

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201791752** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2017.12.29**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.01.29**

(51) Int. Cl. **B01J 20/18** (2006.01)  
**B01J 20/28** (2006.01)  
**B01D 53/04** (2006.01)  
**B01D 53/047** (2006.01)  
**C01B 39/22** (2006.01)

---

(54) **ЦЕОЛИТОВЫЕ АДсорбЕНТЫ С БОльШОЙ ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

---

(31) **1550781**

(32) **2015.02.02**

(33) **FR**

(86) **PCT/FR2016/050197**

(87) **WO 2016/124842 2016.08.11**

(71) Заявитель:  
**АРКЕМА ФРАНС (FR)**

(72) Изобретатель:  
**Люти Сесиль, Бувье Людивин,  
Николя Серж, Виттене Жюльен,  
Шендровиц Сильви, Персийон  
Киттери (FR)**

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

(57) Изобретение относится к применению для разделения газов по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один цеолит типа FAU, причем указанный адсорбент характеризуется внешней поверхностью, превышающей  $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , содержанием отличающейся от цеолита фракции (PNZ), соответствующим неравенствам  $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$ , и атомным соотношением Si/Al в интервале от 1 до 2,5. Изобретение относится также к цеолитовому адсорбирующему материалу, характеризующемуся соотношением Si/Al, соответствующим неравенствам  $1 \leq \text{Si/Al} < 2,5$ , объемом мезопор в интервале от 0,08 до  $0,25 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , соотношением  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}}) / V_{\text{micro}}$  в интервале от -0,5 до 1,0, не включая граничные значения, и содержанием отличающейся от цеолита фракции (PNZ), соответствующим неравенствам  $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$ .

**A1**

**201791752**

**201791752**

**A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-543928EA/061

### ЦЕОЛИТОВЫЕ АДсорбЕНТЫ С БОльшой ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

[0001] Настоящее изобретение относится к применению цеолитовых адсорбирующих материалов в форме агломератов, содержащих по меньшей мере один цеолит типа фожазита, причем указанные адсорбенты обладают значительной внешней поверхностью, определенной по адсорбции азота, и большим объемом микропор, для разделения в газовой фазе, в частности, в способах, модулируемых давлением, типа PSA (адсорбция при переменном давлении или по-английски "Pressure Swing Adsorption"), или типа VSA (адсорбция при переменном разрежении или по-английски "Vacuum Swing Adsorption"), или типа VPSA (способ, в котором скомбинированы 2 предыдущих способа), или типа RPSA (по-английски "Rapid Pressure Swing Adsorption" (адсорбция при резко переменном давлении), в способах, модулируемых температурой, типа TSA (адсорбция при переменной температуре или по-английски "Temperature Swing Adsorption") и/или в способах, модулируемых давлением и температурой, типа PTSA (адсорбция при переменных давлении и температуре или по-английски "Pressure and Temperature Swing Adsorption").

[0002] Настоящее изобретение относится также к способу разделения и очистки газа, в котором используют указанные цеолитовые адсорбенты, обладающие значительной внешней поверхностью.

[0003] Настоящее изобретение относится также к цеолитовым адсорбирующим материалам, приемлемым для применения в рамках настоящего изобретения, обладающим значительной внешней поверхностью и содержащим литий и/или кальций, и/или натрий.

[0004] Применение агломератов этого типа является особенно предпочтительным в тех вариантах применения, когда требуются скорость массопереноса, объемная адсорбционная способность, то есть параметры, определяющие эффективность и общую производительность способа, а также пониженные потери давления.

[0005] В технологии разделения адсорбцией в последние годы

множество работ было направлено на увеличение часовой производительности слоев адсорбентов, в частности, за счет увеличения частоты циклов адсорбции/десорбции, что означает, что используемый адсорбент, помимо своих термодинамических свойств адсорбции, должен обладать способностью насыщаться при адсорбции и восстанавливаться при десорбции адсорбированного газа во все более и более короткие промежутки времени. Следовательно, адсорбенты должны быть разработаны так, чтобы обеспечивать как можно более эффективный массоперенос, то есть так, чтобы разделяемые или очищаемые газы достигали как можно быстрее центров адсорбции и десорбировались также как можно быстрее.

[0006] Было рассмотрено несколько путей достижения этой цели. Первый способ, предложенный в литературе, состоит в уменьшении размера адсорбирующих частиц. В общем случае допускают, что следствием этого является обеспечение более быстрой диффузии газов в сети макропор, при этом константа скорости массопереноса обратно пропорциональна квадрату диаметра частиц (или эквивалентного размера в зависимости от структуры адсорбентов). Можно назвать, например, статью "E. Alpay et coll. *Adsorbent particle size effects in the separation of air by rapid pressure swing adsorption. Chemical Engineering Science, 49(18), 3059-3075, (1994)*".

[0007] В WO 2008/152319 описано получение, при котором применяют распыление, механически стойких адсорбентов небольших размеров, которые используют, например, в портативных концентраторах медицинского кислорода соответственно описанию в US 2013/0216627. Главный недостаток уменьшения размера адсорбирующих частиц состоит в увеличении потерь давления в адсорберах и в большом потреблении энергии, связанном с этим. Этот недостаток является практически неустранимым в способах адсорбции при промышленном производстве газов.

[0008] Второй способ состоит в улучшении способности внутрикристаллитного массопереноса в адсорбентах без изменения их размера. В международных заявках WO 99/43415, WO 99/43416, WO 99/43418, WO 2002/049742 и WO 2003/004135 описаны адсорбенты с улучшенной кинетикой, полученные конверсией в активное

цеолитовое вещество связующего вещества, используемого для агломерации, а также способы, связанные с разделением газов и являющиеся более эффективными, чем способы с традиционными частицами.

[0009] В WO 2008/051904 предложен способ получения экструзией/окатыванием шариков цеолитовых адсорбентов на основе цеолита LiX с улучшенной диффузией. В WO 2008/109882 описано получение адсорбентов с высокой механической прочностью и с улучшенным массопереносом исходя из цеолитов LiX или LiLSX и по меньшей мере из 15% кремнекислого связующего вещества, вводимого в коллоидной форме.

[0010] В EP 1240939 предложено для использования в способе PSA или VSA отбирать адсорбенты, обладающие некоторым соотношением между их кинетическими константами массопереноса адсорбируемых соединений в газовой и твердой фазе. В US 6328786 определен порог минимальной механической прочности и константа скорости, более которой адсорбенты являются предпочтительными для применения в способе PSA. В EP 1048345 описаны адсорбенты с большой макропористостью, произведенные способом окатывания и лиофилизации.

[0011] Третий способ состоит в улучшении доступа к адсорбенту благодаря использованию различных геометрических факторов при формовании за счет одновременного комбинирования уменьшенной толщины активного вещества и достаточно больших просветов для прохода текучего потока с целью обеспечения течения с ограниченными потерями давления. Можно назвать адсорбирующие листы и ткани, монолитные изделия типа пчелиных сот, пены или другие формы.

[0012] В FR 2794993 предложено использовать гетерогенные шарики с периферийным адсорбционным слоем с малой толщиной, покрывающим инертное ядро: таким образом диффузионный путь уменьшается без увеличения потери давления. Недостаток этой системы состоит в малой объемной эффективности: соответствующая часть адсорбера оказывается занятой материалом, инертным в отношении адсорбции, что сильно влияет на размеры установок и, следовательно, на капитальные вложения и также на массу, что

может быть затрудняющим фактором в случае портативных приборов очистки/разделения, таких как, например, концентраторы медицинского кислорода.

[0013] В заявках US 2012/0093715 и US 2013/0052126 описано, что можно формировать монолитные цеолитовые структуры с иерархической структурой прибавлением полимера к реакционной смеси: как и в случае адсорбирующих листов и тканей, полученные твердые вещества обладают очень значительными объемами макропор и мезопор, и, следовательно, эти твердые вещества обладают очень малой плотностью, и их объемная эффективность является низкой в силу их низкой объемной адсорбционной способности.

[0014] Таким образом, все эти пространственные адсорбционные факторы различной природы ставят относительно сложные проблемы воплощения, механической усталостной прочности или абразивного износа и малой объемной эффективности, поскольку содержание активного вещества часто снижают в пользу инертных связующих веществ или механически упрочняющих волокон или поскольку получаемые материалы обладают очень малой плотностью.

