

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039224**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.12.20**

(51) Int. Cl. **C01B 39/02** (2006.01)  
**C01B 39/14** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201992194**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.03.12**

---

(54) **СПОСОБ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА**

---

(31) **1752196**

(32) **2017.03.17**

(33) **FR**

(43) **2020.02.29**

(86) **PCT/FR2018/050568**

(87) **WO 2018/167414 2018.09.20**

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

(72) Изобретатель:  
**Николя Серж, Лутц Сесиль, Дюбуа  
Жан-Люк, Леконт Иван (FR)**

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

(56) **WO-A1-9802384  
WO-A2-2005066068  
US-A-4368174  
FR-A1-2398698**

(57) Настоящее изобретение относится к способу непрерывного производства кристаллов цеолита, включающему в себя непрерывное введение композиции, способной образовывать кристаллы цеолита, по меньшей мере в одну реакционную зону кристаллизации, подвергаемую перемешиванию, создающему в упомянутой композиции поток, характеризуемый относительным числом Рейнольдса  $Re_r$  от 40 до 50000, и непрерывное извлечение сформированных кристаллов в соответствии с потоком, характеризуемым фактическим числом Рейнольдса  $Re_n$  от 1 до 1500.

**B1**

**039224**

**039224**

**B1**

Настоящее изобретение относится к области цеолитов, более точно к области промышленного синтеза кристаллов цеолита, и более конкретно к непрерывному промышленному синтезу кристаллов цеолита.

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.

Для того чтобы улучшить обычный процесс кристаллизации цеолитов в периодическом режиме, были опубликованы исследования по разработке процесса непрерывного синтеза. Эти исследования направлены на устранение или, по крайней мере, на уменьшение недостатков, связанных с периодическими процессами, и, в частности, на уменьшение размера оборудования, необходимого для синтеза, чтобы снизить затраты энергии и улучшить стабильность качества продукции.

Некоторые исследования описывают "непрерывные" процессы для синтеза цеолитов, которые могут быть классифицированы на три категории:

1) среда синтеза сначала готовится в обычном реакторе периодического действия, а затем этот резервуар с гелем непрерывно питает реактор кристаллизации; в этом случае это упоминается как "полунепрерывный" процесс, поскольку часть процесса выполняется в реакторе периодического действия (см., например, JingxiJu et al., "Continuous synthesis of zeolite NaA in a microchannel reactor", *Chemical Engineering Journal*, 116, (2006), 115-121; Shumovskii et al., "Continuous process for the production of zeolite in pulsation apparatus", *Chemical and Petroleum Engineering*, 31 (5-6), (1995), 253-256; Zhendong Liu et al., "Ultrafast Continuous-flow synthesis of crystalline microporous AlPO<sub>4</sub>-5", *Chem. Mater.*, 2-7, (2014); US 4848509 или US 6773694);

2) среда синтеза готовится непрерывно с использованием высокосдвиговой мешалки, а затем кристаллизуется в реакторе периодического действия обычным образом (см. например документы EP 0149929 и BE 869156);

3) среда синтеза готовится непрерывно и подается в реактор непрерывно для выполнения кристаллизации.

Первые две категории поэтому, строго говоря, не являются непрерывными процессами, поскольку, по меньшей мере, часть синтеза выполняется в периодическом режиме.

Среди исследований третьей категории выясняется, что условия непрерывного синтеза не всегда описываются очень точно, поэтому трудно, а то и невозможно, воспроизвести их. В частности, точные условия для осуществления процесса не позволяют узнать, можно ли и как эффективно избежать риска засорения оборудования.

Недавно в работе Zhendong Liu et al., "Continuous flow synthesis of ZSM-5 zeolite on the order of seconds", *PNAS*, 113 (50), 13 December 2016, 14267-14271 было предложено использование воздушного вибратора для минимизации проблемы осаждения и блокирования во время приготовления цеолита ZSM-5 (типа MFI).

Однако остается фактом то, что предшествующий уровень техники в области непрерывного синтеза цеолита все еще создает много проблем. В частности, одно из ограничений непрерывного процесса связано, например, со временем кристаллизации. Многие исследования, проводимые сегодня в области синтеза цеолита LTA, показывают, что время кристаллизации составляет несколько часов при температуре 100°C, или всего лишь несколько секунд для кристаллизации только части ZSM-5 с использованием воды под давлением при чрезвычайно высокой температуре, см. упомянутую работу Zhendong Liu et al.

Поэтому известно, что важным моментом при реализации непрерывного процесса синтеза, содержащего твердые частицы (как в случае синтеза цеолитов), является риск засорения реакторов, которые как правило и чаще всего являются трубчатыми реакторами, за счет накопления твердых частиц, что может приводить к дрейфу процесса и высоким эксплуатационным расходам.

