто используемые, и воду.

Способ по настоящему изобретению отличается использованием техники затравки по меньшей мере одним зародышеобразующим агентом, хорошо известным специалистам в данной области техники, например, выбранным из зародышеобразующих гелей, кристаллов, например кристаллов цеолита, минеральных частиц любой природы, например каолина, мета-каолина или глины другого вида, и других веществ, а также их смесей.

Без намерения привязки к теории считают, что зародышеобразующий агент благоприятствует направлению синтеза в сторону требуемого цеолита. Кроме того, благодаря присутствию зародышеобразующего агента можно использовать количество структурирующего агента, превышающее количество, описанное на предшествующем уровне техники, без нарушения или замедления кристаллизации цеолитовой сети.

В предпочтительном варианте зародышеобразующий агент представляет собой зародышеобразующий гель, при этом более предпочтительно указанный зародышеобразующий гель содержит однородную смесь источника диоксида кремния (например, силикат натрия), источника оксида алюминия (например, тригидрат оксида алюминия), сильного неорганического основания, такого как, например, гидроксиды натрия, калия или кальция, упоминаемые как основные и более часто используемые, и воду.

Гомогенность смеси может быть обеспечена любым способом, хорошо известным специалистам в данной области техники, и, например, и неограничительным образом, посредством лопастного смесителя, мешалки или также посредством смесителя шнекового типа, например, описанного в EP 0818418.

В порядке неограничительного примера в реакторе вместимостью 3 л, оснащенный шнеком, частота вращения которого установлена равной 300 об/мин, удовлетворительная гомогенность достигается в течение от нескольких минут до нескольких десятков минут и в общем случае в интервале от 20 до 30 мин.

Смесь получают в общем случае при температурах от 0 до 60°C и предпочтительно от 10 до 40°C, по практическим и экономическим соображениям смесь более предпочтительно получают при комнатной температуре, например при 25°C. При этом продолжительность гомогенизации в общем случае составляет менее 2 ч.

Кроме того, способ по настоящему изобретению отличается прибавлением к основному гелю, полученному таким образом, зародышеобразующего агента и предпочтительно зародышеобразующего геля согласно концепции, определенной в US 3947482. Количество прибавляемого зародышеобразующего агента может изменяться в широких пределах, при этом количество прибавляемого зародышеобразующего геля по отношению к массе основного геля в общем случае может составлять от 0,1 до 20%, предпочтительно от 0,5 до 15 мас.% и более предпочтительно в интервале от 1 до 10 мас.%, включая граничные значения.

В случае, когда зародышеобразующий агент представляет собой кристалл цеолита, речь предпочтительно идет о кристалле цеолита такой же природы, что и цеолит, который требуется синтезировать. Размер кристалла может изменяться в широких пределах и, например, составляет, как правило, от 0,1 до 10 мкм. Согласно предпочтительному варианту осуществления кристаллы цеолита вводят в виде водной суспензии. Количество введенных кристаллов также может изменяться в широких пределах и в общем случае составляет, как правило, от 0,1 до 10 мас.% по отношению к общей массе основного геля.

Как было указано ранее, способ по настоящему изобретению представляет собой способ прямого синтеза цеолита с заданной пористостью, а не способ, в случае которого заданная пористость является следствием дополнительной обработки ранее синтезированного цеолита. Однако осуществление последующей стадии дополнительной обработки синтезированного цеолита не выходит за рамки настоящего

изобретения.

Таким образом, способ по настоящему изобретению включает в себя стадию прибавления к смеси [основной гель/зародышеобразующий агент], полученной на стадии b), по меньшей мере одного структурирующего агента.

Структурирующие агенты, которые могут быть использованы, представляют собой агенты любых типов, известных специалистам в данной области техники, и предпочтительно агенты, описанные в WO 2007/043731.

Согласно предпочтительному варианту осуществления структурирующий агент предпочтительно выбирают из органосиланов и более предпочтительно из

хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]октадецилдиметиламмония, хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]гексадецилдиметиламмония, хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]додецилдиметиламмония, хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]октиламмония, N-[3-(триметоксисилил)пропил]анилина, 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропилтриметоксисилана, N-[3-(триметоксисилил)пропил]-N'-(4-винилбензил)этилендиамина, триэтокси-3-(2-имидазолин-1-ил)пропилсилана, 1-[3-(триметоксисилил)пропил]мочевины, N-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамина, [3-(диэтиламино)пропил]триметоксисилана, (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана, 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата, [2-(циклогексенил)этил]триэтоксисилана, додецилтриэтоксисилана, гексадецилтриметоксисилана, (3-аминопропил)триметоксисилана, (3-меркаптопропил)триметоксисилана, (3-хлорпропил)триметоксисилана,

а также из смесей двух или нескольких этих соединений в любых пропорциях.

Среди ранее перечисленных структурирующих агентов более предпочтительным является хлорид [3-(триметоксисилил)пропил]октадецилдиметиламмония или ТРОАС.

Также можно использовать структурирующие агенты с более высокой молекулярной массой, например PPDА (полимер полидиаллилдиметиламмония), ПВБ (поливинилбутираль) и другие олигомерные соединения, известные в технике увеличения диаметра мезопор.

Количество одного или нескольких структурирующих агентов может изменяться в широких пределах и в общем случае является таким, что исходное молярное соотношение одного или нескольких структурирующих агентов и Al_2O_3 находится в интервале от 0,005 до 0,20, предпочтительно в интервале от 0,01 до 0,15 и более предпочтительно в интервале от 0,02 до 0,08, включая граничные значения.

Прибавление одного или нескольких структурирующих агентов осуществляют при перемешивании, например, так, как было указано ранее на стадии a), и затем смесь направляют на стадию созревания, осуществляемую предпочтительно при перемешивании по-прежнему при той же температуре, например при 25°C, в течение промежутка времени от нескольких минут до нескольких десятков минут, как правило в течение 1 ч, при перемешивании при 300 об/мин.

