

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992197** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2020.02.07

(22) Дата подачи заявки
2018.03.12

(51) Int. Cl. **C01B 39/02** (2006.01)
C01B 39/14 (2006.01)
C01B 39/20 (2006.01)
C01B 39/26 (2006.01)
C01B 39/30 (2006.01)
C01B 39/34 (2006.01)
C01B 39/36 (2006.01)
C01B 39/46 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ДЛЯ МУЛЬТИЗАТРАВОЧНОГО СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА С
УПРАВЛЯЕМЫМ РАЗМЕРОМ ЗЕРНА**

(31) **1752198**

(32) **2017.03.17**

(33) **FR**

(86) **PCT/FR2018/050570**

(87) **WO 2018/167416 2018.09.20**

(71) Заявитель:

АРКЕМА ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:

Николя Серж, Лутц Сесиль (FR)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к процессу для приготовления кристаллов цеолита, имеющих мультимодальное распределение размеров частиц, размеры которых составляют от 0,02 до 20 мкм, причем упомянутый процесс содержит первое введение одного или более затравочных агентов в трубчатый реактор или перед трубчатым реактором и по меньшей мере одно второе введение одного или более идентичных или различающихся затравочных агентов в трубчатый реактор.

A1

201992197

201992197

A1

**СПОСОБ ДЛЯ МУЛЬТИЗАТРАВОЧНОГО СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА С
УПРАВЛЯЕМЫМ РАЗМЕРОМ ЗЕРНА**

[1] Настоящее изобретение относится к области цеолитов, более точно к области промышленного синтеза кристаллов цеолита, и более конкретно к области промышленного синтеза кристаллов цеолита, имеющих управляемый размер частиц.

[2] Синтез кристаллов цеолита (или просто «синтез цеолита» в остальной части настоящего документа) обычно осуществляется в промышленности в реакторе «периодического действия» большого размера с перемешиванием, как правило с нагревом синтез-геля и/или реакционной среды впрыском пара и/или с помощью нагревательной рубашки. Подготовка синтез-геля состоит в смешивании раствора алюмината натрия с раствором силиката натрия, причем это смешивание может выполняться до реактора кристаллизации или непосредственно в реакторе кристаллизации.

[3] Затем часто необходимо выполнять фазу низкотемпературного созревания, обычно при температуре ниже 40°C, в течение от нескольких десятков минут до нескольких десятков часов, в зависимости от типа желаемой структуры цеолита. Эта фаза созревания позволяет сформировать затравочные кристаллы, которые будут давать за счет своего роста кристаллы цеолита после выполнения фазы кристаллизации при более высокой температуре.

[4] Добавление зародышей к синтез-гелю (процесс посева) позволяет однако устранить эту фазу низкотемпературного созревания. Таким образом, при этих условиях возможно управлять средним размером кристаллов, регулируя количество зародышей, вводимых в синтез-гель, и формировать реакционную среду, способную формировать кристаллы цеолита.

[5] Следовательно, возможно, или по меньшей мере теоретически возможно, получать кристаллы цеолита с различным размером частиц, варьирующимся, например, от нескольких десятков, или даже нескольких сотен нанометров до нескольких десятков микрометров, причем реакция синтеза с рабочими условиями, подходящими для этого синтеза, приводит к формированию кристаллов цеолита с относительно хорошо управляемым, обычно мономодальным размером частиц, характеризуемым более широким или более узким распределением

размера частиц.

[6] Однако области использования цеолитов сегодня становятся все более и более разнообразными, и требуют все более и более тщательно продуманных технологий, так что часто необходимо иметь доступные цеолиты, имеющие управляемый размер частиц мономодального, бимодального или даже мультимодального распределения, у которого полная ширина на половине максимума (FWHM) может регулироваться и управляться.

[7] На самом деле, на сегодняшний день может быть необходимым иметь возможность обеспечивать кристаллы цеолита с управляемым размером частиц, и более конкретно с модулированным размером частиц, чтобы, например, увеличивать компактность, плотность и т.д. в зависимости от целевых приложений. В этих приложениях, кроме того, зачастую требуется заменять использованные цеолиты, и это поэтому важно иметь возможность заменять эти использованные цеолиты новыми цеолитами, имеющими те же самые характеристики размера частиц.

[8] Следовательно, необходимы универсальные процессы синтеза, которые позволяли бы получать цеолиты, имеющие мономодальные или мультимодальные распределения размера частиц, которые были бы хорошо управляемыми и прежде всего модулируемыми, то есть повторяемыми с течением времени.

