



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119749** (13) **C2**
(51) МПК
C01B 39/22 (2006.01)
C01B 39/14 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2015 11893</p> <p>(22) Дата подання заявки: 04.08.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 12.08.2019</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 13.57762</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 05.08.2013</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: FR</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 11.04.2016, Бюл.№ 7</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.08.2019, Бюл.№ 15</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ PCT/FR2014/052028, 04.08.2014</p>	<p>(72) Винахідник(и): Ніколя Серж (FR), Лопес Карин (FR), Лютц Сесіль (FR), Бувьє Людівін (FR)</p> <p>(73) Власник(и): АРКЕМА ФРАНСЕ, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes, France (FR)</p> <p>(74) Представник: Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: DANNY VERBOEKEND ET AL, "Hierarchical FAU- and LTA-Type Zeolites by Post-Synthetic Design: A New Generation of Highly Efficient Base Catalysts", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, (20130419), vol. 23, no. 15, pages 1923 - 1934 ALEXANDRA INAYAT ET AL, "Assemblies of Mesoporous FAU-Type Zeolite Nanosheets", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, (20120220), vol. 51, no. 8, pages 1962 - 1965 XU ZHANG ET AL, "Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals", POWDER TECHNOLOGY, (20121026), vol. 235, pages 322 - 328 YAN CHAO FENG ET AL, "Synthesis of mesoporous LTA zeolites with large BET areas", JOURNAL OF POROUS MATERIALS, (20120722), vol. 20, no. 3, pages 465 - 471 BAOYU LIU ET AL, "Synthesis and structural properties of hierarchically structured aluminosilicates with zeolite Y (FAU) frameworks", RSC ADVANCES, (20130614), vol. 3, no. 35, page 15075-15084 CN 103214003 A, 24.07.2013 CN 103073020 A, 01.05.2013 EP 0364352 A1, 18.04.1990</p>
--	---

(54) ЦЕОЛИТИ ІЗ ЗАДАНОЮ ПОРИСТИСТІЮ

(57) Реферат:

UA 119749 C2

Даний винахід стосується цеолітів із заданою пористістю, що мають молярне співвідношення Si/Al в інтервалі від 1 і 1,4, включаючи граничні значення, при цьому їх середньочисловий діаметр знаходиться в інтервалі від 0,1 до 20 мкм, що має регульовану і оптимальну кристалічність і таку мезопористість, що зовнішня поверхня мезопор знаходиться в інтервалі від 40 до 400 м²·г⁻¹. Даний винахід стосується також способу одержання вказаних цеолітів із заданою пористістю.

[0001] Даний винахід стосується галузі цеолітів, більш переважно цеолітів із заданою пористістю, переважно цеолітів із заданою пористістю і з низьким молярним співвідношенням Si/Al, і найбільш переважно цеолітів із заданою пористістю, що мають низьке молярне співвідношення Si/Al і структуру FAU і LTA.

5 [0002] Синтетичні цеоліти (тобто які не є природними) являють собою об'єкт інтересу в промисловості, що безупинно підвищується, про що свідчать, зокрема, недавні численні дослідницькі роботи, які стосуються одержання все ефективніших цеолітів все більш простими, економічними і легко здійсненими способами синтезу.

10 [0003] Декілька років тому цеоліти із заданою пористістю (ZPH) були об'єктом дуже багатьох наукових публікацій і заявок на патенти. Так, в 2005 році спосіб синтезу цеолітів із заданою пористістю і з хорошою кристалічністю (чиста фаза, проаналізована способом DRX (PCA)) був описаний в WO 2007/043731 із вказівкою на використання структуруючого агента типу органосилану.

15 [0004] Продукт, одержаний після прожарювання, має цеолітну сітку, пов'язану з мережею мезопор діаметром в декілька нанометрів. Гідротермічна стійкість цього продукту значно краща, ніж у мезопористих твердих продуктів типу MCM-41, що дозволяє передбачати варіанти застосування, в яких має місце термічна регенерація.

20 [0005] Були розроблені інші способи одержання цеолітів із заданою пористістю, тобто твердих речовин, що мають мікропористу мережу цеолітного типу, пов'язану з мережею мезопор, при цьому способи можуть бути класифіковані таким чином (огляд "D.P. Serrano, Chem. Soc. Rev., (2013), 42, 4004-4035"):

25 - додаткова обробка цеолітової структури, яка полягає у відщепленні атомів цеолітової мережі з метою створення мезопор; вона може бути здійснена як обробкою кислотами, які дезалюмінують твердий продукт, з подальшим промиванням гідроксидом натрію, який видаляє утворені алюмінієві залишки (J. Perez-Ramirez et coll., Adv. Funct. Mater., (2012), 1-12), так і обробкою, в якій поєднується дія кислоти і дія структуруючого агента, що сприяє формуванню мезопор (див. WO 2013/106816);

30 - "Hard templating method" (спосіб твердих матриць) або "спосіб формування", який полягає в тому, що використовують пористу мережу (органічної або неорганічної природи) як форму, причому цю пористу мережу приводять в контакт з реакційною сумішшю, яка може утворювати цеолітну сітку гідротермічним перетворенням, здійснюють кристалізацію цеоліту і потім видаляють форму як прожарюванням, так і розчиненням для утворення мезопористості (C.J.H. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc., (2000), 122, 7116-7117);

35 - надання цеолітової структури мезопористій аморфній твердій речовині, такій, як мезопористий діоксид кремнію, різні види якого одержують способом "золь-гель", описаним в "M. Matsukata et coll., Top. Catal., (1999), 9, 77-92";

40 - вказаний раніше прямий синтез із використанням структуруючого агента типу органосилану, причому структуруючий агент такого типу має особливість, з одного боку, мати спорідненість з алюмосилкатами, які утворюють цеолітну сітку з використанням силанової функціональної групи, а з іншого боку - здатність займати простір своєю органічною функціональною групою з довгим ланцюгом, який служить для того, щоб займати простір і породжувати мезопористість у випадку її відщеплення (заявка WO 2007/043731).

45 [0006] Однак, хоча тверді речовини, одержані згідно з цим способом прямого синтезу, мають задану пористість, як демонструють ізотерми адсорбції азоту і фотографії, одержані способом просвічувальної мікроскопії (A. Inayat et al., Angew. Chem. Int. Ed., (2012), 51, 1962-1965), все ж зазначається, що:

- об'єм мікропор цих цеолітів із заданою пористістю значно менше об'єму мікропор немезопористих цеолітів;

50 - структуруючий агент змінює швидкість росту граней кристалів, що не дозволяє добре регулювати розміри кристалів;

- збільшення вмісту структуруючого агента, що передбачає збільшення об'єму мезопор, призводить до втрати селективності при кристалізації заданого цеоліту, що призводить до утворення небажаної суміші цеолітних структур (Y. Meng et al., Asian Journal of Chemistry, 25 (8), (2013), 4423-4426).

55 [0007] Одна з цілей даного винаходу полягає в усуненні щонайменше цих трьох основних недоліків, що стосуються прямого синтезу, в якому використовується структуруючий агент типу органосилану.

60 [0008] Далі вказані документи, в яких описане використання структуруючих агентів типу органосилану і похідних органосиланів з метою синтезу різних цеолітових структур із заданою пористістю, в числі яких цеоліти X і LTA.

[0009] Так, R. Ryoo (Nature Materials, (2006), vol. 5, p. 718 sqq.) описав синтез LTA, що має мезопористість, і трохи пізніше K. Cho зі співавторами (Chem. Mater., 21, (2009), 5664-5673) описав синтез мезопористих цеолітів типу LTA і їх застосування для каталізу. Дифрактограми, представлені на фіг. 2 зі статті K. Cho (див. вище), показують, що забруднююча кристалічна фаза відсутня. На противагу цьому зменшення величини піків у випадку, коли є добавка

структуруючого агента, і тим більше у випадку, коли його кількість зростає, свідчить про деградацію кристалічного каркасу (про низьку мікропористість).

[0010] У EP 2592049 запропонований синтез цеоліту, що має дуже велику і добре організовану мезопористість, але з помітною деградацією кристалічного каркасу (з дуже низькою мікропористістю). У цьому способі використовують специфічний структуруючий агент, що містить три амонійні групи.

[0011] У роботі W. Schwieger (Angew. Chem., Int. Ed., (2012), 51, 1962-1965) описаний синтез мезопористого цеоліту типу FAU (X), в якому використовують структуруючий агент. Тільки в одному прикладі описане використання TRHAC (хлорид [3-(триметоксисиліл)пропіл]гексадецилдиметиламонію) як структуруючого агента з молярним співвідношенням TRHAC/Al₂O₃, дорівнює 0,06. Цеоліт, одержаний в цьому прикладі, має об'єм мікропор 0,26 см³·г⁻¹ і зовнішню поверхню 130 м²·г⁻¹. Вміст описаного структуруючого агента (0,06) являє собою фактично верхню межу. На практиці вміст, що перевищує це значення, веде до появи цеоліту типу P навіть у випадку, коли кристалізацію здійснюють при низькій температурі. Таким чином, не представляється можливим збільшувати поверхню мезопор більше 130 м²·г⁻¹, при цьому зберігаючи чисту цеолітову структуру без забруднення цеолітів типу P.

[0012] У статті Y. Meng (Asian Journal of Chemistry, 25 (8), (2013), 4423-4426) описані варіанти синтезу мезопористого цеоліту LTA з використанням хлориду [3-(триметоксисиліл)пропіл]октадецилдиметиламонію (TROAC) як структуруючого агента і представлене дослідження різних параметрів синтезу, в тому числі відносно кількості використаного структуруючого агента, лужності реакційного середовища і температури кристалізації.

[0013] З цього слідує, що збільшення вмісту структуруючого агента, яке повинно спричиняти збільшення об'єму мезопор, діє також на зміну швидкості росту цеолітової мережі, що спричиняє, таким чином, появу інших кристалічних цеолітових фаз і, отже, утворення сумішей цеолітових структур, що є небажаним. У той же час, дифрактограми, представлені на фіг. 1 цієї статті, показують зменшення кристалічності.