После стадии созревания реакционную смесь используют на стадии d) кристаллизации, продолжая перемешивать, но более медленно, как правило в интервале от 20 до 100 об/мин, например при 50 об/мин, при этом увеличивая температуру до значения в интервале от 60 до 100°C, например до 75°C. Время, необходимое для кристаллизации, в общем случае составляет от нескольких часов до нескольких десятков часов и предпочтительно от 8 до 48 ч.

После стадии кристаллизации кристаллы цеолита выделяют из реакционной смеси фильтрованием и затем промывают одним или несколькими адаптированными растворителями, являющимися водными и/или органическими, предпочтительно водными, и, наконец, сушат при температуре от 50 до 150°C традиционными способами, известными специалистам в данной области техники.

Средний размер кристаллов предпочтительно можно регулировать, изменяя содержание зародышеобразующего агента (зародышеобразующего геля или кристаллов, например цеолита, или других агентов) по отношению к основному гелю во время стадии b).

Затем сухие кристаллы подвергают прокаливанию, которое необходимо для одновременного освобождения микропор (удаление воды) и мезопор (удаление структурирующего агента). Прокаливание, осуществляемое для удаления структурирующего агента, может быть реализовано любым способом прокаливания, известным специалистам в данной области техники. В порядке примера и неограничительным образом, прокаливание кристаллов цеолита, содержащих структурирующий агент, может быть осуществлено продувкой кислородсодержащими и/или инертными газами, предпочтительно газами, такими как кислород, азот, воздух, сухой и/или декарбонизированный воздух, воздух, обедненный кислородом, в случае необходимости сухой и/или декарбонизированный, при одной или нескольких температурах, пре-

вышающих 150°C, как правило в интервале от 180 до 800°C, предпочтительно в интервале от 200 до 650°C, в течение нескольких часов, например в интервале от 2 до 6 ч. Природа газов, участки подъема температуры и последующие плато температуры, их длительность должны быть адаптированы в зависимости от природы структурирующего агента.

За рамки настоящего изобретения не выходит осуществление одного или нескольких катионных обменов (например, одной или несколькими солями щелочных или щелочноземельных металлов) перед стадией сушки и/или прокаливания (стадия f) или после нее) традиционными способами катионного обмена.

Как было указано ранее, способ синтеза по настоящему изобретению является легкоосуществимым и реализуемым в течение относительно короткого времени, в частности в течение времени, меньшего по меньшей мере в 4 раза по сравнению со способами синтеза ZPH, которые известны на предшествующем уровне техники и являются очень продолжительными, например, по причине ингибирующего действия структурирующего органосилана на образование зародышей и рост цеолитовой сети микропор. Совершенно неожиданно было найдено, что ингибирующее действие структурирующего агента (например, ТРОАС) компенсируется благодаря присутствию зародышеобразующего агента.

Однако в данном случае простота и быстрота синтеза не вредят качеству и свойствам цеолитов, полученных таким образом. На практике, благодаря способу по настоящему изобретению можно увеличить селективность синтеза в сторону чистой цеолитовой структуры (с содержанием меньше 2 мас.% одной или нескольких других загрязняющих кристаллических фаз) и максимизировать соотношение [объем микропор/внешняя поверхность мезопор] для заданной внешней поверхности, что невозможно в случае способов, известных на предшествующем уровне техники (см. например, работы Y. Meng (см. там же), из которых следует, что увеличение содержания структурирующего агента, которое должно вызывать увеличение объема мезопор, действует также на изменение скорости роста цеолитовой сети, вызывающее, таким образом, появление других кристаллических цеолитовых фаз и, следовательно, образование смесей цеолитовых структур, что является нежелательным).

На практике, в случае способов предшествующего уровня техники увеличение объема микропор цеолита и сохранение высокой чистоты фазы достигаются только за счет очень продолжительного времени кристаллизации и относительно низких температур (<80°C). Тем не менее, в случае этих способов никогда не достигаются объемы микропор, сравнимые с объемами по настоящему изобретению.

Таким образом, по сравнению с другими способами получения ZPH, например дополнительной обработкой, способ по настоящему изобретению является более производительным и менее дорогостоящим, поскольку его осуществляют только за одну стадию относительно короткой продолжительности (меньше чем за сутки) с малым количеством структурирующего агента и, следовательно, в целом с относительно низкой стоимостью или, по меньшей мере, с ограниченным удорожением по сравнению со стоимостью синтеза немезопористого цеолита и значительно меньше стоимости, обусловливаемой способами синтеза ZPH с дополнительной обработкой.

Применение цеолитов с заданной пористостью является особенно выгодным в промышленных способах, таких как адсорбция, ионообмен, разделение, и также может быть предусмотрено в любых областях техники, в которых обычно используют немезопористые цеолиты.

Далее настоящее изобретение поясняется примерами, приведенными без какого-либо намерения ограничить разные варианты осуществления настоящего изобретения.

В приведенных далее примерах физические свойства кристаллов цеолита оценены способами, которые известны специалистам в данной области техники и основные из которых приведены далее в порядке напоминания.

Потери после прокаливания кристаллов цеолита.

Потери после прокаливания определяют в окислительной атмосфере прокаливанием образца на воздухе при температуре 950±25°C соответственно описанию стандарта NF EN 196-2 (апрель 2006 г.). Среднеквадратичное отклонение определения составляет меньше 0,1%.

Объем по Дубинину-Радушкевичу.