Тем не менее, как раскрыто в предшествующем уровне техники, реализация непрерывного процесса синтеза цеолитов по сравнению с периодическим процессом должна позволять экономить энергию, создавать более компактные устройства, а следовательно с меньшими инвестициями, и производить кристаллы более однородного качества, в частности благодаря более легкому контролю параметров производства.

Однако до настоящего времени непрерывные процессы не были особенно развиты в синтезе цеолитов. Это, вероятно, связано, в частности, с риском засорения (как было объяснено выше) вследствие присутствия твердых частиц в реакционной среде (либо аморфных твердых веществ, присутствующих с самого начала в геле для синтеза, либо кристаллических твердых веществ в конце синтеза после кристаллизации), а также с трудностями в согласовании времени кристаллизации и качества образующихся кристаллов. Эти трудности могут усиливаться, если желательны размеры кристаллов больше чем приблизительно сто нанометров.

Следовательно, существует постоянная потребность в процессе для непрерывного синтеза цеолитов, который мог бы устранить вышеупомянутые недостатки.

Таким образом, настоящее изобретение относится к непрерывному процессу для синтеза цеолита,

выполняемому полностью непрерывно, т.е. в котором гель готовится непрерывно, а затем непрерывно кристаллизуется без промежуточной фазы периодического режима.

Действительно, было неожиданно обнаружено, что применение определенных параметров позволяет уменьшить или даже устранить любой риск засорения системы, что позволяет непрерывно получать цеолиты промышленным способом, т.е. в больших масштабах, чтобы иметь возможность удовлетворить потребности постоянно растущего рынка. Другие преимущества станут очевидными из следующего описания настоящего изобретения.

Таким образом, первым предметом настоящего изобретения является процесс для непрерывного приготовления кристаллов цеолита, включающий в себя по меньшей мере следующие стадии:

- а) непрерывную подачу композиции, способной к образованию кристаллов цеолита;
- б) непрерывное введение упомянутой композиции по меньшей мере в одну реакционную зону кристаллизации, подвергаемую перемешиванию, создающему поток упомянутой композиции, характеризующийся относительным числом Рейнольдса  $Re_r$  от 40 до 50000, предпочтительно от 40 до 25000, более предпочтительно от 70 до 5000, и обычно от 100 до 2000 включительно;
- с) непрерывное извлечение кристаллов, сформированных на стадии б), в соответствии с потоком, характеризующимся фактическим числом Рейнольдса  $Re_n$  от 1 до 1500, предпочтительно от 1 до 1000, более предпочтительно от 5 до 500, и обычно от 10 до 200 включительно.

Фактическое число Рейнольдса ( $Re_n$ ) вычисляется с использованием следующей формулы:

$$Re_n = mv \times V \times D / \mu,$$

где  $mv$  означает плотность реакционной среды ( $кг \cdot м^{-3}$ ),

$V$  означает скорость свободного течения реакционной среды в  $м \cdot с^{-1}$ ,

$D$  означает эквивалентный диаметр реактора, выраженный в метрах, и

$\mu$  означает вязкость реакционной среды ( $Па \cdot с$  или  $кг \cdot м^{-1} \cdot с^{-1}$ ).

Скорость свободного течения реакционной среды  $V$  вычисляется на основе измерения скорости объемного расхода реакционной среды и поперечного сечения реактора согласно формуле:

$$V = Q / S,$$

где  $Q$  означает скорость объемного расхода реакционной среды, выраженную в  $м^3 \cdot с^{-1}$ , а

$S$  означает поперечное сечение реактора, выраженное в  $м^2$ .

"Эквивалентный диаметр" означает внутренний размер реактора, измеренный перпендикулярно к направлению чистого потока.

Относительное число Рейнольдса  $Re_r$  представляет инерционные силы относительно сил внутреннего трения внутри реактора, независимо от чистого потока.

Когда перемешивание производится механической мешалкой, тогда применяется следующая формула:

$$Re_r = mv \times N \times d^2 / \mu,$$

где  $mv$  означает плотность реакционной среды, ( $кг \cdot м^{-3}$ ),

$N$  означает скорость вращения мешалки в  $об \cdot с^{-1}$ ,

$d$  означает диаметр мешалки, выраженный в метрах, и

$\mu$  означает вязкость реакционной среды ( $Па \cdot с$  или  $кг \cdot м^{-1} \cdot с^{-1}$ ).

Когда перемешивание произведено осциллирующим перемещением реакционной среды, имеющим амплитуду  $A$  (м) и частоту  $f$  ( $с^{-1}$ ), тогда применяется следующая формула:

$$Re_r = mv \times f \times A^2 / \mu,$$

где  $mv$  означает плотность реакционной среды ( $кг \cdot м^{-3}$ ),

$f$  означает частоту осцилляции в  $с^{-1}$ ,

$A$  означает амплитуду осцилляции, выраженную в метрах, и

$\mu$  означает вязкость реакционной среды ( $Па \cdot с$  или  $кг \cdot м^{-1} \cdot с^{-1}$ ).