[0014] До того ж, наведена раніше інформація попереднього рівня техніки свідчить, що об'єми мікропор виразно менше об'ємів мікропор порівнянних немезопористих цеолітів (тобто зовнішня поверхня мезопор яких, відповідно подальшому визначенню, безумовно менше 40 м²·г⁻¹), що істотно шкодить у варіантах застосування, в яких потрібний великий вміст активних центрів. Більше того: розміри кристалів піддавалися впливу і не можуть бути змінені.

[0015] Нарешті, способи одержання, описані на попередньому рівні техніки, є важкими для реалізації в промисловому масштабі, зокрема, внаслідок високих витрат, які вони можуть породжувати, і внаслідок тривалості синтезу, яка тим більша, що в більшій мірі потрібно збільшити мезопористість.

[0016] Основні посилання на варіанти додаткової обробки розглянуті далі. У US 2013/0183229 вказана кількість агента Pluronic® того ж порядку, що і кількість цеоліту X, з тривалими обробками в рідкій фазі з декількома подальшими стадіями прожарювання, в той час як в WO 2013/106816 представлені варіанти обробки галогенідом цетилтриметиламонію (СТА), зв'язаного з кислотою. У публікації J. Perez-Ramirez і співавторів (див. там же) описана додаткова обробка, яка оптимізована для цеолітів X і LTA і складається з початкової обробки кислотою H₄ЕДТА, подальшої обробки основою NaOH і заключної обробки кислотою Na₂H₂ЕДТА.

[0017] Хоча ці способи дозволяють одержувати цеоліти із заданою пористістю, як те показує форма ізотерм адсорбції азоту одержаними твердими речовинами, потрібно зазначити, що в цих способах використовують кількість комплексоутворюючого агента того ж порядку, що і початкова маса цеоліту, з множиною тривалих операцій. Крім того, масовий вихід цих способів становить менше 60%, що ще більше погіршує їх продуктивність. Таким чином, ці способи є тривалими, дорогими і низькопродуктивними. Крім того, об'єми мікропор сильно зменшуються після різних обробок.

[0018] Авторами даного винаходу знайдено, що проблеми попереднього рівня техніки можуть бути вирішені повністю або щонайменше частково завдяки цеолітам із заданою пористістю згідно з даним винаходом.

[0019] Зокрема, мета даного винаходу полягає в розробці цеолітів із заданою пористістю, що поєднують великий об'єм мікропор, оптимальну чистоту і регульовані розміри кристалів. Інша мета даного винаходу полягає в розробці економічного, простого і легко способу одержання, що реалізовується в промисловому масштабі вказаних цеолітів.

[0020] Таким чином, згідно з першим аспектом даний винахід стосується цеоліту із заданою пористістю, що має щонайменше наступні характеристики:

- молярне співвідношення Si/Al в інтервалі від 1 до 1,4, включаючи граничні значення;
- середньочисловий діаметр кристалів в інтервалі від 0,1 до 20 мкм, переважно в інтервалі від 0,1 до 10 мкм, більш переважно в інтервалі від 0,5 до 10 мкм і найбільш переважно в інтервалі від 0,5 до 5 мкм, включаючи граничні значення;
- регульована і оптимальна кристалічність;
- мезопористість, така, що зовнішня поверхня мезопор знаходиться в інтервалі від 40 до 400 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і переважно в інтервалі від 60 до 200 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

[0021] Згідно з переважним варіантом здійснення цеоліт за даним винаходом являє собою цеоліт типу FAU і переважно цеоліт X, MSX, LSX або цеоліт типу EMT, або також цеоліт типу LTA, тобто цеоліт A. Під цеолітом MSX (Medium Silica X (діоксид кремнію середнього розміру)) розуміють цеоліт типу FAU, що має атомне співвідношення Si/Al в інтервалі приблизно від 1,05 до приблизно 1,15, включаючи граничні значення. Під цеолітом LSX (Low Silica X (діоксид кремнію середнього розміру)) розуміють цеоліт типу FAU, що має атомне відношення Si/Al близько 1.

[0022] Вказані раніше характеристики надають цеоліту за даним винаходом поліпшені, абсолютно несподівані і цікаві властивості порівняно з цеолітами, які відомі на попередньому рівні техніки і мають тільки мікропори або одночасно мікропори і мезопори.

[0023] Розміри кристалів цеоліту за даним винаходом характеризуються їх середньочисловим діаметром, що визначається за спостереженням під скануючим електронним мікроскопом (МЕВ), як вказано далі. Даний винахід має також перевагу, що полягає в тому, що дозволяє коректувати і регулювати розмір кристалів, зокрема, залежно від умов синтезу, викладених далі.

[0024] Під цеолітом з регульованою і оптимальною кристалічністю розуміють, з одного боку, цеоліт, що містить чисту цеолітову фазу і більш точно складається тільки з цеолітової фази або що містить, який переважно складається, до 2% мас., включаючи граничне значення, тільки одну або декілька інших цеолітових або аморфних фаз, що називаються забруднюючими фазами (при цьому кристалічність визначають способом PCA по методиці, описаній далі), а з іншого боку, об'єм мікропор $V_{\mu\text{p}}$ відповідає рівнянню $V_{\mu\text{p}} = V_{\mu\text{pR}} \pm 15\%$, переважно рівнянню $V_{\mu\text{p}} = V_{\mu\text{pR}} \pm 10\%$ і більш переважно рівнянню $V_{\mu\text{p}} = V_{\mu\text{pR}} \pm 5\%$, де $V_{\mu\text{pR}}$ являє собою об'єм мікропор, визначений в таких же умовах для цеоліту, що має таку ж хімічну природу і таку ж кристалічну структуру, що є повністю кристалічним (згідно з базою ICDD PDF-2, випуск 2011 року), але не мезопористим в значенні даного винаходу, тобто зовнішня поверхня якого безумовно менша 40 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

[0025] Наприклад, згідно з "D.W. Breck. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, (1973)" в таблиці 4.26 на стор. 348 об'єм мікропор $V_{\mu\text{pR}}$ немезопористого повністю кристалічного цеоліту LTA вказаний таким, що дорівнює $0,30 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, і в тій же роботі і в тій же таблиці 4.26 на стор. 351 об'єм мікропор $V_{\mu\text{pR}}$ цеоліту FAU NaX зі співвідношенням Si/Al в інтервалі від 1 до 1,5, що є немезопористим і повністю кристалічним, вказаний таким, що дорівнює $0,36 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

[0026] Розрахунок об'єму мікропор здійснюють способами, відомими фахівцям в даній галузі техніки, виходячи з ізотерми адсорбції азоту або аргону, використовуючи, як вказано далі, рівняння Дубініна-Радушкевича. Потрібно нагадати, що розрахунок зовнішньої поверхні мезопор визначають за рівнянням Харкінса і Джурі.

[0027] Цеоліти із заданою пористістю за даним винаходом являють собою тверді речовини, що мають мережу мікропор, зв'язану з мережею мезопор, і що дозволяють, таким чином, суміщати характеристики доступності активних центрів мезопористих цеолітів, відомих на попередньому рівні техніки, і характеристики максимальних кристалічності і мікропористості цеолітів, які називаються "класичними" (без мезопористості). Таким чином, цеоліти із заданою пористістю за даним винаходом мають несподівані властивості і відкривають нові перспективи відносно галузей їх промислового застосування.

[0028] Крім того, цеоліти за даним винаходом можуть бути піддані одному або декільком катіонним обмінам (наприклад, з однією або декількома солями лужних або лужноземельних металів), що добре відомо фахівцям в даній галузі техніки і звичайно здійснюють з традиційними цеолітами.

[0029] Згідно з іншим варіантом даний винахід стосується способу одержання цеолітів із заданою пористістю, опис яких наведений далі. Спосіб за даним винаходом має, зокрема, переваги, що полягають в простому здійсненні, легкому втіленні в промисловому масштабі, при цьому, зокрема, завдяки високому виходу синтезу, стійкості і швидкості технологічного процесу.

5 [0030] Більш точно, спосіб одержання цеоліту із заданою пористістю за даним винаходом включає в себе щонайменше наступні стадії:

а) одержання гелю, що називається основним гелем, змішуванням джерела діоксиду кремнію з джерелом оксиду алюмінію при температурі в інтервалі від 0 до 60 °C;

10 б) додавання до основного гелю зі стадії а) зародкоутворювального агента при температурі в інтервалі від 0 до 60 °C;

с) додавання до реакційної суміші щонайменше одного структуруючого агента;

д) здійснення кристалізації підвищенням температури;

е) фільтрування і промивання кристалів одержаного цеоліту;

ф) сушіння і прожарювання.

15 [0031] Потрібно розуміти, що стадія с) додавання одного або декількох структуруючих агентів може бути виконана в той же самий час, що і стадії а) і/або б), або також перед стадіями а) і/або б) і/або після них. У всіх випадках структуруючий агент повинен бути присутнім в реакційній суміші до здійснення стадії д) кристалізації. Однак додавання структуруючого агента переважно потрібно здійснювати після стадії б). Крім того, між стадіями а), б), с) і д) може бути передбачена пауза (витримка з перемішуванням або без нього).

20 [0032] У переважному варіанті основний гель містить однорідну суміш джерела діоксиду кремнію (наприклад, силікат натрію), джерела оксиду алюмінію (наприклад, тригідрат оксиду алюмінію), сильної неорганічної основи, такої, як, наприклад, гідроксиди натрію, калію або кальцію, що згадуються як основні і більш часто використовувані, і воду.

25 [0033] Спосіб за даним винаходом відрізняється використанням техніки затравки щонайменше одним зародкоутворювальним агентом, добре відомим фахівцям в даній галузі техніки, наприклад, вибраним із зародкоутворювальних гелів, кристалів, наприклад, кристалів цеоліту, мінеральних частинок будь-якої природи, наприклад, каоліну, мета-каоліну або глини іншого виду, й інших речовин, а також їх сумішей.

