

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992198** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2020.02.07

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

(22) Дата подачи заявки
2018.03.12

(54) **МУЛЬТИРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА С УПРАВЛЯЕМЫМ РАЗМЕРОМ ЧАСТИЦ**

(31) 1752199

(72) Изобретатель:

(32) 2017.03.17

Николя Серж, Лутц Сесиль (FR)

(33) FR

(74) Представитель:

(86) PCT/FR2018/050571

Медведев В.Н. (RU)

(87) WO 2018/167417 2018.09.20

(71) Заявитель:

АРКЕМА ФРАНС (FR)

(57) Настоящее изобретение относится к процессу для приготовления кристаллов цеолита, имеющих мультимодальное распределение размера частиц, размеры которых составляют от 0,02 до 20 мкм, причем упомянутый процесс содержит подачу в каждый из по меньшей мере двух реакторов синтез-геля, подходящего для формирования кристаллов цеолита, выполнение реакции кристаллизации параллельно в каждом из этих по меньшей мере двух реакторов и смешивание реакционных сред этих по меньшей мере двух реакторов после начала по меньшей мере одной из реакций кристаллизации.

201992198

A1

A1

201992198

**МУЛЬТИРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА С УПРАВЛЯЕМЫМ
РАЗМЕРОМ ЧАСТИЦ**

[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 мономодальный, бимодальный или даже мультимодальный управляемый размер частиц, у которого полная ширина на половине максимума (FWHM) могла бы 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 бимодальные 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] Заявитель обнаружил, что воспроизводимые и однородные (стабильные в течение производства) мультимодальные распределения размера частиц кристаллов цеолита могут быть легко получены путем смешивания в конце или во время кристаллизации реакционной среды из нескольких реакторов синтеза, которые производят кристаллы различных размеров, а также путем регулирования соотношения смешиваемых реакционных сред.

[14] Для того, чтобы гарантировать хорошее управление мультимодальностью распределения размера частиц кристаллов цеолита, процесс по настоящему изобретению содержит:

- производство параллельно, по меньшей мере в двух различных реакторах синтеза, кристаллов цеолита с различными распределениями размера частиц, а затем

- смешивание после начала реакции кристаллизации, то есть во время реакции кристаллизации, или в конце кристаллизации, реакционных сред (производимых таким образом суспензий кристаллов цеолита) по меньшей мере из двух различных реакторов, в соотношениях, приводящих к желаемому мультимодальному распределению размера частиц.

[15] 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:

- 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,

b) питание каждого из по меньшей мере двух реакторов синтез-гелем, способным формировать кристаллы цеолита,

c) выполнение реакции кристаллизации параллельно в каждом из этих по меньшей мере двух реакторов,

d) смешивание реакционных сред этих по меньшей мере двух реакторов, и

e) фильтрование смеси реакционных сред, полученных на стадии d), для отделения произведенных кристаллов от маточных растворов.

[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] На стадии б) Синтез-гель подается в каждый из этих двух реакторов с помощью любых подходящих средств переноса текучей среды, например под действием силы тяжести, с помощью сифона или прокачки насосом. Отслеживание скоростей потока синтез-геля на входе в каждый из этих по меньшей мере двух реакторов и/или производства кристаллов на выходе каждого из этих по меньшей мере двух реакторов может осуществляться с помощью любых средств, известных специалисту в данной области техники, и предпочтительно посредством насосов, опционально объединенных с регуляторами расхода.

[25] В каждый из этих по меньшей мере двух реакторов подается синтез-гель кристаллов цеолита. Эти синтез-гели могут быть идентичными или отличающимися, то есть они могут быть приготовлены из различных растворов кремнезема и глинозема,

вводимых в различных соответствующих соотношениях и концентрациях, которые известны специалисту в данной области техники, или которые могут быть легко адаптированы специалистом в данной области техники в зависимости от природы желаемого цеолита на основе данных, приведенных в литературе.

