



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96874 (13) C2

(51) МПК (2011.01)

C01B 39/00

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/20 (2006.01)

C01B 39/22 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЦЕОЛІТ ТИПУ LSX З КОНТРОЛЬОВАНОЮ ГРАНУЛОМЕТРІЄЮ

1

(21) а201009040

(22) 16.12.2008

(24) 12.12.2011

(86) PCT/FR2008/052315, 16.12.2008

(31) 0760080

(32) 20.12.2007

(33) FR

(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.

(72) БУВЬЄ ЛЮДІВІН, FR, НІКОЛЯ СЕРЖ, FR,
ДЮРАН ГІ-АНРІ, FR

(73) СЕКА С.А., FR

(56) EP 0818418 A 14.01.1998

FR 2766475 A 29.01.1999

EP 0960854 A 01.12.1999

GUNTHER H. KUHLE: "CRYSTALLIZATION OF LOW-SILICA FAUJASITE (SiO₂/Al₂O₃ ~2.0) ZEOLITES, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, US, vol. 7, 1 septembre 1987 (1987-09-01), pages 451-457, XP000562955 ISSN: 0144-2449

ROMERO M D ET AL: "Synthesis of LSX zeolite by microwave heating" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER, KIDLINGTON, GB, vol. 39, no. 3, 1 mars 2004 (2004-03-01), pages 389-400, XP004488719 ISSN: 0025-5408

(57) 1. Цеоліт типу LSX з атомним відношенням Si/Al, яке менше або дорівнює 1,15, у формі кристалів, для яких:

гранулометричний розподіл, визначений методом рахунку сканувальної електронної мікроскопії (SEM), є моноmodalьним з шириною піка (2σ) менше 8, і

середньочисловий діаметр (d₅₀), виміряний методом сканувальної електронної мікроскопії, більший 0,1 мкм і менший 10 мкм.

2. Цеоліт за пунктом 1, в якому атомне відношення Si/Al дорівнює 1±0,05.

3. Цеоліт за будь-яким з пп. 1, 2, в якому гранулометричний розподіл, визначений методом рахунку SEM, є моноmodalьним з шириною піка (2σ) менше 6.

4. Цеоліт за будь-яким з пп. 1, 2, в якому гранулометричний розподіл, визначений методом рахунку

2

SEM, є моноmodalьним з шириною піка (2σ) менше 4.

5. Цеоліт за будь-яким з пп. 1, 2, в якому гранулометричний розподіл, визначений методом рахунку SEM, є моноmodalьним з шириною піка (2σ) менше 2.

6. Цеоліт за будь-яким з пп. 1-5, в якому середньочисловий діаметр (d₅₀), виміряний методом SEM, більший 0,1 мкм і менший 4 мкм.7. Цеоліт за будь-яким з пп. 1-5, в якому середньочисловий діаметр (d₅₀), виміряний методом SEM, більший 0,1 мкм і менший 3 мкм.

8. Цеоліт за будь-яким з пп. 1-7, ступінь кристалічності якого більший 88 %.

9. Цеоліт за п. 8, ступінь кристалічності якого більший 93 %.

10. Цеоліт за п. 8, ступінь кристалічності якого більший 95 %.

11. Спосіб одержання цеоліту типу LSX за будь-яким з пп. 1-10, кристали якого мають середньочисловий діаметр, виміряний методом SEM, більший 0,1 мкм і менший 10 мкм, атомне відношення Si/Al, яке менше або дорівнює 1,15, який містить щонайменше одну стадію старіння при перемішуванні і одну стадію кристалізації, можливо при перемішуванні, гелю, молярний склад якого відповідає наступним умовам:

відношення Na₂O/(Na₂O+K₂O) від 0,75 до 1;відношення H₂O/Al₂O₃ від 60 до 85;відношення SiO₂/Al₂O₃ від 1,8 до 2,2;відношення (Na₂O+K₂O)/Al₂O₃ від 4,8 до 6.12. Спосіб за п. 11 синтезу цеоліту LSX, в якому у молярному складі гелю відношення Na₂O/(Na₂O+K₂O) становить від 0,75 до 0,8.13. Спосіб за одним з пп. 11, 12 синтезу цеоліту LSX, в якому у молярному складі гелю відношення H₂O/Al₂O₃ становить від 65 до 80.14. Спосіб за одним з пп. 11-12 синтезу цеоліту LSX, в якому у молярному складі гелю відношення H₂O/Al₂O₃ становить від 70 до 80.15. Спосіб за одним з пп. 11-13 синтезу цеоліту LSX, в якому у молярному складі гелю відношення (Na₂O+K₂O)/Al₂O₃ становить від 5 до 5,5.

(13) C2

(11) 96874

(19) UA

16. Спосіб за одним з пп. 11-15 синтезу цеоліту LSX, який має ступінь кристалічності, більший 88 %.

17. Спосіб за одним з пп. 11-15, який **відрізняється** тим, що гель зістарюють при перемішуванні зі ступенем зсуву більше 25 c^{-1} .