[9] Известны процессы синтеза, которые приводят к кристаллам цеолита, имеющим относительно узкое мономодальное распределение размера частиц. Однако, кроме того, что зачастую трудно воспроизвести несколько идентичных последовательных синтезов (зачастую «периодических» синтезов) очень точно, чтобы достичь тех же самых характеристик размера частиц, эти методики обычно не позволяют получить мультимодальные распределения размера частиц.

[10] Для того, чтобы получить кристаллы цеолита различных и четко определенных размеров, можно было бы предусмотреть производство физических смесей кристаллов цеолита, имеющих совершенно четко определенное мономодальное распределение. Смеси кристаллов цеолита, то есть физические смеси сухих порошков, являются в действительности скорее неудовлетворительными; на самом деле очень трудно получить однородные смеси кристаллов, имеющих размеры частиц от нескольких десятков нанометров до нескольких десятков микрометров.

[11] Следовательно, существует потребность в процессе для

приготовления кристаллов цеолита с управляемым размером частиц, с модулируемым размером частиц, с мономодальным или мультимодальным распределением размера частиц с регулируемым значением FWHM, имеющих размер частиц от нескольких десятков нанометров до нескольких десятков микрометров.

[12] Заявитель обнаружил, что описанные выше цели могут быть достигнуты полностью или по меньшей мере частично посредством описываемого ниже процесса, который формирует первый предмет настоящего изобретения. Другие преимущества и другие предметы станут понятными из следующего описания настоящего изобретения.

[13] Таким образом, настоящее изобретение во-первых относится к процессу для приготовления кристаллов цеолита, имеющих мультимодальное распределение размера частиц, размеры которых составляют от 0,02 мкм до 20 мкм, причем упомянутый процесс 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 опционально, но предпочтительно, по меньшей мере одного водного раствора гидроксида щелочного или щелочноземельного металла,

b) питание трубчатого реактора упомянутым синтез-гелем,

c) первое введение одного или более затравочных агентов в трубчатый реактор или перед трубчатым реактором,

d) второе введение одного или более идентичных или отличающихся затравочных агентов в трубчатый реактор,

e) выполнение реакции кристаллизации в трубчатом реакторе синтез-геля в присутствии затравочного агента (агентов), образующих реакционную среду,

f) фильтрование реакционной среды для извлечения произведенных кристаллов.

[14] Процесс по настоящему изобретению характеризуется по меньшей мере двумя введениями затравочного агента (агентов) во время выполнения реакции кристаллизации. Таким образом, стадия d) может быть повторена один, два, три или более раз, предпочтительно один, два или три раза, более предпочтительно один или два раза. По меньшей мере два введения выполняются на разных стадиях протекания реакции кристаллизации. По меньшей мере два введения таким образом могут выполняться в разное время, или в различных положениях реактора, в частности в случае

непрерывного синтеза, например в трубчатом реакторе, работающем в непрерывном режиме.

[15] В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первое введение затравочного агента (агентов) выполняется перед реактором, иначе говоря, затравочный агент (агенты) смешивается с синтез-гелем перед введением в реактор, в котором происходит кристаллизация.

[16] Синтез-гель может быть любым типом композиции, известным специалисту в данной области техники, в зависимости отготавливаемого типа цеолита, и обычно содержит по меньшей мере один источник кремнезема и по меньшей мере один источник глинозема, и/или любой другой источник элемента (элементов), который может составлять каркас цеолита, например источник фосфора, титана, циркония и т.д. Также возможно, или даже предпочтительно, добавлять по меньшей мере один водный раствор гидроксида щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно гидроксида щелочного металла, обычно гидроксида натрия и/или также органических структурообразующих агентов или шаблонов.

[17] 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.

[18] 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.

[19] 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. На сайте Международной цеолитной ассоциации (www.iza-online.org) можно найти информацию, в частности, о химической природе органических структурообразующих агентов, которые могут быть использованы в качестве функции синтезируемого цеолита,

например, и не ограничиваясь этим, тетраметиламмония (ТМА), тетра-н-пропиламмония (ТРА) и метилтриэтиламмония (МТЕА).

[20] Соответствующие соотношения и концентрации различных растворов кремнезема и глинозема известны специалисту в данной области техники или могут быть легко адаптированы специалистом в данной области техники в зависимости от природы цеолита, который желательно приготовить, на основе данных в литературе.