[0015] Следовательно, остается потребность в цеолитовых адсорбентах, которые являются приемлемыми для разделения и очистки газов, обладают хорошими характеристиками массопереноса и не обладают недостатками, связанными с использованием адсорбентов предшествующего уровня техники. В частности, остается потребность в цеолитовом адсорбенте, обладающим, кроме того, большой адсорбционной способностью и лучшими кинетическими показателями адсорбции/десорбции, обеспечивающими, в частности, более интенсивное применение способов и предпочтительно способов PSA, TSA или VPSA.

[0016] В настоящее время авторами найдено, что указанные ранее цели могут быть достигнуты полностью или по меньшей мере частично благодаря адсорбентам, которые специально предназначены для использования при разделении и очистке газов и описание которых приводится далее.

[0017] Таким образом, согласно первому аспекту настоящее изобретение относится к применению для разделения газов по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала,

содержащего по меньшей мере один цеолит типа FAU, причем указанный адсорбент характеризуется:

- внешней поверхностью, определенной по адсорбции азота, выраженной в  $\text{м}^2$  на грамм адсорбента, превышающей  $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и предпочтительно находящейся в интервале от 20 до  $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 30 до  $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , еще более предпочтительно от 40 до  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 50 до  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ;

- содержанием отличающейся от цеолита фракции (PNZ), соответствующим неравенствами  $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$ , предпочтительно  $3 \leq \text{PNZ} \leq 25\%$ , более предпочтительно  $3 \leq \text{PNZ} \leq 20\%$ , преимущественно  $5 \leq \text{PNZ} \leq 20\%$  и наиболее предпочтительно  $7 \leq \text{PNZ} \leq 18\%$  при определении способом PCA (рентгеноструктурным анализом по дифракции рентгеновских лучей) в массовых процентах по отношению к общей массе адсорбента;

- объемом мезопор ( $V_{\text{meso}}$ ) в интервале от 0,08 до  $0,25 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,08 до  $0,22 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 0,09 до  $0,20 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 0,10 до  $0,20 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , включая граничные значения;

- атомным соотношением Si/Al в адсорбенте в интервале от 1 до 2,5, предпочтительно от 1 до 2,0, более предпочтительно от 1 до 1,8 и наиболее предпочтительно от 1 до 1,6;

причем комплекс измерений осуществляется с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

**[0018]** В настоящем описании выражение "цеолит типа FAU" означает цеолит типа фожазита, преимущественно мезопористый фожазитовый цеолит, выбранный из цеолитов типа LSX, MSX, X, Y и их смесей. Согласно одному из вариантов осуществления цеолитовый адсорбирующий материал может содержать также один или несколько других цеолитов, которые выбирают из цеолитов типа FAU (LSX, MSX, X, Y), LTA, СНА (шабазита), HEU (клиноптилолита) и смесей из двух или нескольких из них и более предпочтительно из цеолитов LSX, MSX, X и смесей из двух или нескольких из них.

**[0019]** Другие цеолиты в адсорбентах, соответствующих

настоящему изобретению или приемлемых для применения в способе по настоящему изобретению, могут содержаться в малых количествах. Эти цеолиты могут рассматриваться как примеси, в частности, по причине того, что они не вносят свой вклад в адсорбцию газов, иными словами, они являются инертными по отношению к адсорбции газов. Эти цеолиты содержат, в порядке неограничительных примеров, содалит, гидроксодалит, цеолит P и другие цеолиты, инертные по отношению к адсорбции газов.

[0020] Разные типы цеолитов, содержащихся в цеолитовом адсорбирующем материале, определяют способом PCA. Количество цеолитов также определяют способом PCA и выражают в масс. % по отношению к общей массе адсорбирующего материала.

[0021] Таким образом, согласно настоящему изобретению выражение "фракция, отличающаяся от цеолита" (или PNZ) означает любую фракцию, содержащуюся в адсорбирующем материале и отличающуюся от одного или нескольких цеолитов, указанных ранее и называемых "цеолитовая фракция" или PZ. Количество фракции, отличающейся от цеолита, выражают как дополнение до 100% цеолитовой фракции адсорбента, то есть:

$$\%PNZ = 100 - \%PZ,$$

где %PNZ представляет собой процентную массовую долю PNZ, а %PZ представляет собой процентную массовую долю цеолитовой фракции по отношению к общей массе адсорбента.

[0022] Под выражением "адсорбент, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием" понимают то обстоятельство, что по меньшей мере 95% способных к ионообмену катионных центров цеолитовой фракции заняты катионами натрия.

[0023] Цеолитовый адсорбирующий материал, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием, может быть получен и предпочтительно получают по следующей методике: цеолитовый адсорбирующий материал, подвергаемый натрий-катионному обмену, выдерживают в растворе хлорида натрия с концентрацией 1 моль NaCl в литре с соотношением жидкости и твердого вещества, равным  $10 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$ , при  $90^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Операцию повторяют  $n$  раз, причем  $n$  равно по меньшей мере 1,

предпочтительно по меньшей мере 2, более предпочтительно по меньшей мере 3 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 4.

[0024] Твердые вещества, получаемые после операций ионообмена под номерами  $n - 1$  и  $n$ , последовательно четыре раза промывают погружением в воду из расчета  $20 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$  для удаления избытка соли и затем сушат в течение 12 часов при  $80^\circ\text{C}$  в среде воздуха перед рентгенофлуоресцентным анализом. Если процентная массовая доля оксида натрия в цеолитовом адсорбирующем материале между операциями ионообмена под номерами  $n - 1$  и  $n$  стабилизируется с отклонением  $\pm 1\%$ , то цеолитовый адсорбирующий материал считается находящимся "в форме, в которой по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием". В случае необходимости осуществляют дополнительные операции ионообмена соответственно описанному ранее до установления стабильности процентной массовой доли оксида натрия с отклонением  $\pm 1\%$ .

[0025] Предпочтительно можно осуществлять последовательный катионообмен большим избытком хлорида натрия до тех пор, пока массовое содержание оксида натрия в цеолитовом адсорбирующем материале, определенное химическим анализом типа рентгенофлуоресцентного анализа, не стабилизируется с отклонением  $\pm 1\%$ . Эта методика определения изложена в дальнейшем описании. В одном из вариантов цеолитовый адсорбирующий материал может уже находиться по существу в форме с противоионами натрия после стадии синтеза, если ее осуществляют исключительно в среде гидроксида натрия.

[0026] Атомное соотношение Si/Al в цеолитовом адсорбирующем материале определяют элементным химическим анализом способом рентгеновской флуоресценции, методика которой хорошо известна специалистам в данной области техники и изложена в дальнейшем описании. В случае необходимости ионообмен на натрий осуществляют перед анализом согласно методике, подробно описанной ранее.

[0027] Под обозначением " $V_{\text{micro}}$ " понимают объем микропор цеолитового адсорбирующего материала, методика определения которого изложена далее. Под обозначением " $V_{\text{meso}}$ " понимают объем

мезопор цеолитового адсорбирующего материала, методика определения которого изложена далее.

**[0028]** Согласно предпочтительному варианту осуществления указанный ранее по меньшей мере один цеолитовый адсорбирующий материал, приемлемый для применения в рамках настоящего изобретения, характеризуется соотношением  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}})/V_{\text{micro}}$  в интервале от  $-0,5$  до  $1,0$ , не включая граничные значения, преимущественно от  $-0,1$  до  $0,9$ , не включая граничные значения, предпочтительно от  $0$  до  $0,9$ , не включая граничные значения, более предпочтительно от  $0,2$  до  $0,8$ , не включая граничные значения, еще более предпочтительно от  $0,4$  до  $0,8$ , не включая граничные значения, и наиболее предпочтительно от  $0,6$  до  $0,8$ , не включая граничные значения, где  $V_{\text{micro}}$  означает объем микропор, определенный способом Дубинина-Радушкевича, а  $V_{\text{meso}}$  означает объем мезопор, определенный способом Баррета-Джойнера-Халенды (BJH), причем комплекс измерений осуществляется с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

**[0029]** Согласно еще одному варианту осуществления указанный ранее по меньшей мере один цеолитовый адсорбирующий материал характеризуется объемом микропор ( $V_{\text{micro}}$  или также объемом по Дубинину-Радушкевичу), выраженным в  $\text{см}^3$  на грамм адсорбирующего материала, в интервале от  $0,210$  до  $0,360 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , преимущественно от  $0,230$  до  $0,350 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от  $0,240$  до  $0,350 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и более предпочтительно от  $0,250$  до  $0,350 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

**[0030]** Исходя из объема микропор по Дубинину-Радушкевичу, определенного для цеолитового адсорбирующего материала в натрий-катионитной форме, также можно рассчитывать общий объем по Дубинину-Радушкевичу одного или нескольких цеолитов FAU с поправкой на PNZ.