18. Спосіб за п. 17, який **відрізняється** тим, що гель зістарюють при перемішуванні зі ступенем зсуву більше 50 c^{-1} .

19. Спосіб за п. 17, який **відрізняється** тим, що гель зістарюють при перемішуванні зі ступенем зсуву більше 100 c^{-1} .

20. Спосіб за п. 17, який **відрізняється** тим, що гель зістарюють при перемішуванні зі ступенем зсуву більше 125 c^{-1} .

21. Спосіб за одним з пп. 11-20, в якому перемішування забезпечують за допомогою осьової і/або радіальної мішалки.

22. Спосіб за п. 21, в якому перемішування забезпечують за допомогою радіальної мішалки, вибраної серед гвинтової мішалки, імелера і архімедова гвинта.

23. Спосіб за п. 22, в якому перемішування забезпечують за допомогою архімедова гвинта.

24. Спосіб за будь-яким з пп. 11-23, в якому старіння проводять при температурі, яка знаходиться в інтервалі від 0 до 80°C .

25. Спосіб за п. 24, в якому старіння проводять при температурі, яка знаходиться в інтервалі від 30 до 70°C .

26. Спосіб за одним з пп. 11-25, який включає наступні стадії:

а) змішування розчину алюмінату(ів) лужного(их) металу(ів) з джерелом діоксиду кремнію і гідроксидом натрію, і гідроксидом калію аж до охолодження одержаної суміші,

б) зістарення вказаного гелю при перемішуванні при температурі, що знаходиться в інтервалі від 0 до 80°C протягом часу, який знаходиться в інтервалі від 0,5 до 40 годин,

с) кристалізація, можливо при перемішуванні, при температурі, що знаходиться в інтервалі від 50 до 100°C , протягом часу, який знаходиться в інтервалі від 0,5 до 10 годин.

27. Спосіб за п. 26, в якому джерелом діоксиду кремнію є колоїдний діоксид кремнію або розчин силікату(ів) лужного(их) металу(ів).

28. Спосіб за п. 26, в якому зістарення вказаного гелю здійснюють при температурі, що знаходиться в інтервалі від 30 до 70°C .

29. Спосіб за п. 26, в якому зістарення вказаного гелю здійснюють протягом часу від 5 до 30 годин.

30. Спосіб за п. 26, в якому зістарення вказаного гелю здійснюють протягом часу від 10 до 24 годин.

31. Спосіб за будь-яким з пп. 26-30, в якому кристалізацію проводять при перемішуванні зі ступенем зсуву більше 25 c^{-1} .

32. Спосіб за будь-яким з пп. 26-30, в якому кристалізацію проводять при перемішуванні зі ступенем зсуву більше 50 c^{-1} .

33. Спосіб за будь-яким з пп. 26-30, в якому кристалізацію проводять при перемішуванні зі ступенем зсуву більше 100 c^{-1} .

34. Спосіб за будь-яким з пп. 26-30, в якому кристалізацію проводять при перемішуванні зі ступенем зсуву більше 125 c^{-1} .

35. Спосіб за будь-яким з пп. 26-34, в якому кристалізацію проводять в тих же самих умовах перемішування, як умови старіння за пп. 21-23.

36. Спосіб за будь-яким з пп. 26-35, в якому додатково вводять затравку, в кількості, що знаходиться в інтервалі від 0,01 до 1,5 % мас. відносно маси вихідної суміші, додають, по частинах або повністю, на одній або декількох з наступних стадій вказаного способу:

в суміш стадії а);

під час гелеутворення; і/або

на початку старіння.

37. Спосіб за пунктом 36, в якому затравка вибрана серед цеолітів, глин і зародкотвірних розчинів на основі діоксиду кремнію і оксиду алюмінію.

Даний винахід стосується цеоліту, типу фюзиту X з низьким вмістом діоксиду кремнію, точніше, цеоліту LSX (акронім англійського "Low Silica X") з атомним відношенням Si/Al, що менше або дорівнює 1,5, який має високий ступінь кристалічності, кристали якого мають вузький мономодальний. гранулометричний розподіл. Однаково, даний винахід стосується способу одержання, зокрема промислового виготовлення вказаного цеоліту LSX.

Фюзити являють собою групу неорганічних речовин, які відрізняються їх топографічною кристалічною структурою, які описані, зокрема в роботі Дональда Брека (Donald W. Breck) "Zeolite Molecular Sieves", editions Wiley and Sons, 1974-стр. 92 і наступні. Так зване правило Ловенштейна (Lowenstein) наказує їм мати відношення Si/Al більше або щонайменше яке дорівнює 1. Мають звичай розрізняти:

- фюзити X з $\text{Si/Al} < 1,5$, і

- фюзити X з $\text{Si/Al} > 1,5$.

Звичайні фюзити X мають відношення $\text{Si/Al} \geq 1,2$. Фюзити LSX (акронім англійського "Low Silica X") або фюзити з низьким вмістом діоксиду кремнію являють собою цеолітні речовини типу X з атомним відношенням Si/Al, що менше або дорівнює 1,5, переважно, яке дорівнює $1 \pm 0,05$ (величини, менше одиниці, відображають аналітичні погрішності вимірювання цього відношення, а великі величини - або ту ж саму аналітичну погрішність, або допустиме відхилення чистоти продукту). Це визначення береться до уваги в рамках даного винаходу.