[21] 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.

[22] Степень сдвига определяется скоростью сдвига γ в 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_r в соответствии с уравнением: $V_p = V_r \cdot d_r$ (в $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$), где V_r – скорость вращения, выраженная в $\text{об} \cdot \text{с}^{-1}$, d_r – диаметр ротора (в м), а γ равно V_p/e , где e означает величину зазора между ротором и статором (в м).

[23] Обычно применяемая скорость сдвига составляет от 10000 с^{-1} до 200000 с^{-1} , предпочтительно от 10000 с^{-1} до 100000 с^{-1} .

[24] Синтез-гель вводится в трубчатый реактор с помощью любых подходящих средств для переноса текучей среды, например под действием силы тяжести, с помощью сифона или прокачки насосом. Отслеживание скорости потока синтез-геля на входе в реактор и/или производства кристаллов на выходе из реактора может осуществляться любым способом, известным специалисту в данной области техники, и предпочтительно посредством насосов, опционально объединенных с регуляторами расхода.

[25] «Трубчатый реактор» означает реактор или систему реакторов, имеющих отношение длины к диаметру (или эквивалентному диаметру) больше чем 3, предпочтительно больше чем 10, и более предпочтительно больше чем 50, и определяющих реакционную зону кристаллизации, подвергаемую, по меньшей мере частично, воздействию перемешивающих средств, независимо от того, являются ли они шпинделями, пассивными системами, такими как дефлекторы, ограничения, кольца или дефлекторы, или

осциллирующей или пульсирующей системой (обеспечивающей перемещение назад и вперед реакционной среды, производимое, например, посредством поршня, мембраны), и т.д., а также объединением из двух или более этих методик. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения трубчатый реактор снабжен ограничениями и оборудован системой, позволяющей придавать импульсы текучей среде, циркулирующей в реакторе, как например описано в заявке US 2009/0304890 (NiTech).

[26] Первое введение одного или более затравочных агентов в синтез-гель предпочтительно выполняется перед трубчатым реактором. В этом случае затравочный агент (агенты) смешивается с синтез-гелем, приготовленным на стадии а), перед его введением в трубчатый реактор. Затравочный агент означает раствор или суспензию, в жидкой форме или в форме геля, 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.

[27] 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), опционально, 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 опционально введены в зародышеобразующий гель.

[28] 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.

[29] Реакция кристаллизации обычно выполняется при высокой температуре, то есть при температуре от 60°C до 200°C, предпочтительно от 80°C до 160°C. Кристаллизация синтез-геля

происходит в трубчатом реакторе и поддерживается затравочным агентом (агентами). Трубчатый реактор таким образом содержит реакционную среду кристаллизации. Кристаллизация также поддерживается температурой, прикладываемой к упомянутой реакционной среде, а также любыми статическими или динамическими средствами перемешивания упомянутой реакционной среды внутри реактора, как было объяснено ранее.

[30] Термин «поддерживается» в данном случае означает лучшее иницирование кристаллизации и/или более интенсивную кинетику кристаллизации.

[31] 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.

[32] Как было указано ранее, процесс по настоящему изобретению характеризуется тем, что помимо первого введения (или добавления) затравочного агента (агентов) по меньшей мере одно другое добавление затравочного агента (агентов) выполняется во время стадии кристаллизации в реакционной среде. Затравочные агенты, которые добавляются во время процесса по настоящему изобретению, могут быть идентичными или различающимися. Кроме того, эта стадия добавления затравочного агента (агентов) может быть повторена с течением времени и/или в других точках трубчатого реактора.

[33] В одном варианте осуществления процесса по настоящему изобретению трубчатый реактор помимо первой системы для введения затравочного агента (агентов) перед входом в трубчатый реактор содержит по меньшей мере одну другую систему для введения затравочного агента (агентов) по меньшей мере в одной точке трубчатого реактора, причем введение затравочного агента (агентов) может выполняться один или несколько раз в одной или более точках трубчатого реактора.

[34] Таким образом, например в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения, второе введение затравочного агента (агентов) после начала первой реакции кристаллизации позволяет запустить рост второй совокупности кристаллов, приводя таким образом к синтезу кристаллов цеолита, имеющих бимодальное распределение. Путем повторения добавления затравочного агента (агентов) в той же самой точке введения после первого введения затравочного агента (агентов) или в

другой точке трубчатого реактора получается трехмодальное распределение кристаллов цеолита.

