



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I672271 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：107109162

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl. : C01B39/16 (2006.01)

C01B39/22 (2006.01)

(30)優先權：2017/03/17 法國

1752196

(71)申請人：法商愛克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：尼克拉斯 瑟區 NICOLAS, SERGE (FR)；路茲 席索 LUTZ, CECILE (FR)；都柏

斯 珍—璐西 DUBOIS, JEAN-LUC (FR)；拉康堤 伊凡 LECOMTE, YVAN (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 0149929B2

US 6146613

WO 2000/051940A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 24 頁

(54)名稱

連續合成沸石晶體的方法

(57)摘要

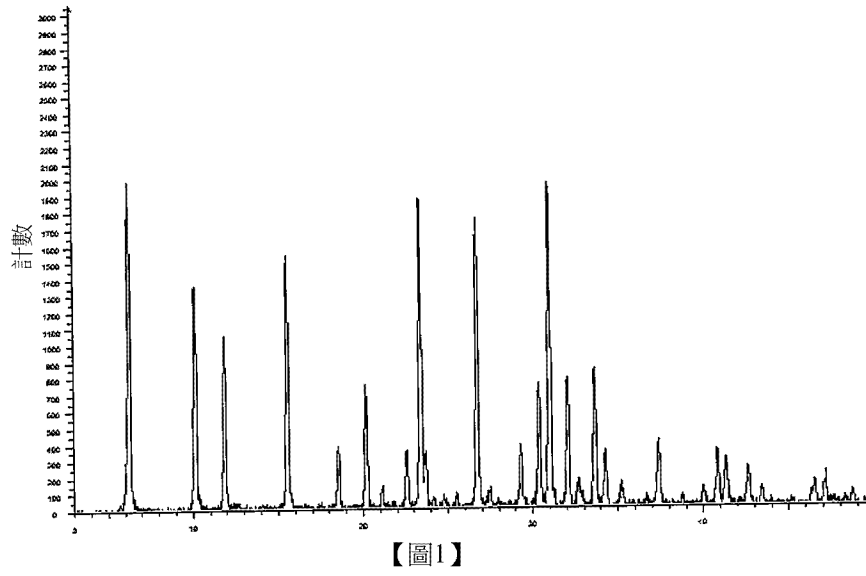
本發明係關於一種用於連續製備沸石晶體的方法，其包含將能夠產生沸石晶體之組合物連續引入至至少一個經受攪拌構件之結晶反應區，給予該組合物特徵為在 40 與 50 000 之間的相對雷諾數 (Reynolds number) Re_r 之流動，及根據特徵為在 1 與 1500 之間的淨雷諾數 Re_n 之流動連續回收形成之晶體。

The present invention relates to a process for preparing zeolite crystals continuously, comprising the continuous introduction of a composition capable of generating zeolite crystals into at least one crystallization reaction zone subjected to stirring means, giving said composition a flow characterized by a relative Reynolds number Re_r of between 40 and 50 000, and the continuous recovery of the crystals formed according to a flow characterized by a net Reynolds number Re_n of between 1 and 1500.

指定代表圖：

I672271

TW I672271 B



【發明說明書】

【中文發明名稱】

連續合成沸石晶體的方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR CONTINUOUSLY SYNTHESIZING ZEOLITE
CRYSTALS

【技術領域】

本發明係關於沸石之領域，更精確而言為工業合成沸石晶體之領域，且更確切而言為連續工業合成沸石晶體之領域。

【先前技術】

沸石晶體之合成(或在本文件其餘部分更簡單地稱為「沸石合成」)在工業上習知地在大型攪拌「分批」反應器中進行，一般而言藉由流注入及/或加熱夾套來加熱合成凝膠及/或反應介質。合成凝膠之製備在於混合鋁酸鈉溶液與矽酸鈉溶液，此混合可能在結晶反應器上游之設備中進行或直接在結晶反應器中進行。

為了改良分批模式之習知沸石結晶方法，已公開關於開發連續合成方法之研究。此等研究旨在消除或至少減少與分批法有關之缺點，且特定言之減小合成需要之設備之尺寸，從而降低能量消耗及提高生產品質一致性。

一些研究描述用於合成沸石之「連續」方法，其可分類為三個類別：

1)首先在習知分批反應器中製備合成介質，隨後此凝膠槽連續供應結晶反應器；在此情況下，由於方法之一部分在分批反應器中進行，其被

稱為「半連續」方法(參見例如Jingxi Ju等人, 「*Continuous synthesis of zeolite NaA in a microchannel reactor*」, *Chemical Engineering Journal*, 116, (2006), 115-121; Shumovskii等人, 「*Continuous process for the production of zeolite in pulsation apparatus*」, *Chemical and Petroleum Engineering*, 31 (5-6), (1995), 253-256; Zhendong Liu等人, 「*Ultrafast Continuous-flow synthesis of crystalline microporous AlPO₄-5*」, *Chem. Mater.*, 2-7, (2014); US 4848509或US 6773694);