Возможно использовать несколько систем перемешивания, объединяя, например, одну или более механических систем перемешивания с одной или более осциллирующими системами. В таких случаях предпочтительно или даже необходимо, чтобы относительное число Рейнольдса  $Re_r$  каждой из систем перемешивания, взятых отдельно, находилось в диапазоне значений, определенных ранее, то есть от 40 до 50000, предпочтительно от 40 до 25000, более предпочтительно от 70 до 5000 и обычно от 100 до 2000 включительно.

Однако для процесса по настоящему изобретению предпочтительна механическая или колебательная система перемешивания одного типа. Более предпочтительно процесс по настоящему изобретению содержит только одну систему перемешивания, механическую либо осциллирующую. В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления процесс по настоящему изобретению содержит единственную механическую систему перемешивания. В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления процесс по настоящему изобретению содержит единственную систему перемешивания, создаваемого колеблющимся перемещением.

Плотности и вязкости реакционной среды соответствуют плотностям и вязкостям композиции на входе реактора.

Формирование кристаллов цеолита, и в частности быстрое формирование, более конкретно быстрое формирование с высокой степенью чистоты, является особенно трудным и требует как достаточного локального перемешивания (турбулентности) для обеспечения соответствующего переноса материала на границе кристаллизации твердое/жидкость, обеспечивающего оптимальную кристаллизацию, так и достаточно мягкого перемешивания, чтобы не разрушить кристаллы в ходе их формирования или не нарушить правильное расположение реактивов на границе.

Хотя эти условия кристаллизации на сегодняшний день отлично контролируются и модулируются для приготовления в периодическом режиме, оказывается сложным объединить эти два типа перемешивания в непрерывном режиме без проявления осаждения, засорения или даже закупорки устройства, не говоря уже о качестве получаемых кристаллов цеолита, особенно поскольку время кристаллизации и объем оборудования для синтеза должны оставаться совместимыми с экономичной промышленной эксплуатацией.

Для того, чтобы избежать этих явлений засорения при сохранении превосходного качества формируемых кристаллов цеолита, заявитель нашел оптимальные условия перемешивания во время непрерывного приготовления кристаллов цеолита, которые характеризуются типом потока, применяемого к текучей среде глобально (фактическое число Рейнольдса, соотносящееся с фактической скоростью, и следовательно со временем пребывания для данного типа реактора) и локально (относительное число Рейнольдса).

Таким образом, а также в соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения настоящего изобретения, разность между относительным числом Рейнольдса  $Re_r$  и фактическим числом Рейнольдса  $Re_n$  (т.е. разность  $Re_r - Re_n$ ) составляет строго больше чем 50, предпочтительно строго больше чем 100, более предпочтительно строго больше чем 150, и наиболее предпочтительно строго больше чем 180.

Таким образом, процесс по настоящему изобретению позволяет обеспечить промышленный процесс, который использует преимущества непрерывного синтеза по сравнению со стандартными синтетами в "периодическом режиме", такие как лучший контроль температуры, компактность оборудования, однородность производства, а также, и прежде всего, который имеет преимущество ограничения засорения оборудования.

Композиция, способная к образованию кристаллов цеолита, 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. 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 может необязательно, но предпочтительно, быть добавлен к этой композиции.

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.

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.

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](http://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-*n*-пропиламмония (ТРА) и метилтриэтиламмония (МТЕА).

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 желателно приготовить, на основе данных в литературе.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления процесса по настоящему изобретению позволяет готовить любой тип цеолита, известный специалисту в данной области техники, и 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.

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.

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, т.е. цеолита A, а также цеолитов типа CHA и цеолитов типа HEU.

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.

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 позволяющую 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 среду синтеза, например структурообразующие агенты типа органосилана, как описано в патентном документе FR 1357762.

Более конкретно, настоящее изобретение описывает процесс для приготовления кристаллов цеолита, включающий в себя, по меньшей мере, следующие стадии:

- 1) непрерывного приготовления композиции, способной образовывать кристаллы цеолита, для получения среды синтеза,
- 2) добавления зародышей к среде синтеза, полученной на стадии 1),
- 3) непрерывного выполнения при перемешивании реакции для формирования кристаллов цеолита в соответствии со стадиями a), b) и c), определенными выше,
- 4) фильтрации реакционной среды для извлечения произведенных кристаллов, и
- 5) необязательно рециркуляции маточных растворов.