Фізичні характеристики фюзитів (обмінна ємність, адсорбція азоту, і т.д.) змінюються в залежності від відношення Si/Al. Фюзити типу LSX представляють інтерес, зокрема в зв'язку з тим, що серед всіх фюзитів, що розглядаються саме фюзити LSX мають максимально можливу кількість тетраедричних іонів алюмінію в елементарній комірці кристалічної решітки і, отже, потенційно мають в своєму розпорядженні найбільшу кількість

центрів адсорбції для дуже різних молекул, як CO_2 , N_2 , і т.д.

Дуже звичайним чином, цеоліти, зокрема цеоліти типу X і- типу LSX, одержують сьогодні:

- змішуванням розчину алюмінату(ів) лужного(их) металу(ів) і розчину силікату(ів) при температурі, яка знаходиться в інтервалі від кімнатної до температури, менше їх температури кипіння;
- желатинуванням одержаної суміші;
- потім дозріванням гелю, під час якого з'являються попередники центрів кристалізації;
- подальшою кристалізацією, яка являє собою фазу росту кристалів з цих центрів кристалізації.

Склад гелю, одержаного виходячи з суміші алюмінат(и)/силікат(и), є важливим параметром в синтезі цеоліту. Так, відомий рівень техніки багатий прикладами, які показують, що невеликі зміни складу гелю, використовуваного для синтезу, або умов кристалізації можуть привести до цеолітів дуже різної природи і/або навіть до аморфних сполук.

Іншим чинником, що впливає на ріст кристалів, є перемішування (або неперемішування) середовища синтезу, незалежно від складу розчину або гелю, що кристалізується.

З іншого боку, в більшості способів одержання, описаних для одержання великої кількості цеолітів, фахівці в даній галузі гаряче відмовляють від застосування мішалок під час стадії дозрівання (утворення зародків кристалів), так само, як під час стадії кристалізації цеоліту.

Таким чином, є розділення між двома а priori суперечливими вимогами, одна з яких - перемішувати для того, щоб сприяти масообміну і теплообміну і уникнути синерезису кристалів при утворенні, інша - навпаки, не перемішувати (статичний синтез), щоб уникнути дестабілізації системи і появи небажаних фаз.

Наприклад, D.E.W. Vaughan (Chem. Engin. Progress, 84(2), (1988), 25-31) показав, що згідно складу розчину або гелю, що кристалізується можна бачити появу або суміші фюзиту і гмелініту в статичному середовищі, або цеоліту P в середовищі, що перемішується яскравою мішалкою. У цьому випадку, високий ступінь зсуву, що створюється яскравою мішалкою, локалізований тільки в одній частині середовища синтезу, значно змінює процес утворення зародків і ріст кристалів цеоліту і їх природу, навіть якщо вихідний склад гелю такий же, як під час такого ж синтезу, здійснюваного без перемішування (в статичних умовах).

R. M. Barrer (Hydrothermal Chemistry of Zeolites, in Academic Press, (1982), Chapitre 4, point 5.6, pp. 170-171) спостерігав, для цеолітів, які одержуються звичайно в середовищі, що перемішується, таких, як фюзити, пониження кристалічності при збільшенні швидкості перемішування і, отже, локального зсуву.

З причин, вказаних вище, численні синтези цеолітів здійснюють в статичних умовах, тобто без перемішування, або при малій швидкості перемішування, з метою сприяння повільному росту кристалів, а також появи і стабілізації цеолітних фаз, мало стійких з термодинамічної точки зору.

Крім того, виробникам цеолітів добре відомо, що перенесення деяких синтезів з лабораторного масштабу в промисловий масштаб є важким і навіть неможливим з економічної точки зору, оскільки він часто приводить до низьких виходів цеолітів і значно більш низьких ступенів кристалічності, ніж звичайно одержувані на лабораторному рівні (D.W. Breck, Zeolites Molecular Sieves, John Wiley and Sons, (1974), 727-731). Індустріалізація цих синтезів вимагає, таким чином, значної зміни робочих умов, перш ніж мати можливість одержати цеоліти з хорошою кристалічністю і в економічно задовільних умовах.

З іншого боку, відомо (G.H. Kuhl, Zeolites, 7, (1987), 451-457), що труднощі синтезу фюзитів збільшуються, коли їх атомне відношення Si/Al зменшується, і що традиційні способи не мають успіху при великомасштабному одержанні фюзитів типу LSX. Зокрема виходячи з чисто натрієвого середовища, одержують суміш цеоліту NaA (звичайно, в переважаючій кількості) і цеоліту NaX, і, отже, необхідно вводити певну кількість іонів калію для того, щоб синтезувати структуру фюзиту LSX; у цьому випадку її одержують при співвідношеннях Na/Na+K в гелі для синтезу, що знаходяться, звичайно, в інтервалі від 0,7 до 0,8.