2)使用剪切混合器連續製備合成介質隨後以習知方式在分批反應器中結晶(參見例如文件EP 0 149 929及BE 869156);

3)連續製備合成介質且連續供應反應器以便進行結晶。

由於合成之至少一部分以分批模式進行, 因此前兩個類別嚴格地講並非為「連續」方法。

在第三類別之研究之中, 出現連續合成條件並非始終極精確描述, 使得再現其若非不可能, 則是困難的。具體而言, 用於進行該方法之精確條件並不使得知道設備積垢之風險是否可有效避免及如何可有效避免成為可能。

最近, 在PNAS, **113** (50), 2016年12月13日, 14267-14271中出現之Zhendong Liu等人之「*Continuous flow synthesis of ZSM-5 zeolite on the order of seconds*」中, 提出一種空氣振動器以便將製備沸石ZSM-5 (MFI型)期間的沈澱及結塊問題減至最少。

然而, 事實仍然是關於連續沸石合成之先前技術之教示內容仍引起多種問題。具體而言, 連續方法之約束條件之一例如與結晶時間有關。現今關於沸石LTA之合成進行的諸多研究顯示, 結晶時間在100°C下為數小

時，或對於ZSM-5之結晶部分，在極高溫下使用加壓水僅為數秒，參見Zhendong Liu等人，同上。

因此已知，在實施含有固體之連續合成方法(在沸石之合成中情況即如此)中之觀測點係反應器(其一般而言且最通常為管狀反應器)因固體積聚而積垢之風險，其可涉及方法變動及高維護成本。

此外，且如先前技術中所揭示，與分批法相比，實施用於合成沸石之連續方法應使得可能節省能量消耗，建構更緊湊的裝置，因此具有較低投資，且生產品質更均一的晶體，具體而言因較易於控制製造參數之緣故。

然而，僅可觀察到，在沸石之合成中到目前為止尚未特別地開發連續方法。此可能尤其由於因在反應介質中存在固體(自開始時在合成凝膠中存在之非晶形固體，或在合成結束時、結晶之後的結晶固體)之緣故而積垢之風險(如上文所解釋)；及由於難以調節結晶時間及形成之晶體之品質。若需要晶體尺寸大於約一百奈米，則此等困難有增大的風險。

因此，仍需要可消除前述缺點之用於連續合成沸石之方法。

【發明內容】

因此，本發明係關於一種用於沸石合成之連續方法，該方法完全連續進行，換言之，其中凝膠連續製備隨後連續結晶而無短暫分批模式階段。

實際上，已出人意料地發現，應用特定參數使得可能降低或甚至消除系統積垢之任何風險，由此使得能夠連續製備沸石，此以工業方式，換言之，大規模進行，以便能夠滿足不斷增加之市場的需要。又其他優點將根據以下發明描述變得顯而易見。

【圖式簡單說明】

圖1顯示沸石X之晶體之繞射圖。

【實施方式】

因此，本發明之第一主題係一種用於連續製備沸石晶體之方法，其包含至少以下步驟：

a)連續供應能夠產生沸石晶體之組合物；

b)將該組合物連續引入至至少一個經受攪拌構件之結晶反應區，給予該組合物特徵為以下相對雷諾數(Reynolds number) Re_r 之流動，相對雷諾數 Re_r 在40與50 000之間，較佳在40與25 000之間，更佳在70與5000之間，典型地在100與2000之間，包括界限值，

c)根據特徵為以下淨雷諾數 Re_n 之流動連續回收在步驟b)中形成之晶體，淨雷諾數 Re_n 在1與1500之間，較佳在1與1000之間，更佳在5與500之間，典型地在10與200之間，包括界限值。

淨雷諾數(Re_n)使用下式計算：

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

其中 mv 代表反應介質之密度(以 $kg.m^{-3}$ 為單位)， V 代表反應介質在空床中行進之速度，以 $m.s^{-1}$ 為單位表示， D 代表反應器之等效直徑，以公尺為單位表示，且 μ 代表反應介質之黏度(以 $Pa.s$ 或 $kg.m^{-1}.s^{-1}$ 為單位)。

反應介質在空床中之行進速度 V 由反應介質之體積流速之量測值及反應器截面積根據下式計算： $V = Q/S$ ，其中 Q 代表反應介質之體積流速，以 $m^3.s^{-1}$ 為單位表示，且 S 代表空床之截面積，以 m^2 為單位表示。