Процесс по настоящему изобретению является особенно энергосберегающим. Кроме того, этот процесс может выполняться с помощью оборудования, которое является компактным, и в частности намного менее объемным, чем оборудование, известное специалисту в данной области техники для приготовления цеолитов в периодическом режиме.

Среда синтеза из стадии 1) готовится как было описано выше, путем смешивания источников кремнезема и глинозема в основной среде. Это смешивание предпочтительно выполняется в высокосдвиговой роторно-статорной мешалке, т.е. в высокосдвиговой мешалке, содержащей ротор, который вращается с высокой скоростью, что заставляет смесь проходить через статор, геометрия которого может изменяться.

Степень сдвига определяется скоростью сдвига  $\gamma$  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:

$$V_p = V_r \pi d_r \quad (\text{м} \cdot \text{с}^{-1}),$$

где  $V_r$  - скорость вращения, выраженная в  $\text{об} \cdot \text{с}^{-1}$ ,

$d_r$  - диаметр ротора (м), а

$\gamma$  равно  $V_p/e$ , где  $e$  означает величину зазора между ротором и статором (м).

Обычно применяемая скорость сдвига составляет от 10000 до 200000  $\text{с}^{-1}$ , предпочтительно от 10000 до 100000  $\text{с}^{-1}$ .

Добавление зародышей в среду синтеза позволяет получить времена кристаллизации, которые являются достаточно короткими для того, чтобы быть совместимыми с ограничениями непрерывного процесса. Это добавление зародышей может быть выполнено с помощью любого средства, известного специалисту в данной области техники, например с использованием статической мешалки, которая имеет преимущество ускорения гомогенизации смеси среды синтеза/зародышей. Термин "зародыш" (также упоминаемый как "затравочный агент") означает твердое или жидкое вещество, которое способствует ориентации синтеза в направлении желаемого цеолита.

Формирование кристаллов цеолита (кристаллизация) выполняется, как было указано выше, с перемешиванием и при условиях потока, характеризующихся относительным числом Рейнольдса  $Re_r$  от 40 до 50000, предпочтительно от 40 до 25000, более предпочтительно от 70 до 5000, и обычно от 100 до 2000 включительно. Кроме того, эта стадия кристаллизации предпочтительно выполняется при высокой температуре, обычно при температуре от 60 до 200°C, предпочтительно от 80 до 160°C.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления стадия формирования кристаллов цеолита (описанная выше стадия c) кристаллизации) выполняется в трубчатом реакторе, и 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.

После стадии кристаллизации полученные кристаллы отделяются от маточных растворов, например фильтрацией, центрифугированием и другими методиками, известными специалисту в данной области техники.

Возможно, и это представляет собой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, обеспечить рециркуляцию всех или некоторых из маточных растворов, т.е. отходящих вод синтеза, собираемых после извлечения, например фильтрацией, твердых веществ, получаемых на выходе из реактора непрерывного действия. Перед рециркуляцией маточные растворы могут необязательно подвергаться одной или более обработкам, выбираемым из ультрафильтрации, повторного концентрирования или дистилляции.

Рециркуляция маточных растворов имеет много преимуществ, и в частности позволяет экономить на сырье и рекуперировать тепло. Таким образом, рециркуляция маточных растворов позволяет, среди прочего, уменьшать общее потребление энергии процессом синтеза, количество используемого основного раствора (например, гидроксида натрия) и т.д.

Кристаллы, получаемые в конце стадии 4), необязательно подвергаются одной или более 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.

Промывка обычно осуществляется водой, чтобы обеспечить удаление остаточных маточных растворов, которые все еще могут присутствовать.

Сушка может выполняться при любой температуре, обычно при температуре от 40 до 150°C, в течение времени от нескольких минут до нескольких часов, обычно от нескольких минут до 10 ч. 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.

Активация кристаллов цеолита, которые предпочтительно предварительно высушиваются, обычно проводится при температуре от 150 до 800°C в течение от нескольких минут до нескольких часов, и обычно от нескольких минут до 10 ч.

Это устройство синтеза, которое позволяет осуществлять процесс по настоящему изобретению, может содержать в улучшенном варианте осуществления любое подходящее средство для улучшения теплообмена, переноса материала и т.д. внутри реакционной смеси во всем или в части процесса, например путем добавления источника (источников) ультразвуковых волн и/или микроволн, являющиеся лишь примерами средств, известных специалисту в данной области техники.

В одном особенно выгодном варианте осуществления процесс по настоящему изобретению содержит добавление на одной или более стадиях до, после или во время стадии кристаллизации одного или более затравочных агентов. Это добавление затравочного агента (агентов) позволяет в частности существенно ускорить стадию кристаллизации.

Затравочный агент (или зародыш) означает раствор или суспензию, в жидкой форме или в форме геля, твердого или жидкого вещества, которое способствует ориентации синтеза в направлении желаемого цеолита. Затравочные агенты 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.

