

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201992196** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2020.02.07

(51) Int. Cl. *C01B 39/22* (2006.01)  
*C01B 39/02* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2018.03.12

---

(54) **СПОСОБ ДЛЯ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА С ЗАТРАВОЧНЫМ АГЕНТОМ**

---

(31) 1752197

(72) Изобретатель:

(32) 2017.03.17

**Николя Серж, Лутц Сесиль, Леконт  
Иван (FR)**

(33) FR

(86) PCT/FR2018/050569

(74) Представитель:

(87) WO 2018/167415 2018.09.20

**Медведев В.Н. (RU)**

(71) Заявитель:

**АРКЕМА ФРАНС (FR)**

---

(57) Настоящее изобретение относится к способу синтеза кристаллов цеолита X, включающему в себя по меньшей мере одну стадию добавления затравочного агента (агентов) в синтез-гель и по меньшей мере одну стадию формирования кристаллов цеолита X при температуре строго больше 120°C, предпочтительно равной или больше 130°C.

**201992196**  
**A1**

**201992196**

**A1**

**СПОСОБ ДЛЯ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА С ЗАТРАВОЧНЫМ АГЕНТОМ**

[1] Настоящее изобретение относится к области цеолитов, более точно к области промышленного синтеза кристаллов цеолита, и более конкретно к синтезу кристаллов цеолита типа FAU X.

[2] Синтез цеолита типа FAU X (или просто цеолита X в остальной части настоящего документа) обычно осуществляется в промышленности в реакторе периодического действия с перемешиванием, с нагревом реакционной среды впрыском пара и/или с помощью нагревательной рубашки.

[3] Подготовка синтез-геля, обеспечивающего формирование кристаллов цеолита, обычно заключается в смешивании раствора алюмината натрия с раствором силиката натрия, причем это смешивание может выполняться до реактора кристаллизации или непосредственно в реакторе кристаллизации.

[4] В случае цеолита X, который является метастабильной кристаллической фазой, известно, что нужно обязательно выполнять фазу низкотемпературной выдержки, обычно ниже 40°C, для формирования затравочных кристаллов, которые будут давать при их росте кристаллы цеолита X после фазы кристаллизации, выполняемой при более высокой температуре.

[5] С другой стороны, приготовление цеолита X при более высокой температуре может привести к образованию других кристаллических форм, таких как цеолит P и цеолит A, как описано, например, в книге «*Zeolite Molecular Sieves*», D. W. Breck, John Wiley & Sons, New York (1974), page 273.

[6] Однако патентный документ EP0149929 раскрывает процесс для получения цеолита, в частности цеолита A, путем непрерывной подачи водного раствора силиката натрия и водного раствора алюмината натрия в непрерывно перемешиваемый трубчатый реактор, в котором время смешивания меньше, чем время гелеобразования.

[7] Патент BE869156 описывает промышленный процесс для непрерывного производства цеолита A, который состоит во-первых в мгновенном приготовлении геля, с помощью турбомешалки и непрерывно, из раствора силиката натрия и раствора алюмината натрия при температурах от 40°C до 90°C. Приготавливаемый таким образом непрерывно гель передается затем в резервуары для кристаллизации для нагревания до температуры от 70°C до 100°C и выполнения кристаллизации в периодическом режиме.

[8] С целью существенного сокращения времени синтеза может быть особенно выгодным работать при более высоких температурах, чем общепринятые температуры, обычно используемые для синтеза кристаллов цеолита X, и таким образом иметь возможность предусмотреть даже более выгодные промышленные синтезы, и особенно непрерывные промышленные синтезы кристаллов цеолита X.

[9] Однако, как описано в упомянутой публикации «*Zeolite Molecular Sieves*», цеолит X кристаллизуется при температуре от 25°C до 120°C, с переменным временем кристаллизации, которое тем меньше, чем выше температура кристаллизации; см., например, «*Zeolite Molecular Sieves*», D. W. Breck, John Wiley & Sons, New York (1974), pp. 333–334.

