

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043359**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.17

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

(21) Номер заявки
202090411

(22) Дата подачи заявки
2018.07.31

(54) СПОСОБ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕОЛИТА

(31) **1712238.3; 1713838.9; 1714001.3;
1714025.2**
(32) **2017.07.31; 2017.08.29; 2017.08.31;
2017.09.01**

(33) **GB**(43) **2020.05.22**(86) **PCT/EP2018/070702**(87) **WO 2019/025428 2019.02.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**КАТОЛИКЕ УНИВЕРСИТЕЙТ
ЛЁВЕН (BE)**

(72) Изобретатель:
**Вербукен Динни, Селс Берг Ф.,
Д'Аллуэн Мартин А. (BE)**

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(56) BINTENG WANG ET AL.:
"Influence of Parent Type on Catalytic
Performance of Hierarchical Y Prepared by
Post-Treatment", CURRENT CATALYSIS, vol. 6,
№ 1, 28 February 2017 (2017-02-28), pages
42-49, XP055513642, ISSN: 2211-5447, DOI:
10.2174/22115447056661609091142, abstract, page
43, left-hand column, paragraphs 4-7; table 1

US-A1-2014128246

WO-A1-9507236

W. LUTZ ET AL.: "Phase Transformations
in Alkaline and Acid Leached Y Zeolites
Dealuminated by Steaming", ZEITSCHRIFT
FUR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE
CHEMIE, vol. 626, № 6, 1 June 2000
(2000-06-01), pages 1460-1467, XP055513702,
DE, ISSN: 0044-2313, DOI: 10.1002/
(SICI)1521-3749(200006)626:6<1460::AID-
ZAAC1460>3.0.CO;2-X, page 1461, left-hand
column, paragraph 5

(57) Изобретение в целом относится к способу получения обработанного цеолита с топологией фожазита с объемом мезопор 0,05 мл/г или более и размером элементарной ячейки не более 24,70 Å, где способ состоит из двух или трех отдельных обработок, которые разделены стадией отделения твердого вещества, при этом по меньшей мере одна из обработок представляет собой обработку основанием и по меньшей мере одна из обработок представляет собой обработку кислотой. Также изобретение относится к обработанным цеолитам с топологией фожазита, полученным в соответствии с указанным способом. Способ обеспечивает получение улучшенных физико-химических и каталитических свойств цеолитов, при этом размер частиц и кристаллов не подвергается негативному влиянию. Соответственно цеолиты, полученные таким образом, можно легко восстанавливать из щелочного раствора. Последнее представляет проблему в предшествующем уровне техники.

B1**043359****043359****B1**

Область техники

Настоящее изобретение в целом относится к способу проведения контролируемых последовательных обработок щелочью или кислотой цеолитов с получением улучшенных физико-химических и каталитических свойств, тогда как размер частиц и кристаллов не подвергается негативному влиянию. Соответственно цеолиты, полученные таким образом, можно легко извлекать из щелочного раствора.

Предпосылки к созданию изобретения

Цеолиты представляют собой микропористые структуры на основе оксида, представляющего собой алюмосиликат, которые характеризуются четко выраженными пористыми структурами вследствие высокой степени кристалличности. Кристаллические алюмосиликатные цеолиты могут быть природного и синтетического происхождения. В протонной форме кристаллические алюмосиликатные цеолиты в общем представлены формулой $H_xAl_xSi_{1-x}O_2$, где "H" представляет собой (способный к обмену) протон, который уравнивает электровалентность тетраэдра. Количество способных к обмену протонов называют катионообменной емкостью (СЕС). Точный тип структуры алюмосиликатного цеолита обычно определяется конкретным молярным соотношением кремния к алюминию (Si/Al) и размерами пор клеточной структуры. Размер микропор (обычно в диапазоне 0,4-1 нм) может быть указан в виде количества Т-атомов наименьшего диаметра, так называемых "членов кольца" (MR). Используя данное определение, наиболее распространенные промышленные цеолиты включают микропоры 8 MR, 10 MR или 12 MR. Структура цеолита также может быть получена, помимо диоксида кремния и оксида алюминия, с применением фосфатов, которые образуют класс кристаллических микропористых силикоалюмофосфатов (SAPO). Кроме того, если диоксид кремния отсутствует, образуются кристаллические микропористые алюмофосфаты (AIPO). SAPO и AIPO, подобно цеолитам, обладают уникальными пористыми и кислотными свойствами, обеспечивающими их широкое применение в промышленности для катализа, адсорбции и ионного обмена.

В последнее время многоуровневые (мезопористые) цеолиты, SAPO и AIPO привлекли значительное внимание в связи с их потенциальными преимуществами в катализе вследствие их высокой наружной площади поверхности, уменьшенных значений длины диффузионного пути и открытых активных участков. Образование вторичной сети мезопор (обычно в диапазоне 2-50 нм) приводит к существенным изменениям свойств материалов, которые влияют на характеристики цеолитов в традиционных областях применения, таких как катализ и разделение. Количество доступных активных участков быстро увеличивается с увеличением пористости материала. Кроме того, многоуровневые кристаллы цеолита демонстрируют уменьшенные значения длины диффузионного пути по сравнению с обычными микропористыми цеолитами, AIPO или SAPO. Соответственно данные материалы достигли превосходных характеристик во многих каталитических реакциях, таких как крекинг, алкилирование и изомеризация.

Многоуровневые цеолиты могут быть получены с применением широкого диапазона восходящих и нисходящих процедур. Восходящие процедуры подразумевают изменение гидротермального синтеза цеолитов, например, при использовании органических матриц или путем удлинения времени кристаллизации. Тем не менее наиболее интересным с точки зрения промышленности вариантом является (нисходящая) постсинтетическая модификация обычных коммерчески доступных микропористых цеолитов. Ключевой обработкой в последней категории является применение обработки основанием, так называемой "десиликации". Данный подход предусматривает приведение цеолитов в контакт в щелочных водных растворах с получением многоуровневых цеолитов путем удаления части твердого вещества с получением внутрикристаллических или межкристаллических мезопор. Обработки основанием позволяют превратить практически любой обычный цеолит в его улучшенный многоуровневый аналог. Кроме того, в случае SAPO и AIPO обработки основанием обеспечивают получение улучшенного каталитического аналога.

Помимо цели образования мезопор, в результате чего образуются многоуровневые кристаллические материалы, обработки щелочью также можно проводить для вымывания нежелательных фаз из двухфазных материалов. Например, выщелачивание с помощью NaOH можно применять для удаления нежелательных примесей ZSM-5 из цеолитов ZSM-22. Кроме того, выщелачивание основанием можно применять для селективного выщелачивания элементов из материалов, содержащих широкий диапазон элементов. Например, при применении в отношении цеолитов выщелачивание основанием селективно в отношении кремния. В свою очередь, при применении в отношении SAPO выщелачивание основанием является наиболее селективным в отношении фосфора. Таким образом, обработки основанием позволяют регулировать, кроме (мезо)пористости, другие физико-химические свойства получаемого материала, такие как валовой состав, распределение элементов в кристаллах и кислотность.

Обработки основанием проводят путем непосредственного добавления цеолита в водный раствор основания обычно при высоком pH (>12), и следовательно, высокой концентрации основания (например, >0,1 M NaOH) и обеспечения реакции твердого вещества с основанием обычно в течение 30 мин. За данной процедурой следует фильтрация, обычно выполняемая путем фильтрации с воронкой Бюхнера. Для цеолитов 10 MR, например, каркасных топологий, таких как MFI, FER, TON, при обработке щелочью обычно достаточно только неорганического основания (обычно NaOH). Тем не менее в случае цеолитов 12 MR, таких как цеолиты с топологией FAU или BEA, может потребоваться добавление органических

веществ, таких как бромид тетрапропиламмония (TRABr) или диэтиламин, к раствору щелочи для поддержания характерных для цеолита свойств, таких как кристалличность, кислотность и микропористость. SAPO и AIPO в целом являются более чувствительными, чем цеолиты, что требует применения (неорганических) бессолевого растворов щелочи, полученных из аминов или ТРАОН для получения улучшенных твердых веществ.

Обработки щелочью (основанием) часто проводят в виде одной обработки в последовательности постсинтетических модификаций. Например, для получения многоуровневого цеолита Y с улучшенными каталитическими свойствами можно проводить последовательность из 3 последовательных обработок "кислота-основание-кислота". В качестве альтернативы в случае клиноптилолита (природный цеолит) сообщалось о последовательности из 6 последовательных обработок (4 раза кислотой, основанием, кислотой). Кроме того, в случае ZSM-5 и ZSM-22 сообщалось о двух обработках (основание - кислота). После каждой отдельной обработки необходима стадия фильтрации и сушки. В целом обработки кислотой обеспечивают в результате удаление Al (в то время как выщелачивание основанием обычно приводит к избирательному выщелачиванию Si), и их влияние на цеолит, как правило, заметно отличается от обработки основанием. Например, при обработке кислотой перед обработкой основанием эффективно удаляется алюминий из каркаса цеолита, что повышает эффективность последующей обработки основанием. В свою очередь, обработка кислотой, которую проводят после обработки основанием, была описана как мягкое промывание кислотой, и нацелена преимущественно на удаление "остатков Al" с внешней поверхности. Данные остатки Al были образованы в ходе предварительной обработки щелочью. Следовательно, эффективность промывания кислотой тесно связана с эффективностью предшествующей обработки щелочью. Обработки кислотой, выполняемые до и после обработки щелочью, обычно выполняются аналогичным образом по сравнению с обработкой щелочью: цеолит добавляют непосредственно в водный раствор кислоты, обычно с низким pH (<4), с последующей фильтрацией, обычно выполняемой путем фильтрации с воронкой Бюхнера. Тем не менее влияние кислоты принципиально отличается (удаление главным образом Al вместо главным образом Si в случае основания). Например, обработки кислотой, выполненные до или после обработки щелочью, часто занимают значительно больше времени (обычно 1 ч или дольше).

Помимо вышеупомянутых преимуществ выщелачивания основанием, необходимо отметить несколько серьезных недостатков выщелачивания основанием. Во-первых, следует в большинстве случаев избегать применения органических веществ, поскольку их необходимо удалять путем сжигания. Данный способ не только приводит к разрушению дорогостоящих органических веществ, но в нем также требуется тщательный уход за образующимися продуктами сгорания, что само по себе является дорогостоящей процедурой. Простые амины, такие как диэтиламин, применяемые в качестве основания для выщелачивания цеолитов 12 MR (бета и USY), AIPO и SAPO, можно легко извлекать вследствие их высокой летучести, что повышает их промышленную привлекательность. Тем не менее применения катионов тетраалкиламмония (ТАА), таких как TRABr и бромид цетилтриметиламмония (СТАBr), предпочтительно избегают, поскольку они являются более дорогостоящими, и их необходимо удалять посредством термической обработки, приводящей к образованию нежелательных потоков, таких как CO₂, NO_x, H₂O и/или взрывчатые органические вещества. Следовательно, крайне важно сократить применение органических веществ, особенно ТАА.

Во-вторых, выщелоченные основанием цеолиты (с дополнительными обработками кислотой или без них), как сообщается, даже в оптимальных условиях с органическими молекулами обычно демонстрируют сильно повышенные показатели мезопористости. Однако чаще всего они также могут демонстрировать нежелательные случаи снижения свойств цеолита. Типичными примерами этого являются кристалличность, кислотность Бренстеда и микропористость. Данные случаи снижения были зарегистрированы для большинства многоуровневых или мезопористых цеолитов, полученных с помощью обработки щелочью или последовательных обработок кислотой и щелочью, как показано в табл. А раздела примеров.