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.

Как было указано выше, процесс синтеза в соответствии с настоящим изобретением содержит стадию непрерывной кристаллизации, которая выполняется по меньшей мере в одной реакционной зоне кристаллизации, подвергаемой перемешиванию, создающему в упомянутой композиции поток, характеризующийся относительным числом Рейнольдса ( $Re_r$ ), определенным выше.

Средства перемешивания могут быть любого типа, известного специалисту в данной области техники, и например, не ограничиваясь этим, когда реактор является трубчатым реактором, подходящим для непрерывной работы, этот трубчатый реактор может быть снабжен ограничениями (такими как кольца, дефлекторы, и т.д.), и может быть оборудован системой перемешивания, осциллирующей или пульсирующей системой (обеспечивающей перемещение реакционной среды назад и вперед, создаваемое с помощью, например, поршня, мембраны) и т.д., а также объединением из двух или более этих методик.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения процесс выполняется в трубчатом реакторе, необязательно, но предпочтительно, снабженном ограничениями и оборудованном системой, позволяющей придавать импульсы текучей среде, циркулирующей в реакторе, как например описано в заявке US 2009/0304890 (NiTech). Другие системы, которые позволяют получить по меньшей

мере одну реакционную зону, в которой поток характеризуется определенным выше относительным числом Рейнольдса ( $Re_r$ ), также могут быть подходящими для процесса по настоящему изобретению.

Таким образом, и в соответствии с одним особенно подходящим вариантом осуществления, процесс синтеза в соответствии с настоящим изобретением представляет собой непрерывный процесс, выполняемый в трубчатом реакторе, снабженном внутренними системами ограничений и пульсирующим устройством, и работающий при конкретных условиях, а именно:

амплитуда осцилляции пульсирующего устройства составляет от 20 до 400 мм, предпочтительно от 25 до 300 мм, и более предпочтительно от 30 до 200 мм, и

частота осцилляции составляет от 0,1 до 2 Гц, предпочтительно от 0,15 до 1,5 Гц, и более предпочтительно от 0,4 до 1 Гц.

Амплитуда осцилляции может тем не менее изменяться в широких пределах, и предпочтительно амплитуда составляет от  $0,5D$  до  $3D$ , предпочтительно от  $D$  до  $2D$ , где  $D$  - определенный выше эквивалентный диаметр реактора. Аналогичным образом в присутствии ограничений внутри трубчатого реактора упомянутые ограничения предпочтительно отстоят друг от друга на расстояние, составляющее от  $0,5D$  до  $3D$ , предпочтительно от  $D$  до  $2D$ .

Действительно, было отмечено, что для предотвращения загрязнения или, по крайней мере, для предотвращения чрезмерно быстрого загрязнения реактора, важно или даже необходимо генерировать локальные турбулентности внутри реактора посредством колебательных движений, прикладываемых к среде синтеза, имеющих амплитуду, которая должна составлять более 20 мм, предпочтительно от 20 до 400 мм, как было указано выше.

Кроме того, эта пульсирующая система, или осциллирующая система, предпочтительно может быть связана с ограничениями, расположенными во всем или в части реактора. В соответствии с одним вариантом осуществления эти ограничения присутствуют вдоль всего трубчатого реактора в форме колец, дефлекторов и т.д.

Соединение этих ограничений с подходящими осцилляциями (амплитуда и частота которых может варьироваться), прикладываемыми к реакционной среде в трубчатом реакторе, позволяет создать поток, характеризуемый относительным числом Рейнольдса  $Re_r$  внутри определенного выше диапазона значений.

Осцилляции, наложенные на реакционную среду, предпочтительно сопровождаемые присутствием ограничений в реакторе, позволяют создать оптимальное перемешивание, как осевое, так и радиальное. Это перемешивание не только необходимо для оптимального формирования кристаллов цеолита, но также и позволяет интенсифицировать обмены материалом внутри реакционной среды. В качестве другого преимущества это перемешивание также улучшает эффективность теплообмена.

Таким образом, было отмечено, что амплитуда колебаний должна быть достаточной для того, чтобы позволить твердым частицам, присутствующим в трубчатом реакторе, проходить через трубу обычным образом, одновременно очищая ограничения. Слишком низкая амплитуда может привести к засорению, тогда как слишком высокая амплитуда может быть вредной для качества кристаллизации. Выяснилось, что частота колебаний должна поддерживаться в определенном выше подходящем диапазоне, чтобы не вызывать описанных выше эффектов (засорение или плохое качество кристаллизации). Эта амплитуда предпочтительно, по меньшей мере, равна расстоянию между двумя ограничениями. Таким образом, реактор во всей его полноте может рассматриваться как каскад реакторов идеального перемешивания, каждый из которых воплощается пространством между двумя ограничениями.