Объем по Дубинину-Радушкевичу определяют исходя из определения изотермы адсорбции газа, такого как азот или аргон, при его температуре сжижения, в зависимости от отверстия пор цеолитовой структуры следует выбирать аргон или азот в случае LTA (предварительно с обменом на противоионы кальция, соответственно описанным Вреск, см. там же, табл. 5.7, стр. 428) и азот в случае FAU. До адсорбции цеолитовый адсорбент освобождают от газов при температуре от 300 до 450°C в течение промежутка времени от 9 до 16 ч в вакууме ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па). Затем изотермы адсорбции определяют на приборе типа "ASAP 2020" компании "Micromeritics" по меньшей мере в 35 точках измерения относительного давления в виде соотношения P/P_0 в интервале от 0,002 до 1. Объем микропор определяют согласно Дубинину-Радушкевичу исходя из полученной изотермы соответственно стандарту ISO 15901-3 (2007). Объем микропор, оцененный по уравнению Дубинина-Радушкевича, выражают в см³ жидкого адсорбата на 1 г цеолита. Погрешность определения составляет ±0,003 см³/г.

Размер и структура кристаллов (МЕВ).

Оценку среднечислового диаметра кристаллов цеолита осуществляют, как было указано ранее, по наблюдению под сканирующим электронным микроскопом.

Для оценки размеров кристаллов цеолита в образцах получают совокупность рентгенограмм с увеличением по меньшей мере в 5000 раз. Затем определяют диаметр по меньшей мере 200 кристаллов посредством специальной программы, например посредством программы "Smile View", разработанной компанией "LoGraMi". Точность составляет около 3%.

Структуру кристаллов определяют исходя из фотографий МЕВ, выполненных с увеличением, адаптированным к размерам кристаллов.

Определение внешней поверхности мезопор ($\text{м}^2/\text{г}$) способом "t-plot".

В способе расчета "t-plot" используют значения изотермы адсорбции $Q_{\text{ads}}=f(P/P_0)$, что позволяет рассчитывать поверхность микропор. Можно определить значение внешней поверхности мезопор, вычисляя разность с поверхностью ВЕТ, которая определяет общую поверхность пор в $\text{м}^2/\text{г}$ ($S_{\text{ВЕТ}}=S_{\text{микроп.}}+S_{\text{ext.mesop.}}$).

Для расчета поверхности микропор способом "t-plot" строят кривую Q_{ads} ($\text{см}^3/\text{г}$) в зависимости от толщины слоя t, зависящей от парциального давления P/P_0 , которое образовывалось бы на сравнительном непористом твердом веществе (t представляет собой функцию от $\log P/P_0$, при этом используют уравнение Харкинса и Джуры (стандарт ISO 15901-3:2007)):

$$[13,99/(0,034-\log(P/P_0))^{0,5}],$$

где в интервале t от 0,35 до 0,5 нм можно провести прямую, определяющую начальную ординату адсорбированной Q, которая позволяет рассчитать поверхность микропор; если твердое вещество не является микропористым, то прямая проходит через 0.

Наблюдение структуры мезопор просвечивающей электронной микроскопией.

Порошок диспергируют в этаноле в течение 1 мин ультразвуком. Каплю раствора наносят на решетку микроскопа. Пробе дают высохнуть при комнатной температуре. Наблюдение осуществляют под просвечивающим электронным микроскопом (СМ 200 FEI) при напряжении 120 кВ.

Полученное увеличение в 220000 раз (см. фиг. 1b) позволяет отобразить наличие мезопор и оценить их диаметры.

Определение атомного соотношения Si/Al цеолитов способом рентгеновской флуоресценции.

Элементный химический анализ цеолита с заданной пористостью может быть осуществлен различными аналитическими способами, известными специалистам в данной области техники. Среди этих способов можно назвать способ химического анализа по рентгеновской флуоресценции согласно описанию стандарта NF EN ISO 12677:2011 на дисперсионном спектрометре по длине волны (WDXRF), например на приборе "Tiger S8" компании "Bruker".

Способ рентгеновской флуоресценции представляет собой способ неразрушающего спектрального анализа, в котором используется фотолюминесценция атомов в диапазоне рентгеновских лучей, для установления элементного состава пробы. Возбуждение атомов в общем случае пучком рентгеновских лучей или бомбардировкой электронами порождает специфические излучения после возвращения атомов в основное состояние. Спектр рентгеновской флуоресценции имеет преимущество, состоящее в очень малой зависимости от химической комбинации элементов, что позволяет одновременно осуществлять точное количественное и качественное определение. Обычно после градуирования погрешность определения каждого оксида составляет меньше 0,4 мас. %.

Эти элементные химические анализы позволяют проверять атомное соотношение Si/Al цеолита, при этом погрешность определения атомного соотношения Si/Al составляет $\pm 5\%$.

Качественный и количественный рентгеноспектральный анализ.

Этот анализ позволяет идентифицировать кристаллические фазы, содержащиеся в анализируемом твердом веществе, поскольку каждая из цеолитовых структур имеет уникальную дифрактограмму (или дифракционный спектр), определенную расположением дифракционных пиков и их относительной величиной.

Кристаллы цеолита распределяют и разглаживают на подложке-образце простым механическим сжатием. Условия записи дифрактограмм, получаемых на приборе "D5000 Bruker", приведены далее:

трубка Cu, используемая при 40 кВ и 30 мА;

размер щелей (расходящаяся, диффузионная и аналитическая) = 0,6 мм;

фильтр: Ni;

устройство вращения пробы: 15 об/мин;

диапазон измерений: $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$;

шаг: $0,02^\circ$;

время подсчета импульсов за шаг: 2 с.

Интерпретацию полученного дифракционного спектра (или дифрактограммы) осуществляют посредством программы EVA с идентификацией фаз с помощью базы ICDD PDF-2, выпуск 2011 года, что позволяет выявлять полностью кристаллическую фазу.

Количество цеолитовых фракций X определяют анализом РСА. Этот анализ осуществляют на приборе марки "Bruker", а затем посредством программы TOPAS компании "Bruker" оценивают количество цеолитовых фракций X.

Пример 1.

Синтез ХРН с прибавлением зародышеобразующего геля и основного геля при соотношении ТРОАС/ $Al_2O_3=0,04$ (аббревиатура ХРН указывает на цеолит с заданной пористостью (ZPH) типа X).