[35] В соответствии с одним более предпочтительным аспектом настоящего изобретения процесс содержит по меньшей мере два добавления затравочного агента (агентов) непрерывным образом в одной или более точках трубчатого реактора.

[36] Специалист в данной области техники легко поймет большую гибкость, которую обеспечивает процесс по настоящему изобретению, позволяя производить совокупности кристаллов цеолита, имеющие управляемые и модулируемые распределения размера частиц.

[37] Также возможна работа с затравками и/или синтез-гелями различной природы с целью получения кристаллов цеолита, которые имеют различные структуры. В частности, процесс по настоящему изобретению может быть реализован так, чтобы синтезировать кристаллы цеолита различных структур. Это, однако, не является предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения.

[38] Также может быть предусмотрено добавление синтез-геля к реакционной среде в одной или более точках трубчатого реактора в качестве вспомогательного питания, чтобы обеспечить основные элементы, которые формируют цеолит, в частности кремний и/или алюминий. Вспомогательный синтез-гель обычно имеет состав, подобный или даже идентичный составу синтез-геля, вводимого изначально. Количество синтез-геля, который может быть опционально добавлен, является небольшим относительно количества, вводимого первоначально, то есть меньше чем 50 мас.%, предпочтительно меньше чем 30 мас.%.

[39] Процесс по настоящему изобретению позволяет получить мультимодальное распределение кристаллов по размеру, которое может регулироваться и модулироваться благодаря введению, по меньшей мере на двух стадиях, затравок в различных положениях трубчатого реактора, предпочтительно работающего в непрерывном режиме. В одном предпочтительном варианте осуществления процесс по настоящему изобретению представляет собой непрерывный процесс синтеза, выполняемый в трубчатом реакторе, в который в различных положениях трубы вводятся один или более затравочных агентов и синтез-гель (питательный раствор), чтобы получить желаемое мультимодальное распределение размера частиц.

[40] Общее количество затравочного агента (агентов), добавляемого в процессе по настоящему изобретению, 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, первоначально вводимого в трубчатый реактор.

[41] Затравочный агент (агенты), вводимый настолько близко ко входу трубчатого реактора, насколько это возможно, то есть перед или сразу после входного отверстия реактора, будет образовывать самые большие кристаллы, поскольку у него будет время для роста, тогда как затравочный агент (агенты), вводимый позже в одной или более других точек реактора, будет давать меньшие кристаллы.

[42] В конце реакции кристаллизации реакционная среда фильтруется (стадия f)) 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.

[43] Кристаллы, получаемые в конце стадии f), опционально 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.

[44] 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°C может оказаться намного более длинной и таким образом экономически невыгодной, тогда как температура сушки выше 150°C может привести к большему или меньшему ухудшению еще влажных кристаллов цеолита.

[45] 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°C до 800°C, в течение времени, которое может

варьироваться от нескольких минут до нескольких часов, и обычно от нескольких минут до 10 час.

[46] Маточные растворы, получаемые на стадии f) 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 a) процесса), или в синтез-гель, а также может позволять существенно уменьшать затраты энергии. Перед рециркуляцией маточные растворы могут опционально подвергаться одной или более обработкам, выбираемым из ультрафильтрации, повторного концентрирования, дистилляции и т.п.

[47] Процесс по настоящему изобретению наиболее предпочтительно выполняется непрерывно, хотя синтез кристаллов цеолита, имеющих мультимодальное распределение, в периодическом режиме также возможен.

[48] Таким образом, процесс по настоящему изобретению позволяет проводить непрерывный синтез кристаллов цеолита, имеющих мультимодальное распределение размера частиц, с несколькими введениями затравочного раствора (растворов) на различных уровнях, причем таким образом, который является однородным, воспроизводимым и стабильным во времени.

[49] Определение распределения размера частиц в настоящем документе соответствует численному распределению диаметра кристаллов цеолита. Это определение выполняется по изображениям, получаемым при наблюдении под сканирующим электронным микроскопом (SEM). Для этого берется набор изображений с увеличением по меньшей мере 3000x. Все кристаллы, присутствующие на изображениях, измеряются с использованием специального программного обеспечения, например программного обеспечения Smile View производства компании LoGraMi, чтобы измерить по меньшей мере 300 кристаллов, затем численное распределение вычерчивается в форме гистограммы с категориями, соответствующими размеру кристаллов, например с шагом 0,2 мкм для подсчета микрометровых кристаллов, или, например, с шагом 0,02 мкм для подсчета кристаллов с размером порядка нескольких десятков нанометров.