[26] Один предпочтительный вариант осуществления процесса по настоящему изобретению содержит введение одного или более затравочных агентов в синтез-гель (гели) перед или внутри по меньшей мере одного из реакторов синтеза или по меньшей мере в двух реакторах синтеза. 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] Используемые реакторы могут быть любого типа, известного специалисту в данной области техники и подходящего для типа предусматриваемого синтеза, например перемешиваемый реактор для синтеза в периодическом режиме и трубчатый реактор для синтеза в непрерывном режиме. В процессе по настоящему изобретению обычно присутствуют 2 или более реакторов одинаковых или различных типов, предпочтительно 2, 3, 4 или 5 реакторов

одинаковых или различных типов, более предпочтительно 2 или 3 реактора одинаковых или различных типов, более предпочтительно 2 реактора одинаковых или различных типов, и обычно два реактора идентичных типов.

[30] Кроме того, предпочтительно проводить процесс непрерывно, и в этом случае предпочтительно использовать 2, 3 или 4 трубчатых реактора, более предпочтительно 2 или 3 трубчатых реактора, и обычно 2 трубчатых реактора.

[31] «Перемешиваемый реактор» означает реактор, оборудованный системой перемешивания, обычно снабженной одним или более перемешивающими устройствами, установленными на одном и том же валу или на различных валах, например, не ограничиваясь этим, лопастной мешалкой (мешалками), блендером (блендерами) или мешалкой в виде архимедовой спирали, и опционально оборудованный одной или более системами перегородок или дефлекторов.

[32] «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.

[33] 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).

[34] Стадия с) выполнения реакций кристаллизации проводится в соответствии со способами, известными специалисту в данной области техники, то есть либо путем созревания/кристаллизации, начиная с синтез-геля, либо путем прямой кристаллизации после затравки различными типами затравочных агентов. Процесс затравки является предпочтительным, поскольку он позволяет лучше управлять размером производимых кристаллов.

[35] Реакции кристаллизации выполняются параллельно, каждая

в своем реакторе, и могут быть выполнены одновременно и/или последовательно, и предпочтительно одновременно.

[36] 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 обычно происходит спонтанно в реакторе и поддерживается затравочным агентом (агентами), добавляемым к упомянутому синтез-гелю. Кристаллизация также поддерживается температурой, прикладываемой к синтез-гелю, а также любыми статическими или динамическими средствами перемешивания синтез-геля внутри реактора, как было объяснено выше.

[37] Термин «поддерживается» в данном случае означает лучшее иницирование кристаллизации и/или более интенсивную кинетику 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] Реакционные среды по меньшей мере двух реакторов, функционирующих параллельно, смешиваются затем в любой момент, как только реакция кристаллизации началась в одном из этих по меньшей мере двух реакторов, предпочтительно в этих по меньшей мере двух реакторах, в такой пропорции, которая обеспечивает получение желаемого мультимодального распределения.

[40] Реакция кристаллизации считается начавшейся в реакторе, как только степень кристалличности, анализируемая с помощью рентгеновской дифракции (XRD) на образце, извлеченном из упомянутого реактора, а затем высушенном при 80°C в течение 4 час, составит больше чем 5%, предпочтительно больше чем 10%, более предпочтительно больше чем 30% и наиболее предпочтительно больше чем 50%.

[41] Когда синтезы выполняются в непрерывном режиме, для каждого из реакторов, которые предпочтительно являются трубчатыми реакторами, синтез-гель предпочтительно готовится непрерывно с использованием непрерывно функционирующей высокосдвиговой мешалки. Затем возможно ввести в синтез-гель с помощью любых описанных выше подходящих средств и непрерывно один или более затравочных агентов для затравки и регулирования размера кристаллов, которые будут получены после кристаллизации.

[42] 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.

[43] Несколько реакторов (по меньшей мере два) функционируют параллельно со скоростями потока, подходящими для того, чтобы отрегулировать пропорцию кристаллов цеолита различного размера. Реакционные среды, производимые непрерывно в этих реакторах, и которые содержат кристаллы цеолита, смешиваются непрерывно, как только реакция кристаллизации началась в одном из этих по меньшей мере двух реакторов, предпочтительно в этих по меньшей мере двух реакторах, в такой пропорции, которая обеспечивает получение желаемого мультимодального распределения.

[44] В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления процесс по настоящему изобретению выполняется в непрерывном режиме. В отличие от периодического режима, непрерывный режим дает преимущество облегчения регулирования мультимодального распределения за счет управления скоростями потока в каждом трубчатом реакторе.