а) Получение основного геля в реакторе с перемешиванием шнеком при 300 об/мин.

В реакторе из нержавеющей стали вместимостью 3 л, снабженном греющей рубашкой, датчиком температуры и мешалкой, получают основной гель, смешивая раствор алюмината, содержащий 119 г гидроксида натрия (NaOH), 128 г тригидрата оксида алюминия ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, содержащего 65,2 мас.% Al_2O_3) и 195,5 г воды при 25°C в течение 25 мин со скоростью перемешивания 300 об/мин с раствором силиката, содержащим 565,3 г силиката натрия, 55,3 г NaOH и 1997,5 г воды при 25°C.

Стехиометрические соотношения основного геля приведены далее: 3,48 $Na_2O/Al_2O_3/3,07 SiO_2/180 H_2O$. Гомогенизацию основного геля осуществляют перемешиванием при 300 об/мин в течение 25 мин при 25°C.

б) Прибавление зародышеобразующего геля.

К основному гелю при 25°C и перемешивании при 300 об/мин прибавляют 61,2 г зародышеобразующего геля (или 2 мас.%) с составом 12 $Na_2O/Al_2O_3/10 SiO_2/180 H_2O$, полученного аналогичным образом, что и основной гель, и смеси дают зреть в течение 1 ч при 40°C. После гомогенизации при 300 об/мин в течение 5 мин скорость перемешивания уменьшают до 100 об/мин и продолжают перемешивать в течение 30 мин.

в) Введение в реакционную смесь структурирующего агента В реакционную смесь вносят 27,3 г 60%-ного раствора ТРОАС в метаноле (MeOH) при перемешивании со скоростью 300 об/мин (молярное соотношение ТРОАС/ $Al_2O_3=0,04$). Стадию созревания осуществляют при 25°C в течение 1 ч при 300 об/мин перед инициацией кристаллизации.

д) Кристаллизация.

Скорость перемешивания снижают до 50 об/мин и температуру в греющей рубашке реактора устанавливают равной 80°C для того, чтобы реакционную смесь нагреть до температуры 75°C в течение 80 мин. После выдерживания в течение 22 ч при 75°C реакционную смесь охлаждают, циркулируя холодную воду через греющую рубашку, для остановки кристаллизации.

е) Фильтрация/промывка.

Твердые вещества отделяют через фильтр из пористого стекла и затем промывают умягченной водой до нейтрального значения pH.

ф) Сушка/прокаливание.

Для определения характеристик продукта сушку осуществляют в сушильном шкафу при 90°C в течение 8 ч, при этом потери после прокаливания сухого продукта составляют 23 мас.%.

Прокаливание сухого продукта, необходимое для одновременного освобождения микропор (от воды) и мезопор за счет удаления структурирующего агента, осуществляют со следующим температурным профилем: в течение 30 мин подъем до 200°C, затем в течение 1 ч плато при 200°C, далее в течение 3 ч подъем до 550°C и, наконец, в течение 1,5 ч плато при 550°C.

Таким образом, получают 255 г твердого вещества, эквивалентного безводному цеолиту ХРН, что соответствует выходу 99 мол.% в расчете на использованное количество алюминия. Соотношение Si/Al в ZPH, определенное способом рентгеновской флуоресценции, равно 1,24.

Пример 2.

Синтез ХРН с прибавлением зародышеобразующего геля и основного геля при соотношении ТРОАС/ $Al_2O_3=0,02$.

Действуют соответственно описанию примера 1 при молярном соотношении ТРОАС/ Al_2O_3 , равном 0,02. Получают 255 г твердого вещества, эквивалентного безводному цеолиту ХРН, что соответствует выходу 99 мол.% в расчете на использованное количество алюминия. Соотношение Si/Al в ZPH, определенное способом рентгеновской флуоресценции, равно 1,24.

Пример 3.

Синтез ХРН с прибавлением зародышеобразующего геля и основного геля при соотношении ТРОАС/ $Al_2O_3=0,08$.

Действуют соответственно описанию примера 1 при молярном соотношении ТРОАС/ Al_2O_3 , равном 0,08. Получают 255 г твердого вещества, эквивалентного безводному цеолиту ХРН, что соответствует выходу 99 мол.% в расчете на использованное количество алюминия. Соотношение Si/Al в ZPH, определенное способом рентгеновской флуоресценции, равно 1,24.

Пример 4.

Синтез ХРН с прибавлением кристаллов цеолита и основного геля при соотношении ТРОАС/ $Al_2O_3=0,04$.

Действуют соответственно описанию примера 1 при молярном соотношении ТРОАС/ Al_2O_3 , равном 0,04, при этом на стадии б) зародышеобразующий гель заменяют введением 1 мас.% (по отношению к

общей массе основного геля) кристаллов цеолита X (кристаллы со среднеобъемным диаметром около 0,8 мкм, полученные соответственно описанию примера b) синтеза в WO 2014/090771). Получают 254 г твердого вещества, обладающего такими же характеристиками, что и характеристики, полученные для твердого вещества примера 1.

Сравнение характеристик порошков цеолита X с заданной пористостью, синтезированных в примерах 1-3.

Результаты определения характеристик цеолитов с заданной пористостью представлены в табл. 1 по сравнению со сравнительным цеолитом X, Siliporite® AP, который реализуется компанией СЕСА и средний размер кристаллов которого составляет 1,5 мкм.

Характеристики пористости (объем микропор, внешняя поверхность мезопор, распределение размеров мезопор) рассчитывают исходя из определенных при температуре жидкого азота изотерм адсорбции/десорбции азота порошка, предварительно дегазированного в вакууме при 300°C. Определения осуществляют на приборе "ASAP 2020" компании "Micromeritics".

Объем микропор ($\text{см}^3/\text{г}$) рассчитывают согласно теории Дубинина-Радушкевича. Внешнюю поверхность мезопор ($\text{м}^2/\text{г}$) рассчитывают исходя из модели "t-plot". Распределение размеров мезопор рассчитывают способом "Density Functional Theory" (DFT, теория функционала плотности) с моделью цилиндрических пор.