30 [0034] Без наміру прив'язки до теорії вважають, що зародкоутворювальний агент сприяє направленню синтезу у бік необхідного цеоліту. Крім того, завдяки присутності зародкоутворювального агента можна використати кількість структуруючого агента, що перевищує кількість, описану на попередньому рівні техніки, без порушення або сповільнення кристалізації цеолітової мережі.

35 [0035] У переважному варіанті зародкоутворювальний агент являє собою зародкоутворювальний гель, при цьому більш переважно вказаний зародкоутворювальний гель містить однорідну суміш джерела діоксиду кремнію (наприклад, силікат натрію), джерела оксиду алюмінію (наприклад, тригідрат оксиду алюмінію), сильної неорганічної основи, такої, як, наприклад, гідроксиди натрію, калію або кальцію, що згадуються як основні і більш часто використовувані, і воду.

40 [0036] Гомогенність суміші може бути забезпечена будь-яким способом, добре відомим фахівцям в даній галузі техніки, і, наприклад, і необмежувальним чином, за допомогою лопатевого змішувача, мішалки або також за допомогою змішувача шнекового типу, наприклад, описаного в EP 0818418.

45 [0037] Як необмежувальний приклад в реакторі ємністю 3 л, оснащеному шнеком, частота обертання якого встановлена такою, що дорівнює 300 об·хв⁻¹, задовільна гомогенність досягається протягом від декількох хвилин до декількох десятків хвилин і в загальному випадку в інтервалі від 20 до 30 хвилин.

50 [0038] Суміш одержують у загальному випадку при температурах в інтервалі від 0 до 60 °C і переважно в інтервалі від 10 до 40 °C, з практичних і економічних міркувань суміш більш переважно одержують при кімнатній температурі, наприклад, при 25 °C. При цьому тривалість гомогенізації в загальному випадку становить менше 2 годин.

55 [0039] Крім того, спосіб за даним винаходом відрізняється додаванням до основного гелю, одержаного таким чином, зародкоутворювального агента і переважно зародкоутворювального гелю згідно з концепцією, визначеною в US 3947482. Кількість зародкоутворювального агента, що додається, може змінюватися в широких межах, при цьому кількість зародкоутворювального гелю, що додається, відносно маси основного гелю в загальному випадку може знаходитися в інтервалі від 0,1 до 20%, переважно в інтервалі від 0,5 до 15% мас. і більш переважно в інтервалі від 1 до 10% мас., включаючи граничні значення.

[0040] У випадку, коли зародкоутворювальний агент являє собою кристал цеоліту, мова переважно йде про кристал цеоліту такої ж природи, що і цеоліт, який потрібно синтезувати. Розмір кристала може змінюватися в широких межах і, наприклад, знаходиться, як правило, в інтервалі від 0,1 до 10 мкм. Згідно з переважним варіантом здійснення кристали цеоліту вводять у вигляді водної суспензії. Кількість введених кристалів також може змінюватися в широких межах і в загальному випадку знаходиться в інтервалі, як правило, від 0,1 до 10% мас. відносно загальної маси основного гелю.

[0041] Як було указано раніше, спосіб за даним винаходом являє собою спосіб прямого синтезу цеоліту із заданою пористістю, а не спосіб, у випадку якого задана пористість є наслідком додаткової обробки раніше синтезованого цеоліту. Однак здійснення подальшої стадії додаткової обробки синтезованого цеоліту не вийде за рамки даного винаходу.

[0042] Таким чином, спосіб за даним винаходом включає в себе стадію додавання до суміші [основний гель/зародкоутворювальний агент], одержаної на стадії b), щонайменше одного структуруючого агента.

[0043] Структуруючі агенти, які можуть бути використані, являють собою агенти будь-яких типів, відомих фахівцям в даній галузі техніки, і переважно агенти, описані в WO 2007/043731. Згідно з переважним варіантом здійснення структуруючий агент переважно вибирають з органосиланів і більш переважно з хлориду [3-(триметоксисиліл)пропіл]октадецилдиметиламонію, хлориду [3-(триметоксисиліл)пропіл]гексадецилдиметиламонію, хлориду [3-(триметоксисиліл)пропіл]додецилдиметиламонію, хлориду [3-(триметоксисиліл)пропіл]октиламонію, N-[3-(триметоксисиліл)пропіл]аніліну, 3-[2-(2-аміноетиламіно)етиламіно]пропілтриметоксисилану, N-[3-(триметоксисиліл)пропіл]-N'-(4-вінілбензил)етилендіаміну, триетоксі-3-(2-імідазолін-1-іл)пропілсилану, 1-[3-(триметоксисиліл)пропіл]сечовини, N-[3-(триметоксисиліл)пропіл]етилендіаміну, [3-(діетиламіно)пропіл]триметоксисилану, (3-гліцидилоксипропіл)триметоксисилану, 3-(триметоксисиліл)пропілметакрилату, [2-(циклогексеніл)етил]триетоксисилану, додецилтриетоксисилану, гексадецилтриметоксисилану, (3-амінопропіл)триметоксисилану, (3-меркаптопропіл)триметоксисилану, (3-хлорпропіл)триметоксисилану, а також з сумішей двох або декількох цих сполук в будь-яких пропорціях.

[0044] Серед раніше перерахованих структуруючих агентів більш переважним є хлорид [3-(триметоксисиліл)пропіл]октадецилдиметиламонію або ТРОАС.

[0045] Також можна використати структуруючі агенти з вищою молекулярною масою, наприклад: PPDA (полімер полідіалілдиметиламонію), ПВБ (полівінілбутираль) й інші олігомерні сполуки, відомі в техніці збільшення діаметра мезопор.

[0046] Кількість одного або декількох структуруючих агентів може змінюватися в широких межах і в загальному випадку є такою, що вихідне молярне співвідношення одного або декількох структуруючих агентів і Al_2O_3 знаходиться в інтервалі від 0,005 до 0,20, переважно в інтервалі від 0,01 до 0,15 і більш переважно в інтервалі від 0,02 до 0,08, включаючи граничні значення.

[0047] Додавання одного або декількох структуруючих агентів здійснюють при перемішуванні, наприклад, так, як було указано раніше на стадії a), і потім суміш направляють на стадію дозрівання, здійснювану переважно при перемішуванні, як і раніше, при тій же температурі, наприклад, при 25 °C, протягом проміжку часу від декількох хвилин до декількох десятків хвилин, як правило протягом години, при перемішуванні при 300 об·хв⁻¹.

[0048] Після стадії дозрівання реакційну суміш використовують на стадії d) кристалізації, продовжуючи перемішувати, але повільніше, як правило в інтервалі від 20 до 100 об·хв⁻¹, наприклад, при 50 об·хв⁻¹, при цьому збільшуючи температуру до значення в інтервалі від 60 до 100 °C, наприклад, до 75 °C. Час, необхідний для кристалізації, в загальному випадку становить від декількох годин до декількох десятків годин і переважно від 8 до 48 годин.

[0049] Після стадії кристалізації кристали цеоліту виділяють з реакційної суміші фільтруванням і потім промивають одним або декількома адаптованими розчинниками, що є водними і/або органічними і переважно водними, і, нарешті, сушать при температурі в інтервалі від 50 до 150 °C традиційними способами, відомими фахівцям в даній галузі техніки.

[0050] Середній розмір кристалів переважно можна регулювати, змінюючи вміст зародкоутворювального агента (зародкоутворювального гелю або кристалів, наприклад, цеоліту, або інших агентів) відносно основного гелю під час стадії b).

[0051] Потім сухі кристали піддають прожарюванню, яке необхідне для одночасного звільнення мікропор (видалення води) і мезопор (видалення структуруючого агента). Прожарювання, здійснюване для видалення структуруючого агента, може бути реалізоване

будь-яким способом прожарювання, відомим фахівцям в даній галузі техніки. У порядку прикладу і необмежувальним чином, прожарювання кристалів цеоліту, що містять структуруючий агент, може бути здійснений продуванням кисневмісними і/або інертними газами, переважно газами, такими, як кисень, азот, повітря, сухе і/або декарбонізоване повітря, повітря, збіднене киснем і у випадку необхідності сухе і/або декарбонізоване, при одній або декількох температурах, що перевищують 150 °C, як правило в інтервалі від 180 до 800 °C, переважно в інтервалі від 200 до 650 °C, протягом декількох годин, наприклад, в інтервалі від 2 до 6 годин. Природа газів, ділянки підйому температури і подальше плато температури, їх тривалість повинні бути адаптовані залежно від природи структуруючого агента.

[0052] За рамки даного винаходу не виходить здійснення одного або декількох катіонних обмінів (наприклад, однієї або декількох солями лужних або лужноземельних металів) перед стадією сушіння і/або прожарювання (стадія f) або після неї) традиційними способами катіонного обміну.

[0053] Як було указано раніше, спосіб синтезу за даним винаходом є легководійсним і реалізовується протягом відносно короткого часу, зокрема, протягом часу, меншого щонайменше в 4 рази порівняно зі способами синтезу ZPH, які відомі на попередньому рівні техніки і є дуже тривалими, наприклад, внаслідок інгібувочої дії структуруючого органосилану на утворення зародків і росту цеолітової мережі мікропор. Абсолютно несподівано було знайдено, що інгібуюча дія структуруючого агента (наприклад, ТРОАС) компенсується завдяки присутності зародкоутворювального агента.

[0054] Однак в цьому випадку простота і швидкість синтезу не шкодять якості і властивостям цеолітів, одержаних таким чином. На практиці, завдяки способу за даним винаходом можна збільшити селективність синтезу у бік чистої цеолітової структури (із вмістом менше 2% мас. однієї або декількох інших забруднюючих кристалічних фаз) і максимізувати співвідношення [об'єм мікропор/зовнішня поверхня мезопор] для заданої зовнішньої поверхні, що неможливо у випадку способів, відомих на попередньому рівні техніки (див. наприклад, роботи Y. Meng (див. там же), з яких слідує, що збільшення вмісту структуруючого агента, яке повинно спричинити збільшення об'єму мезопор, діє також на зміну швидкості росту цеолітової мережі, що спричиняє, таким чином, появу інших кристалічних цеолітових фаз і, отже, утворення сумішей цеолітових структур, що є небажаним).