Другое преимущество, связанное с процессом по настоящему изобретению, состоит в том, что модификация частоты осцилляции позволяет изменять размер получаемых кристаллов. В частности, возможно уменьшить размер кристаллов путем увеличения частоты осцилляции, и наоборот, увеличить размер кристаллов путем уменьшения частоты осцилляции.

Процесс в соответствии с настоящим изобретением в целом позволяет синтезировать кристаллы цеолита, имеющие размер частиц (среднечисловой диаметр, определяемый путем подсчета на изображении SEM), который может находиться в диапазоне от 0,1 до 20 мкм, предпочтительно от 0,2 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,3 до 8 мкм, и наиболее предпочтительно от 0,3 до 5 мкм. Процесс по настоящему изобретению позволяет в частности синтезировать кристаллы цеолита, имеющие чистоту, равную или больше чем 98%, и предпочтительно от 98 до 100%.

Внутри реактора, содержащего по меньшей мере одну зону перемешивания, где кристаллы формируются непрерывно, исходный гель и сформированные кристаллы подвергаются воздействию потока, чтобы исходный гель продвигался вдоль реактора, и таким образом обеспечивал выталкивание сформированных кристаллов к выходу из реактора. Как было указано выше, формируемые непрерывно кристаллы извлекаются на выходе из реактора в соответствии с потоком, характеризуемым определенным выше фактическим числом Рейнольдса ( $Re_n$ ), который может рассматриваться как ламинарный поток.

Таким образом, для того, чтобы достичь желаемого фактического числа Рейнольдса ( $Re_n$ ), можно изменять различные параметры, такие как эквивалентный диаметр трубчатого реактора и фактическая скорость потока. Слишком высокое фактическое число Рейнольдса скорее всего нарушит кристаллизацию, например за счет предотвращения кристаллизации или за счет создания кристаллических фаз, отличающихся от желаемой фазы. Слишком низкое фактическое число Рейнольдса может привести к риску

засорения реактора в непрерывном режиме.

Отслеживание скорости потока сырья на входе в реактор и/или производства кристаллов на выходе из реактора может осуществляться любым способом, известным специалисту в данной области техники, например посредством насосов, необязательно объединенных с регуляторами расхода.

Таким образом, например, было показано, что можно работать без загрязнения при использовании трубчатого реактора, снабженного осциллирующей системой, которая позволяет достичь определенного выше относительного числа Рейнольдса, и системой насосов, которая позволяет достичь определенного выше фактического числа Рейнольдса.

Время пребывания, равное 90 мин, позволяет получать кристаллы цеолита, имеющие чистоту больше чем 95%, или даже больше чем 98% в реакторе, имеющем длину обычно от 1 до 100 м и диаметр обычно от 0,5 до 30 см. Кристалличность определяется с помощью рентгеновской дифракции (XRD).

При работе с реактором, определенным в патентной заявке US 2009/0304890 (NiTech), и при рабочих условиях процесса по настоящему изобретению никакого засорения не наблюдалось после 24 ч непрерывной работы по приготовлению цеолита X-типа.

Кроме того, было возможно уменьшить размер кристаллов путем увеличения частоты осциллятора.

Следующие примеры позволяют проиллюстрировать настоящее изобретение без фактического придания какого-либо ограничительного характера объему желаемой защиты, который определяется посредством прилагаемой формулы изобретения.

Методики исследования.

Качественный и количественный анализ с помощью рентгеновской дифракции (XRD).

Чистота синтезируемых кристаллов цеолита оценивается с помощью рентгеновской дифрактометрии, известной специалисту в данной области техники под акронимом XRD. Эта идентификация выполняется на XRD-устройстве Bruker.

Этот анализ позволяет идентифицировать различные цеолиты, присутствующие в материале адсорбирующего вещества, поскольку каждый из цеолитов имеет уникальную дифрактограмму, определяемую расположением дифракционных пиков и их относительными интенсивностями.

Кристаллы цеолита 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.

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

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

Пример 1 (в соответствии с настоящим изобретением).

Непрерывный синтез цеолита А.

Непрерывный синтез цеолита А состоит в подаче в трубчатый реактор (внутренний диаметр=1,5 см, длина 20 м) среды синтеза, определенной ниже, к которой добавлено 1 мас.% зародышеобразующего геля, описываемого ниже.

Зародышеобразующий гель готовится путем добавления раствора силиката натрия с температурой  $35^\circ\text{C}$  к раствору алюмината натрия с температурой  $35^\circ\text{C}$ , чтобы получить гель с составом:  $2,66 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/1, 92 \text{ SiO}_2/65 \text{ H}_2\text{O}$ .