Синтез фюзитів LSX був описаний, наприклад, в FR 2357482, GB 1580928 або Кюхлем (G. H. Kuhl (Zeolites, 7, (1987), 451-457): суміш, що містить-гідроксид натрію, гідроксид калію, алюмінат і силікат натрію, кристалізували без перемішування при температурі менше 50 °C, або зістарювали без перемішування при температурі, менше 50 °C, потім кристалізували, так само без перемішування, при температурі від 60 °C до 100 °C. Щоб одержати цеоліти LSX з хорошою кристалічністю (типово, більшою або яка дорівнює 90 %), загальна тривалість синтезу становила близько 50 годин для синтезу промислового типу, здійснюваного в реакторі об'ємом 3 м³, що є незадовільним з точки зору промислової рентабельності.

У патенті US 4859217 описаний спосіб, в якому суміш, що містить гідроксид натрію, гідроксид калію і оксид алюмінію, змішують з другим розчином, що містить силікат натрію. Цю суміш залишають охолоджуватись при низькій температурі (4-12 °C), потім зістарюють при 3-6 °C і потім кристалізують, піднімаючи температуру до 70 °C. У цьому патенті стадія старіння триває від 2 до 3 днів, а стадія кристалізації - 16 годин, що знову не може бути застосовано в промисловому масштабі.

В EP-A-0818418 описаний спосіб виготовлення фюзитів LSX, в якому стадії старіння і кристалізації проводять при перемішуванні, використовуючи як засіб для перемішування архімедів гвинт, пристрій, добре відомий фахівцям в даній галузі, описаний, наприклад, в роботі "Ullmann's Encyclopedia of Chemistry", VCH, (1988), volume B2, p. 2-5 sqq. У прикладі 2, цеоліти LSX, одержані в промисловому масштабі при перемішуванні (ступінь зсуву: 25 с⁻¹) зі стадією старіння при 50 °C протягом 50 годин і стадією кристалізації при 90 °C протягом 4 годин. Одержані цеоліти мають відмінну кристалічність (яка дорівнює і навіть більша 97 %), і розмір кри-

талів (середній діаметр, виміряний методом СЕМ (МЕМ)) становить 6 мкм.

В EP-B1-0922673 описаний спосіб синтезу цеолітів LSX, в якому стадію старіння при температурі, що змінюється в інтервалі від 0 °C до 60 °C, проводять при перемішуванні з доданням цеоліту, переважно, типу А або типу фюзиту під час стадії старіння. Одержані фюзити LSX мають бімодальний гранулометричний розподіл з першою множиною частинок, які мають гранулометрію, що змінюється в діапазоні від 1 мкм до 8 мкм, й іншою множиною частинок, які мають гранулометрію, що змінюється в діапазоні від 5 мкм до 15 мкм.

В EP-B1-0960854 описаний спосіб синтезу цеолітів LSX, в якому стадію старіння при температурі, що змінюється в інтервалі від 0 °C до 60 °C, проводять при перемішуванні з доданням, після гелеутворення і/або під час стадії старіння, від 0,3 % до 10 % розчину складу: 10-20 Na₂O; Al₂O₃; 5-20 SiO₂; 100-250 H₂O, попередньо зістареного, при температурі, що змінюється в інтервалі від 10 °C до 60 °C, протягом часу, який змінюється від 10 хвилин до 3 годин. Пишуть, що фюзити LSX одержані з основною гранулометриєю, що дозволяє мати на увазі присутність іншої(їх) множини(ин), що має(ють) інші гранулометрії.

Дані автори тепер бажають одержати цеоліти LSX, які мають контрольовані властивості кристалічності і гранулометрії, а також спосіб одержання, зокрема прийнятний для промислового виробництва, що дозволяє одержати доступ до цих цеолітів. Таким чином, об'єктом даного винаходу є цеоліти, які мають контрольовані властивості кристалічності і гранулометрії, а також спосіб синтезу цеолітів LSX, що дозволяє поліпшити спосіб одержання і якість кристалів вказаних цеолітів.

Таким чином, згідно з першим аспектом, винахід пропонує цеоліт LSX-з атомним відношенням Si/Al менше або як дорівнює 1,15, переважно, яке дорівнює 1±0,05, у формі індивідуалізованих кристалів, для яких:

- гранулометричний розподіл, визначений методом рахунку СЕМ (МЕМ), є мономодальним з шириною піка (2σ) менше 8, переважно менше 6, більш переважно менше 4, абсолютно переважно менше 2; і

- середньочисельний діаметр (d₅₀), виміряний методом сканувальної електронної мікроскопії, більше 0,1 мкм і менше 10 мкм, переважно менше 4 мкм, більш переважно менше 3 мкм.

Під "мономодальним" розподілом мають на увазі розподіл, який не буде значно відрізнятися від нормального логарифмічного закону з відхиленням 1 %, коли нормальний логарифмічний закон застосовується до статистичних результатів, що одержуються в результаті тесту χ^2 (Хи) (Chi²) (використовуваний програмний засіб "Statistica" фірми, StatSoftFrance). Більш специфічно, під розподілом, який трохи відрізняється від нормального логарифмічного закону з відхиленням 1 %, мають на увазі, що відхилення "р" з тесту Хи² більше або дорівнює 1 %, переважно більше або дорівнює 5 %, більш переважно більше або дорівнює 8 %.