「等效直徑」理解為意謂反應器之垂直於淨流動方向量測之內部尺寸。

相對雷諾數 Re_r 代表慣性力相對於反應器內黏滯力，獨立於淨流動。

當攪拌由機械攪拌器產生時，則應用下式：

$$Re_r = mv.N.d^2/\mu$$

其中 mv 代表反應介質之密度(以 $kg.m^{-3}$ 為單位)， N 代表攪拌器之旋轉速度(以 $rev.s^{-1}$ 為單位)， d 代表攪拌器之直徑(以 m 為單位)，且 μ 代表反應介質之黏度(以 $Pa.s$ 或 $kg.m^{-1}.s^{-1}$ 為單位)。

當攪拌由反應介質之具有振幅 A (以 m 為單位)及頻率 f (以 s^{-1} 為單位)之振盪移動產生時，則應用下式：

$$Re_r = mv.f.A^2/\mu$$

其中 mv 代表反應介質之密度(以 $kg.m^{-3}$ 為單位)， f 代表振盪頻率(以 s^{-1} 為單位)， A 代表振盪振幅(以 m 為單位)，且 μ 代表反應介質之黏度(以 $Pa.s$ 或 $kg.m^{-1}.s^{-1}$ 為單位)。

有可能藉由例如將一或多個機械攪拌系統與一或多個振盪系統組合來使用數個攪拌系統。在該等情況下，攪拌系統中之各者的相對雷諾數 Re_r 較佳，或甚至必需分別在先前界定之值的範圍內取得，亦即在40與50 000之間，較佳在40與25 000之間，更佳在70與5000之間，且典型地在100與2000之間，包括界限值。

然而，對於本發明之方法，單一類型攪拌系統係較佳的，其為機械攪拌系統或振盪攪拌系統。更佳地，本發明之方法僅包含單一攪拌系統，其為機械攪拌系統或振盪攪拌系統。根據一較佳實施例，本發明之方法包含單一機械攪拌系統。根據另一較佳實施例，本發明之方法包含由振盪移動產生之攪拌的單一系統。

反應介質之密度及黏度對應於在反應器入口處量測之組合物的密度

及黏度。

沸石晶體之形成，且特定言之快速形成，更確切而言具有高純度之快速形成尤其困難，且需要足夠的局部攪拌(紊流)以促進在固體/液體結晶界面處之充分材料轉移使得能夠實現最佳結晶，以及足夠輕緩之攪拌以免使晶體在形成過程中斷裂或擾亂界面處反應性物質之恰當組織化。

儘管此等結晶條件現今在「分批」模式製法中極佳地控制及調節，但證明難以將此等兩種類型攪拌以連續模式組合而不觀測到裝置沈積、阻塞或甚至堵塞之現象，更不必提所獲得之沸石晶體之品質，尤其因為結晶時間及合成設備及裝置之體容度必須保持與經濟的工業利用相容。

為了避免此等積垢現象同時保持形成之沸石晶體之極佳品質，本申請人現已發現在連續製備沸石晶體期間之最佳攪拌條件，該等條件以待全局(淨雷諾數，與淨速度相關，因此與給定類型之反應器之滯留時間相關)及局部(相對雷諾數)施加於流體之流動之類型為特徵。

因此，且根據本發明之一較佳實施例，相對雷諾數 Re_r 與淨雷諾數 Re_n 之間的差值(亦即差值 $Re_r - Re_n$)嚴格地大於50，較佳嚴格地大於100，更佳嚴格地大於150，且極佳嚴格地大於180。

因此，本發明之方法使得可能提供一種工業方法，與標準「分批模式」合成相比其受益於連續合成之優點，諸如較好控制溫度、設備緊湊性、生產均一性以及且特別為其具有限制設備積垢之優點。

能夠產生沸石晶體之組合物可視待製備沸石之類型而為熟習此項技術者熟知的任何類型之組合物且典型地包含至少一個二氧化矽源及至少一個氧化鋁源及/或可構成沸石骨架之任何其他元素源，例如磷源、鈦源、鋇源等。鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物、較佳鹼金屬氫氧化物、典

型地氫氧化鈉之至少一個水溶液及/或此外有機結構導向劑或模板可視情況但較佳添加至此組合物中。

二氧化矽源理解為意謂熟習此項技術者所熟知之任何源，且特定言之為矽酸鹽、特定言之鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽、例如矽酸鈉；或膠態二氧化矽之溶液、較佳水溶液。

氧化鋁源理解為意謂熟習此項技術者所熟知之任何氧化鋁源，且特定言之為鋁酸鹽、特定言之鹼金屬鋁酸鹽或鹼土金屬鋁酸鹽、例如鋁酸鈉之溶液、較佳水溶液。

二氧化矽及氧化鋁之各種溶液之濃度根據熟習此項技術者之知識視二氧化矽源、氧化鋁源之性質、添加鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物溶液及/或一或多種有機結構導向劑之氧化鋁源及二氧化矽源之各別比例而調適。特定言之，將在國際沸石協會(International Zeolite Association)網站(www.iza-online.org)上找到關於視情況用作待合成之沸石之功能的有機結構導向劑之化學性質之資訊，該等有機結構導向劑例如且不限於四甲基銨(TMA)、四-正丙基銨(TPA)、甲基三乙基銨(MTEA)。