[50] «Мультимодальное распределение размера частиц»

означает распределение мультимодального размера, то есть имеющее по меньшей мере два «отдельных» пика, другими словами по меньшей мере два «различимых» пика. Значение диаметра на вершине пика упоминается как «мода» или «доминирующее значение», и представляет наиболее распространенное значение пика. Когда распределение имеет два отдельных (или различимых) пика, говорят, что это распределение является бимодальным.

[51] Концепция мультимодальности определяется с использованием «критерия» R , известного как «степень разделения», который характеризует разделение или наложение пиков.

[52] Различные пики сравниваются с гауссианом, характеризуемым его модой d и его полной шириной на половине максимума δ , из которых можно вывести ширину основания пика $\omega = 1,7 \delta$.

[53] Степень разделения R двух смежных пиков A и B обычно определяется (см., например: «Notions fondamentales de chromatographie» [Fundamental chromatography concepts] by Marie-Paule Bassez: <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/chromatol/img0.html>) с использованием следующего уравнения:

$$R=2 (d_B - d_A) / (\omega_B + \omega_A),$$

где d_A и d_B являются соответственно модами пиков A и B (в мкм), а ω_A и ω_B являются соответственно ширинами оснований пиков A и B (в мкм).

[54] Как правило, два пика рассматриваются как различимые или абсолютно отдельные, когда R имеет значение больше чем $1,5$. В контексте настоящего изобретения распределение размера частиц имеет разницу в модальности, когда степень разделения R составляет более чем $0,5$. В данном описании распределение размера частиц рассматривается как мультимодальное, когда имеются по меньшей мере два различимых пика. Когда распределение размера частиц содержит только два различимых пика, оно упоминается как бимодальное распределение размера частиц.

[55] Процесс в соответствии с настоящим изобретением таким образом позволяет производить цеолиты, кристаллы которых имеют управляемое или даже модулированное, бимодальное или даже мультимодальное распределение размера частиц, причем этот процесс может очень легко выполняться в промышленном масштабе, позволяя таким образом производить большое количество таких

цеолитов управляемого или даже модулированного размера частиц с намного более низкими производственными затратами, чем для обычных процессов, известных на сегодняшний день.

[56] Цеолиты, которые могут быть приготовлены в соответствии с процессом по настоящему изобретению, могут представлять собой цеолит любого типа, например, не ограничиваясь этим, любой цеолит типа MFI, и в частности силикалит, любой цеолит типа MOR, типа OFF, типа MAZ, типа CHA и типа HEU, любой цеолит типа FAU, и в частности цеолит Y, цеолит X, цеолит MSX, цеолит LSX, любой цеолит типа EMT, или любой цеолит типа LTA, то есть цеолит A, а также другие цеотипы, такие как, например, титаносиликалиты.

[57] Термин «цеолит MSX» (средний кремнезем X) означает цеолит типа FAU с атомным отношением Si/Al от приблизительно 1,05 до приблизительно 1,15 включительно. Термин «цеолит LSX» (низкий кремнезем X) означает цеолит типа FAU с атомным отношением Si/Al, приблизительно равным 1.

[58] Процесс в соответствии с настоящим изобретением является особенно подходящим для приготовления цеолитов, выбираемых из цеолитов типа MFI, и в частности силикалита, типа FAU, и в частности цеолита Y, цеолита X, цеолита MSX, цеолита LSX, и типа LTA, то есть цеолита A, а также цеолитов типа CHA и цеолитов типа HEU.

[59] Процесс в соответствии с настоящим изобретением является кроме того особенно подходящим для приготовления любого цеолита типа FAU, и в частности цеолита X, цеолита MSX и цеолита LSX. Цеолиты типа MFI, и в частности силикалит, также могут быть очень выгодно приготовлены в соответствии с процессом по настоящему изобретению.

[60] Кроме того, непрерывный процесс приготовления по настоящему изобретению не ограничивается приготовлением описанных выше цеолитов, но также включает в себя соответствующие цеолиты с иерархической пористостью. Цеолиты с иерархической пористостью представляют собой твердые частицы, содержащие сеть микропор, связанную с сетью мезопор, и таким образом позволяют согласовать свойства доступности к активным центрам мезопористых цеолитов, известных из предшествующего уровня техники, со свойствами максимальной кристалличности и максимальной микропористости «обычных» цеолитов (без мезопористости). В этом случае конкретные структурообразующие

агенты вводятся в реакционную среду стадии а), например структурообразующие агенты типа органосилана, как описано в патентном документе FR 1357762.