[10] Таким образом, первая цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить синтез кристаллов цеолита X, и более конкретно непрерывный синтез кристаллов цеолита X. Другая цель состоит в том, чтобы предложить синтез, как правило непрерывный синтез, кристаллов цеолита X высокой чистоты, например с кристалличностью, равной или больше чем 98%, и чистотой, равной или больше чем 98%. Еще одна цель состоит в том, чтобы предложить синтез, как правило непрерывный синтез, кристаллов цеолита X высокой чистоты с уменьшенной продолжительностью синтеза, в частности уменьшенной по сравнению с предшествующим уровнем техники.

[11] Заявитель неожиданно обнаружил, что при затравке путем добавления затравочного агента (агентов) в синтез-гель возможно сформировать кристаллы цеолита X при температуре больше чем 120°C при резком уменьшении времени синтеза кристаллов цеолита X. В дополнение к этому, кристаллы цеолита X, получаемые при этих условиях, имеют полностью удовлетворительную степень кристалличности, обычно больше чем 98%, более точно от 98% до 100%.

[12] Без привязки к какой-либо конкретной теории, было установлено, что добавление затравочного агента (агентов) в синтез-гель позволяет устранить созревающую фазу, что обычно выполняется при низкой температуре. Следовательно, при этих условиях становится возможным вводить в реактор синтеза реагенты с температурой больше, чем температура, обычно требуемая для созревающей фазы, которая обычно составляет самое большее 40°C. Введение горячих реагентов, обычно при температуре больше чем 40°C, позволяет дополнительно уменьшить общее время синтеза.

[13] Таким образом, первым предметом настоящего изобретения является процесс для синтеза кристаллов цеолита X, включающий в себя по меньшей мере одну стадию добавления затравочного агента (агентов) в синтез-гель и по меньшей мере одну стадию формирования кристаллов цеолита X при температуре (температуре кристаллизации) строго большей, чем  $120^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно равной или больше чем  $130^{\circ}\text{C}$ .

[14] Более точно, процесс по настоящему изобретению для синтеза кристаллов цеолита X содержит по меньшей мере следующие стадии:

a) приготовление синтез-геля путем смешивания по меньшей мере одного источника кремнезема, по меньшей мере одного источника глинозема и необязательно, но предпочтительно, по меньшей мере одного водного раствора гидроксида щелочного или щелочноземельного металла,

b) смешивание упомянутого синтез-геля по меньшей мере с одним затравочным агентом для того, чтобы получить реакционную среду,

c) введение реакционной среды в реактор,

d) выполнение реакции кристаллизации при температуре больше чем  $120^{\circ}\text{C}$ ,

e) фильтрование реакционной среды для извлечения произведенных кристаллов цеолита X.

[15] Синтез-гель, смешанный на стадии b) по меньшей мере с одним затравочным агентом, является обычно синтез-гелем, полученным на стадии a) процесса по настоящему изобретению.

[16] В соответствии с одним вариантом осуществления температура кристаллизации процесса по настоящему изобретению равна или меньше чем  $200^{\circ}\text{C}$ , и более предпочтительно равна или меньше чем  $160^{\circ}\text{C}$ . В соответствии с предпочтительным аспектом температура кристаллизации ( $T_c$ ) процесса по настоящему изобретению соответствует условию  $120^{\circ}\text{C} < T_c \leq 200^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно  $130^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 160^{\circ}\text{C}$ .

[17] В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения температура ( $T_r$ ) реагентов (синтез-геля и затравочного агента (агентов)), вводимых в реактор кристаллизации, равна или больше чем  $50^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно равна или больше чем  $60^{\circ}\text{C}$ , и более предпочтительно равна или больше чем  $70^{\circ}\text{C}$ .

[18] В соответствии с одним особо предпочтительным

вариантом осуществления процесса по настоящему изобретению разность между температурой кристаллизации и температурой реагентов ( $T_c - T_r$ ) составляет от  $0^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , включая пределы, предпочтительно от  $0^\circ\text{C}$  до  $75^\circ\text{C}$ , включая пределы, и более предпочтительно от  $0^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ , включая пределы.

[19] В этом предпочтительном варианте осуществления реагенты вводятся при температуре, самое большее равной температуре кристаллизации, что имеет прямое преимущество сокращения времени синтеза.

[20] Следует понимать, что реакционная среда необязательно может быть подогрета перед введением в реактор. В этом случае реакционная среда может быть подогрета до температуры, самое большее равной температуре кристаллизации.