[0055] На практиці, у випадку способів попереднього рівня техніки збільшення об'єму мікропор цеоліту і збереження високої чистоти фази досягається тільки за рахунок дуже тривалого часу кристалізації і відносно низьких температур (<80 °C). Проте, у випадку цих способів ніколи не досягаються об'єми мікропор, порівняні з об'ємами за даним винаходом.

[0056] Таким чином, порівняно з іншими способами одержання ZPH, наприклад, додатковою обробкою, спосіб за даним винаходом є більш продуктивним і менш дорогим, оскільки його здійснюють тільки за одну стадію відносно короткої тривалості (менше, ніж за добу) з малою кількістю структуруючого агента і, отже, загалом з відносно низькою вартістю або щонайменше з обмеженим дорожчанням порівняно з вартістю синтезу немезопористого цеоліту і значно менше вартості, що зумовлюється способами синтезу ZPH з додатковою обробкою.

[0057] Застосування цеолітів із заданою пористістю є особливо вигідним в промислових способах, таких, як адсорбція, іонообмін, розділення, і також може бути передбачене в будь-яких галузях техніки, в яких звичайно використовують немезопористі цеоліти.

[0058] Далі даний винахід пояснюється прикладами, наведеними далі без якого-небудь наміру обмежити різні варіанти здійснення даного винаходу.

[0059] У наведених далі прикладах фізичні властивості кристалів цеоліту оцінені способами, які відомі фахівцям в даній галузі техніки, і основні з яких наведені далі в порядку нагадування.

Втрати після прожарювання кристалів цеоліту

[0060] Втрати після прожарювання визначають в окислювальній атмосфері прожарюванням зразка на повітрі при температурі 950±25 °C відповідно до опису стандарту NF EN 196-2 (квітень 2006 року). Середнє квадратичне відхилення визначення становить менше 0,1%.

Об'єм за Дубініним-Радускевичем

[0061] Об'єм за Дубініним-Радускевичем визначають, виходячи з визначення ізотерми адсорбції газу, такого, як азот або аргон, при його температурі зрідження, залежно від отвору пор цеолітової структури: потрібно вибирати аргон або азот у випадку LTA (попередньо з обміном на протіони кальцію, відповідно описаному Breck, див. там же, таблиця 5.7, стор. 428) і азот у випадку FAU. До адсорбції цеолітовий адсорбент звільняють від газів при температурі в інтервалі від 300 до 450 °C протягом проміжку часу від 9 до 16 годин у вакуумі ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па). Потім ізотерми адсорбції визначають на приладі типу "ASAP 2020" компанії "Micromeritics" щонайменше в 35 точках вимірювання відносного тиску у вигляді співвідношення P/P_0 в

інтервалі від 0,002 до 1. Об'єм мікропор визначають згідно Дубініну-Радушкевичу, виходячи з одержаної ізотерми відповідно до стандарту ISO 15901-3 (2007). Об'єм мікропор, оцінений за рівнянням Дубініна-Радушкевича, виражають в см^3 рідкого адсорбату на грам цеоліту. Похибка визначення становить $\pm 0,003 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

5 Розмір і структура кристалів (МЕВ)

[0062] Оцінку середньочислового діаметра кристалів цеоліту здійснюють, як було вказано раніше, за спостереженням під скануючим електронним мікроскопом.

[0063] Для оцінки розмірів кристалів цеоліту в зразках одержують сукупність рентгенограм зі збільшенням щонайменше в 5000 разів. Потім визначають діаметр щонайменше 200 кристалів за допомогою спеціальної програми, наприклад, за допомогою програми "Smile View", розробленої компанією "LoGraMi". Точність становить близько 3%.

[0064] Структуру кристалів визначають, виходячи з фотографій МЕВ, виконаних із збільшенням, адаптованим до розмірів кристалів.

Визначення зовнішньої поверхні мезопор ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) способом "t-plot"

15 [0065] У способі розрахунку "t-plot" використовують значення ізотерми адсорбції $Q_{\text{ads}} = f(P/P_0)$, що дозволяє розраховувати поверхню мікропор. Можна визначити значення зовнішньої поверхні мезопор, обчислюючи різницю з поверхнею BET, яка визначає загальну поверхню пор в $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ($S_{\text{BET}} = S_{\text{microp}} + S_{\text{ext. mesop.}}$).

20 [0066] Для розрахунку поверхні мікропор способом "t-plot" будують криву Q_{ads} ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) залежно від товщини шару t, що залежить від парціального тиску P/P_0 , який утворювався би на порівняльній непористій твердій речовині (t являє собою функцію від $\log P/P_0$, при цьому використовують рівняння Харкінса і Джури (стандарт ISO 15901-3:2007)):

$$[13,99 / (0,034 - \log(P/P_0))^{0,5}],$$

25 де в інтервалі t від 0,35 до 0,5 нм можна провести пряму, яка визначає початкову ординату адсорбованої Q, яка дозволяє розрахувати поверхню мікропор; якщо тверда речовина не є мікропористою, то пряма проходить через 0.

Спостереження структури мезопор просвічувальною електронною мікроскопією

30 [0067] Порошок диспергують в етанолі протягом 1 хвилини ультразвуком. Краплину розчину наносять на решітку мікроскопа. Пробі дають висохнути при кімнатній температурі. Спостереження здійснюють під просвічувальним електронним мікроскопом (CM 200 FEI) при напрузі 120 кВ.

[0068] Одержане збільшення в 220 000 разів (див. фіг. 1b) дозволяє відобразити наявність мезопор і оцінити їх діаметри.

Визначення атомного співвідношення Si/Al цеолітів способом рентгенівської флуоресценції

35 [0069] Елементний хімічний аналіз цеоліту із заданою пористістю може бути здійснений різними аналітичними способами, відомими фахівцям в даній галузі техніки. Серед цих способів можна назвати спосіб хімічного аналізу по рентгенівській флуоресценції згідно з описом стандарту NF EN ISO 12677:2011 на дисперсійному спектрометрі по довжині хвилі (WDXRF), наприклад, на приладі "Tiger S8" компанії "Bruker".

40 [0070] Спосіб рентгенівської флуоресценції являє собою спосіб неруйнівного спектрального аналізу, в якому використовується фотолюмінесценція атомів у діапазоні рентгенівських променів, для встановлення елементного складу проби. Збудження атомів в загальному випадку пучком рентгенівських променів або бомбардуванням електронами породжує специфічні випромінювання після повернення атомів в основний стан. Спектр рентгенівської флуоресценції має перевагу, що полягає в дуже малій залежності від хімічної комбінації елементів, що дозволяє одночасно здійснювати точне кількісне і якісне визначення. Звичайно після градування похибка визначення кожного оксиду становить менше 0,4% мас.

[0071] Ці елементні хімічні аналізи дозволяють перевіряти атомне співвідношення Si/Al цеоліту, при цьому похибка визначення атомного співвідношення Si/Al становить $\pm 5\%$.

50 Якісний і кількісний рентгеноспектральний аналіз

[0072] Цей аналіз дозволяє ідентифікувати кристалічні фази, що містяться в аналізованій твердій речовині, оскільки кожна з цеолітових структур має унікальну дифрактограму (або дифракційний спектр), визначений розташуванням дифракційних піків і їх відносною величиною.

55 [0073] Кристали цеоліту розподіляють і розгладжують на підкладці-зразку простим механічним стисненням. Умови запису дифрактограм, що одержуються на приладі "D5000 Bruker", наведені далі:

- трубка Cu, що використовується при 40 кВ і 30 мА;
- розмір щілин (що розходиться, дифузійна і аналітична)=0,6 мм;
- фільтр: Ni;
- 60 - пристрій обертання проби: 15 об·хв⁻¹;

- діапазон вимірювань: $3^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$;
- крок: $0,02^{\circ}$;
- час підрахунку імпульсів за крок: 2 секунди.

[0074] Інтерпретацію одержаного дифракційного спектра (або дифрактограми) здійснюють за допомогою програми EVA з ідентифікацією фаз за допомогою бази ICDD PDF-2, випуск 2011 року, що дозволяє виявляти повністю кристалічну фазу.

[0075] Кількість цеолітових фракцій X визначають аналізом PCA. Цей аналіз здійснюють на приладі марки "Bruker", а потім за допомогою програми TOPAS компанії "Bruker" оцінюють кількість цеолітових фракцій X.

Приклад 1

Синтез XPH з додаванням зародкоутворювального гелю і основного гелю при співвідношенні ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$

(аббревіатура XPH вказує на цеоліт із заданою пористістю (ZPH) типу X)

а) Одержання основного гелю в реакторі з перемішуванням шнеком при $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$

[0076] У реакторі з нержавіючої сталі ємністю 3 л, оснащеному гріючою оболонкою, датчиком температури і мішалкою, одержують основний гель, змішуючи розчин алюмінату, що містить 119 г гідроксиду натрію (NaOH), 128 г тригідрату оксиду алюмінію ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що містить 65,2% мас. Al_2O_3) і 195,5 г води при 25°C протягом 25 хвилин зі швидкістю перемішування $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ з розчином силікату, що містить 565,3 г силікату натрію, 55,3 г NaOH і 1997,5 г води при 25°C .

[0077] Стехіометричні співвідношення основного гелю наведені далі: $3,48 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/3,07 \text{ SiO}_2/180 \text{ H}_2\text{O}$. Гомогенізацію основного гелю здійснюють перемішуванням при $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ протягом 25 хвилин при 25°C .

б) Додавання зародкоутворювального гелю

[0078] До основного гелю при 25°C і перемішуванні при $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ додають 61,2 г зародкоутворювального гелю (або 2% мас.) зі складом $12 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ SiO}_2/180 \text{ H}_2\text{O}$, одержаного аналогічним чином, що і основний гель, і суміші дають зріти протягом 1 години при 40°C . Після гомогенізації при $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ протягом 5 хвилин швидкість перемішування зменшують до $100 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ і продовжують перемішувати протягом 30 хвилин.