Раствор алюмината натрия готовится путем растворения глинозема в растворе гидроксида натрия при температуре кипения, а затем охлаждения до  $35^\circ\text{C}$ . Этот раствор содержит 938,7 г глинозема, 1539,0 г водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 50 мас.% и 1542,6 г воды.

Раствор силиката натрия готовится путем смешивания 2601 г силиката натрия с 486 г водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 50 мас.% и 2160 г воды, а затем нагревания до  $35^\circ\text{C}$ .

Зародышеобразующий гель выдерживается при  $35^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, а затем охлаждается до  $25^\circ\text{C}$  и выдерживается 20 ч при  $25^\circ\text{C}$ . Этот раствор может затем использоваться в качестве зародышей в синтезе цеолита А путем его непрерывного добавления к среде синтеза с содержанием, равным 1 мас.% по массе среды синтеза.

Среда синтеза готовится с использованием высокосдвиговой статорно-роторной мешалки, диаметр

ротора которой составляет 38,1 мм, а зазор между ротором и статором -0,2 мм. Раствор алюмината натрия с температурой 35°C и раствор силиката натрия с температурой 35°C смешиваются одновременно так, чтобы получить гель с составом: 3,5 Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2,0 SiO<sub>2</sub>/175 H<sub>2</sub>O.

Раствор алюмината натрия готовится путем растворения глинозема в растворе гидроксида натрия при температуре кипения, а затем охлаждения до 35°C. Этот раствор содержит 31824 г глинозема, 86402 г водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 50 мас.% и 273600 г воды.

Раствор силиката натрия готовится путем смешивания 91152 г силиката натрия с 8641 г водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 50 мас.% и 254880 г воды, а затем нагревания до 35°C.

Для приготовления среды синтеза камера встроенного в линию сдвигового смесителя Silverson одновременно питается двумя перистальтическими насосами: скорость потока раствора алюмината равна 220,5 г·мин<sup>-1</sup>, а скорость потока раствора силиката равна 211,5 г·мин<sup>-1</sup>. Подающие трубопроводы сначала заполняются водой.

Смешивание выполняется со скоростью вращения ротора 550 об·мин<sup>-1</sup>, которая соответствует скорости сдвига 54800 с<sup>-1</sup>. Среда синтеза непрерывно подается в статическую мешалку, в которую зародышеобразующий гель вводится при 25°C со скоростью потока 4,32 г·мин<sup>-1</sup> (1 мас.% среды синтеза).

Поток, который покидает статическую мешалку, состоит из смеси среды синтеза и зародышеобразующего геля, и имеет плотность 1200 кг·м<sup>-3</sup> и вязкость 5 мПа·с. Массовая доля 1/9 от этого потока напрямую подается в пульсирующий трубчатый реактор.

Пульсирующий трубчатый реактор первоначально нагревается за счет работы осциллятора (с амплитудой 50 мм и частотой 0,4 Гц). Сначала вода циркулирует при регулировке температуры масляной бани до 108°C, чтобы получить температуру внутри, равную 100°C. Затем в пилотную установку подается смесь среды синтеза и зародышеобразующего геля, произведенная с использованием статической мешалки с 17 элементами, сделанной из нержавеющей стали 316 и имеющей длину 12 5 мм, продаваемой компанией Fisher Scientific (справочный номер 1174-4119), при поддержании осцилляции с амплитудой 50 мм и частотой 0,4 Гц. При таких рабочих условиях фактическое число Рейнольдса (Re<sub>n</sub>) равно 13,7, а относительное число Рейнольдса (Re<sub>r</sub>) равно 240.

После 24 ч непрерывной работы не наблюдается никакого увеличения давления в оборудовании, считываемого на дифференциальном манометре, установленном во входном отверстии трубчатого реактора. Скорость потока питания, равная 2,4 л·ч<sup>-1</sup>, позволяет получить время пребывания в трубчатом реакторе 90 мин, достаточное для того, чтобы получить кристаллизованный цеолит LTA. Реакционная среда, извлеченная на выходе из трубы, фильтруется и промывается водой до получения нейтрального значения pH, а затем сушится при 80°C и активируется при 550°C.

Для очистки оборудования холодная вода циркулирует со скоростью потока 60 л·ч<sup>-1</sup> в течение 1 ч. Полученные кристаллы цеолита LTA имеют кристалличность 99%.

Пример 2 (сравнительный).

Непрерывный синтез цеолита А.

Когда непрерывный синтез выполняется в соответствии с рабочими условиями примера 1, но с уменьшением амплитуды осциллятора до 20 мм, тогда на дифференциальном манометре, установленном на входе трубчатого реактора, увеличение давления наблюдается только после 2 ч работы, что приводит к забивке оборудования после 3 час и 15 мин синтеза. При таких рабочих условиях фактическое число Рейнольдса равно 13,7, а относительное число Рейнольдса равно 38.