Дифракция рентгеновских лучей позволяет идентифицировать кристаллические фазы, имеющиеся в порошке, исходя из сравнительных спектров (или дифрактограмм) разных цеолитовых структур и определять уровень кристалличности твердых веществ в зависимости от величины пиков.

На фиг. 1a и 1b показаны рентгенограммы МЕТ сравнительного цеолита (фиг. 1a) и цеолита по настоящему изобретению примера 1 (фиг. 1b), а на фиг. 2 представлены их объемы пор (объем микропор и объем мезопор) в зависимости от размера пор. Объем пор определяют, как было указано ранее (исходя из изотерм адсорбции азота соответственно описанию ранее приведенной технологической части "Объем по Дубинину-Радушкевичу").

Сравнительный пример 1.

Синтез кристаллов цеолита без прибавления зародышеобразующего геля при ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$.

1) Получение основного геля в реакторе с перемешиванием шнеком при 300 об/мин.

В реакторе из нержавеющей стали вместимостью 3 л, снабженном греющей рубашкой, датчиком температуры и мешалкой, получают основной гель, смешивая раствор алюмината, содержащий 119 г гидроксида натрия (NaOH), 128 г тригидрата оксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащего 65,2 мас.% Al_2O_3) и 195,5 г воды при 25°C в течение 25 мин со скоростью перемешивания 300 об/мин с раствором силиката, содержащим 565,3 г силиката натрия, 55,3 г NaOH и 1997,5 г воды при 25°C.

Стехиометрические соотношения основного геля приведены далее: 3,48 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/3,07 \text{SiO}_2/180 \text{H}_2\text{O}$. Гомогенизацию основного геля осуществляют перемешиванием при 300 об/мин в течение 25 мин при 25°C.

2) Введение в реакционную смесь структурирующего агента.

В реакционную смесь вносят 27,3 г 60%-ного раствора ТРОАС в MeOH при перемешивании со скоростью 300 об/мин (молярное соотношение ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$). После гомогенизации в течение 5 мин скорость перемешивания снижают до 50 об/мин.

3) Стадия созревания.

Реакционную смесь выдерживают при перемешивании со скоростью 50 об/мин при 25°C в течение 22 ч и затем инициируют кристаллизацию.

4) Кристаллизация.

Скорость перемешивания поддерживают равной 50 об/мин и температуру в греющей рубашке реактора устанавливают равной 80°C для того, чтобы реакционную смесь нагреть до температуры 75°C в течение 80 мин. После выдерживания в течение 72 ч при 75°C реакционную смесь охлаждают, циркулируя холодную воду через греющую рубашку, для остановки кристаллизации.

5) Фильтрация/промывка.

Твердые вещества отделяют через фильтр из пористого стекла и затем промывают умягченной водой до нейтрального значения pH.

6) Сушка/прокаливание.

Для определения характеристик продукта сушку осуществляют в сушильном шкафу при 90°C в течение 8 ч, при этом потери после прокаливания сухого продукта составляют 22 мас. %.

Прокаливание сухого продукта, необходимое для одновременного освобождения микропор (от воды) и мезопор за счет удаления структурирующего агента, осуществляют со следующим температурным профилем: в течение 30 мин подъем до 200°C, затем в течение 1 ч плато при 200°C, далее в течение 3 ч подъем до 550°C и, наконец, в течение 1,5 ч плато при 550°C.

Сравнительный пример 2.

Синтез кристаллов цеолита без прибавления зародышеобразующего геля при ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,08$.

Действуют соответственно описанию сравнительного примера 1, увеличивая молярное соотношение ТРОАС/ Al_2O_3 до 0,08.

Сравнение характеристик порошков цеолитов с заданной пористостью, синтезированных в сравнительных примерах 1 и 2, с цеолитами примеров 1-3.

Результаты определения характеристик цеолитов с заданной пористостью представлены в таблице.

Сравнительный образец	Синтез	Изотерма адсорбции азота при 77 К					Спектр РСА	МЕВ	МЕТ
		Продолжительность синтеза, ч	$V_{\text{мр}}$, см ³ /г	$S_{\text{ext. мезоп.}}$, м ² ·г ⁻¹	$S_{\text{ext. мезоп.}}/V_{\text{мр}}$	Распределение размеров мезопор, нм			
Сравнительный цеолит X	0	20	0,342	35	102	/	Чистая фаза X	1,5	Нет данных
Пример 1	0,04	24	0,335	105	313	от 5 до 10	Чистая фаза X	от 1 до 3	от 5 до 10
Пример 2	0,02	24	0,339	85	250	от 5 до 10	Чистая фаза X	от 0,5 до 1	/
Пример 3	0,08	48	0,330	160	500	от 5 до 10	Чистая фаза X	от 4 до 8	/
Сравнительный пример 1	0,04	96	0,260	90	346	от 5 до 10	X + P	от 4 до 8	/
Сравнительный пример 2	0,08	96	0,040	103	2575	от 4 до 30	P	/	/

МЕВ: сканирующая электронная микроскопия.

МЕТ: просвечивающая электронная микроскопия.

Сравнительный образец: цеолит X Siliporite® G5 AP компании СЕСА.

$V_{\text{мр}}$: объем микропор, рассчитанный по уравнению Дубинина-Радушкевича.

$S_{\text{ext. мезоп.}}$: внешняя поверхность мезопор, полученная экстраполяцией "t-plot".

Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что структура кристаллов изменяется с содержанием ТРОАС. Объяснением этому является действие структурирующего агента на скорость роста разных граней кристаллов.