с) Введення в реакційну суміш структуруючого агента

[0079] У реакційну суміш вносять 27,3 г 60%-го розчину ТРОАС в метанолі (MeOH) при перемішуванні зі швидкістю $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ (молярне співвідношення ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$). Стадію дозрівання здійснюють при 25°C протягом 1 години при $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ перед ініціацією кристалізації.

д) Кристалізація

[0080] Швидкість перемішування знижують до $50 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ і температуру в гріючій оболонці реактора встановлюють такою, що дорівнює 80°C , для того, щоб реакційну суміш нагріти до температури 75°C протягом 80 хвилин. Після витримування протягом 22 годин при 75°C реакційну суміш охолоджують, циркулюючи холодну воду через гріючу оболонку, для зупинки кристалізації.

е) Фільтрування/промивання

[0081] Тверді речовини відділяють через фільтр з пористого скла і потім промивають пом'якшеною водою до нейтрального значення pH.

ф) Сушіння/прожарювання

[0082] Для визначення характеристик продукту сушіння здійснюють в сушильній шафі при 90°C протягом 8 годин, при цьому втрати після прожарювання сухого продукту становлять 23% мас.

[0083] Прожарювання сухого продукту, необхідне для одночасного звільнення мікропор (від води) і мезопор за рахунок видалення структуруючого агента, здійснюють з наступним температурним профілем: протягом 30 хвилин підйом до 200°C , потім протягом 1 години плато при 200°C , далі протягом 3 годин підйом до 550°C і, нарешті, протягом 1,5 години плато при 550°C .

[0084] Таким чином, одержують 255 г твердої речовини, еквівалентної безводному цеоліту XPH, що відповідає виходу 99% мол. з розрахунку на використану кількість алюмінію. Співвідношення Si/Al в ZPH, визначене способом рентгенівської флуоресценції, дорівнює 1,24.

Приклад 2

Синтез XPH з додаванням зародкоутворювального гелю і основного гелю при співвідношенні ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,02$

[0085] Діють відповідно до опису прикладу 1 при молярному співвідношенні ТРОАС/ Al_2O_3 , що дорівнює 0,02. Одержують 255 г твердої речовини, еквівалентної безводному цеоліту XPH,

що відповідає виходу 99% мол. з розрахунку на використану кількість алюмінію. Співвідношення Si/Al в ZPH, визначене способом рентгенівської флуоресценції, дорівнює 1,24.

Приклад 3

Синтез XPH з додаванням зародкоутворювального гелю і основного гелю при співвідношенні $\text{TPOAC}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,08$

[0086] Діють відповідно до опису прикладу 1 при молярному співвідношенні $\text{TPOAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$, що дорівнює 0,08. Одержують 255 г твердої речовини, еквівалентної безводному цеоліту XPH, що відповідає виходу 99% мол. з розрахунку на використану кількість алюмінію. Співвідношення Si/Al в ZPH, визначене способом рентгенівської флуоресценції, дорівнює 1,24.

Приклад 4

Синтез XPH з додаванням кристалів цеоліту і основного гелю при співвідношенні $\text{TPOAC}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$

[0087] Діють відповідно до опису прикладу 1 при молярному співвідношенні $\text{TPOAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$, що дорівнює 0,04, при цьому на стадії б) зародкоутворювальний гель замінюють введенням 1% мас. (відносно загальної маси основного гелю) кристалів цеоліту X (кристали з середньооб'ємним діаметром близько 0,8 мкм, одержані відповідно до опису прикладу б) синтезу в WO 2014/090771). Одержують 254 г твердої речовини, що має такі ж характеристики, що і характеристики, одержані для твердої речовини прикладу 1.

Порівняння характеристик порошків цеоліту X із заданою пористістю, синтезованих в прикладах 1, 2 і 3

[0088] Результати визначення характеристик цеолітів із заданою пористістю представлені в таблиці 1 порівняно з порівняльним цеолітом X, Siliporite® AP, який реалізовується компанією CESA і середній розмір кристалів якого становить 1,5 мкм.

[0089] Характеристики пористості (об'єм мікропор, зовнішня поверхня мезопор, розподіл розмірів мезопор) розраховують, виходячи з визначених при температурі рідкого азоту ізотерм адсорбції/десорбції азоту порошку, попередньо дегазованого у вакуумі при 300 °C. Визначення здійснюють на приладі "ASAP 2020" компанії "Micromeritics".

[0090] Об'єм мікропор ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) розраховують згідно з теорією Дубініна-Радускевича. Зовнішню поверхню мезопор ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) розраховують, виходячи з моделі "t-plot". Розподіл розмірів мезопор розраховують способом "Density Functional Theory" (DFT, теорія функціоналу густини) з моделлю циліндричних пор.

[0091] Дифракція рентгенівських променів дозволяє ідентифікувати кристалічні фази, що є в порошку, виходячи з порівняльних спектрів (або дифрактограм) різних цеолітових структур і визначати рівень кристалічності твердих речовин залежно від величини піків.

[0092] На фіг. 1a і 1b показані рентгенограми MET порівняльного цеоліту (фіг. 1a) і цеоліту за даним винаходом прикладу 1 (фіг. 1b), а на фіг. 2 представлені їх об'єми пор (об'єм мікропор і об'єм мезопор) залежно від розміру пор. Об'єм пор визначають, як було вказано раніше (виходячи з ізотерм адсорбції азоту відповідно до опису раніше наведеної технологічної частини "Об'єм за Дубініним-Радускевичем").

Порівняльний приклад 1

Синтез кристалів цеоліту без додавання зародкоутворювального гелю при $\text{TPOAC}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$

1) Одержання основного гелю в реакторі з перемішуванням шнеком при 300 об·хв⁻¹

[0093] У реакторі з нержавіючої сталі ємністю 3 л, оснащеному гріючою оболонкою, датчиком температури і мішалкою, одержують основний гель, змішуючи розчин алюмінату, що містить 119 г гідроксиду натрію (NaOH), 128 г тригідрату оксиду алюмінію ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що містить 65,2% мас. Al_2O_3) і 195,5 г води при 25 °C протягом 25 хвилин зі швидкістю перемішування 300 об·хв⁻¹ з розчином силікату, що містить 565,3 г силікату натрію, 55,3 г NaOH і 1997,5 г води при 25 °C.

[0094] Стехіометричні співвідношення основного гелю наведені далі: 3,48 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/3,07 \text{SiO}_2/180 \text{H}_2\text{O}$. Гомогенізацію основного гелю здійснюють перемішуванням при 300 об·хв⁻¹ протягом 25 хвилин при 25 °C.

2) Введення в реакційну суміш структуруючого агента

[0095] У реакційну суміш вносять 27,3 г 60%-го розчину TPOAC в MeOH при перемішуванні зі швидкістю 300 об·хв⁻¹ (молярне співвідношення $\text{TPOAC}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$). Після гомогенізації протягом 5 хвилин швидкість перемішування знижують до 50 об·хв⁻¹.

3) Стадія дозрівання

[0096] Реакційну суміш витримують при перемішуванні зі швидкістю 50 об·хв⁻¹ при 25 °C протягом 22 годин і потім ініціюють кристалізацію.

d) Кристалізація

[0097] Швидкість перемішування підтримують такою, що дорівнює $50 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$, і температуру в гріючій сорочці реактора встановлюють такою, що дорівнює 80°C , для того, щоб реакційну суміш нагріти до температури 75°C протягом 80 хвилин. Після витримування протягом 72 годин при 75°C реакційну суміш охолоджують, циркулюючи холодну воду через гріючу оболонку, для зупинки кристалізації.

5) Фільтрування/промивання

[0098] Тверді речовини відділяють через фільтр з пористого скла і потім промивають пом'якшеною водою до нейтрального значення pH.

6) Сушіння/прожарювання

[0099] Для визначення характеристик продукту сушіння здійснюють в сушильній шафі при 90°C протягом 8 годин, при цьому втрати після прожарювання сухого продукту становлять 22% мас.

[0100] Прожарювання сухого продукту, необхідне для одночасного звільнення мікропор (від води) і мезопор за рахунок видалення структуруючого агента, здійснюють з наступним температурним профілем: протягом 30 хвилин підйом до 200°C , потім протягом 1 години плато при 200°C , далі протягом 3 годин підйом до 550°C і, нарешті, протягом 1,5 години плато при 550°C .

Порівняльний приклад 2

Синтез кристалів цеоліту без додавання зародкоутворювального гелю при $\text{TPOAC}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,08$

[0101] Діють відповідно до опису порівняльного прикладу 1, збільшуючи молярне співвідношення $\text{TPOAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0,08.

Порівняння характеристик порошків цеолітів із заданою пористістю, синтезованих в порівняльних прикладах 1 і 2, з цеолітами прикладів 1, 2 і 3

[0102] Результати визначення характеристик цеолітів із заданою пористістю представлені в таблиці 1, наведеній далі.

Таблиця 1

	Синтез	Ізотерми адсорбції азоту при 77 К					Спектр РСА	МЕВ	МЕТ
Порівняльний зразок	$\text{TPOAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Тривалість синтезу, год.	$V_{\text{мр}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{ext.mesop.}}, \text{М}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{ext.mesop.}}/V_{\text{мр}}$	Розподіл розмірів мезопор, нм	Кристалічні фази	Розміри кристалів, мкм	Розміри мезопор, нм
Порівняльний цеоліт X	0	20	0,342	35	102	/	Чиста фаза X	1,5	Немає даних
Приклад 1	0,04	24	0,335	105	313	від 5 до 10	Чиста фаза X	від 1 до 3	від 5 до 10
Приклад 2	0,02	24	0,339	85	250	від 5 до 10	Чиста фаза X	від 0,5 до 1	/
Приклад 3	0,08	48	0,330	160	500	від 5 до 10	Чиста фаза X	від 4 до 8	/
Порівняльний приклад 1	0,04	96	0,260	90	346	від 5 до 10	X + P	від 4 до 8	/
Порівняльний приклад 2	0,08	96	0,040	103	2575	від 4 до 30	P	/	/

Умовні позначення

МЕВ: скануюча електронна мікроскопія

МЕТ: просвічувальна електронна мікроскопія

Порівняльний зразок: цеоліт X Siliporite® G5 AP компанії CESA

$V_{\text{мр}}$: об'єм мікропор, розрахований за рівнянням Дубініна-Радускевича

$S_{\text{ext.mesop.}}$: зовнішня поверхня мезопор, одержана екстраполяцією "t-plot".