Важным недавним развитием стало осознание того, что, помимо степени вторичной пористости, также решающее значение имеет качество пор. Наблюдалось, что особенно в цеолитах с высоким содержанием диоксида кремния (Si/Al > около 10) выщелачивание основанием может приводить к образованию мезопор, которые являются (частично) кавитированными. В таком случае чем больше кавитация, тем меньше каталитические преимущества. Следовательно, при постоянных поверхности или объеме мезопор желательной является наименьшая степень кавитации мезопор.

Наконец, обработка основанием может привести к заметному уменьшению размера кристаллов цеолита. Данное уменьшение связано с фрагментацией, которая может приводить к образованию фрагментов с размером в диапазоне 5-100 нм. Они представляют собой коллоидно-стабильные частицы, которые очень трудно отделить с применением обычных способов фильтрации с помощью пористых фильтрующих мембран, и для них требуется применение дорогостоящих промышленных способов разделения, таких как высокоскоростные промышленные центрифуги. Соответственно суспензия цеолита после выщелачивания основанием часто крайне трудно фильтровать, как показано в табл. А раздела примеров.

Следовательно, желательным является обеспечение более эффективного способа, который обеспе-

чивает тот же эффект (повышенную мезопористость), но обеспечивает получение твердых веществ, обладающих более высокими характерными для цеолита свойствами, пониженной степенью кавитации, уменьшенным количеством органических добавок и/или сохраненным размером кристаллов. Кроме того, такой улучшенный способ предпочтительно характеризуется аналогичными или уменьшенными количеством вовлеченных стадий, общим времени способа и количеством образующейся сточной воды. Полученные материалы могут иметь улучшенные свойства для получения технических катализаторов или для применения в процессах катализа, адсорбции или ионного обмена.

Краткое описание изобретения

В соответствии с целью настоящего изобретения, которое реализовано и широко описано в данном документе, настоящее изобретение в широком смысле относится к способу проведения последовательной обработки кислотой и щелочью цеолитов, обладающих улучшенными физико-химическими (цеолитными) и каталитическими свойствами. Данные улучшенные свойства могут сочетать повышенную мезопористость с более высокой кислотностью Бренстеда, более высокую мезопористость, более высокую мезопористость, более высокую кристалличность и/или их комбинации.

В одном аспекте настоящее изобретение относится к способу получения обработанного цеолита с топологией фожазита с объемом мезопор 0,05 мл/г или более и размером элементарной ячейки не более 24,70 Å, где способ состоит из двух или трех отдельных обработок, которые разделены стадией отделения твердого вещества, при этом

по меньшей мере одна из обработок представляет собой обработку основанием, которая предусматривает стадии

a) обеспечения цеолита в количестве m_s ;

b) обеспечения общего количества основания $m_{b, \text{общ.}}$; и

c) приведения цеолита в контакт с количеством основания $m_b(t)$ в водном растворе с температурой от комнатной температуры до 100°C и pH от по меньшей мере 10 до не более 14 и обеспечения их реакции, где основание непрерывно добавляют к цеолиту в течение периода времени Δt для общего количества основания $m_{b, \text{общ.}}$, причем период времени Δt составляет по меньшей мере 15 с; и

по меньшей мере одна из обработок представляет собой обработку кислотой, которая предусматривает стадии

d) обеспечения цеолита в количестве m_s ;

e) обеспечения общего количества кислоты $m_{a, \text{общ.}}$; и

f) приведения цеолита в контакт с количеством кислоты $m_a(t)$ в водном растворе с температурой от комнатной температуры до 100°C и pH от по меньшей мере 0 до не более 5 и обеспечения их реакции, где кислоту непрерывно добавляют к цеолиту в течение периода времени Δt для общего количества кислоты $m_{a, \text{общ.}}$, причем период времени Δt составляет по меньшей мере 15 мин;

с получением таким образом обработанного цеолита,

где в зависимости от порядка обработок m_s означает либо необработанный цеолит, либо цеолит, полученный в результате ранее выполненной обработки в соответствии со стадией c) или стадией f), и

где максимальное количество основания $m_{b, \text{макс.}}$ для $m_b(t)$, приведенного в контакт с цеолитом m_s в любой момент времени t на стадии c), меньше чем $m_{b, \text{общ.}}/m_s$, при этом $m_{b, \text{макс.}}$ составляет не более $0,25 \times m_{b, \text{общ.}}$, и

где общее количество основания $m_{b, \text{общ.}}$ представлено в форме твердой щелочи или щелочного раствора, и

где максимальное количество кислоты $m_{a, \text{макс.}}$ для $m_a(t)$, приведенной в контакт с цеолитом m_s в любой момент времени t на стадии f), меньше чем $m_{a, \text{общ.}}/m_s$, при этом $m_{a, \text{макс.}}$ составляет не более $0,25 \times m_{a, \text{общ.}}$, и

где общее количество кислоты $m_{a, \text{общ.}}$ представлено в форме твердой кислоты или кислотного раствора.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления цеолит подвергают обработке основанием с последующим отделением твердого вещества с последующей обработкой кислотой.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления цеолит подвергают обработке кислотой с последующим отделением твердого вещества с последующей обработкой основанием.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления максимальное количество основания $m_{b, \text{макс.}}$ для $m_b(t)$ в любой момент времени t на стадии c) составляет не более $0,10 \times m_{b, \text{общ.}}$.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления максимальное количество кислоты $m_{a, \text{макс.}}$ для $m_a(t)$ в любой момент времени t на стадии f) составляет не более $0,10 \times m_{a, \text{общ.}}$.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления

стадия a) предусматривает a') обеспечение цеолита в количестве m_s , суспендированного в воде; и

стадия d) предусматривает d') обеспечение цеолита в количестве m_s , суспендированного в воде.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления основание представляет собой неорганическое основание из группы, включающей NH_4OH , NaOH , KOH и LiOH , или основание представляет собой органическое основание, такое как гидроксид тетрапропиламмония, диэтиламин, дипропиламин, гидроксид тетрабутиламмония и гидроксид тетраэтиламмония или их комбинации.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления обработку кислотой проводят с применением неорганической кислоты, выбранной из группы, включающей HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, H₃BO₃, или обработку кислотой проводят с применением органической кислоты, выбранной из группы, включающей щавелевую кислоту, лимонную кислоту, уксусную кислоту, бензойную кислоту, муравьиную кислоту, этилендиаминтетрауксусную кислоту (H₄EDTA), динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na₂H₂EDTA) или любые их комбинации.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления способ предусматривает обработку основанием, включающую ряд добавлений основания на обработку (x), которые не разделены стадией отделения твердого вещества, такой как стадия фильтрации, и количество добавленного основания на добавление ($m_{b, i}$, где $i=1\dots x$) характеризуется тем, что x не равняется 1, предпочтительно x равняется по меньшей мере 2, предпочтительно по меньшей мере 3, предпочтительно по меньшей мере 4.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления способ предусматривает обработку кислотой, включающую ряд добавлений кислоты на обработку (x), которые не разделены стадией отделения твердого вещества, такой как стадия фильтрации, и количество добавленного основания на добавление ($m_{a, i}$, где $i=1\dots x$) характеризуется тем, что x не равняется 1, предпочтительно x равняется по меньшей мере 2, предпочтительно по меньшей мере 3, предпочтительно по меньшей мере 4.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления количество обработок равняется 2, необработанный цеолит представляет собой фожазит с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,70 до 24,50 Å, а обработку основанием, включающую стадии a), b) и c), выполняют после обработки кислотой, включающей стадии d), e) и f).

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления количество обработок равняется 2, необработанный цеолит представляет собой фожазит с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,375 до 24,300 Å, а обработку кислотой, включающую стадии d), e) и f), выполняют после обработки основанием, включающей стадии a), b) и c).

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления количество обработок равняется 3, необработанный цеолит представляет собой фожазит с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,70 до 24,50 Å, а обработку основанием, включающую стадии a), b) и c), выполняют перед обработкой кислотой и после еще одной обработки кислотой, при этом каждая обработка кислотой включает стадии d), e) и f).

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления скорость добавления количества основания в течение времени составляет не более 3,0 ммоль·г⁻¹·мин⁻¹, предпочтительно не более 1,0 ммоль·г⁻¹·мин⁻¹, предпочтительно не более 0,5 ммоль·г⁻¹·мин⁻¹.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления скорость добавления количества кислоты в течение времени составляет не более 1,0 ммоль·г⁻¹·мин⁻¹, предпочтительно не более 0,1 ммоль·г⁻¹·мин⁻¹, предпочтительно не более 0,01 ммоль·г⁻¹·мин⁻¹.

В одном аспекте настоящее изобретение относится к цеолиту с топологией фожазита, полученному в соответствии со способом по любому из аспектов и вариантов осуществления, описанных в данном документе, с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,375 до 24,300 Å, с объемом мезопор по меньшей мере 0,30 мл/г и одной или более из следующих характеристик:

кислотность Бренстеда, составляющая по меньшей мере 450 мкмоль·г⁻¹, измеренная с помощью пиридина;

кристалличность, составляющая по меньшей мере 75% относительно стандартного цеолита NaY и по меньшей мере 90% по сравнению со стандартным образцом оксида алюминия NIST (SRM 676).

В одном аспекте настоящее изобретение относится к цеолиту с топологией фожазита, полученному в соответствии со способом по любому из аспектов и вариантов осуществления, описанных в данном документе, с размером элементарной ячейки от 24,60 до 24,40 Å, с объемным атомным отношением Si/Al, превышающим 7,5, с объемом мезопор по меньшей мере 0,30 мл/г и объемом микропор по меньшей мере 0,20 мл/г.

Краткое описание графических материалов

Настоящее изобретение станет более понятным из подробного описания, приведенного в данном документе ниже, и прилагаемых графических материалов, которые приведены только в качестве иллюстрации и, таким образом, не являются ограничивающими для настоящего изобретения, и где на чертеже показан общий обзор способа для подвергания пористого твердого вещества ряду обработок кислотой или основанием. Обычно в фиксированном объеме воды каждую обработку выполняют, сначала добавляя основание или кислоту в реактор, после чего добавляют пористое твердое вещество и обеспечивают прохождение реакции при интенсивном механическом перемешивании. На чертеже тем не менее показаны несколько добавлений в ходе каждой отдельной обработки.

На чертеже

x представляет собой количество добавлений основания или кислоты на реакцию,

m_b и m_a - количество основания или кислоты, добавленных на добавление, соответственно,

y - количество добавлений твердого вещества на реакцию (всегда равно 1), и

m_s - количество добавленного твердого вещества на добавление, а z представляет количество обработок.

В предшествующем уровне техники значения x и y на обработку равняются 1. В дополнительных вариантах осуществления в данном подробном описании значения y и m_s не изменены. В настоящем изобретении x не равняется одному (предпочтительно $x \geq 2$) по меньшей мере для двух отдельных последовательных обработок ($z \geq 2$), в которых по меньшей мере одна обработка представляет собой обработку щелочью, и в которой по меньшей мере одна обработка представляет собой обработку кислотой.

Подробное описание вариантов осуществления настоящего изобретения

Следующие термины представлены исключительно для способствования пониманию настоящего изобретения.

Термин "комнатная температура", используемый в данной заявке, означает температуру в диапазоне от 12 до 30°C, предпочтительно в диапазоне от 16 до 28°C, более предпочтительно в диапазоне от 17 до 25°C и наиболее предпочтительно составляет от примерно 20 до 23°C.