[45] Процесс по настоящему изобретению характеризуется тем, что по меньшей мере два синтеза кристаллов цеолита выполняются параллельно, и их реакционные среды объединяются, как только реакция кристаллизации началась в одном из этих по меньшей мере двух реакторов, предпочтительно в этих по меньшей мере двух реакторах, в такой пропорции, которая обеспечивает получение желаемого мультимодального распределения.

[46] Смешивание реакционных сред может выполняться в соответствии с любым способом, известным специалисту в данной области техники, причем особенно подходящими способами являются те, которые обеспечивают эффективное и однородное смешивание водных сред, в которых твердые частицы находятся во взвешенном состоянии. Среди способов, которые могут использоваться, в качестве неограничивающих примеров можно упомянуть те, которые используют статическую мешалку или любой другой тип лопастной мешалки, смеситель с пропеллерной мешалкой, смеситель со множеством лопастей, или простую систему труб, которые соединяются в единственную трубу (например, Y-образная труба в случае двух реакторов). Также возможно объединение одной или более методик смешивания.

[47] Факт смешивания реакционных сред, содержащих кристаллы цеолита в форме жидких суспензий, позволяет получить после фильтрации/промывки и сушки смесь кристаллов цеолита, которая является однородной с точки зрения распределения размера частиц. Этот результат не может быть получен легко, то есть экономично и с хорошей воспроизводимостью, когда смешиваются высушенные кристаллы цеолита с различными размерами частиц. В частности, в этом случае часто наблюдаются явления сегрегации, которые присущи сухому смешиванию кристаллов цеолита различных размеров, а следовательно и различных индивидуальных масс.

[48] Реакционные среды, получаемые на стадии с) кристаллизации, отличаются тем, что они содержат кристаллы цеолита, которые являются разными с точки зрения размера, или с точки зрения природы, или с точки зрения природы и размера. Предпочтительно, однако, использовать процесс по настоящему изобретению для синтеза единственной кристаллической формы цеолита, но с различными распределениями размера частиц, чтобы получить кристаллы цеолита, имеющие бимодальное или мультимодальное распределение размера частиц.

[49] 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.

[50] Например, соответствующие скорости потока и/или соответствующие количества каждой из реакционных сред могут быть отрегулированы для того, чтобы регулировать пропорции каждой из реакционных сред на стадии d) смешивания, и таким образом легко управлять желаемым распределением размера частиц смеси кристаллов цеолита в конце процесса по настоящему изобретению.

[51] Процесс по настоящему изобретению таким образом позволяет получить мультимодальное распределение кристаллов по размеру, которое является регулируемым и модулируемым, путем смешивания нескольких реакционных сред, каждая из которых получается в результате синтеза, параметры которого обуславливают четко определяемый и модулируемый размер частиц.

[52] Посредством процесса по настоящему изобретению теперь возможно готовить кристаллы цеолита в промышленном масштабе, предпочтительно непрерывно, путем точного регулирования численного распределения кристаллов цеолита по размеру. Таким

образом возможно получить легкое, эффективное и экономичное промышленное производство кристаллов цеолита с мультимодальным распределением размера частиц, которое является регулируемым и модулируемым, то есть воспроизводимым и стабильным во времени.

[53] В одном предпочтительном варианте осуществления процесс по настоящему изобретению представляет собой процесс для непрерывного синтеза смеси кристаллов цеолита, имеющих бимодальное распределение размера частиц, причем упомянутый процесс выполняется в двух трубчатых реакторах, функционирующих параллельно с различными условиями синтеза, чтобы произвести кристаллы с разными размерами частиц, и выходы этих двух реакторов объединяются посредством Y-образной трубы.

[54] В соответствии с одним предпочтительным аспектом настоящего изобретения реакции для синтеза кристаллов цеолита выполняются в присутствии одного или более затравочных агентов, как было определено выше.

[55] В конце стадии d) смешивания смесь упомянутых реакционных сред фильтруется 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.

[56] Кристаллы, получаемые в конце стадии e), 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.

[57] 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.

[58] 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.