[21] Также следует понимать, что в соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления стадия а) процесса по настоящему изобретению относится к приготовлению синтез-геля путем смешивания источника кремнезема с источником глинозема и необязательно, но предпочтительно, водным раствором гидроксида щелочного или щелочноземельного металла.

[22] В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления стадия б) процесса по настоящему изобретению относится к смешиванию полученного на стадии а) синтез-геля с затравочным агентом для того, чтобы получить реакционную среду.

[23] Процесс по настоящему изобретению позволяет в частности синтезировать кристаллы цеолита X, имеющие чистоту, равную или больше чем 98%, и предпочтительно от 98% до 100%, при относительно короткой продолжительности синтеза, то есть короче, чем время кристаллизации, обычно наблюдаемое в предшествующем уровне техники. Это уменьшение продолжительности формирования кристаллов получается в частности за счет стадии кристаллизации, выполняемой при температуре строго большей, чем  $120^\circ\text{C}$ , или даже равной или больше чем  $130^\circ\text{C}$ , как было указано выше.

[24] Большим преимуществом возможности проведения этой стадии кристаллизации при температуре строго большей, чем  $120^\circ\text{C}$ , является скорость синтеза кристаллов цеолита X.

[25] Цеолиты, кристаллы которых могут быть приготовлены посредством процесса по настоящему изобретению, являются цеолитами X, то есть цеолитами, имеющими атомное отношение Si/Al от 1,00 до 1,45, предпочтительно от 1,05 до 1,45, более предпочтительно от 1,10 до 1,45, и наиболее предпочтительно от

1,10 до 1,30 , включая пределы.

[26] Синтез-гель может быть любым типом композиции, известным специалисту в данной области техники, который приводит к формированию цеолита X, и обычно содержит по меньшей мере один источник кремнезема и по меньшей мере один источник глинозема, и необязательно, но предпочтительно, по меньшей мере один водный раствор гидроксида щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно раствор гидроксида щелочного металла, обычно раствор гидроксида натрия, и/или органические структурообразующие агенты (структурообразующие агенты или шаблоны).

[27] Источник кремнезема означает любой источник, известный специалисту в данной области техники, и в частности раствор, предпочтительно водный раствор, силиката, в частности силиката щелочного или щелочноземельного металла, например силиката натрия, или коллоидного кремнезема.

[28] Источник глинозема означает любой источник глинозема, известный специалисту в данной области техники, и в частности раствор, предпочтительно водный раствор, алюмината, в частности алюмината щелочного или щелочноземельного металла, например алюмината натрия.

[29] Концентрации различных растворов кремнезема и глинозема адаптируются в зависимости от природы источника кремнезема, источника глинозема, соответствующих соотношений источников глинозема и кремнезема, к которым добавляется раствор гидроксида щелочного или щелочноземельного металла и/или один или более органических структурообразующих агентов, в соответствии с познаниями специалиста в данной области техники.

[30] Синтез-гель из стадии а) готовится как было описано выше, путем смешивания источников кремнезема и глинозема в основной среде. Это смешивание предпочтительно выполняется в высокосдвиговой роторно-статорной мешалке, то есть в высокосдвиговой мешалке, содержащей ротор, который вращается с высокой скоростью, что заставляет смесь проходить через статор, геометрия которого может изменяться.

[31] Степень сдвига определяется скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$  в  $\text{с}^{-1}$ , которая равна окружной скорости вращения ротора, деленной на толщину зазора между ротором и статором. Окружная скорость  $V_p$  рассчитывается по скорости вращения  $V_r$  и диаметру ротора  $d$  в соответствии с уравнением:  $V_p = V_r \cdot \pi \cdot d_r$  (в  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ), где  $V_r$  – скорость

вращения, выраженная в об.с<sup>-1</sup>,  $d_r$  – диаметр ротора (в м), а  $\gamma$  равно  $V_p/e$ , где  $e$  означает величину зазора между ротором и статором (в м).

[32] Обычно применяемая скорость сдвига составляет от 10000 с<sup>-1</sup> до 200000 с<sup>-1</sup>, предпочтительно от 10000 с<sup>-1</sup> до 100000 с<sup>-1</sup>.