Цеоліти згідно з винаходом мають вузьку мономодальну гранулометрію, що забезпечує одно-

рідність розміру кристалів і, отже, оптимальні характеристики, тому що контрольовані.

Крім того, цеоліт згідно з даним винаходом має ступінь кристалічності більше 88 %, сприятливо, більше 90 %, переважно більше 93 %, більш переважно більше 95 %.

У даних описі і формулі винаходу гранулометричний розподіл визначений аналізом рентгенограм СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія). Процес аналізу зображень, який дозволяє визначити розподіл розміру кристалів, полягає у візуальному підрахунку сукупності кристалів, яка з'являється на рентгенограмі СЕМ, що містить щонайменше 100 кристалів. Розмір, який запам'ятовується для кожного кристала, являє собою розмір найбільшого перерізу вказаного кристала, що розглядається.

Операцію підрахунку здійснюють щонайменше на 2 рентгенограмах, при цьому результуючий гранулометричний розподіл являє собою середнє арифметичне гранулометричних розподілів, які спостерігалися на кожній з рентгенограм. Ширину піка і середньочисельний діаметр обчислюють згідно із звичайними методиками, відомими фахівцям в даній галузі, застосовуючи статистичні правила розподілу Гауса.

Що стосується ступеня кристалічності, його визначають вимірюванням об'єму за Дубиніним, яке являє собою оцінку об'єму мікропор, що вимірюється за адсорбцією азоту при 77°К, віднесеного до фюзиту з об'ємом пор за Дубиніним який дорівнює 0,325 см³/г, взятому як стандарт з 100 %-вою кристалічністю.

Об'єм за Дубиніним, описаний вище, обчислюють згідно з співвідношенням Дубиніна-Радушкевича (Dubinin-Radushkevich), таким, як описане Ловелом з колегами (Lowell et coll.) (Characterization of Porous Solids and powders: Surface Area, Pore Size and Density, chapitre 9, "Micropore Analysis" pages 143-145)⁴ відтворене нижче:

$$\log V = \log V_0 - D \times (\log P/P_0)^2,$$

яке пов'язує об'єм V азоту, адсорбованого в адсорбувальному матеріалі, з відносним тиском P/P₀. Об'єм Дубиніна являє собою об'єм V₀, максимальний об'єм парів азоту, який можна сконденсувати в мікропорах адсорбувального матеріалу. Він виражається в см³ парів (азоту) (приведених до нормальних умов) на грам адсорбенту.

Перед вимірюванням зразок попередньо обробляють при 500 °C протягом 12 годин у вакуумі (P<5×10⁻⁶ торр (або 6,7×10⁻⁴ Па)). Вимірювання здійснюють потім на приладі типу ASAP 2010 М фірми Micrometrics. Використовуючи газом, що адсорбується є азот. Креслення ізотерми виконують за допомогою таблиці тиску з щонайменше 35 точок в інтервалі від 0,01 до 1 P/P₀. Наносять на діаграму величину log V в залежності від (log P/P₀)². Об'єм Дубиніна одержують виходячи з ординати початку прямої лінійної регресії точок, для яких (log P/P₀)² знаходиться в інтервалі від 1 до 2 (або 0,039<P/P₀<0,1). Помилка вимірювання становить ± 0,003.

Згідно з іншим аспектом, даний винахід націлений на спосіб одержання цеоліту LSX, причому

вказаний спосіб дозволяє легше стабілізувати деякі дуже нестабільні цеолітні фази, включаючи, коли реакцію проводять в статичному режимі (тобто в неперемішуваному середовищі), поліпшення кількісних виходів синтезу і гарантію високого ступеню кристалічності цеолітів. Крім того, спосіб згідно з винаходом дозволяє ефективно контролювати гранулометричний розподіл кристалів LSX. Крім того, пропонований спосіб може бути легко перенесений в промисловий масштаб.

Таким чином, об'єктом даного винаходу є спосіб одержання цеоліту типу LSX з атомним відношенням Si/Al менше або яке дорівнює 1,15, переважно, яке дорівнює $1 \pm 0,05$, у формі кристалів, гранулометричний розподіл яких є моноmodalним і знаходиться в інтервалі від 0,1 мкм до 10 мкм, переважно від 0,1 мкм до 4 мкм, більш переважно від 0,1 мкм до 3 мкм, зістарюванням і кристалізацією гелю, молярний склад якого відповідає наступним умовам:

- відношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ від 0,75 до 1, переважно від 0,75 до 0,8;
- відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ від 60 до 85, переважно від 65 до 80, більш переважно від 70 до 80;
- відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ від 1,8 до 2,2;
- відношення $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ від 4,8 до 6, переважно від 5 до 5,5.

Спосіб згідно з винаходом дозволяє одержувати кристали цеоліту, типу фаязиту LSX, добре визначеної однорідної форми, тобто, по суті, вільних від агрегатів невизначеної форми, гранулометричний розподіл яких є моноmodalним з шириною піка (2σ) менше 8, переважно менше 6, більш переважно менше 4, абсолютно переважно менше 2.