На фиг. 3 показано совмещение дифракционных спектров (дифрактограмм). Совмещение спектров дифракции рентгеновских лучей (дифрактограммы) показывает, что величины дифракционных пиков, полученных с твердыми веществами по настоящему изобретению (цеолит примера 1, помеченный индексом (b) на фиг. 3), подобны величинам пиков, полученных в случае сравнительного цеолита (помеченного индексом (a) на фиг. 3), причем независимо от введенного количества структурирующего агента. Таким образом, способ по настоящему изобретению позволяет получать твердые вещества, кристалличность которых является оптимальной и регулируемой.

Способ синтеза, в котором используют структурирующий агент, затравочный гель и/или зародышеобразующий гель, позволяет изменять соотношение "объем микропор/внешняя поверхность мезопор" в случае цеолитов с низким соотношением Si/Al, как правило, в интервале от 1 до 1,4, при этом получая чистый цеолит типа FAU (фожазит) без присутствия другой кристаллической формы, в частности без сокристаллизации цеолита P.

Пример 5.

Синтез XPH с прибавлением зародышеобразующего геля и основного геля при соотношении ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$.

Действуют соответственно описанию примера 1, прибавляя 10 мас.% такого же зародышеобразующего геля по отношению к массе основного геля с целью уменьшения размеров кристаллов.

Полученный цеолит характеризуется размерами кристаллов в интервале от 0,5 до 1,0 мкм, т.е. меньше, чем размеры кристаллов цеолита, полученного в примере 1.

Пример 6.

Синтез LSXPH с прибавлением зародышеобразующего геля и основного геля при соотношении ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$.

а) Получение основного геля в реакторе с перемешиванием шнеком при 250 об/мин.

В реакторе из нержавеющей стали вместимостью 3 л, снабженном греющей рубашкой, датчиком температуры и мешалкой, получают основной гель, смешивая раствор алюмината, содержащий 300 г гидроксида натрия (NaOH), 264 г 85%-ного гидроксида калия, 169 г тригидрата оксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащего 65,2 мас.% Al_2O_3) и 1200 г воды при 25°C в течение 5 мин со скоростью перемешивания 250 об/мин с раствором силиката, содержащим 490 г силиката натрия, 29,4 г NaOH и 470 г воды при 25°C.

Стехиометрические соотношения основного геля приведены далее: 4,32 $\text{Na}_2\text{O}/1,85 \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/2,0 \text{SiO}_2/114 \text{H}_2\text{O}$. Гомогенизацию основного геля осуществляют перемешиванием при 250 об/мин в течение 15 мин при 25°C.

б) Прибавление зародышеобразующего геля.

К основному гелю при 25°C с перемешиванием при 300 об/мин прибавляют 5,8 г зародышеобразующего геля (или 0,2 мас.%) с составом $12 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ SiO}_2/180 \text{ H}_2\text{O}$, полученного аналогичным образом, что и основной гель, и смеси дают зреть в течение 1 ч при 40°C. После гомогенизации при 250 об/мин в течение 5 мин скорость перемешивания уменьшают до 50 об/мин и продолжают перемешивать в течение 30 мин.

с) Введение в реакционную смесь структурирующего агента.

В реакционную смесь вносят 35,7 г 60%-ного раствора ТРОАС в метаноле (MeOH) при перемешивании со скоростью 250 об/мин в течение 5 мин (молярное соотношение ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$). Затем при 30°C в течение 20 ч при 50 об/мин осуществляют стадию созревания перед инициацией кристаллизации.

д) Кристаллизация в 2 стадии.

Скорость перемешивания поддерживают равной 50 об/мин и затем осуществляют равномерное повышение температуры в греющей рубашке реактора до 63°C для того, чтобы реакционную смесь нагреть до температуры 60°C в течение 5 мин с последующим поддержанием плато температуры в течение 21 ч при 60°C; далее температуру в греющей рубашке реактора устанавливают равной 102°C для того, чтобы реакционную смесь нагреть до температуры 95°C в течение 60 мин. После выдерживания в течение 3 ч при 95°C реакционную смесь охлаждают, циркулируя холодную воду через греющую рубашку, для остановки кристаллизации.

е) Фильтрация/промывка.

Твердые вещества отделяют через фильтр из пористого стекла и затем промывают умягченной водой до нейтрального значения pH.

ф) Сушка/прокаливание.

Для определения характеристик продукта сушку осуществляют в сушильном шкафу при 90°C в течение 8 ч.

Прокаливание сухого продукта, необходимое для одновременного освобождения микропор (от воды) и мезопор за счет удаления структурирующего агента, осуществляют при удалении газов вакуумированием с постепенным подъемом температуры с шагом от 50 до 400°C в течение промежутка времени от 9 до 16 ч в вакууме ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па).

Далее приведены результаты определения характеристик этого цеолита с заданной пористостью:

V микропор по Дубинину-Радушкевичу: $0,278 \text{ см}^3/\text{г}$;

$S_{\text{ext. mesop.}}$: $97 \text{ м}^2/\text{г}$;

диаметры мезопор по DFT: от 5 до 10 нм;

рентгеноспектральный анализ: структура чистого фожазита, цеолит LTA не обнаружен;

размер кристаллов: 8 мкм;

молярное соотношение Si/Al в LSXPH, определенное способом рентгеновской флуоресценции: 1,01.

Пример 7.

Синтез цеолита APH с прибавлением зародышеобразующего геля и основного геля при соотношении ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$.

а) Получение основного геля.

В стеклянном реакторе вместимостью 1,5 л, оснащенном 3-лопастной мешалкой, обеспечивающей скорость 600 об/мин, и снабженном греющей рубашкой и датчиком температуры, получают основной гель, смешивая раствор алюмината, содержащий 151 г гидроксида натрия (NaOH), 112,4 г тригидрата оксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащего 65,2 мас.% Al_2O_3) и 212 г воды при 35°C в течение 5 мин при перемешивании со скоростью 600 об/мин с раствором силиката, содержащим 321,4 г силиката натрия и 325 г воды при 35°C.

Стехиометрические соотношения основного геля приведены далее: $3,13 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/1,92 \text{ SiO}_2/68 \text{ H}_2\text{O}$. Гомогенизацию основного геля осуществляют перемешиванием при 600 об/мин в течение 15 мин при 35°C.