Термин "молекулярное сито", используемый в данном документе, означает твердое вещество с порами, имеющими размер молекул. Он включает без ограничения микропористые и мезопористые материалы, АIPO и (синтетические) цеолиты, сшитые или несшитые глины, клатрасилы, клатраты, углеродные молекулярные сита, мезопористый диоксид кремния, алюмосиликат (например, типа MCM-41 с упорядоченной системой пор), микропористые титаносиликаты, такие как ETS-10, мочевины и родственные основные вещества, пористые оксиды металлов. Молекулярные сита могут характеризоваться мультимодальным распределением пор по размерам, также называемым упорядоченными ультрамикropорами (обычно менее 0,7 нм), супермикropорами (обычно в диапазоне приблизительно 0,7-2 нм) или мезопорами (обычно в диапазоне от приблизительно 2 до 50 нм). Конкретным типом молекулярного сита, предусмотренным в настоящем изобретении, являются кремниевые молекулярные сита, более конкретно кремниевые цеолиты, цеолиты и/или аморфные микропористые кремниевые материалы. Среди известных на сегодняшний день твердых веществ те вещества, которые имеют однородные каналы, такие как цеолиты, представленные пористыми кристаллическими силикатами алюминия и пористыми кристаллическими фосфатами алюминия (АIPO), определяют как молекулярные сита, поскольку они селективно адсорбируют молекулы, размер которых меньше размера входа в канал, или они обеспечивают возможность прохождения молекул через канал. С точки зрения кристаллографии, цеолиты являются полностью кристаллическими веществами, в которых атомы и каналы расположены в полной регулярности. Данные полностью кристаллические молекулярные сита получают естественным путем или синтезируют посредством гидротермальных реакций. Количество полностью кристаллических молекулярных сит, полученных или синтезированных к настоящему времени, составляет несколько сотен видов. Они играют важную роль в качестве катализаторов или подложек в современной химической промышленности вследствие своих характеристик, включающих селективную адсорбцию, кислотность и способность к ионному обмену. Молекулярные сита, как природные, так и синтетические, содержат широкий спектр кристаллических силикатов, содержащих положительные ионы. Данные силикаты можно описать как жесткий трехмерный каркас из SiO₄ и оксида элемента 13 группы периодической таблицы, например AlO₄, в котором тетраэдры сшиты посредством общих атомов кислорода, в результате чего соотношение всех атомов группы 13 и группы 14, например, кремния, и атомов кислорода составляет 1:2. Кристаллические микропористые полиморфы диоксида кремния представляют собой композиционные концевые элементы данных семейств композиционных материалов. Данные кремниевые молекулярные сита не имеют катионообменной емкости.

"Цеолит" может быть определен как кристаллический материал, химический состав которого включает по существу алюминий, кремний и кислород. Как правило, цеолиты описаны как алюмосиликаты с трехмерным каркасом и порами молекулярного размера. В прошлом было продемонстрировано, что цеолиты, как природные, так и синтетические, характеризуются каталитическими свойствами для различных типов конверсии углеводородов. Определенные цеолитные материалы представляют собой упорядоченные пористые кристаллические алюмосиликаты, имеющие определенную кристаллическую структуру, определяемую с помощью рентгеновской дифракции, в которой имеется большое количество более мелких полостей, которые могут быть связаны рядом еще меньших каналов или отверстий. Данные полости и поры имеют одинаковый размер в пределах определенного цеолитного материала. Поскольку размеры данных пор являются таковыми, что они принимают для адсорбции молекулы определенных размеров и не принимают молекулы большего размера, данные материалы известны как "молекулярные сита" и применяются множеством способов для использования данных свойств. Термин цеолит, используемый при раскрытии настоящего изобретения, также может означать любой член группы, включающей структурированные алюмосиликатные минералы, содержащие катионы, такие как натрий и кальций или, реже, барий, бериллий, литий, калий, магний и стронций, которые характеризуются формулой H_xAl_xSi_{1-x}O₂, где H может быть заменен любым другим одновалентным катионом или (если x , который относится к H, является кратным валентности) многовалентным катионом. Термин "цеолит" также означает открытую тетраэдрическую каркасную структуру, способную к ионному обмену, и свободно удерживаемые моле-

кулы воды, которые допускают обратимую дегидратацию. Термин "цеолит" также включает "материалы, связанные с цеолитом", или "цеотипы", которые получают путем замены Si^{4+} или Al^{3+} другими элементами, как в случае алюмофосфатов (например, $MeAPO$, $SAPO$, $EiAPO$, $MeAPSO$ и $EiAPSO$), галлофосфатов, цинкофосфатов, титаносиликатов и т.д. Цеолит может представлять собой кристаллический пористый материал с каркасной структурой, как описано в US 2013/0118954, или представленный в базе данных цеолитных структурных типов структурной комиссии IZA, где под следующими типами структур (из которых также можно определить плотность каркаса), определенными Международной ассоциацией по цеолитам, такими как тип ABW, тип ACO, тип AEI, тип AEL, тип AEN, тип AET, тип AFG AFI, тип AFN, тип AFO, тип AFR, тип AFS, тип AFT, тип AFX, тип AFY, тип AHT, тип ANA, тип APC, тип APD, тип AST, тип ASV, тип ATN, тип ATO, тип ATS, тип ATT, тип ATV, тип AWO, тип AWW, тип BCT, тип BEA, тип BEC, тип BIK, тип BOG, тип BPH, тип BRE, тип CAN, тип CAS, тип CDO, тип CFI, тип CGF, тип CGS, тип CHA, тип CHI, тип CLO, тип CON, тип CZP, тип DAC, тип DDR, тип DFO, тип DFT, тип DON, тип DON, тип EAB, тип EDI, тип EMT, тип EON, тип EPI, тип ERI, тип ESV, тип ETR, тип EUO, тип EZT, тип FAR, тип FAU, тип FER, тип FRA, тип GIS, тип GIU, тип GME, тип GON, тип GOO, тип HEU, тип IFR, тип IHW, тип IMF, тип ISV, тип ITE, тип ITH, тип ITW, тип IWR, тип IWV, тип IWW, тип JBW, тип KFI, тип LAU, тип LEV, тип LIO, тип LIT, тип LOS, тип LOV, тип LTA, тип LTL, тип LTN, тип MAR, тип MAZ, тип MEI, тип MEL, тип MEP, тип MER, тип MFI, тип MFS, тип MON, тип MOR, тип MOZ, тип MSE, тип MSO, тип MTF, тип MTN, тип MTT, тип MTW, тип MWW, тип NAB, тип NAT, тип NES, тип NON, тип NPO, тип NSI, тип OBW, тип OFF, тип OSI, тип OSO, тип OWE, тип PAR, тип PAU, тип PHI, тип PON, тип RHO, тип RON, тип RRO, тип RSN, тип RTE, тип RTH, тип RUT, тип RWR, тип RWY, тип SAO, тип SAS, тип SAT, тип SAV, тип SBE, тип SBN, тип SBS, тип SBT, тип SFE, тип SFF, тип SFG, тип SFH, тип SFN, тип SFO, тип SGT, тип SIV, тип SOD, тип SOS, тип SSF, тип SSV, тип STF, тип STI, тип STO, тип STT, тип SZR, тип TER, тип THO, тип TOL, тип TON, тип TSC, тип TUN, тип UEI, тип UFI, тип UOZ, тип USI, тип UTL, тип VET, тип VFI, тип VNI, тип VSV, тип WEI, тип WEN, тип YUG и тип ZON. Термин "цеолит" также включает "материалы, связанные с цеолитом", или "цеотипы", которые получают путем замены Si^{4+} или Al^{3+} другими элементами, как в случае алюмофосфатов (например, $MeAPO$, $AlPO$, $SAPO$, $EiAPO$, $MeAPSO$ и $EiAPSO$), галлофосфатов, цинкофосфатов, титаносиликатов и т.д. Обычно пористые вещества делятся по размеру пор, например, с размерами пор менее 2 нм классифицируются как микропористые вещества, от 2 до 50 нм классифицируются как мезопористые вещества, и более 50 нм классифицируются как макропористые вещества. Нецеолитные мезопористые виды диоксида кремния, такие как MCM-41 и SBA-15, могут характеризоваться значительной микропористостью. Данный тип микропористости тем не менее является "неупорядоченным" и не имеет четкой выраженности, и его не следует считать цеолитным. Микропористость, определенная в вариантах осуществления в данном документе, происходит главным образом из цеолитных микропор, связанных с каркасными топологиями. Например, для цеолитов USY с топологией фожазита микропористость образуется из четко выраженных микропор 0,74 нм, для бета-цеолита с топологией BEA микропористость происходит из четко выраженных пор 0,6 нм, а для цеолита ZSM-5 с топологией MFI микропористость происходит из четко выраженных пор 0,55 нм. Среди пористых веществ те вещества, которые имеют однородные каналы, такие как цеолит, определяются как молекулярные сита. До настоящего времени было обнаружено и синтезировано до сотен типов веществ. Цеолиты играют важную роль в качестве катализаторов или носителей в современной химической промышленности вследствие своих характеристик, включающих селективную адсорбцию, кислотность и способность к ионному обмену.

Ряд упорядоченных мезопористых материалов, в том числе MCM-41 и MCM-48, описан в патентах США № 5057296 и 5102643. Данные упорядоченные материалы характеризуются структурой, в которой мезопоры, однородные по размеру, расположены регулярно. MCM-41 имеет однородную структуру, демонстрирующую гексагональное расположение прямых мезопор, такое как соты, и характеризуется удельной площадью поверхности, составляющей около 1000 м²/г, измеренной с помощью способа BET (с применением адсорбции азота). Существующие молекулярные сита были получены с применением неорганических или органических катионов в качестве матриц, тогда как данные упорядоченные мезопористые материалы синтезированы путем жидкокристаллической матрицы с применением поверхностно-активных веществ в качестве матриц. Данные упорядоченные мезопористые материалы характеризуются тем преимуществом, что их размеры пор можно регулировать в диапазоне от 1,6 до 10 нм путем регулирования видов поверхностно-активных веществ или условий синтеза, применяемых в способе получения. Упорядоченные мезопористые материалы, обозначенные как SBA-1, -2 и -3, были описаны в Science (1995), 268:1324. Их каналы расположены регулярно, в то время как составляющие атомы демонстрируют расположение, подобное аморфному диоксиду кремния. Упорядоченные мезопористые материалы имеют регулярно расположенные каналы большего размера, чем у существующих цеолитов, что позволяет применять их в реакциях адсорбции, выделения или каталитического превращения относительно крупных молекул.

В общем настоящее изобретение относится к способу получения уникальных неорганических твердых веществ путем применения последовательностей контролируемых обработок кислотой и щелочью в отношении существующих неорганических пористых твердых веществ, например, кристаллических

твердых частиц, без отрицательного влияния на размер частиц или кристаллов, и для получения конечного продукта твердых веществ с улучшенными физико-химическими и каталитическими свойствами. Способ по настоящему изобретению может обеспечивать твердые вещества, которые легко извлекаются из щелочного раствора после обработки. В конкретном варианте осуществления способ предусматривает применение последовательностей обработок кислотой и основанием, в которых каждая обработка включает поэтапное приведение основания или кислоты в контакт с пористым твердым веществом, в результате чего достигаются улучшенные физико-химические свойства. В дополнение к улучшенным физико-химическим свойствам, улучшенным каталитическим свойствам и улучшенным фильтрационным характеристикам настоящее изобретение может обеспечивать уменьшение количества органических веществ, которые часто применяют для сохранения микропористости, кристалличности и кислотности при выщелачивании щелочью или кислотой.

Используемый в данном документе термин "Al в каркасе" означает тетраэдрически координированный Al. Свойства твердых веществ могут быть оценены с применением адсорбции азота при 77 К, поскольку это представляет собой общеизвестную методику количественного определения характерных для цеолита свойств (относящихся к кристаллическим микропористым твердым веществам), а также степени мезопористости в твердом веществе. Показатель, который получен из изотермы азота, представляет собой полную площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$). Последняя получена путем применения модели ВЕТ, и она дает представление об общей пористости (микропорах и мезопорах) твердых веществ. Характерные для цеолита свойства могут быть изучены с использованием микропористости ($V_{\text{микро}}$), которая получена в результате построения t-графика адсорбционной ветви изотермы, предпочтительно нанесенного в пределах толщины 0,35-0,50 нм. Поскольку активные участки (участки Бренстеда, описанные ниже) расположены в микропорах, предпочтительным является, чтобы после постсинтетической модификации с применением обработок кислотой и основанием объем микропор оставался как можно ближе к таковому у исходного цеолита.