Згідно з абсолютно переважним способом здійснення, 80 % кристалів цього моноmodalного гранулометричного розподілу знаходяться в інтервалі від 1 мкм до 4 мкм, переважно від 1 мкм до 3 мкм. Гранулометричний розподіл визначений методом підрахунку SEM (МЕМ), як указано перед цим.

Крім того, спосіб згідно з винаходом дозволяє одержати кількісні виходи кристалізації, або щонайменше квазікількісні, в порівнянні з виходами, які одержуються іншими способами синтезу, відомими фахівцям в даній галузі, будь вони здійснені в статичному середовищі або середовищі, що перемішується. У той же час, спосіб згідно з винаходом може бути легко перенесений в промисловий масштаб, як зазначено вище, зокрема через характеристики, описані нижче.

Отже, в способі згідно з даним винаходом спочатку здійснюють змішування водяного розчину алюмінату(ів) лужного(их) металу(ів) з джерелом діоксиду кремнію, переважно, колоїдним діоксидом кремнію або розчином силікату(ів) лужного металу(ів), і гідроксидом натрію і гідроксидом калію аж до охолодження утворюваної суміші.

Це первинне змішування здійснюють згідно зі звичайними методами, відомими фахівцям в даній галузі, з розчинами прийнятих вихідних речовин, відомих в даній галузі, якщо тільки будуть додержуватися молярні відношення, вказані вище і що нагадуються нижче:

- відношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ від 0,75 до 1, переважно від 0,75 до 0,8;
- відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ від 60 до 85, переважно від 65 до 80, більш переважно від 70 до 80;
- відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ від 1,8 до 2,2;
- відношення $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ від 4,8 до 6, переважно від 5 до 5,5.

Порядок введення різних вихідних речовин маловажний; можна вводити в реактор синтезу розчин алюмінату(ів) лужного(их) металу(ів), потім джерело діоксиду кремнію. Згідно з одним варіантом, в реактор вводять джерело діоксиду кремнію, потім додають розчин алюмінату(ів) лужного(их) металу(ів). Згідно з іншим варіантом, джерело діоксиду кремнію і розчин алюмінату(ів) лужного(их) металу(ів) вводять в реактор одночасно.

Розчин гідроксиду калію може бути введений, як в джерело діоксиду кремнію, так і в розчин алюмінату(ів) лужного(их) металу(ів), або одночасно в джерело діоксиду кремнію і в розчин алюмінату(ів) лужного(их) металу(ів).

В одному з варіантів здійснення у вихідну суміш, необов'язково, можна вводити затравку. Коли вона присутня, перед введенням в реакційне середовище її, переважно, попередньо змішують з розчином алюмінату(ів) лужного(их) металу(ів) і/або джерелом діоксиду кремнію. В одному з варіантів, затравка може бути введена в реакційне середовище у час гелеутворення і/або на початку стадії старіння гелю.

Переважно, затравку вибирають серед затравок, звичайно використовуваних в даній галузі, наприклад, серед цеолітів, глин і зародкотвірних розчинів на основі діоксиду кремнію і оксиду алюмінію, будь чи не будь вони у формі гелю.

Звичайно затравку додають в кількості, що знаходиться в інтервалі від 0,01 % до 1,5 % мас, переважно від 0,01 % до 1 % мас. по відношенню до маси вихідної суміші.

Змішування різних вказаних вихідних речовин *supra* повинне давати можливість як можна більше гомогенного змішування, і з цією метою вигідно використовувати прийнятні змішувачі, відомі в даній галузі, такі як, наприклад, дефлокулююча турбіна або архімедів гвинт. Для одержання гомогенного гелю може бути використаний будь-який інший тип мішалки/змішувача.

Після змішування різних вихідних речовин, можливо, в присутності однієї або декількох затравок, утворюється гель (гелеутворення), який в такому випадку вводять в стадію старіння.

За способом згідно з винаходом старіння проводять при перемішуванні, звичайно, при сильному перемішуванні зі ступенем зсуву більше 25 c^{-1} , переважно більше 50 c^{-1} , більш переважно більше 100 c^{-1} , абсолютно переважно більше 125 c^{-1} .

Це перемішування може бути здійснене будь-яким засобом, відомим самим по собі, зрозуміло, що ступінь зсуву, вказаний вище, буде додержаний. Згідно, з переважним способом здійснення, перемішування забезпечується за допомогою осьової і/або радіальної мішалки, переважно, вибраної серед гвинтової мішалки, лопатевої мішалки, наприклад, типу "імпелер" або мішалки з викривленими лопатями, і архімедового гвинта. Перева-

жно, перемішування забезпечується архімедовим гвинтом, як описано, наприклад, в європейській заявці на патент EP-A-0818048.