各種二氧化矽及氧化鋁溶液之各別比例及濃度為熟習此項技術者已知，或可容易由熟習此項技術者根據文獻中之資料視所要製備之沸石之性質而調適。

根據一較佳實施例，本發明之方法使得能夠製備熟習此項技術者已知之任何類型的沸石，且例如且不限於任何MFI型沸石，且特定言之矽質岩；任何MOR型、OFF型、MAZ型、CHA型及HEU型沸石；任何FAU型沸石，且特定言之沸石Y、沸石X、沸石MSX、沸石LSX；任何EMT型沸石或任何LTA型沸石，亦即沸石A；以及其他類沸石(zeotype)，例如鈦矽

質岩(titanosilicalite)。

術語「沸石MSX」(中矽X (medium silica X))意謂Si/Al原子比在約1.05與約1.15之間(包括界限值)的FAU型沸石。術語「沸石LSX」(低矽X (low silica X))意謂Si/Al原子比等於約1之FAU型沸石。

根據本發明之方法尤其適用於製備選自以下之沸石：MFI型沸石，且特定言之矽質岩；FAU型沸石，且特定言之沸石Y、沸石X、沸石MSX、沸石LSX；及LTA型沸石，亦即沸石A；以及CHA型沸石及HEU型沸石。

此外，根據本發明之方法極尤其適用於製備任何FAU型沸石，且特定言之沸石X、沸石MSX、沸石LSX。亦可根據本發明方法極有利地製備MFI型沸石，且特定言之矽質岩。

此外，本發明之連續製備方法不限於上述沸石之製備，且亦包括具有層次孔隙之相對應的沸石。具有層次孔隙之沸石係包含微孔網狀結構與中孔網狀結構連接之固體，且因此使得能夠調整先前技術已知的中孔沸石之活性位點可及性及「習知」沸石(不含中孔隙)之最大結晶度及最大微孔度的特性。在此情況下，將特定結構導向劑，例如文件FR 1 357 762中所描述之有機矽烷型結構導向劑引入至合成介質中。

更特定言之，本發明描述一種用於製備沸石晶體之方法，其包含至少以下步驟：

- 1)連續製備能夠產生沸石晶體之組合物，以便獲得合成介質，
- 2)將晶種添加至在步驟1)中獲得之該合成介質，
- 3)根據如上文所定義之步驟a)、b)及c)在攪拌下連續操作用於形成沸石晶體之反應物，
- 4)過濾反應介質以便回收產生之晶體，及

5)視情況再循環母液。

本發明之方法尤其高效能。此外，該方法可用緊湊的設備進行，且特定言之該設備比熟習此項技術者已知用於以分批模式製備沸石之設備的體積小得多。

如上文所描述藉由在鹼性介質中混合二氧化矽源及氧化鋁源來製備步驟1)之合成介質。有利地在轉子-定子剪切混合器中進行此混合，轉子-定子剪切混合器亦即包含高速旋轉且使混合物通過幾何形狀可變化之定子的轉子之剪切混合器。

剪切程度由以 s^{-1} 為單位之剪切速率定義，其等於轉子尖端速度除以轉子與定子之間的間隙厚度。尖端速度 V_p 由旋轉速度 V_r 及轉子直徑 d_r 根據以下等式計算： $V_p = V_r \pi d_r$ (以 $m.s^{-1}$ 為單位表示)，其中 V_r 係以 $rev.s^{-1}$ 為單位表示之旋轉速度， d_r 係轉子直徑(以 m 為單位表示)，且 γ 等於 V_p/e ，其中 e 代表轉子與定子之間的間隙(以 m 為單位表示)。

通常施加之剪切速率在 $10\ 000\ s^{-1}$ 與 $200\ 000\ s^{-1}$ 之間，較佳在 $10\ 000\ s^{-1}$ 與 $100\ 000\ s^{-1}$ 之間。

將晶種添加至合成介質使得可能獲得足夠短以與連續方法之約束條件相容之結晶時間。此晶種添加可藉由熟習此項技術者已知之任何方法進行，例如使用靜態混合器，其具有促進合成介質/晶種混合物之均質化的優點。術語「晶種」(亦稱為「引晶劑」)理解為意謂促進將合成朝所需沸石定向之固體或液體。

如上文所指示，沸石晶體之形成(結晶)在攪拌下及在特徵為以下相對雷諾數 Re_r 之流動條件下進行，相對雷諾數 Re_r 在40與50 000之間，較佳在40與25 000之間，更佳在70與5000之間，典型地在100與2000之間，包括