б) Прибавление зародышеобразующего геля.

К основному гелю при 35°C и перемешивании при 300 об/мин прибавляют 11,2 г зародышеобразующего геля (или 1 мас.%) с составом $2,05 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/1,92 \text{ SiO}_2/87 \text{ H}_2\text{O}$, полученного аналогичным образом, что и основной гель, и смеси дают зреть в течение 2 ч при 25°C. После гомогенизации при 300 об/мин в течение 5 мин скорость перемешивания уменьшают до 190 об/мин и продолжают перемешивать в течение 30 мин.

с) Введение в реакционную смесь структурирующего агента.

В реакционную смесь вносят 35,7 г 60%-ного раствора ТРОАС в метаноле (MeOH) при перемешивании со скоростью 600 об/мин (молярное соотношение ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$). Стадию созревания осуществляют при 35°C в течение 10 мин при 300 об/мин перед инициацией кристаллизации.

д) Кристаллизация.

Скорость перемешивания снижают до 190 об/мин и температуру в греющей рубашке реактора устанавливают равной 105°C для того, чтобы реакционную смесь нагреть до температуры 97°C в течение 40 мин. После выдерживания в течение 3 ч при 97°C реакционную смесь охлаждают, циркулируя холод-

ную воду через греющую рубашку, для остановки кристаллизации.

е) Фильтрование/промывка.

Твердые вещества отделяют через фильтр из пористого стекла и затем промывают умягченной водой до нейтрального значения pH.

ф) Сушка.

Сушку осуществляют в сушильном шкафу при 90°C в течение 8 ч для получения твердого вещества с потерями после прокаливания 20%.

г) Обмен на ионы кальция.

С целью определения характеристик пористости цеолита APH осуществляют обмен на ионы кальция для получения диаметра микропор около 0,5 нм: 50 г сухого порошка приводят в контакт с 500 см³ 0,5 М раствора CaCl₂ при 70°C в течение 2 ч, затем фильтруют и промывают 280 мл воды. Операцию повторяют 3 раза (тройной обмен).

ф) Сушка.

Сушку осуществляют в сушильном шкафу при 90°C в течение 8 ч для получения твердого вещества с потерями после прокаливания 20%.

и) Прокаливание.

Прокаливание сухого продукта, необходимое для одновременного освобождения микропор (от воды) и мезопор за счет удаления структурирующего агента, осуществляют при удалении газов вакуумированием с постепенным подъемом температуры с шагом от 50 до 400°C в течение промежутка времени от 9 до 16 ч в вакууме ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па).

Далее приведены результаты определения характеристик этого цеолита с заданной пористостью CaAPH:

V микропор по Дубинину-Радужкевичу: 0,265 см³/г;

S_{ext. мезоп.}: 102 м²/г;

диаметры мезопор по DFT: от 5 до 10 нм;

рентгеноспектральный анализ: структура чистого цеолита LTA;

размер кристаллов: 0,8 мкм;

молярное соотношение Si/Al в APH, определенное способом рентгеновской флуоресценции: 1,02.

Способ, описанный в настоящем изобретении, является экономически приемлемым, простым в осуществлении в промышленном масштабе, с очень заметным выигрышем во времени по сравнению с синтезами, описанными на предшествующем уровне техники. Кроме того, способ синтеза по настоящему изобретению позволяет получать полностью удовлетворительный выход, например оптимальный выход в размере 99% в расчете на использованное количество алюминия, представляющего собой дефицитный элемент в синтетическом геле.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Цеолит с заданной пористостью типа FAU или LTA, демонстрирующий, по меньшей мере, следующие характеристики:

молярное соотношение Si/Al в интервале от 1 до 1,4, включая граничные значения;

среднечисловой диаметр кристаллов в интервале от 0,1 до 20 мкм, включая граничные значения;

мезопористость такая, что внешняя поверхность мезопор находится в интервале от 40 до 400 м²/г, отличающийся тем, что указанный цеолит содержит до 2 мас.% включительно одной или нескольких других цеолитовых или аморфных фаз, загрязняющих его, и его объем микропор V_{мр} соответствует уравнению V_{мр} = V_{мрR} ± 15%, где V_{мрR} представляет собой объем микропор, определенный в таких же условиях для цеолита, имеющего такую же химическую природу и такую же кристаллическую структуру, являющегося полностью кристаллическим (согласно базе ICDD PDF-2, выпуск 2011 года), но внешняя поверхность мезопор которого меньше 40 м²/г.

2. Цеолит по п.1, в котором среднечисловой диаметр кристаллов составляет от 0,1 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм и наиболее предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, включая граничные значения.

3. Цеолит по п.1, в котором мезопористость такая, что внешняя поверхность мезопор находится в интервале от 60 до 200 м²/г.

4. Способ получения цеолита по любому из пп.1-3, включающий следующие стадии:

а) получение основного геля смешиванием источника диоксида кремния с источником оксида алюминия при температуре в интервале от 0 до 60°C;

б) прибавление к основному гелю со стадии а) зародышеобразующего агента при температуре в интервале от 0 до 60°C;

с) прибавление к реакционной смеси по меньшей мере одного структурирующего агента;

д) осуществление кристаллизации повышением температуры;

е) фильтрование и промывка кристаллов полученного цеолита;

ф) сушка и прокаливание.

5. Способ по п.4, в котором зародышеобразующий агент представляет собой зародышеобразующий гель.

6. Способ по п.4 или 5, в котором количество прибавленного зародышеобразующего агента по отношению к массе основного геля находится в интервале от 0,1 до 20%, предпочтительно в интервале от 0,5 до 15 мас.% и более предпочтительно в интервале от 1 до 10 мас.%, включая граничные значения.

7. Способ по п.4, в котором зародышеобразующий агент представляет собой кристалл.