Було помічено, що перемішування зі ступенем зсуву більше 25 с^{-1} , переважно більше 50 с^{-1} , більш переважно більше 100 с^{-1} , абсолютно переважно більше 125 с^{-1} , створює можливість оптимального старіння гелю і одержання цеоліту з бажаними характеристиками. Не існує рекомендованої верхньої межі для ступеня зсуву, якщо він не наकाзується механічними характеристиками використовуваної мішалки.

Перемішування під час старіння дозволяє, зокрема згладити незручності, які, звичайно зустрічаються під час звичайних синтезів цеолітів, зокрема фюзитів X з низьким вмістом діоксиду кремнію, зокрема коли стадію старіння здійснюють в статичному режимі.

Дійсно, під час синтезу цеолітів в статичному середовищі зародки кристалізації з'являються в середовищі синтезу випадковим чином, тобто в непередбачених місцях і в різні моменти часу, що приводить до широких і мало відтворюваних гранулометричних розподілів і присутності декількох проміжних кристалічних або аморфних фаз.

Старіння гелю, визначене вище, проводять звичайно при температурі, що знаходиться в інтервалі від 0°C до 80°C , переважно від 30°C до 70°C . Температура нижче 0°C може небажаним чином сповільнити стадію старіння, що могло б негативно вплинути на рентабельність. Температура вище 80°C може бути розглянута, але вона буде приводити до надто високих витрат виробництва.

Таким чином, старіння гелю, сприятливо проводять при переважній температурі, що знаходиться в інтервалі від 30°C до 70°C протягом часу, що знаходиться в інтервалі від 0,5 години до 40 годин, переважно від 5 годин до 30 годин, більш переважно від 10 годин до 24 годин.

Після цієї стадії старіння реакційне середовище вводять в стадію кристалізації. Переважно, її проводять при температурі, що знаходиться в інтервалі від 50°C до 100°C , протягом часу, який знаходиться в інтервалі від 0,5 години до 10 годин, переважно від 1 години до 5 годин.

Кристалізація може бути здійснена в статичному режимі або при перемішуванні. Коли кристалізацію проводять при перемішуванні, воно може бути будь-якого типу і, переважно, зі ступенем зсуву більше 25 с^{-1} , переважно більше 50 с^{-1} , більш переважно більше 100 с^{-1} , абсолютно переважно більше 125 с^{-1} . Наприклад, перемішування середовища, що кристалізується проводять в тих же самих умовах перемішування (мішалка, ступінь зсуву), що умови, використані на стадії старіння.

Спосіб згідно з винаходом має ту перевагу, що значно зменшує загальну тривалість процесу промислового виготовлення зі старіннями в інтервалі температур від 0°C до 80°C , переважно від 30°C до 70°C , приблизно, які розвиваються в проміжки часу від 0,5 до 40 годин, і кристалізаціями при 50°C ,

100°C , які тривають від 0,5 до 10 годин. Можливі різні комбінації варіантів стадій старіння і кристалізації, визначених вище, і всі ці варіанти належать даному винаходу.

По закінченні кристалізації, одержаний цеоліт виділяють згідно зі звичайними методиками, відомими фахівцям в даній галузі, такими як фільтрування, промивання, сушіння й інші.

У протилежність різним відомим способам існуючого рівня техніки, спосіб згідно з даним винаходом загалом має, як іншу перевагу, здатність бути здійсненим при атмосферному тиску і з більш короткими часами, зокрема кристалізації, даючи, таким чином, можливість синтезу цеоліту LSX з контрольованими кристалічністю і гранулометриєю.

Тепер даний винахід буде описаний за допомогою прикладів, що йдуть нижче, які мають на меті проілюструвати деякі способи здійснення винаходу, однак, без обмеження обсягу патентної охорони вказаного винаходу, такого, як заявлений в прикладених пунктах формули винаходу.

Приклад 1: Синтез цеоліту LSX в лабораторному масштабі

Стадія а): Одержання гелю

1) Розчин 1 алюмінату натрію і калію:

- вода демінералізована: 800 г;

- гідроксид натрію (чистота 99 %): 420 г;

- гідроксид калію (чистота за K_2O : 85 %): 255 г.

Цей розчин доводили до 115°C , потім додавали 240 г гідроксиду алюмінію.

2) Розчин 2 силікату натрію:

- вода демінералізована: 620 г;

- силікат натрію: 710 г.

У реакторі об'ємом 3 л розчини 1 і 2 змішували за допомогою дефлокуючої турбіни протягом 5 хвилин при 2000 об/хвилину з одержанням гомогенного гелю. Цей склад відповідає наступній стехіометрії:

$3,95 \text{ Na}_2\text{O} : 1,26 \text{ K}_2\text{O} : 2 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 77,4 \text{ H}_2\text{O}$

Після змішування-реагентів і гелеутворення, гель потім зістарювали 18 годин при 50°C , потім здійснювали кристалізацію протягом 4 годин при 95°C , при цьому старіння і кристалізацію здійснювали в тих же самих умовах перемішування, які змінювали як описано в таблиці, що йде нижче. У варіанті, кристалізацію здійснювали в різних умовах перемішування (більш високий або більш низький ступінь зсуву), навіть в статичних умовах (без перемішування, нульовий ступінь зсуву).