[0103] Результати, представлені в таблиці 1, свідчать про те, що структура кристалів змінюється з вмістом TPOAC. Поясненням цьому є дія структуруючого агента на швидкість росту різних граней кристалів.

[0104] На фіг. 3 показане поєднання дифракційних спектрів (дифрактограм). Поєднання спектрів дифракції рентгенівських променів (дифрактограми) показує, що величини

дифракційних піків, одержаних з твердими речовинами за даним винаходом (цеоліт прикладу 1, помічений індексом (b) на фіг. 3), подібні величинам піків, одержаних у випадку порівняльного цеоліту (поміченого індексом (a) на фіг. 3), причому незалежно від введеної кількості структуруючого агента. Таким чином, спосіб за даним винаходом дозволяє одержувати тверді речовини, кристалічність яких є оптимальною і регульованою.

[0105] Спосіб синтезу, в якому використовують структуруючий агент, затравковий гель і/або зародкоутворювальний гель, дозволяє змінювати співвідношення "об'єм мікропор/зовнішня поверхня мезопор" у випадку цеолітів з низьким співвідношенням Si/Al, як правило в інтервалі від 1 до 1,4, при цьому одержуючи чистий цеоліт типу FAU (фожазит) без присутності іншої кристалічної форми, зокрема без співкристалізації цеоліту P.

Приклад 5

Синтез XPH з додаванням зародкоутворювального гелю і основного гелю при співвідношенні ТРОАС/Al₂O₃=0,04

[0106] Діють відповідно до опису прикладу 1, додаючи 10 % мас. такого ж зародкоутворювального гелю відносно маси основного гелю з метою зменшення розмірів кристалів.

[0107] Одержаний цеоліт характеризується розмірами кристалів в інтервалі від 0,5 до 1,0 мкм, тобто менше, ніж розміри кристалів цеоліту, одержаного в прикладі 1.

Приклад 6

Синтез LSXPH з додаванням зародкоутворювального гелю і основного гелю при співвідношенні ТРОАС/Al₂O₃=0,04

а) Одержання основного гелю в реакторі з перемішуванням шнеком при 250 об·хв⁻¹

[0108] У реакторі з нержавіючої сталі ємністю 3 л, оснащеному гріючою оболонкою, датчиком температури і мішалкою, одержують основний гель, змішуючи розчин алюмінату, що містить 300 г гідроксиду натрію (NaOH), 264 г 85 %-го гідроксиду калію, 169 г тригідрату оксиду алюмінію (Al₂O₃·3H₂O, що містить 65,2 % мас. Al₂O₃) і 1200 г води при 25 °С протягом 5 хвилин зі швидкістю перемішування 250 об·хв⁻¹ з розчином силікату, що містить 490 г силікату натрію, 29,4 г NaOH і 470 г води при 25 °С.

[0109] Стехіометричні співвідношення основного гелю наведені далі: 4,32 Na₂O/1,85 K₂O/Al₂O₃/2,0 SiO₂/114 H₂O. Гомогенізацію основного гелю здійснюють перемішуванням при 250 об·хв⁻¹ протягом 15 хвилин при 25 °С.

б) Додавання зародкоутворювального гелю

[0110] До основного гелю при 25 °С з перемішуванням при 300 об·хв⁻¹ додають 5,8 г зародкоутворювального гелю (або 0,2 % мас.) зі складом 12 Na₂O/Al₂O₃/10 SiO₂/180 H₂O, одержаного аналогічним чином, що і основний гель, і суміші дають зріти протягом 1 години при 40 °С. Після гомогенізації при 250 об·хв⁻¹ протягом 5 хвилин швидкість перемішування зменшують до 50 об·хв⁻¹ і продовжують перемішувати протягом 30 хвилин.

с) Введення в реакційну суміш структуруючого агента

[0111] У реакційну суміш вносять 35,7 г 60 %-го розчину ТРОАС в метанолі (MeOH) при перемішуванні зі швидкістю 250 об·хв⁻¹ протягом 5 хвилин (молярне співвідношення ТРОАС/Al₂O₃=0,04). Потім при 30 °С протягом 20 годин при 50 об·хв⁻¹ здійснюють стадію дозрівання перед ініціацією кристалізації.

д) Кристалізація в 2 стадії

[0112] Швидкість перемішування підтримують такою, що дорівнює 50 об·хв⁻¹, і потім здійснюють рівномірне підвищення температури в гріючій сорочці реактора до 63 °С для того, щоб реакційну суміш нагріти до температури 60 °С протягом 5 хвилин з подальшою підтримкою плато температури протягом 21 години при 60 °С; далі температуру в гріючій сорочці реактора встановлюють такою, що дорівнює 102 °С, для того, щоб реакційну суміш нагріти до температури 95 °С протягом 60 хвилин. Після витримання протягом 3 годин при 95 °С реакційну суміш охолоджують, циркулюючи холодну воду через гріючу оболонку, для зупинки кристалізації.

е) Фільтрування/промивання

[0113] Тверді речовини відділяють через фільтр з пористого скла і потім промивають пом'якшеною водою до нейтрального значення рН.

ф) Сушіння/прожарювання

[0114] Для визначення характеристик продукту сушіння здійснюють в сушильній шафі при 90 °С протягом 8 годин.

[0115] Прожарювання сухого продукту, необхідне для одночасного звільнення мікропор (від води) і мезопор за рахунок видалення структуруючого агента, здійснюють при видаленні газів

вакуумування з поступовим підйомом температури з кроком 50 °C до 400 °C протягом проміжку часу від 9 до 16 годин у вакуумі ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па).

[0116] Далі наведені результати визначення характеристик цього цеоліту із заданою пористістю:

- 5 - V мікропор за Дубініним-Радускевичем $= 0,278 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$;
- $S_{\text{ext. mesop.}} = 97 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$;
- діаметри мезопор за DFT = від 5 до 10 нм;
- рентгеноспектральний аналіз: структура чистого фожазиту, цеоліт LTA не виявлений;
- розмір кристалів: 8 мкм;
- 10 - молярне співвідношення Si/Al в LSXPH, визначене способом рентгенівської флуоресценції, дорівнює 1,01.

Приклад 7

Синтез цеоліту APH з додаванням зародкоутворювального гелю і основного гелю при співвідношенні ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,04$

- 15 а) Одержання основного гелю

[0117] У скляному реакторі ємністю 1,5 л, оснащеному 3-лопатковою мішалкою, що забезпечує швидкість $600 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$, і забезпеченому гріючою оболонкою і датчиком температури, одержують основний гель, змішуючи розчин алюмінату, що містить 151 г гідроксиду натрію (NaOH), 112,4 г тригідрату оксиду алюмінію ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що містить 65,2 % мас. Al_2O_3) і 212 г води при 35 °C протягом 5 хвилин при перемішуванні зі швидкістю $600 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ з розчином силікату, що містить 321,4 г силікату натрію і 325 г води при 35 °C.

[0118] Стехіометричні співвідношення основного гелю наведені далі: $3,13 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/1,92 \text{ SiO}_2/68 \text{ H}_2\text{O}$. Гомогенізацію основного гелю здійснюють перемішуванням при $600 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ протягом 15 хвилин при 35 °C.

- 25 б) Додавання зародкоутворювального гелю

[0119] До основного гелю при 35 °C і перемішуванні при $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ додають 11,2 г зародкоутворювального гелю (або 1 % мас.) зі складом $2,05 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/1,92 \text{ SiO}_2/87 \text{ H}_2\text{O}$, одержаного аналогічним чином, що і основний гель, і суміші дають зріти протягом 2 годин при 25 °C. Після гомогенізації при $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ протягом 5 хвилин швидкість перемішування зменшують до $190 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ і продовжують перемішувати протягом 30 хвилин.

- 30 в) Введення в реакційну суміш структуруючого агента

[0120] У реакційну суміш вносять 35,7 г 60 %-го розчину ТРОАС в метанолі (MeOH) при перемішуванні зі швидкістю $600 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ (молярне співвідношення ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,04$). Стадію дозрівання здійснюють при 35 °C протягом 10 хвилин при $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ перед ініціацією кристалізації.

- 35 д) Кристалізація

[0121] Швидкість перемішування знижують до $190 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ і температуру в гріючій сорочці реактора встановлюють такою, що дорівнює 105 °C, для того, щоб реакційну суміш нагріти до температури 97 °C протягом 40 хвилин. Після утримання протягом 3 годин при 97 °C реакційну суміш охолоджують, циркулюючи холодну воду через гріючу оболонку, для зупинки кристалізації.

- 40 е) Фільтрування/промивання

[0122] Тверді речовини відділяють через фільтр з пористого скла і потім промивають пом'якшеною водою до нейтрального значення pH.

- 45 ф) Сушіння

Сушіння здійснюють в сушильній шафі при 90 °C протягом 8 годин для одержання твердої речовини з втратами після прожарювання 20 %.

- г) Обмін на іони кальцію

З метою визначення характеристик пористості цеоліту APH здійснюють обмін на іони кальцію для одержання діаметра мікропор близько 0,5 нм: 50 г сухого порошку приводять в контакт з 500 см^3 0,5 М розчину CaCl_2 при 70 °C протягом 2 годин, потім фільтрують і промивають 280 мл води. Операцію повторюють 3 рази (потрійний обмін).

- 50 ф) Сушіння

Сушіння здійснюють в сушильній шафі при 90 °C протягом 8 годин для одержання твердої речовини з втратами після прожарювання 20 %.