**[0031]** Общий объем макро- и мезопор в цеолитовых адсорбирующих материалах, приемлемых для применения в рамках настоящего изобретения, при определении по интрузии ртути преимущественно находится в интервале от  $0,15$  до  $0,5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ,

предпочтительно от 0,20 до 0,40  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 0,20 до 0,35  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении, осуществленном с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

[0032] Доля объема макропор в цеолитовом адсорбирующем материале, приемлемом для применения в рамках настоящего изобретения, предпочтительно составляет от 0,2 до 1,0, более предпочтительно от 0,4 до 0,8 и наиболее предпочтительно от 0,45 до 0,65 общего объема макро- и мезопор, включая граничные значения, при определении, осуществленном с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

[0033] Цеолитовые адсорбирующие материалы, приемлемые для применения в рамках настоящего изобретения, известны или могут быть получены, исходя из известных способов, или же являются новыми и в силу этого составляют неотъемлемую часть настоящего изобретения.

[0034] Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления при применении по настоящему изобретению предусматривается использование цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один мезопористый цеолит типа FAU. Под "мезопористым" цеолитом понимают цеолит, обладающий совместно с микропористостью, характерной для структуры цеолита, внутренними полостями нанометрового размера (мезопористостью), легко идентифицируемыми при наблюдении посредством просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ или по-английски TEM) соответственно, например, описанию в US 7785563.

[0035] Более точно указанный цеолит FAU в цеолитовом адсорбирующем материале представляет собой мезопористый цеолит FAU, то есть цеолит, обладающий внешней поверхностью, определенной способом "t-plot", описанным далее, в интервале от 40 до 400  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и предпочтительно от 60 до 200  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , включая граничные значения. В широком смысле, согласно настоящему изобретению цеолит, "отличающийся от мезопористого", представляет собой цеолит, обладающий в случае необходимости внешней поверхностью, которая при определении описанным далее

способом "t-plot" строго меньше  $40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

[0036] В частности, цеолитовые адсорбирующие материалы, приемлемые для применения в рамках настоящего изобретения, содержат по меньшей мере один цеолит типа FAU, причем указанный по меньшей мере один цеолит типа FAU характеризуется соотношением Si/Al, соответствующим неравенствам  $1 \leq \text{Si/Al} < 1,5$  и предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,4$ , и более предпочтительно атомное соотношение Si/Al равно  $1,00 \pm 0,05$ , при этом соотношение Si/Al определяют способом твердотельного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) кремния 29 (ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ) согласно способам, хорошо известным специалистам в данной области техники.

[0037] Соотношение Si/Al в каждом из цеолитов, содержащихся в адсорбенте, определяют также способом твердотельного ЯМР.

[0038] Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолит FAU в цеолитовом адсорбирующем материале находится в виде кристаллов, среднечисловой диаметр которых, определенный посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), составляет меньше 20 мкм, предпочтительно находится в интервале от 0,1 до 20 мкм, преимущественно от 0,1 до 10 мкм, предпочтительно от 0,5 до 10 мкм и более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, включая граничные значения.

[0039] Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один катион, выбранный из ионов групп IA, IIA, IIIA, IV, IIV, IIIV Периодической системы элементов, трехвалентных ионов из подгруппы лантаноидов или редкоземельных элементов, иона цинка (II), иона серебра (I), иона меди (II), иона хрома (III), иона железа (III), иона аммония и/или иона гидроксония, причем предпочтительными ионами являются ионы кальция, лития, натрия, калия, бария, цезия, стронция, цинка и редкоземельных элементов и более предпочтительно ионы натрия, кальция и лития.

[0040] Согласно одному из вариантов осуществления цеолитовый адсорбирующий материал, приемлемый для применения в

рамках настоящего изобретения, содержит по меньшей мере один щелочной или щелочноземельный металл, выбранный из натрия, кальция, лития, смесей двух или трех из них в любых пропорциях, при этом их содержания, выраженные в пересчете на оксиды, предпочтительно имеют следующие значения:

- содержание CaO находится в интервале от 0 до 20,5 масс.%, преимущественно от 3 до 20,5 масс.%, предпочтительно от 7,5 до 20,5 масс.% и более предпочтительно от 9 до 20,5 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

- содержание Li<sub>2</sub>O находится в интервале от 0 до 12 масс.%, преимущественно от 3 до 12 масс.%, предпочтительно от 5 до 12 масс.% и более предпочтительно от 6,5 до 12 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

- содержание Na<sub>2</sub>O находится в интервале от 0 до 22 масс.%, предпочтительно от 0 до 19 масс.%, более предпочтительно от 0 до 15 масс.%, еще более предпочтительно от 0 до 10 масс.%, наиболее предпочтительно от 0 до 7 масс.% и преимущественно от 0 до 2 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

- с учетом того, что цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один из трех металлов, выбранных из лития, натрия и кальция;

- причем цеолитовый адсорбирующий материал может содержать также по меньшей мере один редкоземельный элемент, выбранный из лантаноидов и актиноидов и предпочтительно из лантаноидов, в количестве в общем случае в интервале от 0 до 10% и предпочтительно от 0 до 7%;

- причем цеолитовый адсорбирующий материал может также содержать в малых количествах (меньше 5% и предпочтительно меньше 2% в пересчете на оксид) один или несколько других катионов, отличающихся от лития, натрия и кальция, например и предпочтительно выбранных из калия, бария, стронция, цезия, переходных металлов, таких как серебро, и других элементов.

[0041] Согласно настоящему изобретению цеолитовые

адсорбирующие материалы, описанные ранее, являются наиболее предпочтительно приемлемыми и эффективными в способах разделения в газовой фазе, предпочтительно в способах с переменным давлением и/или температурой, таких как способы типа PSA или VSA, или VPSA, или RPSA, или TSA и/или в способах типа PTSA.

**[0042]** Более точно настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один цеолит типа FAU соответственно описанному ранее, для разделения газов. Под разделением газов понимают очистку, предварительную очистку, удаление и другие варианты отделения одного или нескольких газообразных соединений, содержащихся в смеси с одним или несколькими газообразными соединениями.

**[0043]** Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения цеолитовые адсорбирующие материалы, приемлемые для применения при очистке газов, представляют собой материалы, которые обуславливают малые потери давления или потери давления, приемлемые для указанных ранее вариантов применения.

**[0044]** Таким образом, предпочтительными являются агломерированные и сформованные цеолитовые адсорбирующие материалы, полученные любыми способами, известными специалистам в данной области техники, такими как экструзия, спрессовывание, агломерация на тарелке-грануляторе, в барабане-грануляторе, атомизация и другие способы. Применяемые соотношения связующего вещества, используемого для агломерации, и цеолитов, как правило, соответствуют соотношениям, принятым на предшествующем уровне техники, то есть соответствуют интервалам от 5 до 30 массовых частей связующего вещества и от 95 до 70 массовых частей цеолита.

**[0045]** Цеолитовый адсорбирующий материал, приемлемый для применения в рамках настоящего изобретения, независимо от того, находится ли он в форме шариков, экструдированных элементов или в других формах, в общем случае характеризуется среднеобъемным диаметром частиц или их средней длиной (наибольшим размером, если частицы материала не имеют сферической формы), значение которых меньше или равно 7 мм и предпочтительно находится в

интервале от 0,05 до 7 мм, более предпочтительно от 0,2 до 5 мм и наиболее предпочтительно от 0,2 до 2,5 мм.

**[0046]** Цеолитовые адсорбирующие материалы, приемлемые в контексте настоящего изобретения, имеют, кроме того, механические свойства, в наибольшей степени соответствующие вариантам применения, для которых они предназначены, то есть:

- сопротивление разрушению в слое (REL), определенное по стандарту ASTM 7084-04, в интервале от 0,5 до 3 МПа и предпочтительно от 0,75 до 2,5 МПа для материала с частицами со среднеобъемным диаметром ( $D_{50}$ ) или длиной (наибольшим размером, если частицы материала не имеют сферической формы) меньше 1 мм, включая граничные значения;

- сопротивление разрушению в гранулах, определенное по стандартам ASTM D 4179 (2011) и ASTM D 6175 (2013), в интервале от 0,5 до 30 даН и предпочтительно от 1 до 20 даН для материала с частицами со среднеобъемным диаметром ( $D_{50}$ ) или длиной (наибольшим размером, если частицы материала не имеют сферической формы), значение которых превышает или равно 1 мм, включая граничные значения.