界限值。此外，此結晶步驟有利地在高溫下，典型地在60°C與200°C之間、較佳在80°C與160°C之間的溫度下進行。

在一個極尤其較佳實施例中，形成沸石晶體之步驟(結晶，上述步驟c))在管式反應器中進行且可在壓力下，例如在自生壓力下、在大氣壓力下或更一般而言在任何壓力下，典型地在大氣壓力與1.5 MPa之間進行。

在結晶步驟之後，將所獲得之晶體例如藉由過濾、離心及熟習此項技術者熟知之其他技術除去母液。

有可能(且此代表本發明之一較佳實施例)準備再循環全部或一些母液，換言之，再循環在連續反應器出口處在例如藉由過濾消除所獲得之固體之後收集的合成水。在再循環之前，可視情況對母液進行一或多種選自超濾、再濃縮或蒸餾之處理。

再循環母液具有多種優點，且特定言之使得可能節省原料且回收熱量。因此，再循環母液使得可能尤其降低合成方法之總體能量消耗、所使用之鹼性溶液(例如氫氧化鈉)之量等。

在步驟4)結束時所獲得之晶體視情況經受一或多種為熟習此項技術者熟知之處理，諸如洗滌、陽離子交換、乾燥、浸漬、活化等，此或此等處理有可能以分批模式進行或連續進行，有利地連續進行。

洗滌典型地為用水洗滌，以便使得能夠消除可能仍存在之殘餘母液。

乾燥可在任何溫度下且典型地在40°C與150°C之間的溫度下進行持續可在數分鐘與數小時之間、典型地在數分鐘與10小時之間變化的持續時間。在低於40°C之溫度下的乾燥操作可被證明耗時長得多且因此無經濟利益，而高於150°C之乾燥溫度可能會使仍然潮濕之沸石晶體產生更嚴重或

更輕微之劣化。

沸石晶體(較佳預先經乾燥)之活化習知地在150°C 與800°C 之間的溫度下進行持續自數分鐘至數小時且典型地自數分鐘至10小時變化的持續時間。

在一改良實施例中，使得可能進行本發明方法之此合成裝置可包含任何用於改良本方法之全部或部分中的反應混合物內熱傳遞、物質遷移等之適當方法，例如藉由添加超音波及/或微波源，在此僅列舉熟習此項技術者熟知之方法中的幾個。

在一尤其有利實施例中，本發明之方法包含在結晶步驟之前、之後或期間在一或多個階段中添加一或多種引晶劑。引晶劑之此添加使得可能尤其實質上加速結晶步驟。

引晶劑(或晶種)理解為意謂促進合成朝所需沸石定向之固體或液體的溶液或懸浮液，其呈液體形式或呈凝膠形式。引晶劑已為熟習此項技術者所熟知且例如選自成核凝膠、沸石晶體、任何性質之礦物粒子等以及其混合物。

根據一較佳態樣，引晶劑為成核凝膠，且該成核凝膠更佳包含二氧化矽源(例如矽酸鈉)、氧化鋁源(例如三水合氧化鋁)、視情況但有利地強無機鹼(僅提及主要的且最常使用的例如氫氧化鈉、氫氧化鉀或氫氧化鈣)與水之均質混合物。亦可視情況將一或多種結構導向劑、典型地有機結構導向劑引入至成核凝膠中。

如上文所指示，根據本發明之合成方法包含在至少一個經受攪拌構件之結晶反應區中進行的連續結晶步驟，給予該組合物特徵為如上文所定義之相對雷諾數(Re_r)之流動。

攪拌構件可為熟習此項技術者熟知之任何類型，且例如且非限制性地，當反應器為適用於連續操作之管式反應器時，此管式反應器可具備限定件(諸如環、偏轉器等)，可配備有攪拌系統、振盪或脈動系統(能夠實現藉助於例如活塞、膜產生的反應介質來回移動)等，以及兩種或更多種經組合之此等技術。

在本發明之一較佳實施例中，方法在管式反應器中進行，該管式反應器視情況但較佳具備限定件且配備有使得能夠將脈衝賦予在反應器中循環之流體之系統，例如在NiTech的申請案US 2009/0304890中所描述。使得可能獲得流動的特徵為如上文所定義之相對雷諾數(Re_r)之至少一個反應區的其他系統亦可適用於本發明之方法。

因此，且根據一極尤其適合實施例，根據本發明之合成方法係一種連續方法，其在具備內部限定件系統及脈動裝置之管式反應器中進行，且在特定條件下操作，亦即：

- 該脈動裝置之振盪振幅在20 mm與400 mm之間，較佳在25 mm與300 mm之間，更佳在30 mm與200 mm之間，及
- 振盪頻率在0.1 Hz與2 Hz之間，較佳在0.15 Hz與1.5 Hz之間，更佳在0.4 Hz與1 Hz之間。