Измерения сорбции азота проводили с применением прибора Micromeritics TriStar 3000, управляемого с помощью программного обеспечения TriStar 3000 (Micromeritics) версии 6.03. Перед экспериментом сорбции образцы дегазировали в течение ночи в потоке N_2 при нагревании до 300°C ($5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$). Способ t-графика, как описано в Microporous Mesoporous Mater, 2003, 60, 1-17, применяли для различения микро- и мезопор (диапазон толщины=0,35-0,50 нм, с использованием уравнения толщины Харкинса и Джуры, и коэффициент преобразования плотности=0,0015468). Для точного сравнения микропористости, полученной из t-графика, между твердыми частицами предпочтительным является применение того же способа t-графика, диапазона толщины и уравнения толщины. Например, если t-график применяют в узком диапазоне при высоких значениях относительного давления (например, при $p/p_0=0,30-0,35$), полученная в результате микропористость может быть завышенной оценкой. Способ t-графика также обеспечивает нахождение внешней поверхности (называемой " $S_{\text{мезо}}$ "), которую применяют в качестве показателя степени вторичной пористости. Общий объем пор ($V_{\text{пор}}$) определяли при относительном давлении ($p/p_0=0,98$). Объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$) определяли как $V_{\text{мезо}}=V_{\text{пор}}-V_{\text{микро}}$.

В случае если неорганические пористые твердые вещества являются кристаллическими, цеолитами, SAPO, AlPO, то сохранение характерных свойств может быть проверено с использованием рентгеновской дифракции (XRD). Данная методика обеспечивает специфичную для топологии рефлектограмму. Относительную кристалличность, показательную для общих характерных для цеолита свойств, можно оценить путем объединения нескольких характеристических пиков с применением способов, таких как описанные в ASTM D3906 (для фожазитовых цеолитов) ASTM 5758 (для цеолитов ZSM-5), ASTM WK9245 (для морденитовых цеолитов) и ASTM D5357 (для цеолитов NaA). Предпочтительным является, если обработанный кислотой и щелочью образец характеризуется как можно более высокой степенью кристалличности по сравнению с исходным кристаллическим неорганическим твердым веществом. В случае фожазитов относительную кристалличность сравнивают с промышленным стандартом - цеолитом NaY, предоставленным Zeolyst (код поставщика "CBV 100"). Кроме того, относительную кристалличность цеолитов количественно определяют путем сравнения со стандартным образцом оксида алюминия NIST (SRM 676). Это достигается путем сравнения площади пика при значении $25,7^\circ$ угла 2-тета стандарта NIST с площадью пика при значении $15,7^\circ$ угла 2-тета для цеолитов с топологией FAU, или с площадью пика при значении $7,7^\circ$ угла 2-тета для цеолитов с топологией BEA, или с площадью пиков при значениях в диапазоне от $23,1$ до $24,3^\circ$ угла 2-тета для цеолитов ZSM-5. XRD также является полезной методикой определения характеристик, поскольку она позволяет определить размер элементарной ячейки. В частности, в случае фожазитов, размер элементарной ячейки имеет значение, поскольку он указывает на состав (атомное отношение Si/Al) каркаса. Размер элементарной ячейки определяют с применением общепринятых способов, указанных в ASTM 3942. Рентгеновскую дифракцию измеряли на дифрактометре Siemens D5000 с геометрией Брэгга-Брентано и излучением Cu K α с фильтром Ni ($\lambda=0,1541$ нм). Данные записывали в диапазоне $5-50^\circ$ угла 2-тета с угловым размером шага $0,05^\circ$ и временем счета 8 с на шаг.

Большинство видов применения неорганических пористых твердых веществ, описанных в данном

документе, предусматривают катализируемые кислотой превращения. В данном случае тип и количество кислотного центра имеют решающее значение. Для количественного мониторинга кислотных свойств твердых веществ обычно применяют способ инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) пиридина, адсорбированного на твердых веществах. Данный способ позволяет количественно определить количество сильных участков Бренстеда (В) и более слабых кислотных центров Льюиса (L), присутствующих в твердом веществе. В каталитических видах применения цеолитов и SAPO, в частности, количество кислотных центров Бренстеда является ключевым для их эффективной работы. Несмотря на то, что основной целью модификации посредством комбинаций обработок щелочью и кислотой часто является улучшение пористости, крайне важно, чтобы при последующих постсинтетических модификациях, в частности, сохранялась плотность участков Бренстеда.

Измерения пиридина с помощью FTIR выполняли с применением спектрометра Nicolet 6700, оборудованного детектором DTGS. Образцы прессовали в отдельные пластины и дегазировали при 400°C в течение 1 ч *in vacuo* перед измерениями. После вакуумирования образцы подвергали 4-5 импульсам воздействия пиридина по меньшей мере 25 мбар при 50°C в течение 1 мин (до насыщения), после чего систему нагревали до 150°C в течение 40 мин с последующим получением спектров при той же температуре. Полосы поглощения при 1550 и 1450 см⁻¹ соответствовали количеству кислотных центров Бренстеда и Льюиса соответственно. Применяемые коэффициенты затухания были определены Emeis, J. Catal., 1993, 141, 347-354.

Каталитические свойства контролировали при изомеризации α -пинена, так как она представляет собой подходящую модельную реакцию, в которой исследуют как функцию характерных для цеотипа свойств, так и функцию внешней поверхности. В данной реакции активность (A) означает степень превращения, а производительность (P) представляет собой выход полезных продуктов (лимонен, камфен, α -терпинен, γ -терпинен, терпинолин, п-цимол).

Экспериментальный катализ. Реакции изомеризации α -пинена проводили в реакторе Парра объемом 50 см³ с устройством для отбора проб при 150°C в атмосфере азота 6-8 бар со скоростью перемешивания 750 об/мин. Смесь субстрата (20 г; α -пинен) и катализатора (0,05 г) нагревали до 100°C, после чего отбирали первый жидкий образец. Затем реакционную смесь дополнительно нагревали до 150°C и отбирали дополнительные образцы через 10, 30 и 60 мин после первого образца. Затем образцы анализировали на газовом хроматографе (HP 5890, Hewlett Packard), снабженном колонкой HP1 и пламенно-ионизационным детектором (FID). В качестве внешнего стандарта применяли тетрадекан. Неидентифицированные продукты были проанализированы с помощью GC-MS (6890N, Agilent Technologies). Активность образцов определяли с использованием наклона линейной части графика зависимости превращения α -пинена от времени контакта.

Алкилирование толуола с помощью бензилового спирта проводили путем смешивания 0,0125 г катализатора с 4,98 мл (47 ммоль) толуола (Fisher), 0,062 мл (0,6 ммоль) бензилового спирта (Sigma Aldrich) и 0,048 мл (0,3 ммоль) пропициклогексана (TCI Europe) в качестве внутреннего стандарта. Порошок катализатора предварительно высушивали в течение 2 ч при 300°C (скорость изменения температуры 5°C·мин⁻¹) и реакцию проводили в закрытых бутылках Шотта (Duran) в течение 1 ч при перемешивании при 120°C. Реакционную смесь анализировали с помощью газовой хроматографии (серия Agilent 6850).

В соответствии с первым аспектом, настоящее изобретение относится к способу получения обработанного неорганического пористого твердого вещества, при этом способ предусматривает по меньшей мере две отдельные обработки ($z \geq 2$), которые разделены стадией отделения твердого вещества, такой как стадия фильтрации, при этом

по меньшей мере одна из обработок z предусматривает стадии

a) обеспечения неорганического пористого твердого вещества в количестве m_s ;

b) обеспечения общего количества основания $m_{b, \text{общ.}}$; и

c) приведения неорганического пористого твердого вещества в контакт с количеством основания $m_b(t)$ и обеспечения их реакции в течение периода времени Δt для общего количества основания $m_{b, \text{общ.}}$; с получением таким образом обработанного неорганического пористого твердого вещества; и

по меньшей мере одна из обработок z предусматривает стадии

d) обеспечения неорганического пористого твердого вещества в количестве m_s ;

e) обеспечения общего количества кислоты $m_{a, \text{общ.}}$; и

f) приведения неорганического пористого твердого вещества в контакт с количеством кислоты $m_a(t)$

и обеспечения их реакции в течение периода времени Δt для общего количества кислоты $m_{a, \text{общ.}}$;

с получением таким образом обработанного неорганического пористого твердого вещества,

где максимальное количество основания $m_{b, \text{макс.}}$ для $m_b(t)$, приведенного в контакт с неорганическим пористым твердым веществом m_s в любой момент времени t на стадии c), меньше чем $m_{b, \text{общ.}}/m_s$, и

где максимальное количество кислоты $m_{a, \text{макс.}}$ для $m_a(t)$, приведенной в контакт с неорганическим пористым твердым веществом m_s в любой момент времени t на стадии c), меньше чем $m_{b, \text{общ.}}/m_s$.

Общее количество основания может быть представлено в форме твердой щелочи или щелочного

раствора, предпочтительно щелочного раствора. Подобным образом общее количество кислоты может быть представлено в форме твердой кислоты или кислотного раствора.

В некоторых вариантах осуществления способ предусматривает поэтапное приведение твердого вещества в контакт с основанием или кислотой на обработку, тем самым в значительной степени предотвращая фрагментацию. В результате могут быть получены размеры пор частиц и кристаллов, подобные таковым у исходного твердого вещества. В дополнение к превосходным физико-химическим свойствам, превосходным каталитическим свойствам и улучшенным характеристикам фильтрации, настоящее изобретение обеспечивает возможность снижения количества органических веществ, необходимого для сохранения микропористости и кристалличности во время выщелачивания щелочью.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления максимальное количество основания $m_{b, \text{макс}}$ для $m_b(t)$ в любой момент времени t на стадии с) составляет не более $0,5 \times m_{b, \text{общ}}$, предпочтительно не более $0,25 \times m_{b, \text{общ}}$, предпочтительно не более $0,10 \times m_{b, \text{общ}}$.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления максимальное количество кислоты $m_{a, \text{макс}}$ для $m_a(t)$ в любой момент времени t на стадии f) составляет не более $0,5 \times m_{a, \text{общ}}$, предпочтительно не более $0,25 \times m_{a, \text{общ}}$, предпочтительно не более $0,10 \times m_{a, \text{общ}}$.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления неорганическое пористое твердое вещество предусматривает молекулярные сита, такие как цеолит или SAPO.

В некоторых вариантах осуществления неорганическое пористое твердое вещество представляет собой цеолитный материал предпочтительно со структурой типа MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL, RTH AEL, AFI, CHA, DON, EMT, CFI, CLO, TON, FER, ERI, MEL, MTW, MWW, HEU, EUO, RHO, LTL, LTA, MAZ и наиболее предпочтительно топологии MOR, MFI, BEA, FAU, при этом данный цеолитный материал характеризуется мезопористостью после обработки. Данный способ или процесс может начинаться с кристаллических силикатов, в частности тех, которые имеют цеолитную структуру, которые подвергают обработкам кислотой и щелочью, и новый материал со свойствами цеолита и мезопористостью может быть получен без высокоскоростных коммерческих центрифуг или без выполнения стадий фильтрации между последовательностями обработок. Таким образом, данные цеолитные материалы с мезопористостью могут быть получены посредством экологически и экономически выгодного способа.