- 55 і) Прожарювання

[0123] Прожарювання сухого продукту, необхідне для одночасного звільнення мікропор (від води) і мезопор за рахунок видалення структуруючого агента, здійснюють при видаленні газів вакуумування з поступовим підйомом температури з кроком 50 °C до 400 °C протягом проміжку часу від 9 до 16 годин у вакуумі ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па).

[0124] Далі наведені результати визначення характеристик цього цеоліту із заданою пористістю CaAPN:

- V мікропор за Дубініним-Радускевичем=0,265 см³·г⁻¹;
- $S_{ext. mesop.}=102 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$;
- діаметри мезопор за DFT=від 5 до 10 нм;
- рентгеноспектральний аналіз: структура чистого цеоліту LTA;
- розмір кристалів: 0,8 мкм;
- молярне співвідношення Si/Al в APN, визначене способом рентгенівської флуоресценції, дорівнює 1,02.

[0125] Спосіб, описаний в даному винаході, є економічно прийнятним, простим в здійсненні в промисловому масштабі, з дуже помітним вирашем у часі порівняно із синтезами, описаними на попередньому рівні техніки. Крім того, спосіб синтезу за даним винаходом дозволяє одержувати повністю задовільний вихід, наприклад, оптимальний вихід в розмірі 99 % з розрахунку на використану кількість алюмінію, що являє собою дефіцитний елемент в синтетичному гелі.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Цеоліт із заданою пористістю, що демонструє щонайменше наступні характеристики:

молярне співвідношення Si/Al в інтервалі від 1 до 1,4, включаючи граничні значення; середньочисловий діаметр кристалів в інтервалі від 0,1 до 20 мкм, переважно від 0,1 до 10 мкм, більш переважно від 0,5 до 10 мкм і найбільш переважно від 0,5 до 5 мкм, включаючи граничні значення;

регульована і оптимальна кристалічність;

мезопористість, така, що зовнішня поверхня мезопор знаходиться в інтервалі від 40 до 400 м²·г⁻¹ і переважно в інтервалі від 60 до 200 м²·г⁻¹;

де під цеолітом з регульованою і оптимальною кристалічністю розуміють цеоліт, який містить до 2 % мас., включаючи граничне значення, одну або декілька інших цеолітових або аморфних фаз, які називають забруднюючими фазами, де цеоліт являє собою цеоліт типу FAU і переважно цеоліт X, MSX, LSX або цеоліт EMT, або також цеоліт LTA.

2. Цеоліт за п. 1, що містить чисту цеолітову фазу, і при цьому має об'єм мікропор $V_{\mu p}$, що відповідає рівнянню $V_{\mu p}=V_{\mu pR} \pm 15 \%$, переважно рівнянню $V_{\mu p}=V_{\mu pR} \pm 10 \%$ і більш переважно рівнянню $V_{\mu p}=V_{\mu pR} \pm 5 \%$, де $V_{\mu pR}$ являє собою об'єм мікропор, визначений в таких же умовах для цеоліту, що має таку ж хімічну природу і таку ж кристалічну структуру, але не є мезопористим в значенні даного винаходу, тобто зовнішня поверхня мезопор якого безумовно менша 40 м²·г⁻¹.

3. Спосіб одержання цеоліту за будь-яким з попередніх пунктів, що включає в себе щонайменше наступні стадії:

а) одержання гелю, що називається основним гелем, змішуванням джерела діоксиду кремнію з джерелом оксиду алюмінію при температурі в інтервалі від 0 до 60 °C;

б) додавання до основного гелю зі стадії а) зародкоутворювального агента при температурі в інтервалі від 0 до 60 °C;

с) додавання до реакційної суміші щонайменше одного структуруючого агента;

д) здійснення кристалізації підвищенням температури;

е) фільтрування і промивання кристалів одержаного цеоліту;

ф) сушіння і прожарювання.

4. Спосіб за п. 3, в якому зародкоутворювальним агентом є зародкоутворювальний гель.

5. Спосіб за п. 3 або 4, в якому кількість доданого зародкоутворювального гелю відносно маси основного гелю знаходиться в інтервалі від 0,1 до 20 мас. %, переважно в інтервалі від 0,5 до 15 мас. % і більш переважно в інтервалі від 1 до 10 мас. %, включаючи граничні значення.

6. Спосіб за п. 3, в якому зародкоутворювальний агент являє собою кристал.

7. Спосіб за п. 3 або 6, в якому кількість доданих кристалів знаходиться в інтервалі від 0,1 до 10 мас. % відносно загальної маси основного гелю.

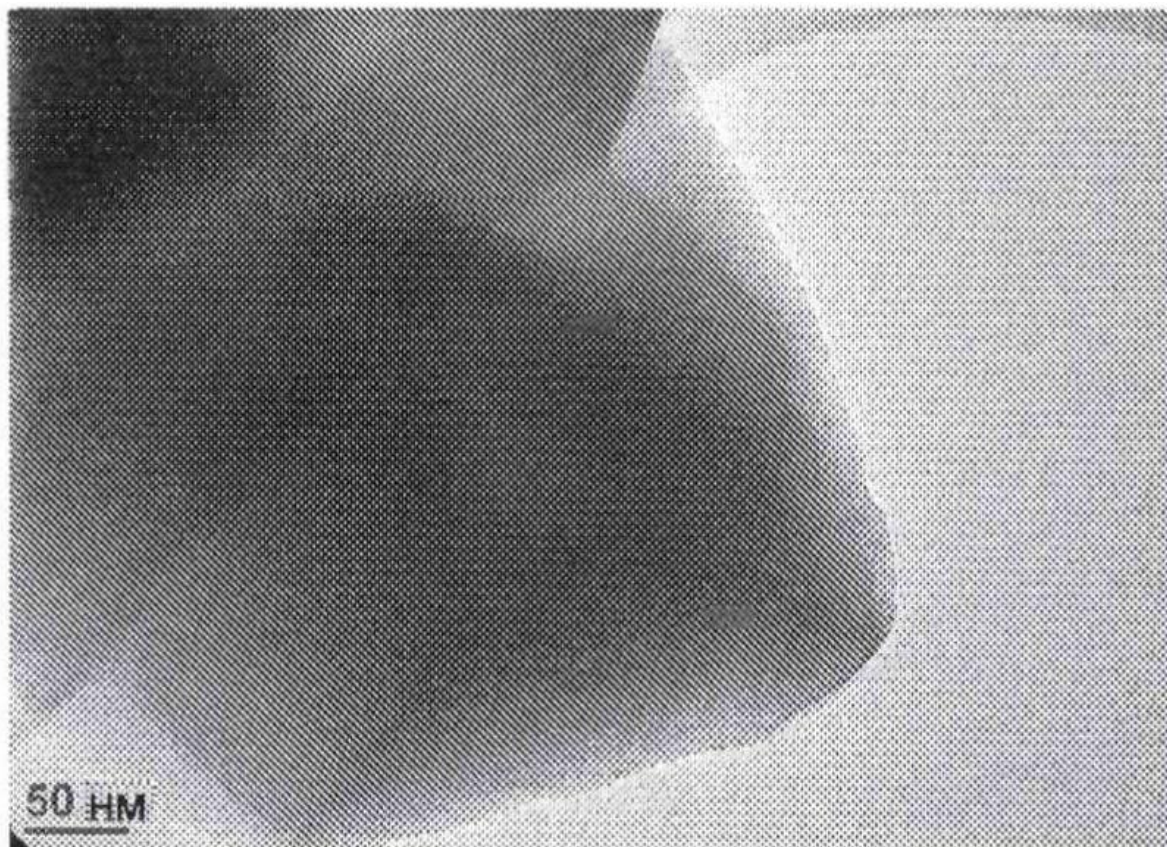
8. Спосіб за будь-яким з пп. 3-7, в якому джерело діоксиду кремнію являє собою силікат натрію, а джерело оксиду алюмінію являє собою тригідрат оксиду алюмінію.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 3-8, в якому структуруючий агент являє собою органосилан.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 3-9, в якому структуруючий агент вибраний з хлориду [3-(триметоксисиліл)пропіл]октадецилдиметиламонію, хлориду [3-(триметоксисиліл)пропіл]гексадецилдиметиламонію, хлориду [3-(триметоксисиліл)пропіл]додецилдиметиламонію, хлориду [3-(триметоксисиліл)пропіл]октиламонію, N-[3-(триметоксисиліл)пропіл]аніліну, 3-[2-(2-

аміноетиламіно)етиламіно]пропілтриметоксисилану, N-[3-(триметоксисиліл)пропіл]-N'-(4-
 вінілбензил)етилендіаміну, триетоксі-3-(2-імідазолін-1-іл)пропілсилану, 1-[3-
 (триметоксисиліл)пропіл]сечовини, N-[3-(триметоксисиліл)пропіл]етилендіаміну, [3-
 (діетиламіно)пропіл]триметоксисилану, (3-гліцидилоксипропіл)триметоксисилану, 3-
 5 (триметоксисиліл)пропілметакрилату, [2-(циклогексеніл)етил]триетоксисилану,
 додецилтриетоксисилану, гексадецилтриметоксисилану, (3-амінопропіл)триметоксисилану, (3-
 меркаптопропіл)триметоксисилану, (3-хлорпропіл)триметоксисилану, а також з сумішей двох
 або декількох цих сполук в будь-яких пропорціях.

10 11. Спосіб за будь-яким з пп. 3-10, в якому кількість одного або декількох структуруючих агентів
 є такою, що вихідне молярне співвідношення одного або декількох структуруючих агентів і Al_2O_3
 знаходиться від 0,005 до 0,20, переважно в інтервалі від 0,01 до 0,15 і більш переважно від 0,02
 до 0,08, включаючи граничні значення.