Кристали, одержані після фільтрування, промивання і сушіння, ідентифікували методом рентгенодифракційного аналізу як цеоліт типу фюзиту. Хімічний аналіз твердої речовини дав відношення $\text{Si}/\text{Al}=1,01$.

Одержані результати (див. Таблицю 1) виражені у величинах кристалічності, вимірених за їх об'ємом Дубініна (Dubinin), який являє собою оцінку об'єму мікропор, вимірюваного за адсорбцією азоту при 77°K , віднесеного до об'єму пор LSX, взятого як стандарт з кристалічністю 100 %, яка дорівнює $0,325 \text{ см}^3/\text{г}$ (теоретичний розрахунок).

Таблиця 1

Спосіб перемішування	Швидкість перемішування об/хв.	Ступінь зсуву с^{-1}	Об'єм за Дубиніним $\text{см}^3/\text{г}$	Кристалічність
Статичний режим	0	0	0,310	95 %
Імпелер	50	27	0,301	93 %
	250	135	0,300	92 %
Архімедів гвинт	50	26	0,304	93,5 %
	200	100	0,308	94,8 %
-	250	130	0,311	96 %
	250*	130*	0,312	96,5 %

*: швидкість і ступінь зсуву для стадії старіння, при цьому стадію кристалізації здійснювали в статичному режимі (без перемішування, нульовий ступінь зсуву).

Констатують, що при ідентичних умовах старіння і кристалізації, перехід від синтезу в статичному середовищі до середовища, що перемішується за допомогою мішалки типу "імпелер" або архімедового гвинта, не викликає реальної втрати кристалічності.

Застосування архімедового гвинта як інструмента для змішування дозволяє одержати поро-

шок з дуже хорошою кристалічністю (більше 95 %), навіть при високому ступеню зсуву.

Аналіз одержаного продукту методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) (МЕМ) дозволяє визначити гранулометричний розподіл кристалів і виміряти середньочисельний діаметр. Результати представлені в таблиці 2, що йде нижче.

Таблиця 2

Спосіб перемішування	Швидкість перемішування об/хв	Ступінь зсуву с^{-1}	Гранулометричний розподіл	P (%)	D ₅₀	2σ
Статичний режим	0	0	Псевдогаусовий 0,1 мкм і 11 мкм	0	5,6	11,6
Імпелер	50	27	мономодальний	4	2,3	2,8
	250	135	мономодальний	15	1,3	1,2
Архімедів гвинт	50	26	мономодальний	8	3,9	5,1
	200	100	мономодальний	45	2,6	2,8
	250	130	мономодальний	51	2,2	2,6
	250*	130*	мономодальний	42	2,4	2,8

* : швидкість і ступінь зсуву для стадії старіння, при цьому стадію кристалізації здійснювали в статичному режимі (без перемішування, нульовий ступінь зсуву).

Констатують, що перехід від статичного середовища під час старіння і кристалізації до середовища, що перемішується під час тих же самих стадій, дозволяє одержати кристали цеоліту з більш вузьким мономодальним гаусовим гранулометричним розподілом і середньочисельним діаметром менше 4 мкм при ступенях зсуву більше 25 с^{-1} .

Приклад 2: Синтез за допомогою затравки типу LSX

Відтворювали умови попереднього прикладу 1 за винятком того, що безпосередньо перед операцією змішування в реакторі об'ємом 3 л до

розчину 1 алюмінату додавали певний процент порошку LSX (масовий процентний вміст безводного продукту по відношенню до загальної маси вихідного гелю). Додання здійснювали при перемішуванні з різними ступенями зсуву, як указано в таблиці, що йде нижче.

Констатували, що додання порошку цеоліту LSX як затравки в масовій кількості менше 1 % дозволяє одержати цеоліт LSX дуже високої чистоти при ступеню зсуву більше 25 с^{-1} .

Результати по кристалічності і гранулометричному розподілу представлені в наступних таблицях 3 і 4:

Таблиця 3

Спосіб перемішування	Ступінь зсуву, с^{-1}	% затравки	Об'єм за Дубиніним, $\text{см}^3/\text{г}$	Кристалічність
Архімедів гвинт	26	0,25	0,312	96 %
	130	0,25	0,311	96 %
	130	1	0,295	90 %

Таблиця 4

Спосіб перемішування	Ступінь зсуву, с ⁻¹	% затравки	Гранулометричний розподіл	P (%)	D ₅₀	2σ
Архімедів гвинт	26	0,25	мономодальний	31	3,0	5
	130	0,25	мономодальний	64	2,8	4
	130	1	мономодальний	66	1,5	1,4

Приклад 3: Синтез цеоліту LSX в промисловому масштабі

Реагенти готували як в прикладі 1, причому цифри, виражені раніше в грамах, тепер виражені в кілограмах. Використали реактор об'ємом 3 м³, забезпечений архімедовим гвинтом.

У такому випадку процес синтезу проводили в тих же самих умовах (ступінь зсуву, температура, тривалість), що умови, викладені в прикладі 1.

Одержаний цеоліт мав характеристики, повністю подібні до характеристик, одержаних в прикладі 1.