儘管如此，振盪振幅可在很大程度上變化，且較佳地，振幅在0.5D與3D之間，較佳在D與2D之間，其中D為反應器之如上文所定義之等效直徑。類似地，且在管式反應器內存在限定件時，該等限定件較佳以在0.5D與3D之間、較佳D與2D之間變化的距離間隔開。

實際上，已觀察到，為了防止反應器積垢或至少防止反應器過快積垢，藉由施加至合成介質之振盪移動在反應器內產生局部紊流係重要或甚

至必需的，振盪具有應大於20 mm且較佳在20 mm與400 mm之間的振幅，如上文所指示。

此外，此脈動系統或振盪系統可有利地耦接至安置於反應器之全部或部分中之限定件。根據一個實施例，此等限定件沿著管式反應器以環、偏轉器等形式存在。

有適當振盪(其振幅及頻率可變化)施加於管式反應器中反應介質之此等限定件之耦接使得可能生成特徵為在如上文所定義之值的範圍內之相對雷諾數 Re_r 之流動。

反應介質上施加之振盪，有利地伴有反應器中限定件之存在，使得有可能產生軸向及徑向之最佳攪拌。此攪拌不僅對沸石晶體之最佳形成必需，而且使得可能強化反應介質內之物質交換。作為另一優點，此攪拌亦提高熱交換之效率。

由此觀察到，振盪振幅必須足以使得存在於管式反應器中之固體能夠以常規方式前進通過管，同時消除限制。過低的振幅可能會引起積垢，而過高的振幅可能會對結晶之品質不利。顯現出振盪頻率必須維持在如上文所定義之適當範圍中，以免引發上文所描述之效果(積垢或不良的結晶品質)。振幅較佳至少等於兩個限定件之間的距離。因此，反應器整體可由此視為完美攪拌反應器級聯，反應器由兩個限定件之間的空間體現。

與本發明之方法相關之另一優點在於，改變振盪頻率使得可能使所獲得之晶體之尺寸變化。具體而言，有可能藉由提高振盪器頻率減小晶體之尺寸及相反地藉由降低振盪器頻率增大晶體之尺寸。

根據本發明之方法一般而言能夠實現如下沸石晶體之合成，該等沸石晶體之粒度(由SEM圖像上計數測定之數均直徑)可在0.1 μm 至20 μm 範

圍內，且較佳可在0.2 μm 至10 μm 範圍內，且更佳為0.3 μm 至8 μm ，極佳為0.3 μm 至5 μm 。本發明之方法使得可能尤其合成純度等於或大於98%，且較佳在98%與100%之間的沸石晶體。

在包含至少一個其中晶體連續形成之攪拌區的反應器內，起始凝膠及形成之晶體經受流動以使起始凝膠沿著反應器前進且因此使得形成之晶體能夠在反應器出口處排出。如上文所指示，根據特徵為如上文所定義之淨雷諾數(Re_n)且對應於可視為層流之流動的流動在反應器出口處回收連續形成之晶體。

因此，為獲得所需淨雷諾數(Re_n)，可調適各種參數，諸如管式反應器之等效直徑及淨流速。淨雷諾數過高有可能擾亂結晶，例如藉由阻止結晶或藉由產生不為所需相之結晶相。淨雷諾數太低可能會引起以連續模式工作之反應器之積垢風險。

可根據熟習此項技術者已知之任何構件且例如藉助於視情況與流量調節器組合之泵，在反應器入口處監測原料流速及/或在反應器出口處監測晶體產生。

由此已展示例如當使用具備使得可能實現如上文所定義之相對雷諾數之振盪系統及使得可能實現如上文所定義之淨雷諾數之泵系統的管式反應器時，有可能不積垢地操作。

90分鐘滯留時間使得可能在長度典型地在1 m與100 m之間且直徑典型地在0.5 cm與30 cm之間之反應器中獲得純度大於95%、或甚至大於98%之沸石晶體。藉由x射線繞射(XRD)測定結晶度。

藉由用如NiTech的專利申請案US 2009/0304890中所定義之反應器且在本發明之方法之操作條件下操作，在24小時用於製備X型沸石之連續

操作之後不可能觀測到任何積垢。

此外，有可能藉由加快振盪器頻率來減小晶體之尺寸。

以下實例使得可能說明本發明而不實際上給予藉助於所附申請專利範圍界定之所要保護範疇任何限制性質。

表徵技術

藉由x射線繞射(XRD)定性及定量分析

藉由x射線繞射分析(以首字母縮寫XRD為熟習此項技術者所知)評估合成之沸石晶體之純度。此鑑別在Bruker XRD裝置上進行。

此分析使得可能鑑別存在於吸收材料中之各種沸石，因為該等沸石中之各者具有由繞射峰之定位及其相對強度界定之獨特的繞射圖。

研磨沸石晶體且隨後藉由簡單機械壓縮來在試樣夾上展塗並平整化。

在Bruker D5000機器上採集繞射圖之條件如下：

- Cu管在40 kV-30 mA下使用；
- 狹縫尺寸(發散、散射及分析狹縫) = 0.6 mm；
- 過濾器：Ni；
- 樣品裝置旋轉速度：15 rpm；
- 量測範圍： $3^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ ；
- 增量： 0.02° ；
- 計數時間/增量：2秒。