[33] Затравочный агент означает раствор или суспензию, в жидкой форме или в форме геля из твердого или жидкого вещества, которое способствует ориентации синтеза в направлении желаемого цеолита. Такие твердые и жидкие вещества, которые способствуют ориентации синтеза в направлении желаемого цеолита, известны специалисту в данной области техники, и выбираются, например, из образующих зародыши гелей, кристаллов цеолита, минеральных частиц любой природы и т.д., а также их смесей.

[34] В соответствии с предпочтительным аспектом затравочный агент представляет собой зародышеобразующий гель, и более предпочтительно упомянутый зародышеобразующий гель содержит однородную смесь источника кремнезема (например силиката натрия), источника глинозема (например тригидрата глинозема), необязательно, но предпочтительно, сильное неорганическое основание, например являющиеся главными и обычно используемыми гидроксид натрия, гидроксид калия или гидроксид кальция, а также воду. Один или более структурообразующих агентов, обычно органических структурообразующих агентов, также могут быть необязательно введены в зародышеобразующий гель.

[35] Затравочный агент (агенты) может быть смешан с синтез-гелем в соответствии с любой методикой, известной специалисту в данной области техники, и предпочтительно с использованием статической мешалки, которая имеет преимущество ускорения гомогенизации упомянутой смеси.

[36] Соответствующие соотношения синтез-геля и затравочного агента (агентов) могут варьироваться в широких пределах, при этом общее количество затравочного агента (агентов), добавляемого в процессе по настоящему изобретению, может составлять от 0,005 до 10 мас.% по массе синтез-геля, предпочтительно от 0,01 до 5 мас.%, и более предпочтительно от 0,01 до 3 мас.% по массе синтез-геля.

[37] Как было указано выше, процесс в соответствии с настоящим изобретением может использовать реагенты, заранее нагретые до температуры выше, чем 50°C, предпочтительно выше, чем 60°C, и более предпочтительно выше, чем 70°C. Преимущество

этого заключается в экономии энергии, расходуемой в процессе, поскольку энергия, затраченная на нагрев исходных реагентов, частично расходуется на нагрев синтез-геля и/или реакционной среды для выполнения кристаллизации.

[38] Реакция кристаллизации может выполняться под давлением, например под автогенным давлением, под атмосферным давлением, или в более общем смысле под любым давлением, обычно от атмосферного давления до 1,5 МПа.

[39] Синтез-гель подается в реактор с помощью любых подходящих средств, известных специалисту в данной области техники, для переноса текучей среды, например под действием силы тяжести, с помощью сифона или прокачки насосом. Скорости потока синтез-геля на входе в реактор могут отслеживаться с помощью любых средств, известных специалисту в данной области техники, и предпочтительно посредством насосов, необязательно объединенных с регуляторами расхода.

[40] Синтез-гель до и/или после смешивания с затравочным агентом (агентами) может быть нагрет с помощью любых подходящих средств, известных специалисту в данной области техники, например посредством теплообменников, нагревательной рубашки, инъекции пара, микроволнового излучения и т.д.

[41] В конце реакции кристаллизации реакционная среда фильтруется (стадия е) для отделения произведенных кристаллов от маточных растворов. Эта фильтрация может выполняться любым способом, известным специалисту в данной области техники, например одним или более способами, выбираемыми из центрифугирования, фильтрации на фильтрпрессе, ленточной фильтрации, фильтрации на вращающемся фильтре и т.д.

[42] Кристаллы, получаемые в конце стадии е), необязательно могут подвергаться одной или более обычным обработкам, известным специалисту в данной области техники, таким как промывка, катионный обмен, сушка, пропитка, активация и т.д., и эти обработки могут выполняться в периодическом режиме или непрерывно, предпочтительно непрерывно. Например, полученные кристаллы могут быть подвергнуты одной или более промывкам водой для удаления остаточных маточных растворов, которые все еще могут присутствовать.