**[0047]** Согласно другому предпочтительному варианту осуществления при применении по настоящему изобретению предусматривается использование по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, обладающего высокой объемной адсорбционной способностью, то есть удельным объемом микропор, выраженным в  $\text{см}^3$  на  $\text{см}^3$  адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием, причем указанный удельный объем микропор превышает  $0,10 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , преимущественно превышает  $0,12 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , предпочтительно превышает  $0,15 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , более предпочтительно превышает  $0,16 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , еще более предпочтительно превышает  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$  и наиболее предпочтительно превышает  $0,20 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ .

**[0048]** Согласно еще одному варианту осуществления при применении по настоящему изобретению предпочтительно предусматривается использование по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, имеющего потери после

прокаливания, определенные при 950°C по стандарту NF EN 196-2, в интервале от 0 до 5% и предпочтительно от 0 до 3 масс.%

**[0049]** Настоящее изобретение предпочтительно относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для очистки природного газа, в частности для удаления примесей и предпочтительно для удаления диоксида углерода и/или меркаптанов, содержащихся в природном газе, предпочтительно в способах адсорбции при переменных давлении и/или температуре (PSA или TSA, или PTSA) и предпочтительно TSA или PTSA. В этих вариантах применения предпочтительным является использование адсорбирующих материалов, содержащих предпочтительно мезопористый цеолит FAU, выбранный из NaX, CaX и их смесей.

**[0050]** В этих вариантах применения предпочтительным является цеолитовый адсорбирующий материал, частицы которого имеют среднеобъемный диаметр (или наибольшую длину) в интервале от 0,3 до 7,0 мм, предпочтительно от 0,8 до 5,0 мм и более предпочтительно от 2,0 до 5,0 мм, включая граничные значения.

**[0051]** Согласно другому варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для некриогенного разделения промышленных газов и газов воздуха и предпочтительно для адсорбции азота при разделении газов воздуха, в частности для повышения содержания кислорода в воздухе. Это применение наиболее предпочтительно приемлемо в устройствах адсорбции при переменном давлении (PSA) с очень короткими циклами (обычно в интервале от 0,1 до 10 секунд и предпочтительно от 0,1 до 5 секунд) и предпочтительно в концентраторах кислорода для дыхательной терапии соответственно, например, описанию заявки WO 2008/152319.

**[0052]** В случае применения по настоящему изобретению для некриогенного разделения промышленных газов и газов воздуха эти способы хорошо известны на предшествующем уровне техники, в частности, из заявки EP 0893157, в которой описаны в общих чертах способы разделения/очистки газов посредством цеолитовых

адсорбентов.

[0053] В вариантах применения при некриогенном разделении промышленных газов и газов воздуха и предпочтительно в случае отделения азота для повышения содержания кислорода предпочтительным является также цеолитовый адсорбирующий материал, содержащий по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит FAU, выбранный из NaX, LiX, CaX, LiCaX, NaLSX, LiLSX, CaLSX, LiCaLSX и смесей из двух или нескольких этих цеолитов, причем цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один щелочной или щелочноземельный металл, выбранный из натрия, кальция, лития и смесей двух или трех из них в любых пропорциях, при этом значения их содержания, выраженные в пересчете на оксиды, определены ранее.

[0054] В частности, описанное ранее применение является более предпочтительно приемлемым для отделения азота при обогащении кислородом и наиболее предпочтительно для применения в концентраторах кислорода для дыхательной терапии. В этих случаях предпочтительным является применение по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, содержащего натрий, кальций и/или литий индивидуально или в смеси, и наиболее предпочтительным в этих вариантах применения является использование цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит FAU, выбранный из NaX, LiX, CaX, LiCaX, NaLSX, LiLSX, CaLSX, LiCaLSX и смесей из двух или нескольких этих цеолитов, предпочтительно из CaLSX, LiLSX, LiCaLSX, и более предпочтительно по меньшей мере один цеолит LiLSX и предпочтительно мезопористый LiLSX.

[0055] В вариантах применения для разделения промышленных газов и в общем случае газов воздуха предпочтительным является цеолитовый адсорбирующий материал в форме шариков, среднеобъемный диаметр которых находится в интервале от 0,05 до 5 мм, предпочтительно от 0,05 до 3,0 мм и более предпочтительно в интервале от 0,05 до 2,0 мм.

[0056] В особых вариантах применения при обогащении воздуха кислородом, например в концентраторах кислорода для дыхательной терапии, предпочтительным является цеолитовый адсорбирующий

материал в форме шариков, среднеобъемный диаметр которых находится в интервале от 0,05 до 1 мм, предпочтительно от 0,1 до 0,7 мм и более предпочтительно от 0,3 до 0,6 мм.

[0057] Согласно другому варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для очистки синтез-газа. Пример способа очистки синтез-газа описан в ЕР 1312406. Синтез-газ, рассматриваемый в данном случае, предпочтительно представляет собой синтез-газ на основе водорода и монооксида углерода и/или водорода и азота и более предпочтительно смеси водорода и монооксида углерода и/или водорода и азота, причем синтез-газ, кроме того, может содержать или включать в качестве загрязнения диоксид углерода и одну или несколько возможных других примесей, таких как, например и неограничительным образом, одну или несколько примесей, выбранных из азота, монооксида углерода, кислорода, аммиака, углеводородов и кислородпроизводных соединений, в частности алканы, в частности метан, спирты, в частности метанол, и другие примеси.

[0058] Таким образом, применение согласно настоящему изобретению наиболее предпочтительно приемлемо для удаления азота, монооксида углерода, диоксида углерода, метана и других примесей предпочтительно способами адсорбции при переменном давлении (PSA) для производства водорода. В этих вариантах применения предпочтительными являются адсорбирующие материалы, содержащие предпочтительно мезопористый цеолит FAU, выбранный из NaX, LiX, LiLSX, CaX, CaLSX, LiCaX, LiCaLSX, предпочтительно из NaX, NaLSX, LiCaLSX, и смесей из двух или нескольких этих цеолитов.

[0059] В этих вариантах применения предпочтительным является цеолитовый адсорбирующий материал, частицы которого имеют среднеобъемный диаметр (или наибольшую длину) в интервале от 0,3 до 7,0 мм, предпочтительно от 0,8 до 5,0 мм и более предпочтительно от 1,0 до 3,0 мм, включая граничные значения.

[0060] Согласно еще одному варианту осуществления изобретение относится также к применению по меньшей мере одного

цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для очистки воздуха криогенных установок (по-английски "Air Separation Units" или ASU), в частности для удаления углеводородов, диоксида углерода и оксидов азота на входе криогенных дистилляционных установок. В этих вариантах применения предпочтительно применяемыми в способах PSA, TSA или PTSA и предпочтительно TSA или PTSA предпочтительными являются цеолитовые адсорбирующие материалы, содержащие предпочтительно мезопористый цеолит, выбранный из NaX, NaLSX, CaX, CaLSX и смесей из двух или нескольких этих цеолитов.

**[0061]** В этих вариантах применения предпочтительным является цеолитовый адсорбирующий материал, частицы которого имеют среднеобъемный диаметр (или наибольшую длину) в интервале от 0,3 до 7,0 мм и предпочтительно от 0,5 до 5,0 мм, включая граничные значения.