8. Способ по п.4 или 7, в котором количество прибавленного зародышеобразующего агента находится в интервале от 0,1 до 10 мас.% по отношению к общей массе основного геля.

9. Способ по любому из пп.4-8, в котором источник диоксида кремния представляет собой силикат натрия, а источник оксида алюминия представляет собой тригидрат оксида алюминия.

10. Способ по любому из пп.4-9, в котором структурирующий агент представляет собой органосилан.

11. Способ по любому из пп.4-10, в котором структурирующий агент выбран из

хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]октадецилдиметиламмония,
хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]гексадецилдиметиламмония,
хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]додецилдиметиламмония,
хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]октиламмония,

N-[3-(триметоксисилил)пропил]анилина,

3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропилтриметоксисилана,

N-[3-(триметоксисилил)пропил]-N'-(4-винилбензил)этилендиамина,

триэтокси-3-(2-имидазолин-1-ил)пропилсилана,

1-[3-(триметоксисилил)пропил]мочевины,

N-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамина,

[3-(диэтиламино)пропил]триметоксисилана,

(3-глицидилоксипропил)триметоксисилана,

3-(триметоксисилил)пропилметакрилата,

[2-(циклогексенил)этил]триэтоксисилана,

додецилтриэтоксисилана, гексадецилтриметоксисилана,

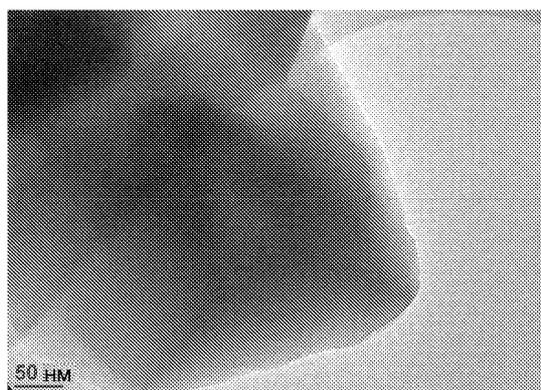
(3-аминопропил)триметоксисилана,

(3-меркаптопропил)триметоксисилана,

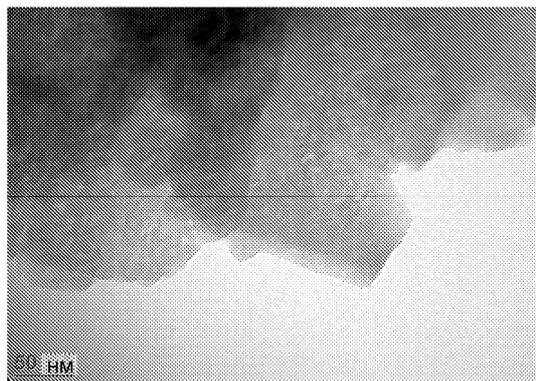
(3-хлорпропил)триметоксисилана,

а также из смесей двух или нескольких этих соединений в любых пропорциях.

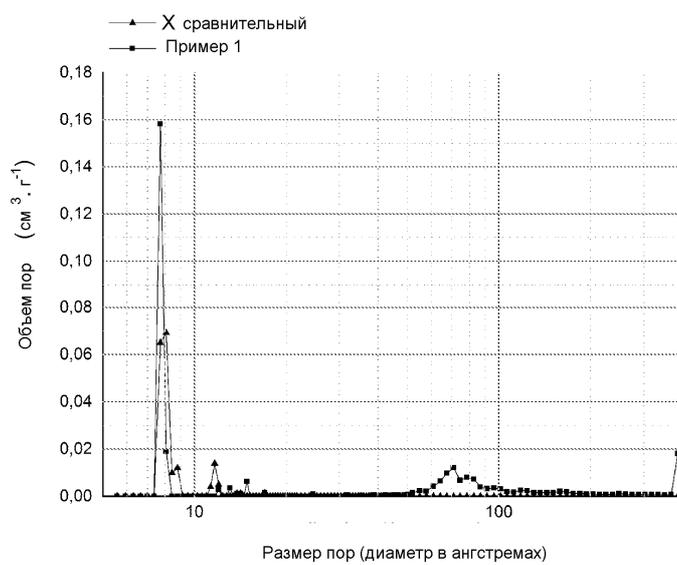
12. Способ по любому из пп.4-11, в котором количество одного или нескольких структурирующих агентов является таким, что исходное молярное соотношение одного или нескольких структурирующих агентов и Al_2O_3 находится в интервале от 0,005 до 0,20, предпочтительно от 0,01 до 0,15 и более предпочтительно от 0,02 до 0,08, включая граничные значения.



Фиг. 1а

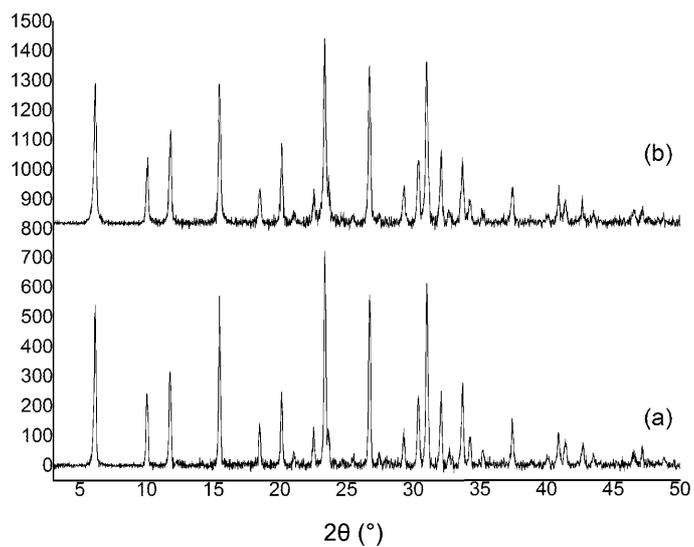


Фиг. 1b



Фиг. 2

Наложение дифрактограмм



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2