[43] Полученные кристаллы могут также быть высушены в соответствии с обычными методиками для сушки кристаллов цеолита, например при температурах от 40°C до 150°C, в течение времени,



которое может варьироваться от нескольких минут до нескольких часов, обычно от нескольких минут до 10 час. Операция сушки при температуре ниже  $40^{\circ}\text{C}$  может оказаться намного более длинной и таким образом экономически невыгодной, тогда как температура сушки выше  $150^{\circ}\text{C}$  может привести к большему или меньшему ухудшению еще влажных кристаллов цеолита.

[44] После сушки кристаллы цеолита могут использоваться в том виде, как они есть, но предпочтительно они активируются, также в соответствии с обычными методиками активации, известными специалисту в данной области техники, например при температурах от  $150^{\circ}\text{C}$  до  $800^{\circ}\text{C}$ , в течение времени, которое может варьироваться от нескольких минут до нескольких часов, и обычно от нескольких минут до 10 час.

[45] Маточные растворы, получаемые на стадии е) фильтрации, предпочтительно направляются на рециркуляцию. Одним из преимуществ этой рециркуляции является то, что она позволяет уменьшить расход гидроксида натрия путем введения маточных растворов напрямую в реакционную среду или в раствор силиката или в раствор алюмината (которые обычно являются источниками соответственно кремнезема и глинозема на стадии а) процесса), но она может также обеспечивать существенное уменьшение затрат энергии, позволяя тем самым дополнительно улучшить общую энергетическую эффективность. Перед рециркуляцией маточные растворы могут необязательно подвергаться одной или более обработкам, выбираемым из ультрафильтрации, повторного концентрирования, дистилляции и т.п.

[46] Процесс по настоящему изобретению может выполняться непрерывным или полунепрерывным образом. В этом случае реакционная среда готовится непрерывно с помощью высокосдвиговой мешалки, функционирующей в непрерывном режиме, в которую непрерывно добавляется затравочный агент (агенты) для затравки синтез-геля. Для непрерывного процесса этого типа кристаллизация обычно выполняется в трубчатом реакторе, снабженном устройством осцилляции. В случае полунепрерывного процесса кристаллизация может выполняться в периодическом режиме в перемешиваемом или неперемешиваемом, предпочтительно перемешиваемом реакторе.

[47] В качестве варианта, процесс по настоящему изобретению может выполняться в периодическом режиме, и в этом случае синтез-гель готовится с помощью сильного перемешивания путем добавления силиката в алюминат, содержащийся в реакторе, а затем

доза затравочного агента (агентов) добавляется в синтез-гель для того, чтобы получить реакционную среду. Кристаллизация упомянутой реакционной среды может выполняться с перемешиванием или без перемешивания, поскольку короткая продолжительность кристаллизации позволяет это. Тем не менее, возможно перемешивать содержимое реактора в конце кристаллизации для того, чтобы повторно суспендировать кристаллы и облегчить их удаление из реактора.

[48] На самом деле, как было указано выше, выполнение стадии кристаллизации при температуре выше чем  $120^{\circ}\text{C}$ , тогда как обычные способы синтеза рекомендуют работать самое большее при температуре приблизительно  $100^{\circ}\text{C}$ , позволяет значительно уменьшить продолжительность кристаллизации цеолита X.

[49] Как было указано выше, когда температура вводимых реагентов составляет более чем  $70^{\circ}\text{C}$ , и когда выполняется затравка по меньшей мере одним затравочным агентом, возможно получить, как это ни удивительно, кристаллы цеолита X с кристаллическостью больше чем 98%, более конкретно от 98% до 100%, и чистотой больше чем 98%, более конкретно от 98% до 100%.

[50] Степень кристаллическости, а также чистота синтезируемого цеолита оцениваются с помощью рентгеновской дифрактометрии, известной специалисту в данной области техники под акронимом XRD. Эта идентификация выполняется, например, на XRD-устройстве Bruker.

[51] Этот анализ позволяет не только определить количество присутствующей кристаллической фазы (фаз), но также и идентифицировать и определить количество возможных других присутствующих цеолитов, каждый из которых имеет уникальную дифрактограмму, определяемую расположением дифракционных пиков и их относительными интенсивностями. Некристаллические фазы не обнаруживаются с помощью рентгеновской дифрактометрии.

[52] Кристаллы цеолита измельчаются, а затем распределяются и выравниваются на держателе образца путем простого механического сжатия.