用EVA軟體解譯所獲得之繞射圖，且使用ICDD PDF-2版本2011資料庫來鑑別沸石。

藉由XRD分析測定結晶按重量計之量；此方法亦用以量測非結晶相

之量。在Bruker機器上進行此分析，且隨後使用來自Bruker公司之TOPAS軟體來評估沸石結晶按重量計之量。純度表示為所要結晶相相對於樣品之總重量的重量百分比。

實例1 (根據本發明)：沸石A之連續合成

沸石A之連續合成在於為管式反應器(內徑= 1.5 cm且長度20 m)供應以下定義之合成介質，向其中添加1重量%以下闡明之成核凝膠。

藉由向35°C 鋁酸鈉溶液中添加35°C 矽酸鈉溶液以便獲得具有以下組成之凝膠來製備成核凝膠：2.66 Na₂O / Al₂O₃ / 1.92 SiO₂ / 65 H₂O。

藉由在沸點下在氫氧化鈉溶液中溶解氧化鋁隨後冷卻至35°C來製備鋁酸鈉溶液。此溶液含有938.7 g氧化鋁、1539.0 g 50重量%氫氧化鈉水溶液及1542.6 g水。

藉由將2601 g矽酸鈉與486 g 50重量%氫氧化鈉水溶液及2160 g水混合隨後加熱至35°C來製備矽酸鈉溶液。

使成核凝膠在35°C下保持2小時且隨後冷卻至25°C且在25°C下儲存20小時。接著可藉由以相對於合成介質之重量等於1重量%之含量向合成介質中連續添加此溶液將其用作沸石A之合成的晶種。

使用轉子-定子剪切混合器製備合成介質，該轉子-定子剪切混合器轉子直徑為38.1 mm且轉子與定子之間間隙距離為0.2 mm。將35°C 鋁酸鈉溶液與35°C 矽酸鈉溶液同時混合以便獲得具有以下組成之凝膠：3.5 Na₂O / Al₂O₃ / 2.0 SiO₂ / 175 H₂O。

藉由在沸點下在氫氧化鈉溶液中溶解氧化鋁隨後冷卻至35°C來製備鋁酸鈉溶液。此溶液含有31 824 g氧化鋁、86 402 g 50重量%氫氧化鈉水溶液及273 600 g水。

藉由將91 152 g矽酸鈉與8641 g 50重量%氫氧化鈉水溶液及254 880 g水混合隨後加熱至35°C來製備矽酸鈉溶液。

為了製備合成介質，Silverson剪切在線混合器之腔室同時使用兩個蠕動泵供應：鋁酸鹽溶液之流速等於220.5 g.min⁻¹且矽酸鹽溶液之流速等於211.5 g.min⁻¹。供應線首先充滿水。

混合以550 rev.min⁻¹之轉子速度進行，其對應於54 800 s⁻¹之剪切速率。合成介質連續供應靜態混合器，向該靜態混合器中在25°C下以4.32 g.min⁻¹之流速引入成核凝膠(合成介質之1重量%)。

由合成介質與成核凝膠的混合物組成之離開靜態混合器之流的密度為1200 kg.m⁻³且黏度為5 mPa.s。此流之1/9重量分率直接供應脈衝管式反應器。

脈衝管式反應器最初藉由操作振盪器(振幅50 mm且頻率0.4 Hz)加熱。首先循環水同時調節油浴溫度至108°C以便獲得100°C之內部溫度。隨後將合成介質及成核凝膠之混合物供應給試驗工廠，該混合物使用由Fisher Scientific銷售(參考1174-4119)由316不鏽鋼製成長度為125 mm之17元件靜態混合器同時保持振幅為50 mm且頻率為0.4 Hz之振盪而產生。在此等操作條件下，淨雷諾數(Re_n)等於13.7且相對雷諾數(Re_r)等於240。

在連續操作24小時之後，在設備中未觀測到壓力增加，如安設在管式反應器入口處之壓力計所指示。2.4 L.h⁻¹之進料流速使得可能在管式反應器中獲得90分鐘滯留時間，其為獲得結晶沸石LTA足夠的滯留時間。將在管之出口處排出的反應介質過濾且用水洗滌直至獲得中性pH，隨後在80°C下乾燥且在550°C下活化。