[59] 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 одного из этих по меньшей мере двух реакторов или в раствор силиката или в раствор алюмината (которые обычно являются источниками соответственно кремнезема и глинозема на стадии а) 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.

[60] Процесс по настоящему изобретению наиболее предпочтительно выполняется непрерывно, предпочтительно полностью непрерывно, то есть без стадии, выполняемой в периодическом режиме.

[61] Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления процесса по настоящему изобретению каждый реактор обеспечивает заданную и предпочтительно узкую фракцию размера частиц, определяемую качеством и количеством затравочного агента (агентов), вводимого в синтез-гель. 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 каждый реактор. После этого различные реакционные среды смешиваются, чтобы получить мультимодальное распределение размера, которое является суммой различных мономодальных фракций, производимых в каждом из реакторов синтеза.

[62] Таким образом, процесс по настоящему изобретению

позволяет проводить синтез, предпочтительно непрерывный, кристаллов цеолита, имеющих мультимодальное распределение размера частиц, причем таким образом, который является однородным, воспроизводимым и стабильным во времени.

[63] 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 3000х. 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.

[64] «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.

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

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

[67] Степень разделения R двух смежных пиков А и В 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:

$$R=2 (dB - dA) / (\omega B + \omega A),$$

где dA и dB являются соответственно модами пиков A и B (в мкм), а ωA и ωB являются соответственно ширинами оснований пиков A и B (в мкм).

[68] Как правило, два пика рассматриваются как различные 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 различных пика. Когда распределение размера частиц содержит только два различных пика, оно упоминается как бимодальное распределение размера частиц.

[69] 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.

[70] 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.

[71] 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.

[72] 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.

[73] 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.

[74] 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.

[75] 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.

[76] 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.

[77] 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.

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

[79] 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.

[80] Степень кристалличности, 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.

[81] 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.

[82] Этот анализ также используется для определения степени кристалличности реакционной среды с тем, чтобы оценить, началась ли реакция кристаллизации. В этом случае образец реакционной среды извлекается, сушится при 80°C в течение 4 час, а затем

анализируется с помощью XRD.

[83] Кристаллы цеолита (или высушенные образцы) измельчаются, а затем распределяются и выравниваются на держателе образца путем простого механического сжатия. 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.

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

[85] 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.

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

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

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ 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:

а) 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,

б) питание каждого из по меньшей мере двух реакторов синтез-гелем, способным формировать кристаллы цеолита,

с) выполнение реакции кристаллизации параллельно в каждом из этих по меньшей мере двух реакторов,

д) смешивание реакционных сред этих по меньшей мере двух реакторов, и

е) фильтрование смеси реакционных сред, полученных на стадии д), для отделения произведенных кристаллов от маточных растворов.

2. Способ по п. 1, в котором в каждый из этих по меньшей мере двух реакторов подают синтез-гель кристаллов цеолита, причем эти синтез-гели могут быть одинаковыми или различными.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором один или более затравочных агентов вводят в синтез-гель (гели) выше по потоку или внутрь по меньшей мере одного из реакторов синтеза или по меньшей мере в двух реакторах синтеза.

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 используемые реакторы являются реакторами смешения для синтеза в периодическом режиме и трубчатыми реакторами для синтеза в непрерывном режиме.

6. Способ по любому из предшествующих пп., в котором присутствуют 2 или более реакторов идентичных или различных типов, предпочтительно 2, 3, 4 или 5 реакторов идентичных или различных типов, более предпочтительно 2 или 3 реактора идентичных или различных типов, более предпочтительно 2 реактора идентичных или различных типов, и обычно два реактора идентичных

типов.

7. Способ по любому из предшествующих пп., осуществляемый непрерывно, в 2, 3 или 4 трубчатых реакторах, предпочтительно в 2 или 3 трубчатых реакторах, и обычно в 2 трубчатых реакторах.

8. 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.

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

10. Способ по любому из предшествующих пп., в котором реакционные среды этих по меньшей мере двух реакторов, функционирующих параллельно, смешивают в любой момент, как только реакция кристаллизации началась в одном из этих по меньшей мере двух реакторов, предпочтительно в этих по меньшей мере двух реакторах.

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

12. 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