Фіг. 1a

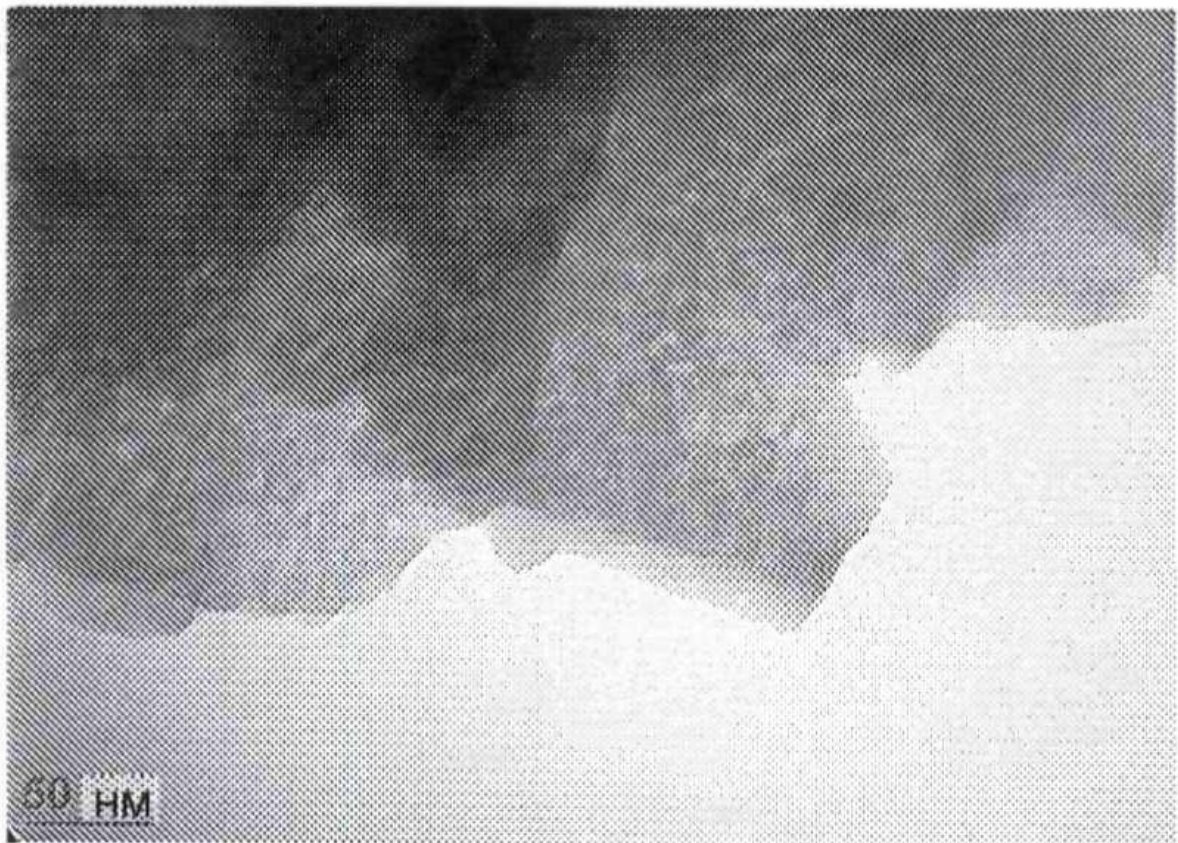
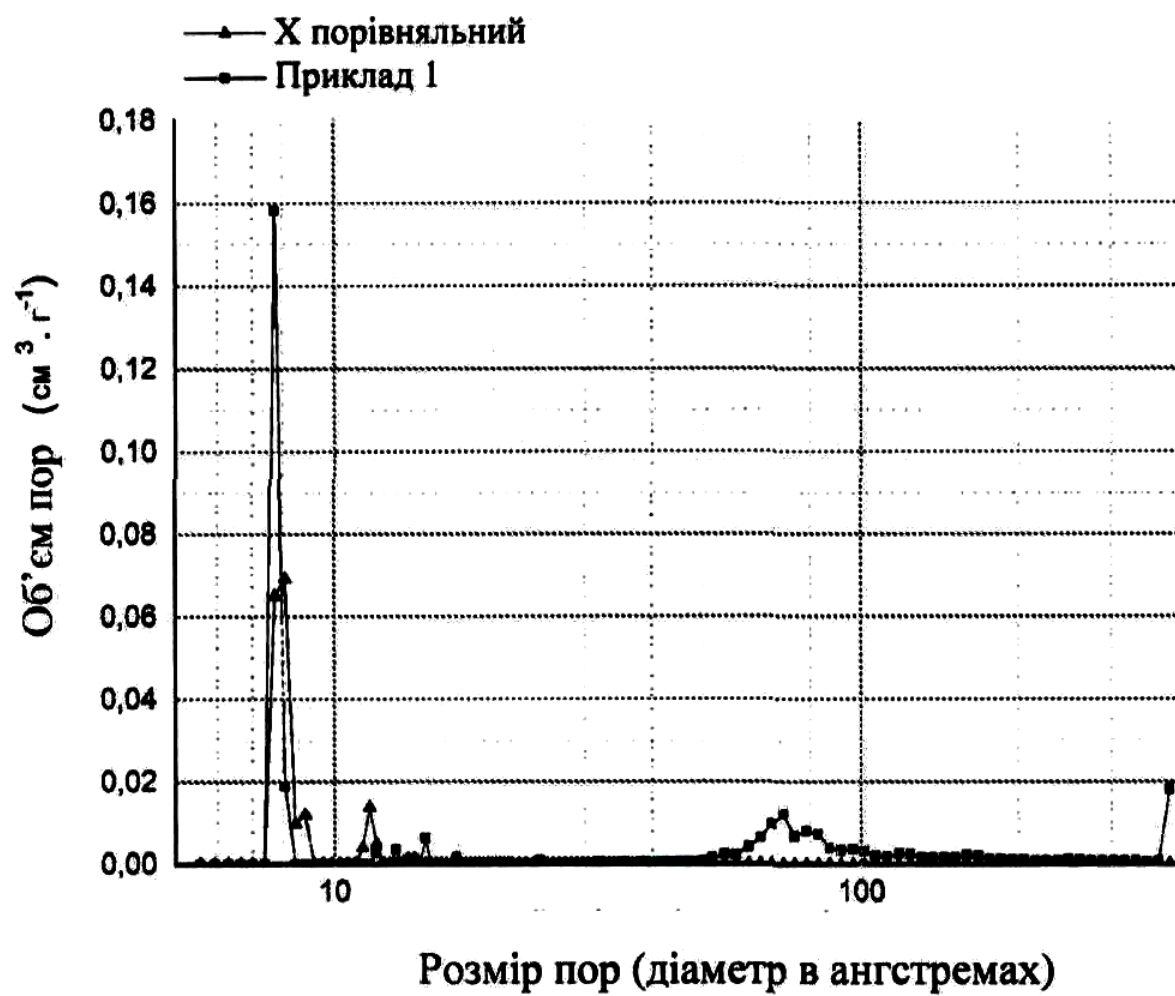
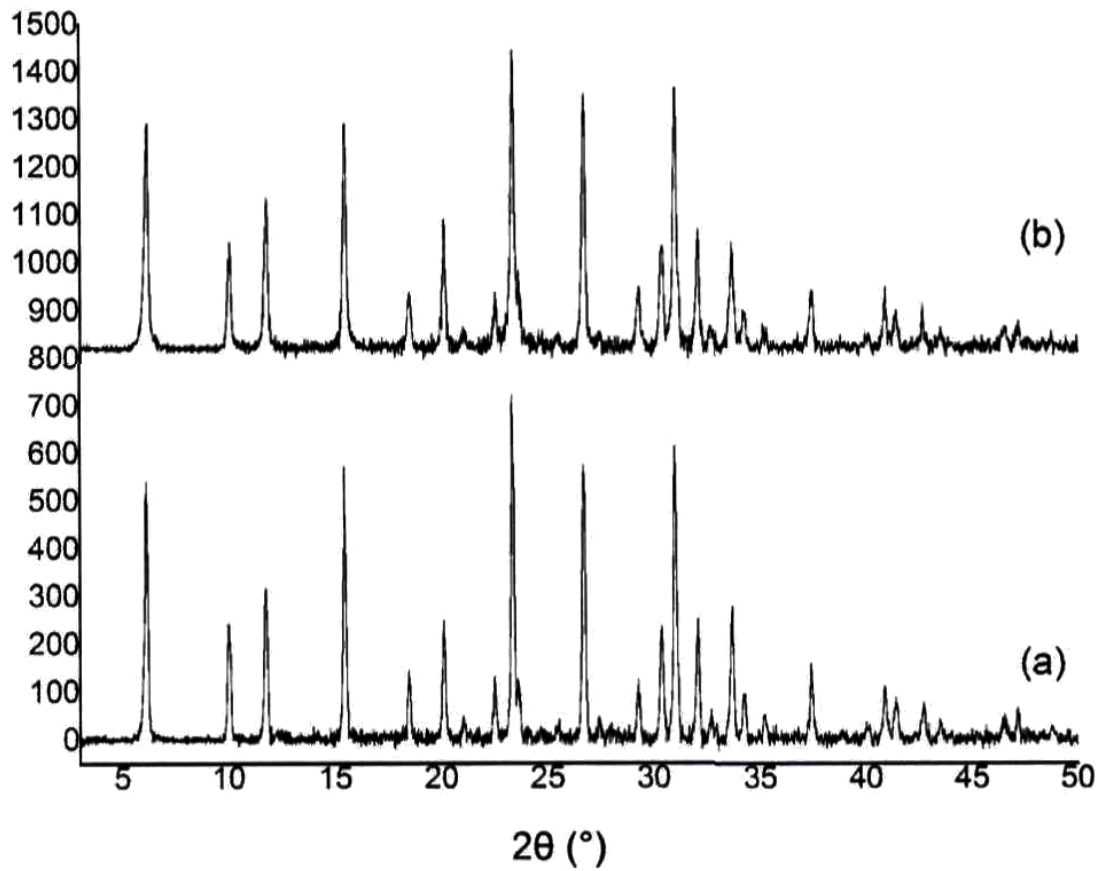


Fig. 1b



Фіг. 2

Накладення дифрактограм



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601