為了清空設備，使冷水以60 L.h⁻¹之流速循環1小時。所獲得之沸石

LTA晶體結晶度為99%。

實例2 (比較)：沸石A之連續合成

當根據實例1之操作條件進行連續合成但降低振盪器振幅至20 mm時，則如安設在管式反應器入口處之壓力計所指示，在僅2小時操作之後觀測到壓力增加，其在3小時15分鐘合成之後引起設備堵塞。在此等操作條件下，淨雷諾數等於13.7且相對雷諾數等於38。

實例3 (根據本發明)：沸石X之連續合成

藉由再現實例1之操作條件，且藉由改變起始反應介質之組合物的性質，連續進行八面沸石X型沸石之合成24小時。在管式反應器出口處所獲得之沸石X晶體的結晶度為99%。此等晶體之繞射圖在圖1中展示。



I672271

【發明摘要】

【中文發明名稱】

連續合成沸石晶體的方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR CONTINUOUSLY SYNTHESIZING ZEOLITE

CRYSTALS

【中文】

本發明係關於一種用於連續製備沸石晶體的方法，其包含將能夠產生沸石晶體之組合物連續引入至至少一個經受攪拌構件之結晶反應區，給予該組合物特徵為在40與50 000之間的相對雷諾數(Reynolds number) Re_r 之流動，及根據特徵為在1與1500之間的淨雷諾數 Re_n 之流動連續回收形成之晶體。

【英文】

The present invention relates to a process for preparing zeolite crystals continuously, comprising the continuous introduction of a composition capable of generating zeolite crystals into at least one crystallization reaction zone subjected to stirring means, giving said composition a flow characterized by a relative Reynolds number Re_r of between 40 and 50 000, and the continuous recovery of the crystals formed according to a flow characterized by a net Reynolds number Re_n of between 1 and 1500.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種用於連續製備沸石晶體之方法，其包含至少以下步驟：

a)連續供應能夠產生沸石晶體之組合物；

b)將該組合物連續引入至至少一個經受攪拌構件之結晶反應區，給予該組合物特徵為以下相對雷諾數(Reynolds number) Re_r 之流動，該相對雷諾數 Re_r 在40與50 000之間，典型地在100與2000之間，包括界限值，

c)根據特徵為以下淨雷諾數 Re_n 之流動連續回收在步驟b)中形成之晶體，該淨雷諾數 Re_n 在1與1500之間，典型地在10與200之間，包括界限值。

【第2項】

如請求項1之方法，其中該相對雷諾數 Re_r 與該淨雷諾數 Re_n 之間的差值嚴格地大於50。

【第3項】

如請求項1或2之方法，其用於製備以下沸石之晶體：任何MFI型沸石，且特定言之矽質岩；任何MOR型、OFF型、MAZ型、CHA型及HEU型沸石；任何FAU型沸石，且特定言之沸石Y、沸石X、沸石MSX、沸石LSX；任何EMT型沸石或任何LTA型沸石，亦即沸石A；以及其他類沸石(zeotype)。

【第4項】

如請求項3之方法，其用於製備沸石晶體，其中該沸石選自以下：MFI型沸石，且特定言之矽質岩；FAU型沸石，且特定言之沸石Y、沸石X、沸石MSX、沸石LSX；及LTA型沸石，亦即沸石A；以及該等CHA型

沸石及該等HEU型沸石。

【第5項】

如請求項1或2之方法，其包含至少以下步驟：

- 1)連續製備能夠產生沸石晶體之組合物，以便獲得合成介質，
- 2)將晶種添加至在步驟1)中獲得之該合成介質，
- 3)根據如請求項1之步驟a)、步驟b)及步驟c)在攪拌下連續操作用於形成沸石晶體之反應物，
- 4)連續過濾以便將獲得之該等晶體與母液分離，及
- 5)視情況再循環該等母液。

【第6項】

如請求項1或2之方法，其中該結晶步驟在60℃與200℃之間的溫度下進行。

【第7項】

如請求項1或2之方法，其進一步包含在該結晶步驟之前、之後或期間在一或多個階段中添加一或多種引晶劑。

【第8項】

如請求項7之方法，其中該引晶劑選自成核凝膠、晶體、任何性質之礦物粒子等以及其混合物。

【第9項】

如請求項1或2之方法，該方法在管式反應器中進行，該管式反應器視情況具備限定件且配備有攪拌系統、振盪或脈動系統等以及兩種或更多種經組合之此等技術。

【第10項】

如請求項1或2之方法，其在具備內部限定件系統及脈動裝置之管式反應器中進行，且在特定條件下操作，亦即：

- 該脈動裝置之振盪振幅在20 mm與400 mm之間，及
- 振盪頻率在0.1 Hz與2 Hz之間。