**[0062]** Согласно другому варианту настоящее изобретение относится к цеолитовому адсорбирующему материалу, характеризующемуся:

- соотношением Si/Al, соответствующим неравенствам  $1 \leq \text{Si/Al} < 2,5$ , предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 2$ , более предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,8$  и наиболее предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,6$ ;

- объемом мезопор, находящимся в интервале от 0,08 до 0,25  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,08 до 0,22  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 0,09 до 0,20  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 0,10 до 0,20  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , включая граничные значения;

- соотношением  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}})/V_{\text{micro}}$ , находящимся в интервале от -0,5 до 1,0, не включая граничные значения, преимущественно от -0,1 до 0,9, не включая граничные значения, предпочтительно от 0 до 0,9, не включая граничные значения, более предпочтительно от 0,2 до 0,8, не включая граничные значения, еще более предпочтительно от 0,4 до 0,8, не включая граничные значения, и наиболее предпочтительно от 0,6 до 0,8, не включая граничные значения, где  $V_{\text{micro}}$  определено способом Дубинина-Радушкевича, а  $V_{\text{meso}}$  определено способом ВЖН;

- содержанием отличающейся от цеолита фракции (PNZ), соответствующим неравенствам  $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$ , предпочтительно  $3 \leq \text{PNZ} \leq 25\%$ , более предпочтительно  $3 \leq \text{PNZ} \leq 20\%$ , преимущественно  $5 \leq \text{PNZ} \leq 20\%$  и наиболее предпочтительно  $7 \leq \text{PNZ} \leq 18\%$  при определении способом РСА в массовых процентах по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала;

причем комплекс измерений осуществляется с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

**[0063]** Цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению, определенный ранее, представляет собой материал, новизна которого состоит в том, что он представляет собой результат агломерации со связующим веществом, аналогичным описанному далее, по меньшей мере одного мезопористого цеолита FAU, при этом термин "мезопористый", уже определенный ранее, означает цеолит, обладающий совместно с микропористостью, характерной для структуры цеолита, внутренними полостями нанометрового размера (мезопористостью), легко идентифицируемыми при наблюдении посредством просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ или по-английски TEM) соответственно, например, описанию в US 7785563.

**[0064]** Более точно цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один мезопористый цеолит FAU, то есть цеолит, обладающей внешней поверхностью, определенной описанным далее способом "t-plot", в интервале от 40 до 400  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и предпочтительно от 60 до 200  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , включая граничные значения.

**[0065]** Кроме того, цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению содержит по меньшей мере один металл, выбранный из лития, натрия, кальция и смесей из двух или нескольких этих металлов, предпочтительно два металла, выбранные из лития, натрия, кальция, предпочтительно натрий и литий или натрий и кальций, или натрий, литий и кальций. Предпочтительными являются также цеолитовые адсорбирующие материалы, в которых содержание оксида бария составляет меньше 0,5%, предпочтительно меньше 0,3% и более предпочтительно меньше 0,1 масс.% по

отношению к общей массе материала.

[0066] Эти характеристики делают цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению особенно приемлемым для обработки газов соответственно изложенному ранее в настоящем описании.

[0067] Цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению может находиться в любых формах, известных специалистам в данной области техники, и предпочтительно в простых геометрических формах, то есть в форме гранул, например, типа шариков или палочек, то есть в сферических или цилиндрических формах соответственно. Такие простые формы являются наиболее предпочтительно приемлемыми, поскольку они легко реализуются, в частности, по причине своей формы и размеров, совместимых с существующими технологиями. Кроме того, эти простые формы делают применяемые способы малоэнергетическими, причем цеолитовый адсорбирующий материал обуславливает малые потери давления и обладает улучшенными характеристиками массопереноса.

[0068] Цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению может быть получен любым способом, известным специалистам в данной области техники, и предпочтительно, исходя из способа получения мезопористого FAU соответственно способу, описанному, например, в "W. Schwieger. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), 51, 1962-1965", и агломерацией полученных кристаллов по меньшей мере с одним органическим или неорганическим и предпочтительно неорганическим связующим веществом и более предпочтительно со связующим веществом, выбранным из глин, необязательно способных превращаться в цеолит, и предпочтительно из каолинов, каолинитов, накритов, диккитов, галлуазитов, аттапульгитов, сепиолитов, монтмориллонитов, бентонитов, иллитов и метакаолинов, а также из смесей двух или нескольких этих видов глины в любых пропорциях.

[0069] Агломерация и формование могут быть осуществлены любыми способами, известными специалистам в данной области техники, такими как экструзия, спрессовывание, агломерация на тарелке-грануляторе, в барабане-грануляторе, атомизация и другие

способы. Эти различные способы обладают преимуществом, состоящим в возможности получать адсорбирующие материалы по настоящему изобретению, обладающие ранее описанными размерами и формами и являющиеся наиболее предпочтительно приемлемыми для обработки газов.

[0070] Соотношения связующего вещества, используемого для агломерации, (например глины, как было указано ранее) и одного или нескольких цеолитов, используемых для получения, как правило, соответствуют соотношениям, принятым на предшествующем уровне техники, и изменяются в зависимости от требуемого содержания PNZ и степени превращения связующего вещества в цеолит. Эти соотношения могут быть легко рассчитаны специалистами в области синтеза цеолитовых агломератов.

[0071] Агломераты цеолитовых адсорбирующих материалов независимо от того, находятся ли они в форме шариков, экструдированных элементов или в других формах, в общем случае характеризуются среднеобъемным диаметром частиц или их средней длиной (наибольшим размером, если частицы не имеют сферической формы), значение которых меньше или равно 7 мм и предпочтительно находится в интервале от 0,05 до 7 мм, более предпочтительно от 0,2 до 5 мм и наиболее предпочтительно от 0,2 до 2,5 мм.

[0072] Способ получения цеолитовых адсорбирующих материалов по настоящему изобретению легко адаптируется на основе способов получения, известных специалистам в данной области техники, как уже было указано, причем применение по меньшей мере одного мезопористого цеолита FAU не изменяет эти известные способы в значительной степени, так что способ получения представляет собой способ, который является легко осуществляемым, быстрым и экономичным и, следовательно, легко реализуемым в промышленном масштабе с минимальным числом стадий.

[0073] Цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению предпочтительно содержит одновременно макропоры, мезопоры и микропоры. Под "макропорами" понимают поры, размер устьев которых превышает 50 нм и предпочтительно находится в интервале от 50 до 400 нм. Под "мезопорами" понимают поры, размер устьев которых находится в интервале от 2 до 50 нм, не

включая граничные значения. Под "микропорами" понимают поры, размер устьев которых меньше 2 нм.

**[0074]** Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению характеризуется объемом микропор (объемом по Дубинину-Радушкевичу), выраженным в  $\text{см}^3$  на грамм цеолитового адсорбирующего материала, в интервале от 0,210 до 0,360  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,230 до 0,350  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 0,240 до 0,350  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и преимущественно от 0,250 до 0,350  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении объема микропор с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

**[0075]** Общий объем макро- и мезопор в цеолитовых адсорбирующих материалах по настоящему изобретению при определении по интрузии ртути преимущественно находится в интервале от 0,15 до 0,5  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,20 до 0,40  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 0,20 до 0,35  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении, осуществленном с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

**[0076]** Доля объема макропор в цеолитовом адсорбирующем материале предпочтительно составляет от 0,2 до 1,0, более предпочтительно от 0,4 до 0,8 и наиболее предпочтительно от 0,45 до 0,65 общего объема макро- и мезопор, включая граничные значения, при определении, осуществленном с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

**[0077]** Размер кристаллов цеолита типа FAU, использованных для получения цеолитового адсорбирующего материала по настоящему изобретению, а также размер элементов цеолита типа FAU в цеолитовом адсорбирующем материале, определяют наблюдением посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Средний диаметр кристаллов цеолита типа FAU предпочтительно находится в интервале от 0,1 до 20 мкм, предпочтительно от 0,5 до 20 мкм и более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм. Наблюдение посредством СЭМ позволяет также подтвердить присутствие фракции, отличающейся от цеолита и содержащей в агломератах, например,

остаточное связующее вещество (которое не было конвертировано во время возможной стадии превращения в цеолит) или любую другую аморфную фракцию.

**[0078]** Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению характеризуется внешней поверхностью, определенной по адсорбции азота, выраженной в  $\text{м}^2$  на грамм адсорбента, превышающей  $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и предпочтительно находящейся в интервале от 20 до  $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 30 до  $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 40 до  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно в интервале от 50 до  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении, осуществленном с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

**[0079]** Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению обладает высокой объемной адсорбционной способностью, то есть удельным объемом микропор, выраженным в  $\text{см}^3$  на  $\text{см}^3$  цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием, причем указанный удельный объем микропор превышает  $0,10 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , преимущественно превышает  $0,12 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , предпочтительно превышает  $0,15 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , более предпочтительно превышает  $0,16 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , еще более предпочтительно превышает  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$  и наиболее предпочтительно превышает  $0,20 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ .

**[0080]** Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению содержит по меньшей мере один мезопористый цеолит FAU, определенный ранее, причем указанный по меньшей мере один цеолит характеризуется соотношением Si/Al, соответствующим неравенствам  $1 \leq \text{Si/Al} < 1,5$  и предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,4$ . Согласно особенно предпочтительному варианту соотношение Si/Al в указанном по меньшей мере одном мезопористом цеолите FAU равно  $1,00 \pm 0,05$  при определении, осуществленном с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

**[0081]** Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один катион, выбранный из ионов групп IA, IIA, IIIA, IV, IIV, IIIV Периодической системы элементов, трехвалентных ионов из подгруппы лантаноидов или редкоземельных элементов, иона цинка (II), иона серебра (I), иона меди (II), иона хрома (III), иона железа (III), иона аммония и/или иона гидроксония, причем предпочтительными ионами являются ионы кальция, лития, натрия, калия, бария, цезия, стронция, цинка и редкоземельных элементов и более предпочтительно ионы натрия, кальция и лития, как было указано ранее.

**[0082]** Содержания металлов в цеолитовом адсорбирующем материале по настоящему изобретению, выраженные в пересчете на оксиды, предпочтительно соответствуют значениям, указанным ранее, и более предпочтительно:

- содержание CaO находится в интервале от 0 до 20,5 масс.%, преимущественно от 3 до 20,5 масс.%, предпочтительно от 7,5 до 20,5 масс.% и более предпочтительно от 9 до 20,5 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

- содержание Li<sub>2</sub>O находится в интервале от 0 до 12 масс.%, преимущественно от 3 до 12 масс.%, предпочтительно от 5 до 12 масс.% и более предпочтительно от 6,5 до 12 масс.% по отношению к общей массе адсорбента, включая граничные значения;

- содержание Na<sub>2</sub>O находится в интервале от 0 до 22 масс.%, предпочтительно от 0 до 19 масс.%, более предпочтительно от 0 до 15 масс.%, еще более предпочтительно от 0 до 10 масс.%, наиболее предпочтительно от 0 до 7 масс.% и преимущественно от 0 до 2 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

- с учетом того, что цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один из трех металлов, выбранных из лития, натрия и кальция;

- причем цеолитовый адсорбирующий материал, может содержать также по меньшей мере один редкоземельный элемент, выбранный из лантаноидов и актиноидов и предпочтительно из лантаноидов, в

количестве в общем случае в интервале от 0 до 10% и предпочтительно от 0 до 7%;

- причем цеолитовый адсорбирующий материал может также содержать в малых количествах (меньше 5% и предпочтительно меньше 2% в пересчете на оксид) один или несколько других катионов, отличающихся от лития, натрия и кальция, например и предпочтительно выбранных из калия, бария, стронция, цезия, переходных металлов, таких как серебро, и других элементов.

[0083] Как было указано ранее, предпочтительными являются также цеолитовые адсорбирующие материалы, в которых содержание оксида бария составляет меньше 0,5%, предпочтительно меньше 0,3% и более предпочтительно меньше 0,1 масс.% по отношению к общей массе материала.

[0084] Согласно еще одному предпочтительному варианту цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению не содержит другую цеолитовую структуру, отличающуюся от структуры FAU (фожазита). Выражение "не содержит другую цеолитовую структуру, отличающуюся от структуры FAU" понимают в том смысле, что при анализе способом РСА (по дифракции рентгеновских лучей) адсорбирующего материала по настоящему изобретению не удастся обнаруживать другую цеолитовую структуру, отличающуюся от структуры фожазита, в количестве больше 5 масс.% и предпочтительно больше 2 масс.% по отношению к общей массе адсорбирующего материала, включая граничные значения.

[0085] Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления настоящее изобретение относится к определенному ранее цеолитовому адсорбирующему материалу, обладающему общим объемом макро- и мезопор, определенным по интрузии ртути, в интервале от 0,15 до 0,5 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> и характеризующемуся долей объема макропор в интервале от 0,2 до 1 и предпочтительно от 0,4 до 0,8 общего объема макро- и мезопор, включая граничные значения, при определении, осуществленном с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

#### **Способы определения характеристик**

[0086] Физические свойства цеолитовых адсорбирующих

материалов определены способами, известными специалистам в данной области техники, причем основные из способов приведены далее в порядке напоминания.

#### **Гранулометрический состав кристаллов цеолитов**

[0087] Оценка среднечислового диаметра кристаллов цеолита типа FAU, содержащихся в цеолитовых адсорбирующих материалах и используемых для получения цеолитовых адсорбирующих материалов, осуществляют наблюдением посредством сканирующего электронного микроскопа (МЭВ).

[0088] Для оценки размеров кристаллов цеолита в пробах получают набор рентгенограмм с увеличением по меньшей мере в 5000 раз. Затем определяют диаметр по меньшей мере 200 кристаллов посредством специальной программы, например программы "Smile View", разработанной компанией "LoGraMi". Точность определения составляет около 3%.

#### **Гранулометрический состав цеолитовых адсорбентов**

[0089] Определение среднеобъемного диаметра (или "диаметра, соответствующего среднему объему") цеолитового адсорбирующего материала способом по настоящему изобретению осуществляют анализом гранулометрического распределения пробы адсорбирующего материала по методике получения изображений согласно стандарту ISO 13322-2:2006 с использованием вращаемого слоя, позволяющего пробе проходить перед объективом камеры.

[0090] Затем рассчитывают среднеобъемный диаметр, исходя из гранулометрического распределения согласно стандарту ISO 9276-2:2001. В настоящем описании для частиц цеолитовых адсорбирующих материалов используют выражение "среднеобъемный диаметр" или также "размер". Точность определения составляет около 0,01 мм для диапазона размеров частиц адсорбирующих материалов, приемлемых в рамках настоящего изобретения.

#### **Химический анализ цеолитовых адсорбирующих материалов: определение соотношения Si/Al и степени ионообмена**

[0091] Элементный химический анализ цеолитового адсорбирующего материала, описанного ранее, может быть осуществлен различными аналитическими способами, известными специалистам в данной области техники. Среди этих способов можно

назвать способ химического анализа по рентгеновской флуоресценции согласно описанию стандарта NF EN ISO 12677:2011 на волнодисперсионном спектрометре (WDXRF), например на приборе "Tiger S8" компании "Bruker".

[0092] Способ рентгеновской флуоресценции представляет собой способ неразрушающего спектрального анализа, в котором используется фотолюминесценция атомов в диапазоне рентгеновских лучей, для установления элементного состава пробы. Возбуждение атомов в общем случае пучком рентгеновских лучей или бомбардировкой электронами порождает специфические излучения после возвращения атомов в основное состояние. Обычно после градуирования погрешность определения каждого оксида составляет меньше 0,4% масс.

[0093] Другие способы анализа представляют собой, например, способы атомно-абсорбционной спектрометрии (AAS) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), описанные в стандартах NF EN ISO 21587-3 или NF EN ISO 21079-3 и осуществляемые, например, на приборе типа "Perkin Elmer 4300DV".

[0094] Спектр рентгеновской флуоресценции имеет преимущество, состоящее в очень малой зависимости от химической комбинации элементов, что позволяет одновременно осуществлять точное количественное и качественное определение. Обычно после градуирования для каждого из оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также других оксидов (таких как оксиды, образуемые участвующими в ионообмене катионами, например натрия) погрешность определения составляет меньше 0,4% масс. Способ ICP-AES является предпочтительно приемлемым для определения содержания лития, которое позволяет рассчитывать содержание оксида лития.

[0095] Таким образом, элементные химические анализы, описанные ранее, позволяют одновременно определять соотношение Si/Al в цеолите, использованном в цеолитовом адсорбирующем материале, и соотношение Si/Al в цеолитовом адсорбирующем материале. В описании настоящего изобретения погрешность определения соотношения Si/Al составляет  $\pm 5\%$ . Определение

соотношения Si/Al в цеолите, содержащемся в адсорбирующем материале, может быть осуществлено также спектроскопией твердотельного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) кремния.

[0096] Качество ионообмена связано с числом молей катиона, содержащегося в цеолитовом адсорбирующем материале после ионообмена. Более точно степень ионообмена на заданный катион оценивают по соотношению между числом молей указанного катиона и числом молей смеси катионов, участвующих в ионообмене. Соответствующие количества каждого из катионов оценивают химическим анализом катионов. Например, степень обмена на ионы натрия оценивают по соотношению между общим числом катиона  $\text{Na}^+$  и общим числом катионов, участвующих в ионообмене (например,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и т.д.), причем количество каждого из катионов оценивают химическим анализом соответствующих оксидов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  и т.д.). В этом способе расчета учитываются также вероятные оксиды, содержащиеся в остаточном связующем веществе цеолитового адсорбирующего материала. Однако количество таких оксидов полагают пренебрежимо малым по сравнению с оксидами, образуемыми катионами ионообменных центров одного или нескольких цеолитов в цеолитовом адсорбирующем материале по настоящему изобретению.