В некоторых вариантах осуществления данный способ или процесс может начинаться с аморфного силиката, такого как пирогенный диоксид кремния, и/или упорядоченных видов диоксида кремния, таких как MCM-41 или SBA-15.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления

стадия а) предусматривает а') обеспечение неорганического пористого твердого вещества в количестве m_s , суспендированного в растворе, предпочтительно в воде; и

стадия d) предусматривает d') обеспечение неорганического пористого твердого вещества в количестве m_s , суспендированного в растворе, предпочтительно в воде.

Предпочтительным растворителем для обработки щелочью (стадия с) является вода. В некоторых вариантах осуществления применяют другие растворители, такие как спирты (метанол, этанол или изопропанол). Типичными растворами для выполнения обработки основанием представляют собой растворы в воде с pH, который варьируется от по меньшей мере 10 до не более 14, что соответствует концентрации NaOH от 0,0001 до 1 М. Отношение твердого вещества к жидкости (неорганического пористого твердого вещества к жидкому основанию) может варьироваться от очень низкого - $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ - до очень высокого - $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, но в примерах оно обычно выбрано как равное $33 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Температура может находиться в диапазоне от по меньшей мере комнатной температуры до не более 100°C , предпочтительно от по меньшей мере 50°C до не более 70°C .

Предпочтительными основаниями для получения щелочного раствора являются неорганические гидроксиды, такие как NaOH, LiOH, KOH, RbOH, CsOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$. В некоторых вариантах осуществления могут применяться неорганические источники щелочи, не являющиеся гидроксидами, такие как Na_2CO_3 , NH_3 , бутиллитий ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$) и гидрид натрия (NaH). В других вариантах осуществления могут применяться органические основания, такие как гидроксид тетрапропиламиния, диэтиламин, дипропиламин, гидроксид тетрабутиламиния и гидроксид тетраэтиламиния.

Предпочтительным растворителем для обработки кислотой (стадия f) является вода. Типичными растворами для выполнения обработки кислотой представляют собой растворы в воде с pH, который варьируется от 0 до 5, что соответствует концентрации HCl от 1 до 0,00001 М. Отношение твердого вещества к жидкости (неорганического пористого твердого вещества к жидкой кислоте) может варьироваться от очень низкого - $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ - до очень высокого - $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, но в примерах оно обычно выбрано как равное $66 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Температура может находиться в диапазоне от по меньшей мере комнатной температуры до не более 100°C , предпочтительно по меньшей мере 70°C .

Предпочтительными кислотами для получения кислотных растворов являются минеральные кислоты из группы, включающей HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 . В некоторых вариантах осуществления могут применяться органические кислоты из группы сульфоновых кислот, такие как метансульфоновая

кислота, этансульфоновая кислота, бензолсульфоновая кислота и п-толуолсульфоновая кислота. В некоторых вариантах осуществления могут применяться органические кислоты из группы карбоновых кислот, такие как уксусная кислота, лимонная кислота, муравьиная кислота, глюконовая кислота, молочная кислота, щавелевая кислота, винная кислота. В другом варианте осуществления могут применяться органические кислоты из группы аминополикарбоновых кислот, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), иминодиуксусная кислота (IDA) и 1,4,7,10-тетраазаацетилдодекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота (DOTA). В других вариантах осуществления только часть карбоновых групп в органических кислотах может находиться в протонной (кислотной) форме, такой как $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$.

В некоторых вариантах осуществления основание добавляют за несколько отдельных стадий. Неорганическое пористое твердое вещество не отделяют между данными стадиями. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления способ предусматривает ряд добавлений основания на обработку (x), которые не разделены стадией отделения твердого вещества, и количество добавленного основания на добавление ($m_{b,i}$, где $i=1\dots x$) характеризуется тем, что x не равняется 1, предпочтительно x равняется по меньшей мере 2, предпочтительно по меньшей мере 3, предпочтительно по меньшей мере 4.

В некоторых вариантах осуществления кислоту добавляют за несколько отдельных стадий. Неорганическое пористое твердое вещество не отделяют между данными стадиями. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления способ предусматривает ряд добавлений кислоты на обработку (x), которые не разделены стадией отделения твердого вещества, и количество добавленной кислоты на добавление ($m_{b,i}$, где $i=1\dots x$) характеризуется тем, что x не равняется 1, предпочтительно x равняется по меньшей мере 2, предпочтительно по меньшей мере 3, предпочтительно по меньшей мере 4.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления z равняется 2, и это предусматривает одну обработку кислотой и одну обработку основанием. Это означает, что выполняют две отдельные обработки, каждая из которых сопровождается стадией отделения твердого вещества, предпочтительно стадией фильтрации. Во время одной из данных обработок основание добавляют за несколько стадий ($x \neq 1$) или ступенчато. Во время другой из двух обработок кислоту добавляют за несколько стадий ($x \neq 1$) или ступенчато. Порядок выполнения обработки кислотой и щелочью в случае $z=2$ может представлять собой либо "основание-кислота", либо "кислота-основание".

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления z равняется 3 и включает две обработки кислотой и одну обработку основанием. Это означает, что выполняют три отдельные обработки, каждая из которых сопровождается стадией отделения твердого вещества, предпочтительно стадией фильтрации. Во время одной из данных обработок основание добавляют за несколько стадий ($x \neq 1$) или ступенчато. Во время других двух обработок кислоту добавляют за несколько стадий ($x \neq 1$) или ступенчато. Порядок выполнения данных трех обработок в случае $z=3$ предпочтительно представляет собой "кислота-основание-кислота".

В некоторых вариантах осуществления основание добавляют ступенчато или непрерывно. Неорганическое пористое твердое вещество не отделяют во время данного ступенчатого добавления. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления скорость добавления количества основания в течение времени составляет не более $3,0 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, предпочтительно не более $1,0 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, предпочтительно не более $0,5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Скорость добавления количества основания в течение времени может зависеть от применяемой обработки. Тем не менее могут быть получены твердые вещества весьма надлежащего качества при сохранении этого значения ниже $3,0 \text{ ммоль}$ основания на грамм цеолита в минуту ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), предпочтительно менее $1,0 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и наиболее предпочтительно менее $0,5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления основание непрерывно добавляют к неорганическому пористому твердому веществу в течение периода времени Δt , причем период времени Δt для добавления общего количества $m_{b, \text{общ}}$ составляет по меньшей мере 15 с, предпочтительно по меньшей мере 30 с, например по меньшей мере 60 с, например по меньшей мере 2 мин, например по меньшей мере 4 мин, например по меньшей мере 8 мин, например по меньшей мере 15 мин, например приблизительно 30 мин. В некоторых вариантах осуществления Δt составляет по меньшей мере 8 мин и не более 60 мин, предпочтительно по меньшей мере 15 мин и не более 45 мин, например приблизительно 30 мин.

В некоторых вариантах осуществления кислоту добавляют ступенчато или непрерывно. Неорганическое пористое твердое вещество не отделяют во время данного ступенчатого добавления. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления скорость добавления количества кислоты в течение времени составляет не более $1,0 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, предпочтительно не более $0,1 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, предпочтительно не более $0,01 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Скорость добавления количества кислоты в течение времени может зависеть от применяемой обработки. Тем не менее могут быть получены твердые вещества весьма надлежащего качества при сохранении этого значения ниже $1,0 \text{ ммоль}$ кислоты на грамм цеолита в минуту ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), предпочтительно менее $0,1 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и наиболее предпочтительно менее $0,01 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления кислоту непрерывно добавляют к неорганическому пористому твердому веществу в течение периода времени Δt , причем период времени Δt для

добавления общего количества $m_{a, \text{общ}}$ составляет по меньшей мере 15 мин, предпочтительно по меньшей мере 30 мин, например по меньшей мере 60 мин, например по меньшей мере 4 ч, например по меньшей мере 8 ч, например по меньшей мере 16 ч, например по меньшей мере 36 ч, например приблизительно 72 ч. В некоторых вариантах осуществления Δt составляет по меньшей мере 2 ч и не более 12 ч, предпочтительно по меньшей мере 3 ч и не более 9 ч, например приблизительно 6 ч.

В некоторых вариантах осуществления можно добавлять добавки, подобно добавлению основания описанным выше образом, аналогичным ступенчатым способом. Такими добавками могут быть обычные соли, такие как NaCl и KBr, а также соли металлов, такие как $Al(NO_3)_3$ и $Ga(NO_3)_3$, и органические соединения, такие как TRABr и DEA.

Влияние настоящего изобретения по сравнению с уровнем техники может зависеть от природы образцов. Помимо прочего, наибольшее влияние может оказывать плотность топологии каркаса цеолита. В данном случае более низкая топологическая плотность обеспечивает большее преимущество. Следовательно, преимущества для цеолитов с каркасом FAU (плотность 13,3 T-атомов/1000 Å³) превышают преимущества для цеолитов с каркасом BEA (плотность 15,3 T-атомов/1000 Å³). Таким же образом, преимущества структуры BEA могут быть больше по сравнению с цеолитами с каркасом MFI (18,4 T-атомов/1000 Å³). Значения плотности каркаса связаны с плотностью полностью кремниевого каркаса (FD_{Si}), и их можно найти в базе данных IZA (<http://www.iza-structure.org/databases/>).

Кроме того, в случае цеолитов может оказывать влияние отношение Si/Al в каркасе (и в объеме). Например, в случае предотвращения фрагментации и связанного с этим увеличения времени фильтрации во время обработки щелочью, эффект является оптимальным, если атомное отношение Si/Al составляет 5 или выше, предпочтительно от 10 до 25 или выше и наиболее предпочтительно 20 и выше. Это показано в табл. А, где время фильтрации цеолитов USY, обработанных щелочью, быстро увеличивается с увеличением отношения Si/Al исходного цеолита.

В некоторых вариантах осуществления в настоящем изобретении предусматривается способ выполнения последовательных обработок кислотой и щелочью неорганических пористых твердых веществ, обеспечивающий улучшенные физико-химические и каталитические свойства, без негативного влияния (или только с ограниченным влиянием) на размер частиц или кристаллов. Применение настоящего изобретения обеспечивает твердые вещества, которые можно легко извлекать из щелочного раствора после обработки. В некоторых вариантах осуществления способ предусматривает поэтапное приведение твердого вещества в контакт с основанием, тем самым в значительной степени предотвращая фрагментацию. В результате получают размеры пор частиц и кристаллов, подобные таковым у исходного твердого вещества. В дополнение к превосходным физико-химическим свойствам, превосходным каталитическим свойствам и улучшенным характеристикам фильтрации, настоящее изобретение обеспечивает возможность снижения количества органических веществ, необходимого для сохранения микропористости и кристалличности во время выщелачивания щелочью.

Как проиллюстрировано посредством различных примеров, способ по настоящему изобретению можно проводить с помощью по меньшей мере двух обработок, включающих по меньшей мере одну обработку кислотой и одну обработку щелочью, при которых во время каждой обработки твердое вещество подвергают воздействию более низкой кислотности (во время обработки кислотой) или более низкой щелочности (во время обработки основанием) путем поэтапного дозирования основания или кислоты во время обработки щелочью и кислотой соответственно или путем прокачивания разбавленного щелочного или кислотного раствора через мембрану, содержащую твердое вещество. После таких обработок могут быть получены пористые твердые вещества с улучшенными физико-химическими свойствами, и время фильтрации может быть существенно уменьшено, что повышает общую производительность способа выщелачивания.

В некоторых вариантах осуществления после этого реактор гасят, твердое вещество отфильтровывают (с применением лабораторной установки с воронкой Бюхнера) и промывают. На чертеже изображен общий обзор способа, в котором обычно обработку основанием и кислотой проводят путем добавления вначале основания или кислоты в реактор, после чего добавляют пористое твердое вещество, а затем обеспечивают протекание реакции твердого вещества в растворе кислоты или основания при интенсивном механическом перемешивании.