Пример 3 (в соответствии с настоящим изобретением).

Непрерывный синтез цеолита Х.

Путем воспроизведения рабочих условий примера 1 и модификации природы композиции начальной реакционной среды, синтез фюзитного цеолита типа Х выполняется непрерывно в течение 24 ч. Кристаллы цеолита Х, получаемые на выходе трубчатого реактора, имеют кристалличность 99%. Дифрактограмма этих кристаллов представлена на чертеже.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ непрерывного приготовления кристаллов цеолита, включающий в себя, по меньшей мере, следующие стадии:

- а) непрерывную подачу композиции, способной к образованию кристаллов цеолита;
- б) непрерывное введение упомянутой композиции по меньшей мере в одну реакционную зону кристаллизации, подвергаемую перемешиванию, создающему поток упомянутой композиции, характеризуемый относительным числом Рейнольдса Re<sub>r</sub> от 40 до 50000 включительно,
- в) непрерывное извлечение кристаллов, сформированных на стадии б), в соответствии с потоком, характеризуемым фактическим числом Рейнольдса Re<sub>n</sub> от 1 до 1500 включительно.

2. Способ по п.1, в котором разность между относительным числом Рейнольдса Re<sub>r</sub> и фактическим числом Рейнольдса Re<sub>n</sub> строго больше чем 50, предпочтительно строго больше чем 100, более предпочтительно строго больше чем 150, и наиболее предпочтительно строго больше чем 180.

3. Способ по п.1 или 2 для приготовления кристаллов любого цеолита типа MFI, и в частности си-

ликалита, любого цеолита типа MOR, типа OFF, типа MAZ, типа CHA и типа HEU, любого цеолита типа FAU, и в частности цеолита Y, цеолита X, цеолита MSX, цеолита LSX, любого цеолита типа EMT или любого цеолита типа LTA, т.е. цеолита A, и также других цеотипов.

4. Способ по п.3 для приготовления кристаллов цеолита, где цеолит выбирается из цеолитов типа MFI, и в частности силикалита, типа FAU, и в частности цеолита Y, цеолита X, цеолита MSX, цеолита LSX, и типа LTA, т.е. цеолита A, а также цеолитов типа CHA и цеолитов типа HEU.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий в себя, по меньшей мере, следующие стадии:

1) непрерывного приготовления композиции, способной образовывать кристаллы цеолита, для получения среды синтеза,

2) добавления зародышей к среде синтеза, полученной на стадии 1),

3) непрерывного выполнения при перемешивании реакции для формирования кристаллов цеолита в соответствии со стадиями а), б) и с) по п.1,

4) непрерывной фильтрации для отделения кристаллов, получаемых из маточных растворов, и

5) необязательно рециркуляции маточных растворов.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию кристаллизации выполняют при температуре от 60 до 200°C, предпочтительно от 80 до 160°C.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий в себя добавление на одной или более стадиях до, после или во время стадии кристаллизации одного или более затравочных агентов.

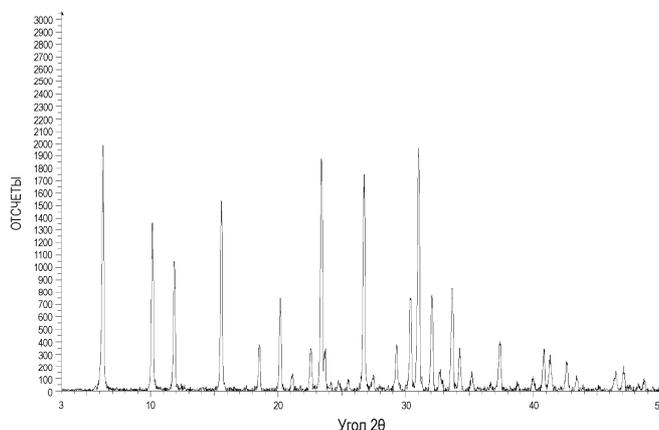
8. Способ по п.8, в котором затравочный агент выбирают из зародышеобразующего геля, кристалла, минеральной частицы любой природы, а также их смесей.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, который выполняют в трубчатом реакторе, необязательно снабженном ограничениями и оборудованном системой перемешивания, осциллирующей или пульсирующей системой, а также комбинацией из двух или более из этих технологий.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, выполняемый в трубчатом реакторе, снабженном внутренними системами ограничений и пульсирующим устройством, и работающий при конкретных условиях, а именно:

амплитуда осцилляции пульсирующего устройства составляет от 20 до 400 мм, предпочтительно от 25 до 300 мм, и более предпочтительно от 30 до 200 мм, и

частота осцилляции составляет от 0,1 до 2 Гц, предпочтительно от 0,15 до 1,5 Гц, и более предпочтительно от 0,4 до 1 Гц.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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