#### **Объем макропор и мезопор**

[0097] Объемы макропор и мезопор определяют порометрией по интрузии ртути в пробе, в которой по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием. Для анализа распределения объема пор, относящихся к макропорам и мезопорам, применяют ртутный порометр типа "Autopore<sup>®</sup> 9500" компании "Micromeritics".

[0098] Экспериментальный способ, описанный в руководстве к прибору, отсылающем к стандарту ASTM D4284-83, состоит в том, что предварительно взвешенную пробу анализируемого цеолитового адсорбирующего материала (при известных потерях после прокаливании) помещают в ячейку порометра, затем, после предварительного удаления газов (при давлении 30 мкм рт. ст. в течение по меньшей мере 10 мин), заполняют ячейку ртутью при заданном давлении (0,0036 МПа) и затем прикладывают ступенчато

возрастающее давление до 400 МПа для того, чтобы обеспечить постепенное проникновение ртути в сеть пор пробы.

[0100] Таким образом, согласно настоящему описанию объемы макропор и мезопор в цеолитовых адсорбирующих материалах, выраженные в  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , определяют по интрузии ртути и относят к массе пробы образца в пересчете на безводный эквивалент, то есть на массу указанного материала, скорректированную на потери после прокаливания.

#### **Механическая прочность цеолитовых адсорбирующих материалов**

[0101] Сопротивление разрушению в слое в случае цеолитовых адсорбирующих материалов, описанных в настоящем изобретении, определяют по стандарту ASTM 7084-04. Механическое сопротивление разрушению в гранулах определяют прибором "Grain Crushing strength", реализуемым компанией "Vinci Technologies", согласно стандартам ASTM D 4179 и D 6175.

#### **Определение объема микропор**

[0102] Определение объема микропор осуществляют традиционными способами, такими как определение объемов по Дубинину-Радушкевичу (по адсорбции жидкого азота при 77К или жидкого аргона при 87К).

[0103] Объем по Дубинину-Радушкевичу определяют, исходя из определения изотермы адсорбции газа, такого как азот или аргон, при температуре сжижения, в зависимости от размеров устьев пор цеолита: в случае FAU может быть выбран азот. До адсорбции цеолитовый адсорбирующий материал предварительно освобождают от газов при температуре в интервале от 300 до 450°C в течение промежутка времени от 9 до 16 часов в вакууме ( $P < 6,7 \cdot 10^{-4}$  Па). Затем осуществляют определение изотерм адсорбции на приборе типа "ASAP 2020" компании "Micromeritics" по меньшей мере в 35 точках измерения относительного давления в виде соотношения  $P/P_0$  в интервале от 0,002 до 1. Объем микропор определяют согласно Дубинину-Радушкевичу, исходя из полученной изотермы соответственно стандарту ISO 15901-3 (2007). Объем микропор, оцененный по уравнению Дубинина-Радушкевича, выражают в  $\text{см}^3$  жидкого адсорбата на грамм цеолитового адсорбирующего материала.

Погрешность определения составляет  $\pm 0,003 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении, осуществленном с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

#### **Определение удельного объема микропор**

[0104] Удельный объем микропор рассчитывают, исходя из объема микропор, определенного ранее, и умножая указанный объем микропор на кажущуюся плотность цеолитового адсорбирующего материала. Кажущуюся плотность определяют соответственно описанию стандарта DIN 8948/7.6.

#### **Потери после прокаливания цеолитовых адсорбирующих материалов**

[0105] Потери после прокаливания определяют в окислительной атмосфере прокаливанием пробы на воздухе при температуре  $950 \pm 25^\circ\text{C}$  соответственно описанию стандарта NF EN 196-2 (апрель 2006 года). Среднее квадратичное отклонение определения составляет меньше 0,1%.

#### **Качественный и количественный рентгеноспектральный анализ**

[0106] Чистоту цеолитов в цеолитовых адсорбирующих материалах оценивают анализом по дифракции рентгеновских лучей, известным специалистам в данной области техники под акронимом РСА. Это определение осуществляют на приборе РСА марки "Bruker".

[0107] Этот анализ позволяет идентифицировать разные цеолиты, содержащиеся в адсорбирующем материале, поскольку каждый из цеолитов характеризуется уникальной дифрактограммой, определяемой расположением дифракционных пиков и их относительной величиной.

[0108] Цеолитовые адсорбирующие материалы дробят и затем распределяют и разглаживают на подложке пробы простым механическим сжатием.

[0109] Условия записи дифрактограмм, получаемых на приборе "D5000 Bruker", приведены далее:

- трубка Cu, используемая при 40 кВ и 30 мА;
- размер щелей (расходящейся, диффузионной и аналитической) = 0,6 мм;

- фильтр: Ni;
- устройство вращения пробы: 15 об·мин<sup>-1</sup>;
- диапазон измерений: 3° < 2  $\Theta$  < 50°;
- шаг: 0,02°;
- время подсчета импульсов за шаг: 2 секунды.

[0110] Интерпретацию полученной дифрактограммы осуществляют посредством программы EVA с идентификацией цеолитов с помощью базы "ICDD PDF-2", выпуск 2011 года.

[0111] Количество цеолитовых фракций FAU по массе определяют анализом PCA, причем этот способ используют также для определения количества цеолитовых фракций, отличающихся от FAU. Этот анализ осуществляют на приборе марки "Bruker", а затем посредством программы TOPAS компании "Bruker" оценивают количество цеолитовых фракций по массе.

#### **Определение внешней поверхности (м<sup>2</sup>/г) способом "t-plot"**

[0112] В способе расчета, называемом "t-plot", используют значения изотермы адсорбции  $Q_{ads}=f(P/P_0)$ , что позволяет рассчитывать поверхность микропор. Значение внешней поверхности можно определить, вычисляя разность с поверхностью BET, которая определяет общую поверхность пор в м<sup>2</sup>/г ( $S_{BET}$ =поверхность микропор+внешняя поверхность)

[0113] Для расчета поверхности микропор способом "t-plot" строят кривую  $Q_{ads}$  (см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>) в зависимости от толщины слоя  $t$ , зависящей от парциального давления  $P/P_0$ , которое образовывалось бы на сравнительном непористом материале ( $t$  представляет собой функцию от  $\log(P/P_0)$ , при этом применимо уравнение Харкинса и Юра:  $[13,99/(0,034 - \log(P/P_0))^{0,5}]$ ). В интервале  $t$  от 0,35 до 0,5 нм можно провести прямую, определяющую начальную ординату  $Q_{ads}$ , которая позволяет рассчитать поверхность микропор. Если материал не является микропористым, то прямая проходит через 0 при определении, осуществленном с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

#### **Определение объема мезопор**

[0114] Определение объема мезопор в пробе, в которой по

меньшей мере 95% противоионов замещены натрием, осуществляют традиционными способами, такими как определение объемов по Баррету-Джойнеру-Халенде (по адсорбции жидкого азота при 77К).

[0115] Объем мезопор определяют, исходя из определения изотермы адсорбции газа, такого как азот, при температуре сжижения в зависимости от размеров устьев пор цеолита: в случае FAU может быть выбран азот. До адсорбции цеолитовый адсорбирующий материал предварительно освобождают от газов при температуре в интервале от 300 до 450°C в течение промежутка времени от 9 до 16 часов в вакууме ( $P < 6,7 \cdot 10^{-4}$  Па). Затем осуществляют определение изотерм адсорбции на приборе типа "ASAP 2020" компании "Micromeritics" по меньшей мере в 35 точках измерения относительного давления в виде соотношения  $P/P_0$  в интервале от 0,002 до 1. Объем микропор определяют согласно Баррету-Джойнеру-Халенде, исходя из полученной изотермы соответственно стандарту ISO 15901-2 (2007). Объем мезопор, оцененный по уравнению Баррета-Джойнера-Халенды, выражают в  $\text{см}^3$  жидкого адсорбата на грамм цеолитового адсорбирующего материала.