На чертеже

x представляет собой количество добавлений основания или кислоты за реакцию,

m_a - количество кислоты, добавленной на добавление,

m_b - количество основания, добавленного на добавление,

y - количество добавлений твердого вещества за реакцию,

m_s - количество добавленного твердого вещества на добавление, и

z представляет количество обработок.

В предшествующем уровне техники значения x и y на обработку обычно равняются 1. В дополнительных вариантах осуществления в данном подробном описании значения y и m_s не изменены.

С целью подчеркивания ценности настоящего изобретения, необходимо описать уровень техники для экспериментальных процедур выщелачивания кислотой и щелочью твердых веществ. В уровне тех-

ники фиксированное количество пористого твердого вещества (обычно 10-100 г·л⁻¹) приводят в контакт с водным раствором с фиксированной щелочностью или кислотностью. Это достигается путем прямого погружения твердого вещества в нагретый раствор, после чего обеспечивают прохождение реакции и его извлекают путем фильтрации. Выполнение отдельных обработок кислотой ступенчатым способом известно из уровня техники, что может быть достигнуто с применением насоса или реактора Соклета. Тем не менее постепенные обработки кислотой никогда не комбинировали каким-либо образом со ступенчатой обработкой основанием, что является эффективным, как неожиданно обнаружили авторы настоящего изобретения.

Обработки щелочью обычно проводят в растворах NaOH или KOH (обычно 0,2 М) при температуре около 70°C в течение 30 мин. Обработки кислотой обычно выполняют с применением либо минеральных (например, HCl или HNO₃), либо органических кислот (например, лимонной кислоты или H₄EDTA). Концентрация часто зависит от цели обработки кислотой: если dealюминирование каркаса является целевым, то часто могут применять более сильные значения концентрации (например, 2 М HCl). Для сравнения, удаление остатков Al после обработки щелочью обычно выполняют с применением гораздо более мягкой обработки (с применением 0,1 М HCl).

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения кислоту или основание добавляют в виде твердой или высококонцентрированной формы медленно в течение хода обработки. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что это может быть легко достигнуто с применением насоса, такого как шприцевой или перистальтический насос. В больших масштабах можно применять промышленные насосы или твердые диспергаторы. В частности, в данном варианте осуществления значительно повышается эффективность применения TRAVg или DEA для сохранения характерных для цеолита свойств в ходе обработки.

В некоторых вариантах осуществления способ предусматривает ступенчатое приведение твердого вещества в контакт с кислотой и основанием с использованием непрерывной конфигурации. В данной конфигурации пористое твердое вещество может быть расположено на мембране, и (разбавленный) кислотный или основной раствор приводят с ним в контакт, пропуская (f) их через мембрану, покрытую твердым веществом. В лабораторном масштабе такой эксперимент может быть выполнен с применением установки непрерывной микрофильтрации. Данная конфигурация не имеет никакого сходства с известным синтезом в потоке, поскольку в данной работе основание прокачивают вместе с твердым веществом, что обеспечивает реакцию с ним, подобную таковой в поршневом потоке, что обеспечивает те же материалы, что и в реакторе периодического действия, применяемом в предшествующем уровне техники. Тем не менее, если применяется поточная установка, кислоту и основание добавляют поэтапно в потоке, твердое вещество и основание больше не реагируют так, как в реакторе периодического действия. Вместо этого он действует так, как описано для способа в соответствии с настоящим изобретением: твердое вещество поэтапно приводят в контакт с кислотой или основанием, что обеспечивает твердые вещества с улучшенными свойствами. Кроме того, основание или кислоту можно вводить в контакт с цеолитом в реакторе непрерывного действия с перемешиванием или в любой другой конфигурации, которая обеспечивает возможность последовательной обработки твердых веществ кислотами или основаниями ступенчато или поэтапно.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к неорганическому пористому твердому веществу, получаемому с помощью способа в соответствии с первым аспектом или любым его вариантом осуществления. Предпочтительные варианты осуществления данных обработанных неорганических пористых твердых веществ определены выше.

В третьем аспекте настоящее изобретение относится к цеолиту с топологией фожазита, предпочтительно полученному в соответствии со способом в соответствии с первым аспектом или любым его вариантом осуществления, с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,375 до 24,300 Å, с объемом мезопор по меньшей мере 0,30 мл/г. Как правило, элементарная ячейка становится меньше при удалении Al из каркаса. Данный тип цеолита обычно называют цеолитом USY.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления цеолит в соответствии с третьим аспектом характеризуется кислотностью Бренстеда, составляющей по меньшей мере 400 мкмоль·г⁻¹, измеренной с помощью пиридина; предпочтительно 425 мкмоль·г⁻¹ или выше и наиболее предпочтительно 500 мкмоль·г⁻¹ или выше, измеренной с помощью пиридина.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления цеолит в соответствии с третьим аспектом характеризуется кристаллическостью, составляющей по меньшей мере 70%, предпочтительно 75% или выше и наиболее предпочтительно 80% или выше относительно стандартного цеолита NaY, и по меньшей мере 80%, предпочтительно 90% или выше и наиболее предпочтительно 100% или выше по сравнению со стандартным образцом оксида алюминия NIST (SRM 676).

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления цеолит в соответствии с третьим аспектом характеризуется микропористостью по меньшей мере 0,18 мл·г⁻¹, предпочтительно 0,21 мл·г⁻¹ или выше и наиболее предпочтительно 0,24 мл·г⁻¹ и выше.

В четвертом аспекте настоящее изобретение относится к цеолиту с топологией фожазита, предпоч-

тительно полученному в соответствии со способом в соответствии с первым аспектом или любым его вариантом осуществления, с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,60 до 24,40 Å, предпочтительно с объемом мезопор по меньшей мере 0,30 мл·г⁻¹. Данный тип цеолита обычно называют цеолитом Y.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления цеолит в соответствии с четвертым аспектом характеризуется объемным атомным отношением Si/Al, равным по меньшей мере 5, предпочтительно 6 или выше и более предпочтительно 7 или выше.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления цеолит в соответствии с четвертым аспектом характеризуется объемом микропор по меньшей мере 0,18 мл·г⁻¹, предпочтительно 0,20 мл·г⁻¹ или выше и наиболее предпочтительно 0,22 мл·г⁻¹ и выше.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления цеолит в соответствии с четвертым аспектом характеризуется кристалличностью, составляющей по меньшей мере 60%, предпочтительно 70% или выше и наиболее предпочтительно 80% или выше относительно стандартного цеолита NaY.

Для промышленного применения в больших масштабах для порошков цеолита (описанных в примерах) обычно требуется превращение в технические катализаторы. Технические катализаторы, как правило, разработаны с возможностью обеспечения необходимой механической прочности и химической стабильности, чтобы выдерживать сложные операции в промышленных каталитических установках. Преобразование порошка цеолита в технический катализатор предпочтительно осуществляется путем смешивания цеолита с несколькими другими ингредиентами (такими как наполнители, пиролены, связующие, смазывающие вещества и т.д.) и последующего формования в макроскопические формы. Полученные технические катализаторы могут представлять собой многокомпонентные изделия с размерами в диапазоне от микрометра до сантиметра.

В шестом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения технического катализатора, при этом способ предусматривает стадии

получения обработанного неорганического пористого твердого вещества в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения и его предпочтительными вариантами осуществления;

добавления одного или более дополнительных ингредиентов для образования смеси, причем один или более дополнительных ингредиентов выбраны из группы, включающей наполнители, пиролены, связующие, смазывающие вещества и их комбинации; и

формования смеси в макроскопическую форму для получения технического катализатора, предпочтительно где макроскопическая форма имеет минимальный размер от менее чем 1 мкм до не более 10 см.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что твердые вещества, описанные выше, в частности вещества в соответствии со вторым, третьим, четвертым и пятым аспектами, а также их предпочтительными вариантами осуществления, являются идеальными промежуточными соединениями для получения технического катализатора, описанного выше.

В седьмом аспекте настоящее изобретение относится к применению обработанного неорганического пористого твердого вещества в соответствии с любым из аспектов, описанных в данном документе, или полученного с помощью способа в соответствии с любым из аспектов и вариантов их осуществления, в процессах катализа, адсорбции или ионного обмена. Предпочтительные варианты осуществления данного применения определены выше.

Некоторые варианты осуществления настоящего изобретения изложены ниже. Данные варианты осуществления также можно комбинировать с любым из вариантов осуществления, описанных выше.

В некоторых вариантах осуществления настоящее изобретение относится к способу щелочного выщелачивания пористого твердого вещества, при этом способ предусматривает ряд обработок (z) кислотой и основанием и характеризуется количеством добавлений кислоты или основания на реакцию (x), количеством основания, добавленного на добавление (m_b), количеством добавлений твердого вещества за реакцию (y), количеством добавленного твердого вещества на добавление (m_s), при этом x и z не равняются 1.

В некоторых вариантах осуществления данный способ разработан на основании контроля x, так что, хотя пористое твердое вещество подвергают воздействию одинакового общего количества кислоты или основания, или такое же общее количество кислоты или основания приводят в контакт с пористым твердым веществом (что является предпочтительным для обеспечения желаемого эффекта выщелачивания основанием или кислотой), выщелачивание щелочью или кислотой является менее глубоким, чем подвергание пористого твердого вещества обычному прямому воздействию такого же количества кислоты или основания. Обычная обработка может представлять собой последовательную обработку "основание-кислота", при которой обработка щелочью будет включать обработку пористого твердого вещества при 10-100 г·л⁻¹ в водном растворе, вступающего в контакт с фиксированной щелочностью от 0,1 до 0,2 М NaOH, обычно в течение от приблизительно 20 до 40 мин. За данной обычной обработкой может следовать обычная обработка кислотой при 10-100 г·л⁻¹ в водном растворе с фиксированной кислотностью при 0,1-0,3 М HCl, обычно в течение приблизительно 4-8 ч. В качестве альтернативы обычная обработка может представлять собой последовательность "кислота-основание", где обычную обработку основанием, описанную непосредственно выше, выполняют после обработки кислотой при 10-100 г·л⁻¹ в 0,15 М вод-

ном растворе H_4EDTA обычно в течение примерно 4-8 ч.

В некоторых вариантах осуществления данный способ разработан таким образом, что, хотя пористое твердое вещество подвергают воздействию такого же общего количества кислоты или основания путем контроля x , фрагментация компонентов пористого твердого вещества не происходит.

В некоторых вариантах осуществления способ включает выщелачивание щелочью пористого твердого вещества при $5\text{-}60\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, предпочтительно от 20 до $40\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, при этом способ предусматривает подвергание пористого твердого вещества режиму обработки, предусматривающему несколько реакций в мягких условиях в присутствии NaOH при температуре от 40 до 70°C , предпочтительно при температуре от 60 до 75°C , и время реакции составляет от 10 до 50 мин, предпочтительно от 20 до 40 мин, при этом режим обработки предусматривает обработки z с помощью NaOH в количестве m_b для получения того же количества NaOH , которое потребляется в качестве одной обработки с помощью NaOH в количестве от $0,15$ до $0,25\text{ M}$, и дополнительно включает выщелачивание кислотой пористого твердого вещества при $5\text{-}100\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, предпочтительно от 50 до $80\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, при этом способ предусматривает подвергание пористого твердого вещества режиму обработки, предусматривающему несколько реакций в мягких условиях в присутствии HCl при температуре от 40 до 100°C , предпочтительно при температуре выше 80°C , и время реакции составляет от 1 до 10 ч, предпочтительно от 2 до 8 ч, при этом режим обработки предусматривает обработки z с помощью HCl в количестве m_a для получения того же количества HCl , которое потребляется в качестве одной обработки с помощью NaOH в количестве от $0,05$ до $0,35\text{ M}$.

В некоторых вариантах осуществления пористое твердое вещество представляет собой пористое твердое вещество на основе силиката.