[53] Условия, при которых дифрактограмма получается на устройстве Bruker D5000, являются следующими:

- трубка Cu используется при напряжении 40 кВ и токе 30 мА;
- размер щели (отклоняющей, рассеивающей и анализирующей щелей) = 0,6 мм;
- фильтр: Ni;

- скорость вращения образца: 15 об/мин;
- диапазон измерения:  $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ;
- инкремент:  $0,02^\circ$ ;
- время отсчета на инкремент: 2 с.

[54] Интерпретация полученной дифрактограммы выполняется с помощью программного обеспечения EVA с идентификацией цеолитов с использованием базы данных ICDD PDF-2 релиза 2011.

[55] Массовое количество кристаллов определяется с помощью анализа XRD; этот способ также используется для измерения количества некристаллических фаз. Этот анализ выполняется на машине Bruker, и массовое количество кристаллов цеолита затем оценивается с использованием программного обеспечения TOPAS производства компании Bruker.

[56] Кристалличность (или степень кристалличности) соответствует отношению суммы массовых долей присутствующих кристаллических существующих фаз к общей массе образца.

[57] Чистота выражается как массовый процент желаемой кристаллической фазы относительно общей массы образца.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ для синтеза кристаллов цеолита X, включающий в себя по меньшей мере одну стадию добавления затравочного агента (агентов) в синтез-гель и по меньшей мере одну стадию формирования кристаллов цеолита X при температуре, строго больше чем  $120^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно равной или больше чем  $130^{\circ}\text{C}$ .

2. Способ по п. 1, включающий в себя по меньшей мере следующие стадии:

a) приготовление синтез-геля путем смешивания по меньшей мере одного источника кремнезема, по меньшей мере одного источника глинозема и необязательно, но предпочтительно, по меньшей мере одного водного раствора гидроксида щелочного или щелочноземельного металла,

b) смешивание упомянутого синтез-геля по меньшей мере с одним затравочным агентом для того, чтобы получить реакционную среду,

c) введение реакционной среды в реактор,

d) выполнение реакции кристаллизации при температуре больше чем  $120^{\circ}\text{C}$ ,

e) фильтрование реакционной среды для извлечения произведенных кристаллов цеолита X.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором температура кристаллизации равна или меньше чем  $200^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно равна или меньше чем  $160^{\circ}\text{C}$ .

4. Способ по любому из предшествующих пп., в котором температура реагентов, вводимых в реактор кристаллизации, равна или больше чем  $50^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно равна или больше чем  $60^{\circ}\text{C}$ , и более предпочтительно равна или больше чем  $70^{\circ}\text{C}$ .

5. Способ по любому из предшествующих пп., в котором разность между температурой кристаллизации и температурой реагентов ( $T_c - T_r$ ) составляет от  $0^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ , включая пределы, предпочтительно от  $0^{\circ}\text{C}$  до  $75^{\circ}\text{C}$ , включая пределы, и более предпочтительно от  $0^{\circ}\text{C}$  до  $50^{\circ}\text{C}$ , включая пределы.

6. Способ по любому из предшествующих пп., в котором приготовленные кристаллы цеолита являются кристаллами цеолита X, имеющего атомное отношение Si/Al от 1,00 до 1,45, предпочтительно от 1,05 до 1,45, более предпочтительно от 1,10 до 1,45, и наиболее предпочтительно от 1,10 до 1,30, включая пределы.

7. Способ по любому из предшествующих пп., в котором

затравочный агент выбирается из образующих зародыши гелей, кристаллов цеолита, минеральных частиц любой природы и т.д., а также их смесей.

8. Способ по любому из предшествующих пп., в котором общее количество добавляемого затравочного агента (агентов) составляет от 0,005 до 10 мас.% по массе синтез-геля, предпочтительно от 0,01 до 5 мас.%, и более предпочтительно от 0,01 до 3 мас.% по массе синтез-геля.

9. Способ по любому из предшествующих пп., в котором реакцию кристаллизации проводят при давлении от атмосферного до 1,5 МПа.

10. Способ по любому из предшествующих пп., проводимый непрерывно, в котором кристаллизацию осуществляют в трубчатом реакторе, снабженном осциллирующим устройством.

По доверенности