[61] Следовательно, процесс синтеза по настоящему изобретению обеспечивает легкий и экономичный промышленный синтез кристаллов цеолита, по меньшей мере бимодальное распределение размера частиц которых является однородным, управляемым, или даже модулированным. Кроме того, было найдено, что процесс в соответствии с настоящим изобретением является очень стабильным во времени, когда он выполняется в непрерывном режиме. Эти кристаллы цеолита находят очень интересные применения во многих областях.

[62] В частности, благодаря процессу по настоящему изобретению теперь возможно более легко получать кристаллы цеолита с мультимодальным распределением модулированным и однородным образом, в отличие от смесей кристаллов различных размеров.

[63] Мультимодальное распределение размера частиц кристаллов цеолита, получаемых посредством процесса по настоящему изобретению, позволяет получать кристаллы, имеющие высокую объемную плотность, в частности по сравнению с кристаллами с одномодальным распределением размера частиц. В частности, малые кристаллы могут занимать пространство между большими кристаллами.

[64] Эта высокая объемная плотность кристаллов цеолита, получаемых с помощью процесса по настоящему изобретению, позволяет получать различную адсорбционную эффективность, особенно с точки зрения адсорбционной емкости.

[65] Кристаллы цеолита, получаемые помощью процесса по настоящему изобретению, таким образом находят очень интересные применения в области адсорбции, разделения и очистки газов и жидкостей. В качестве неограничивающих примеров, кристаллы цеолита, полученные в соответствии с процессом по настоящему изобретению, могут предпочтительно использоваться в качестве адсорбирующих наполнителей в композитах на основе полимеров, в качестве составной части агломерированных цеолитных адсорбентов, используемых в процессах адсорбционного разделения или очистки, таких как процессы с циклическими колебаниями давления и/или температуры, или в процессах разделения хроматографического типа (с неподвижными слоями, с подвижными слоями, с псевдоподвижными

слоями), в таких различных приложениях, как очистка промышленных газов, разделение азота и кислорода, очистка природного газа или синтез-газа, или очистка различных нефтехимических фракций, разделение изомеров и т.д.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления кристаллов цеолита, имеющих мультимодальное распределение размера частиц, размеры которых составляют от 0,02 мкм до 20 мкм, причем упомянутый способ содержит по меньшей мере следующие стадии:

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

б) питание трубчатого реактора упомянутым синтез-гелем,

с) первое введение одного или более затравочных агентов в трубчатый реактор или выше по потоку трубчатого реактора,

д) второе введение одного или более идентичных или отличающихся затравочных агентов в трубчатый реактор,

е) выполнение реакции кристаллизации в трубчатом реакторе синтез-геля в присутствии затравочного агента (агентов), образующих реакционную среду,

ф) фильтрование реакционной среды для извлечения произведенных кристаллов.

2. Способ по п. 1, в котором стадия d) повторяется один, два, три или более раз, предпочтительно один, два или три раза, более предпочтительно один или два раза.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором первое введение затравочного агента (агентов) выполняют выше по потоку относительно реактора.

4. Способ по любому из предшествующих пп., в котором затравочный агент выбирают из образующих зародыши гелей, кристаллов цеолита, минеральных частиц любой природы и т.д., а также их смесей.

5. Способ по любому из предшествующих пп., в котором реакция кристаллизации выполняется при температуре от 60°C до 200°C, предпочтительно от 80°C до 160°C.

6. Способ по любому из предшествующих пп., в котором кристаллизацию проводят при давлении от атмосферного до 1,5 МПа.

7. Способ по любому из предшествующих пп., в котором вспомогательный синтез-гель добавляют к реакционной среде в одной или более точках трубчатого реактора.

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, первоначально вводимого в трубчатый реактор.

9. Способ по любому из предшествующих пп., в котором маточные растворы со стадии f) фильтрации подвергают рециркуляции.

10. Способ по любому из предшествующих пп., в котором кристаллы цеолита представляют собой кристаллы цеолита, выбираемого из цеолитов типа MFI, цеолитов типа MOR, цеолитов типа OFF, цеолитов типа MAZ, цеолитов типа CHA, цеолитов типа HEU, цеолитов типа FAU, цеолитов типа EMT, цеолитов типа LTA, а также других цеотипов.

По доверенности