В некоторых вариантах осуществления твердое вещество на основе силиката представляет собой материал с топологией, выбранной из группы, включающей MWW , BEA , MFI , CHA , MOR , MTW , RUB , LEV , FER , MEL , RTH , AEL , AFI , CHA , DON , EMT , CFI , CLO , TON , FER , ERI , MEL , MTW , MWW , HEU , EUO , RHO , LTL , LTA и MAZ .

В некоторых вариантах осуществления твердое вещество на основе силиката представляет собой материал с топологией, выбранной из группы, включающей MOR , MFI , BEA и FAU .

В некоторых вариантах осуществления твердое вещество на основе силиката представляет собой пористый кристаллический силикат.

В некоторых вариантах осуществления твердое вещество на основе силиката представляет собой пористый кристаллический силикат, характеризующийся цеолитной структурой.

В некоторых вариантах осуществления твердое вещество на основе силиката является аморфным, таким как пирогенный диоксид кремния или силикагель. В некоторых вариантах осуществления пористое твердое вещество представляет собой аморфный алюмосиликат.

В некоторых вариантах осуществления твердое вещество на основе силиката представляет собой пористый упорядоченный силикат (например, MCM-41 или SBA-15).

В некоторых вариантах осуществления пористое твердое вещество представляет собой упорядоченный алюмосиликат (например MCM-41).

В некоторых вариантах осуществления пористое твердое вещество представляет собой пористый аморфный (силико)алюмофосфат.

В некоторых вариантах осуществления пористое твердое вещество представляет собой пористый кристаллический (силико)алюмофосфат (например, AlPO-5 , SAPO-11 , SAPO-34).

Эффективность способа выщелачивания основанием и кислотой дополнительно повышают (с точки зрения образуемой мезопористости и сохраняемых кристалличности, микропористости и кислотности в образующихся цеолитах) путем добавления солей в кислотный или основной раствор. Данные соли могут содержать катионы, выбранные из группы аммония, первичных, вторичных и третичных аминов, четвертичных ионов алкиламмония и катионов металлов групп I, II и III периодической системы. Соли включают анионы, выбранные из группы, включающей хлоридные, бромидные, нитратные, фосфатные, сульфатные, ацетатные, цитратные, оксалатные, тартратные, формиатные, малонатные и сукцинатные анионы.

Полезный эффект соли достигается путем добавления соли во время одной или более обработок кислотой или основанием. Эффект соли может быть более усиленным после последующей обработки при другом pH. Это подразумевает, что присутствие соли может влиять на эффективность обработки, в которой ее применяют, а также на эффективность следующей обработки. Для ясности, полезный эффект при последующей обработке не следует приписывать солям, которые могли оставаться в твердом состоянии во время неполного промывания, поскольку основное количество ($>95\%$) соли обычно удаляется на стадии промывания после первой обработки. Вместо этого могло произойти несколько локальных изменений в твердом веществе, которые трудно наблюдать непосредственно после обработки, в которой применяли соль. Данные локальные изменения, вероятно, предпочтительно изменяются при следующей второй обработке (часто выполняемой при разных значениях pH, например, кислотой после щелочи и наоборот).

Например, в случае двух обработок ($z=2$, кислота-основание), если за обработкой кислотой следует обработка основанием, полезный эффект от добавления соли во время первой обработки кислотой стано-

вится более выраженным после второй обработки основанием (последнюю выполняют при отсутствии дополнительных солей). В качестве другого примера, в случае 2 обработок ($z=2$, основание-кислота), если после обработки основанием следует обработка кислотой, то присутствие соли во время обработки основанием сильно влияет на эффективность следующей обработки кислотой, даже если во время последней обработки кислотой соль отсутствует.

Примеры

Сравнительный пример 1.

Обработки основанием осуществляли при 65°C в течение 30 мин в круглодонной колбе с мешалкой. Соответственно 3,3 г USY (CBV712 от Zeolyst) суспендировали в 90 мл воды, к полученному ступенчато добавляли основание ("G"), в течение 30 мин со скоростью 0,2 ммоль NaOH на грамм исходного цеолита в мин. с применением 2 М исходного раствора NaOH. После реакции твердое вещество выделяли из суспензии с применением фильтрации с воронкой Бюхнера.

Сравнительный пример 2.

После обработки основанием, как описано в примере 1, несколько граммов полученного образца подвергали 3 процедурам ионного обмена в 250 мл воды, дополненной NH_4NO_3 (0,8 г на грамм цеолита), с последующими фильтрацией, высушиванием при 60°C в течение ночи и прокаливанием при 550°C в течение 5 ч.

Сравнительный пример 3.

После обработки основанием, как описано в примере 1, несколько граммов подвергали последующей обработке кислотой, проводимой с применением 67 граммов цеолита на литр 0,22 М раствора HCl при 95°C в течение 6 ч в круглодонной колбе с мешалкой. В данном примере цеолит приводили в контакт с кислотой сразу со всем количеством ("D"), то есть не ступенчатым способом. После реакции твердое вещество выделяли из суспензии с применением фильтрации с воронкой Бюхнера и подвергали 3 процедурам ионного обмена в 250 мл воды, дополненной NH_4NO_3 (0,8 г на грамм цеолита), с последующими фильтрацией, высушиванием при 60°C в течение ночи и прокаливанием при 550°C в течение 5 ч.

Сравнительный пример 4.

После обработки основанием, как описано в примере 1, несколько граммов подвергали дополнительной обработке кислотой, проводимой с применением 67 г цеолита на литр 0,44 М раствора HCl при 95°C в течение 6 ч в круглодонной колбе с мешалкой. После реакции твердое вещество выделяли из суспензии с применением фильтрации с воронкой Бюхнера и подвергали 3 процедурам ионного обмена в 250 мл воды, дополненной NH_4NO_3 (0,8 г на грамм цеолита), с последующими фильтрацией, высушиванием при 60°C в течение ночи и прокаливанием при 550°C в течение 5 ч.

Пример 5.

После обработки основанием, как описано в примере 1, обработки кислотой по настоящему изобретению проводили при 95°C в течение 6 ч в круглодонной колбе с мешалкой. Соответственно 2,7 г USY, обработанного основанием, суспендировали в 40 мл воды, к полученному ступенчато добавляли кислоту в течение 6 ч со скоростью 0,55 ммоль HCl на грамм исходного цеолита в час с применением 3,14 М исходного раствора HCl. После реакции твердое вещество выделяли из суспензии с применением фильтрации с воронкой Бюхнера и подвергали 3 процедурам ионного обмена в 250 мл воды, дополненной NH_4NO_3 (0,8 г на грамм цеолита), с последующими фильтрацией, высушиванием при 60°C в течение ночи и прокаливанием при 550°C в течение 5 ч. Как показано в табл. В, характерные свойства (микропористость, кислотность Бренстеда, кристалличность), вторичная пористость (мезопористость) и каталитические свойства данного образца значительно превышают свойства, которые относятся к образцу, полученному посредством стандартной обработки кислотой с применением такого же количества кислоты на грамм цеолита (пример 3). Это, соответственно, четко демонстрирует преимущества ступенчатого выполнения обработки как основанием, так и кислотой.

Пример 6.

После обработки основанием, как описано в примере 1, обработки кислотой по настоящему изобретению проводили при 95°C в течение 6 ч в круглодонной колбе с мешалкой. Соответственно 2,7 г USY, обработанного основанием, суспендировали в 40 мл воды, к полученному ступенчато добавляли кислоту в течение 6 ч со скоростью 1,1 ммоль HCl на грамм исходного цеолита в час с применением 3,14 М исходного раствора HCl. После реакции твердое вещество выделяли из суспензии с применением фильтрации с воронкой Бюхнера и подвергали 3 процедурам ионного обмена в 250 мл воды, дополненной NH_4NO_3 (0,8 г на грамм цеолита), с последующими фильтрацией, высушиванием в течение ночи и прокаливанием при 550°C в течение 5 ч. Как показано в табл. В, характерные свойства (микропористость, кислотность Бренстеда, кристалличность), вторичная пористость (мезопористость) и каталитические свойства данного образца значительно превышают свойства, которые относятся к образцу, полученному посредством стандартной обработки кислотой с применением такого же количества кислоты на грамм цеолита (пример 4). Это, соответственно, четко демонстрирует преимущества ступенчатого выполнения обработки как основанием, так и кислотой.

В табл. В приведены кристалличность, пористость, кислотность и каталитические свойства обыч-

ных цеолитов USY, обработанных основанием и обработанных основанием и кислотой.

Таблица В

№ примера	Основание (первая обработка) $m_{b,общ}/m_s$ (г·г ⁻¹)	Кислота (вторая обработка) $m_{a,общ}/m_s$ (г·г ⁻¹)	$V_{мезо}^a$ мл·г ⁻¹	$V_{микро}^a$ мл·г ⁻¹	Крист. ^b %	Кислотность ^c мкмоль·г ⁻¹	A^d ч. ⁻¹	A^e ч. ⁻¹
USY ^h	-	-	0,18	0,25	100	270	15	3,3
2	0,24 (G) ^g	-	0,31 (+72%) ^f	0,24 (-4%)	61 (-39%)	313 (+16%)	264	2,2
3	0,24 (G)	0,12 (D)	0,35 (+94%)	0,22 (-12%)	63 (-37%)	325 (+19%)	540	2,2
4	0,24 (G)	0,24 (D)	0,36 (+100%)	0,20 (-20%)	67 (-33%)	267 (-1%)	431	3,3
5	0,24 (G)	0,12 (G)	0,38 (+111%)	0,25 (0%)	85 (-15%)	427 (+58%)	570	4,1
6	0,24 (G)	0,24 (G)	0,35 (+94%)	0,26 (+4%)	81 (-19%)	494 (+83%)	574	3,3

^a Адсорбция азота.

^b XRD по сравнению с исходным цеолитом USY ("обычным").

^c Пиридин.

^d Производительность катализатора при превращении α -пинена в граммах образованных полезных продуктов (лимонен, камфен, α -терпинен, γ -терпинен, терпинолин, п-цимол) на грамм катализаторов в час.

^e Производительность катализатора при алкилировании толуола бензиловым спиртом, выраженная в г превращенного бензилового спирта на грамм катализаторов в час.

^f Значения в скобках указывают на вызванное изменение по сравнению с исходным обычным цеолитом USY.

^g Буквы в скобках в столбцах "Основание" и "Кислота" указывают, проводилась ли обработка ступенчато (G) или не ступенчато с добавлением всего количества сразу (D).

^h Коммерческий USY предоставлен Zeolyst (CBV 712).

Сравнительный пример 7.

Несколько граммов коммерческого цеолита NaY (CBV 100 от Zeolyst) подвергали кислотной обработке, проводимой с применением 67 г цеолита на литр 0,15 М H₄EDTA при нагревании с обратным холодильником в течение 6 ч в круглодонной колбе с мешалкой. После реакции твердое вещество выделяли из суспензии с применением фильтрации с воронкой Бюхнера, промывали и высушивали.

Сравнительный пример 8.

Несколько граммов коммерческого цеолита NaY (CBV100 от Zeolyst) подвергали обработке кислотой, проводимой с применением 67 г цеолита на литр, посредством добавления эквивалентного количества H₄EDTA, как в примере 7, в виде твердого вещества в десяти дозах, равномерно распределенных в течение 6-часовой обработки, при нагревании с обратным холодильником в круглодонной колбе с мешалкой. После реакции твердое вещество выделяли из суспензии с применением фильтрации с воронкой Бюхнера, промывали и высушивали.

Сравнительный пример 9.

Твердое вещество, полученное в примере 7, подвергали последующей обработке основанием. Ее выполняли при 65°C в течение 30 мин в круглодонной колбе с мешалкой. Соответственно 1,66 г твердого вещества суспендировали в 45 мл воды, к полученному ступенчато добавляли основание в течение 30 мин со скоростью 0,2 ммоль NaOH на грамм исходного цеолита в мин. с применением 2 М исходного раствора NaOH. После реакции твердое вещество выделяли из суспензии с применением фильтрации с воронкой Бюхнера, промывания и высушивания.

Пример 10.

Твердое вещество, полученное в примере 8, подвергали последующей обработке основанием. Ее выполняли при 65°C в течение 30 мин в круглодонной колбе с мешалкой. Соответственно 1,66 г твердого вещества суспендировали в 45 мл воды, к полученному ступенчато добавляли основание в течение 30 мин со скоростью 0,2 ммоль NaOH на грамм исходного цеолита в мин. с применением 2 М исходного раствора NaOH. После реакции твердое вещество выделяли из суспензии с применением фильтрации с воронкой Бюхнера, промывания и высушивания. Как показано в табл. С, характерные свойства (микропористость и кристалличность) и вторичная пористость (мезопористость) данного образца существенно превышают свойства, которые относятся к образцу, полученному посредством стандартной обработки кислотой с применением такого же количества кислоты на грамм цеолита (пример 9). Это, соответствен-

но, четко демонстрирует преимущества ступенчатого выполнения обработки как кислотой, так и основанием.

В табл. С продемонстрированы пористость и кристалличность промышленных, обработанных кислотой и обработанных основанием и кислотой цеолитов Y.

Таблица С

№ примера	Кислота (первая обработка) $m_{a,общ}/m_s$ (г·г ⁻¹)	Основание (вторая обработка) $m_{b,общ}/m_s$ (г·г ⁻¹)	$V_{мезо}^a$ мл·г ⁻¹	$V_{микро}^a$ мл·г ⁻¹	Кристалличность ^b %	Si/Al ^c моль·моль ⁻¹
NaY ^c	-	-	0,01	0,33	100	2,6
7	0,66 (D) ^d	-	0,11	0,21	32	-
8	0,66 (G)	-	0,09	0,29	46	-
9	0,66 (D)	0,24 (G)	0,41	0,15	25	-
10	0,66 (G)	0,24 (G)	0,52	0,23	78	-

^a Адсорбция азота.

^b XRD по сравнению с исходным цеолитом Y ("коммерческим").

^c ICP-OES.

^d Буквы в скобках в столбцах "Кислота" и "Основание" указывают, проводилась ли обработка ступенчато (G) или не ступенчато с добавлением всего количества сразу (D).

^e Коммерческий NaY предоставлен Zeolyst (CBV 100).

Сравнительный пример 11. Обычные методики выщелачивания основанием.

В табл. А продемонстрированы физико-химические свойства обычных (необработанных) и обработанных кислотой и основанием цеолитов с применением воздействия с добавлением всего количества, например не ступенчатого добавления, основания или кислоты на цеолит. Данные приведены относительно исходных (необработанных) цеолитов.

Таблица А

Цеолит	Последовательность модификации	Мезопористость ^a (%)	Микропористость ^a (%)	Кристалличность ^a (%)	Кислотность Бренстеда ^a (%)	Время фильтрации ^b (%)
Y	необработанный	100	100	100	100	-
Y	первая: кислота (D) ⁱ вторая: основание (D) третья: кислота (D)	2100	61	51	52	-
USY ^d	необработанный	100	100	100	100	100
USY	основание (D)	259	97	54	67	200
USY-II ^c	необработанный	100	100	100	100	100
USY-II	основание (D)	336	81	64	57	3400
USY-III ^f	необработанный	100	100	100	100	100
USY-III	основание (D)	296	78	76	93	4400
ZSM-5 ^g	необработанный	100	100	100	100	100
ZSM-5	основание (D)	700	57	72	84	600
бета ^h	необработанный	100	100	100	100	100
бета	основание (D)	313	90	61	76	500

^a Данные в отношении пористости, кристалличности и кислотности были получены из ACS Catalysis, 2015, 5, 734.

^b Время фильтрации при обработках основанием было получено путем воспроизведения экспериментов из ACS Catalysis, 2015, 5, 734 в масштабе 100 мл и фильтрации с применением установки Бюхнера с фильтровальной бумагой ватмана № 5 (диаметром 9 см). Время фильтрации необработанных обычных цеолитов определяли посредством фильтрации суспензии 3,3 г цеолита в 100 мл дистиллированной воды с применением установки Бюхнера с фильтровальной бумагой ватмана № 5 (диаметром 9 см).

^d CBV 712, Si/Al=6.

^e CBV 720, Si/Al=15.

^f CBV 760, Si/Al=30.

^g CBV 8014, Si/Al=40, Si/Al=6.

^h TOSOH, HSZ-940HOA, Si/Al=20.

ⁱ Буквы "D" в столбце "Последовательность модификации" указывают на то, что обработки выполняли не ступенчатым способом с добавлением всего количества сразу.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения обработанного цеолита с топологией фожазита с объемом мезопор 0,05 мл/г или более и размером элементарной ячейки не более 24,70 Å, где способ состоит из двух или трех отдельных обработок, которые разделены стадией отделения твердого вещества, при этом

по меньшей мере одна из обработок представляет собой обработку основанием, которая предусматривает стадии

a) обеспечения цеолита в количестве m_s ;

b) обеспечения общего количества основания $m_{b, \text{общ.}}$; и

c) приведения цеолита в контакт с количеством основания $m_b(t)$ в водном растворе с температурой от комнатной температуры до 100°C и pH от по меньшей мере 10 до не более 14 и обеспечения их реакции, где основание непрерывно добавляют к цеолиту в течение периода времени Δt для общего количества основания $m_{b, \text{общ.}}$, причем период времени Δt составляет по меньшей мере 15 с; и

по меньшей мере одна из обработок представляет собой обработку кислотой, которая предусматривает стадии

d) обеспечения цеолита в количестве m_s ;

e) обеспечения общего количества кислоты $m_{a, \text{общ.}}$; и

f) приведения цеолита в контакт с количеством кислоты $m_a(t)$ в водном растворе с температурой от комнатной температуры до 100°C и pH от по меньшей мере 0 до не более 5 и обеспечения их реакции, где кислоту непрерывно добавляют к цеолиту в течение периода времени Δt для общего количества кислоты $m_{a, \text{общ.}}$, причем период времени Δt составляет по меньшей мере 15 мин;

с получением таким образом обработанного цеолита,

где в зависимости от порядка обработок m_s означает либо необработанный цеолит, либо цеолит, полученный в результате ранее выполненной обработки в соответствии со стадией c) или стадией f), и

где максимальное количество основания $m_{b, \text{макс.}}$ для $m_b(t)$, приведенного в контакт с цеолитом m_s в любой момент времени t на стадии c), меньше чем $m_{b, \text{общ.}}/m_s$, при этом $m_{b, \text{макс.}}$ составляет не более $0,25 \times m_{b, \text{общ.}}$ и

где общее количество основания $m_{b, \text{общ.}}$ представлено в форме твердой щелочи или щелочного раствора, и

где максимальное количество кислоты $m_{a, \text{макс.}}$ для $m_a(t)$, приведенной в контакт с цеолитом m_s в любой момент времени t на стадии f), меньше чем $m_{a, \text{общ.}}/m_s$, при этом $m_{a, \text{макс.}}$ составляет не более $0,25 \times m_{a, \text{общ.}}$ и

где общее количество кислоты $m_{a, \text{общ.}}$ представлено в форме твердой кислоты или кислотного раствора.

2. Способ по п.1, при котором цеолит подвергают обработке основанием с последующим отделением твердого вещества с последующей обработкой кислотой.

3. Способ по п.1, при котором цеолит подвергают обработке кислотой с последующим отделением твердого вещества с последующей обработкой основанием.

4. Способ по любому из пп.1-3,

где максимальное количество основания $m_{b, \text{макс.}}$ для $m_b(t)$ в любой момент времени t на стадии c) составляет не более $0,10 \times m_{b, \text{макс.}}$ и

где максимальное количество кислоты $m_{a, \text{макс.}}$ для $m_a(t)$ в любой момент времени t на стадии f) составляет не более $0,10 \times m_{a, \text{общ.}}$.

5. Способ по любому из пп.1-3, где

стадия a) предусматривает a') обеспечение цеолита в количестве m_s , суспендированного в воде; и

стадия d) предусматривает d') обеспечение цеолита в количестве m_s , суспендированного в воде.

6. Способ по любому из пп.1-5,

где основание представляет собой неорганическое основание из группы, включающей NH_4OH , NaOH , KOH и LiOH , или

где основание представляет собой органическое основание, такое как гидроксид тетрапропиламмония, диэтиламин, дипропиламин, гидроксид тетрабутиламмония и гидроксид тетраэтиламмония или их комбинации.

7. Способ по любому из пп.1-5,

где обработку кислотой проводят с применением неорганической кислоты, выбранной из группы, включающей HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 , или

где обработку кислотой проводят с применением органической кислоты, выбранной из группы, включающей щавелевую кислоту, лимонную кислоту, уксусную кислоту, бензойную кислоту, муравьиную кислоту, этилендиаминтетрауксусную кислоту (H_4EDTA), динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) или любые их комбинации.

8. Способ по любому из пп.1-7, где способ предусматривает ряд добавлений основания или кислоты на обработку (x), которые не разделены стадией отделения твердого вещества, такой как стадия фильтрации, и количество добавленных основания или кислоты на добавление ($m_{b,i}$ или $m_{a,i}$, где $i=1\dots x$) отличается тем, что x не равняется 1, предпочтительно x равняется по меньшей мере 2, предпочтительно по меньшей мере 3, предпочтительно по меньшей мере 4.

9. Способ по любому из пп.1-8, где количество обработок равняется 2, необработанный цеолит представляет собой фожазит с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,70 до 24,50 Å, а обработку основанием, включающую стадии a), b) и c), выполняют после обработки кислотой, включающей стадии d), e) и f).

10. Способ по любому из пп.1-8, где количество обработок равняется 2, необработанный цеолит представляет собой фожазит с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,375 до 24,300 Å, а обработку кислотой, включающую стадии d), e) и f), выполняют после обработки основанием, включающей стадии a), b) и c).

11. Способ по любому из пп.1-8, где количество обработок равняется 3, необработанный цеолит представляет собой фожазит с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,70 до 24,50 Å, а обработку основанием, включающую стадии a), b) и c), выполняют перед обработкой кислотой и после еще одной обработки кислотой, при этом каждая обработка кислотой включает стадии d), e) и f).

12. Способ по любому из пп.1-11,

где скорость добавления количества основания в течение времени составляет не более $3,0 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$, предпочтительно не более $1,0 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$, предпочтительно не более $0,5 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$, и

где скорость добавления количества кислоты в течение времени составляет не более $1,0 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$, предпочтительно не более $0,1 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$, предпочтительно не более $0,01 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$.

13. Обработанный цеолит с топологией фожазита, полученный в соответствии со способом по любому из пп.1-12, с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,375 до 24,300 Å, объемом мезопор по меньшей мере 0,30 мл/г и одной или более из следующих характеристик:

кислотность Бренстеда, составляющая по меньшей мере $450 \text{ мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$, измеренная с помощью пиридина;

кристалличность, составляющая по меньшей мере 75% относительно стандартного цеолита NaY и по меньшей мере 90% по сравнению со стандартным образцом оксида алюминия NIST (SRM 676).

14. Обработанный цеолит с топологией фожазита, полученный в соответствии со способом по любому из пп.1-12, с размером элементарной ячейки в диапазоне от 24,60 до 24,40 Å, объемным атомным отношением Si/Al, превышающим 7,5, объемом мезопор по меньшей мере 0,30 мл/г и объемом микропор по меньшей мере 0,20 мл/г.