[0116] Приведенные далее примеры служат для пояснения настоящего изобретения и не имеют целью ограничить объем патентной охраны, определенный в пунктах приложенной формулы изобретения.

**Пример 1. Получение цеолитового адсорбирующего материала по настоящему изобретению**

**Стадия 1. Синтез кристаллов мезопористого цеолита типа LSX с соотношением Si/Al, равным 1,01, и внешней поверхностью, равной  $95 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$**

*а) Получение основного геля в реакторе с перемешиванием шнеком при  $250 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$*

[0117] В реакторе из нержавеющей стали вместимостью 3 л, снабженном греющей рубашкой, датчиком температуры и мешалкой, получают основной гель, смешивая раствор алюмината, содержащий 300 г гидроксида натрия (NaOH), 264 г 85%-го гидроксида калия, 169 г тригидрата оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , содержащего 65,2% масс.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и 1200 г воды при 25°C в течение 5 минут со

скоростью перемешивания  $250 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  с раствором силиката, содержащим 490 г силиката натрия, 29,4 г NaOH и 470 г воды при  $25^\circ\text{C}$ .

**[0118]** Основной гель характеризуется следующими стехиометрическими соотношениями  $4,32\text{Na}_2\text{O}/1,85\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/2,0\text{SiO}_2/114\text{H}_2\text{O}$ . Гомогенизацию основного геля осуществляют перемешиванием при  $250 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  в течение 15 минут при  $25^\circ\text{C}$ .

*b) Прибавление зародышеобразующего геля*

**[0119]** К основному гелю при  $25^\circ\text{C}$  и при перемешивании со скоростью  $300 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  прибавляют 11,6 г зародышеобразующего геля (или 0,4 масс.%) с составом  $12\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/10\text{SiO}_2/180\text{H}_2\text{O}$ , полученного аналогичным образом, что и основной гель, и зрелого в течение 1 часа при  $40^\circ\text{C}$ . После гомогенизации при  $250 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  в течение 5 минут скорость перемешивания уменьшают до  $50 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  и продолжают перемешивать в течение 30 минут.

*c) Введение в реакционную смесь структурирующего агента*

**[0120]** В реакционную смесь вносят 35,7 г 60%-го раствора хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]октадецилдиметиламмония (ТРОАС) в метаноле (MeOH) при перемешивании со скоростью  $250 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  в течение 5 минут (молярное соотношение ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$ ). Затем при  $30^\circ\text{C}$  в течение 20 часов при  $50 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  осуществляют стадию созревания перед инициацией кристаллизации.

*d) Кристаллизация в 2 стадии*

**[0121]** Скорость перемешивания поддерживают равной  $50 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  и затем осуществляют равномерное повышение температуры в греющей рубашке реактора до  $63^\circ\text{C}$  для того, чтобы реакционную смесь нагреть до температуры  $60^\circ\text{C}$  в течение 5 часов с последующим поддержанием плато температуры в течение 21 часа при  $60^\circ\text{C}$ ; далее температуру в греющей рубашке реактора устанавливают равной  $102^\circ\text{C}$  для того, чтобы реакционную смесь нагреть до температуры  $95^\circ\text{C}$  в течение 60 минут. После выдерживания в течение 3 часов при  $95^\circ\text{C}$  реакционную смесь охлаждают, циркулируя холодную воду через

греющую рубашку, для остановки кристаллизации.

*e) Фильтрование/промывка*

[0122] Твердые вещества отделяют через фильтр из пористого стекла и затем промывают умягченной водой до нейтрального значения pH.

*f) Сушка/прокаливание*

[0123] Для определения характеристик продукта сушку осуществляют в сушильном шкафу при 90°C в течение 8 часов.

[0124] Прокаливание сухого продукта, необходимое для одновременного освобождения микропор (от воды) и мезопор за счет удаления структурирующего агента, осуществляют при удалении газов вакуумированием с постепенным подъемом температуры с шагом 50°C до 400°C в течение промежутка времени от 9 до 16 часов в вакууме ( $P < 6,7 \cdot 10^{-4}$  Па).

[0125] Объем микропор и внешняя поверхность, определенные по методике "t-plot", исходя из изотермы адсорбции азота при 77К, после удаления газов при разрежении и при 400°C в течение 10 часов, составляют соответственно от 0,215 до 95 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Среднечисловой диаметр кристаллов составляет 6 мкм. Диаметр мезопор, рассчитанный из изотермы адсорбции азота, определенной способом DFT, находится в интервале от 5 до 10 нм. Дифрактограмма рентгеновских лучей соответствует структуре чистого фожазита (FAU), при этом цеолит LTA не был обнаружен. Молярное соотношение Si/Al в мезопористом LSX, определенное способом рентгеновской флуоресценции, равно 1,01.

[0126] На **фиг. 1** показано негативное изображение, полученное просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) цеолита, синтезированного таким образом.

**Стадия 2. Получение агломератов мезопористого цеолита LSX**

[0127] В последующем описании приведенные значения масс выражены в расчете на безводный эквивалент.

[0128] Получают однородную смесь, состоящую из 1700 г кристаллов мезопористого цеолита LSX, полученного на стадии 1, 300 г аттапульгита "Zeoclay®", реализуемого компанией СЕСА, а также воды в количестве, обеспечивающем потери после

прокаливания пасты перед формованием в размере 35%. Полученную таким образом пасту используют на тарелке-грануляторе для получения шариков агломерированного цеолитового адсорбирующего материала. Отбор просеиванием полученных шариков осуществляют так, чтобы собрать шарики с диаметром в интервале от 0,3 до 0,8 мм и со среднеобъемным диаметром, равным 0,55 мм.

[0129] Шарики сушат в течение ночи в вентилируемом сушильном шкафу при 80°C. Затем их прокаливают в течение 2 ч при 550°C при продувке азотом и затем в течение 2 ч при 550°C при продувке сухим декарбонизированным воздухом.

### **Стадия 3. Ионообмен на литий и активация агломератов мезопористого цеолита LSX**

[0130] Осуществляют пять последовательных операций ионообмена посредством 1 М раствора хлорида лития из расчета 20 мл·г<sup>-1</sup> твердого вещества. Каждую операцию ионообмена осуществляют в течение 4 ч при 100°C, при этом осуществляют промежуточные промывки, позволяющие удалять избыток соли на каждой стадии. На конечной стадии осуществляют четыре промывки при комнатной температуре из расчета 20 мл·г<sup>-1</sup>.

[0131] Шарики сушат в течение ночи в вентилируемом сушильном шкафу при 80°C. Затем их активируют в течение 2 ч при 550°C при продувке азотом.

[0132] Содержание оксида лития Li<sub>2</sub>O, определенное способом ICP-AES, составляет 8,9 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала. Среднеобъемный диаметр шариков составляет 0,55 мм. Механическая прочность, соответствующая разрушению в слое, шариков мезопористого цеолита LSX с противоионами лития составляет 2,6 даН.

### **Стадия 4. Определение характеристик**

[0133] Для определения характеристик цеолитового адсорбирующего материала по меньшей мере 95% противоионов замещают натрием следующим образом: цеолитовый адсорбирующий материал выдерживают в растворе хлорида натрия с концентрацией 1 моль NaCl в литре с соотношением жидкости и твердого вещества, равным 10 мл·г<sup>-1</sup>, при 90°C в течение 3 часов. Операцию повторяют

4 раза. Между операциями ионообмена твердые вещества последовательно промывают четыре раза погружением в воду из расчета  $20 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$  для удаления избытка соли и затем сушат в течение 12 ч при  $80^\circ\text{C}$  в среде воздуха перед рентгенофлуоресцентным анализом. Процентная массовая доля оксида натрия в цеолитовом адсорбирующем материале равна 18,2% и стабилизируется с отклонением меньше 1% между 3-й и 4-й операциями ионообмена. Шарики сушат в течение ночи в вентилируемом сушильном шкафу при  $80^\circ\text{C}$ . Затем их активируют в течение 2 ч при  $550^\circ\text{C}$  при продувке азотом.

[0134] Для адсорбента в натрий-катионитной форме внешняя поверхность равна  $99 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , а объем микропор составляет  $0,264 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Для цеолитового адсорбирующего материала в натрий-катионитной форме удельный объем микропор составляет  $0,150 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ . Для адсорбента в натрий-катионитной форме объем мезопор равен  $0,165 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Для адсорбента в натрий-катионитной форме общий объем макро- и мезопор, определенный по интрузии ртути, составляет  $0,42 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

[0135] Атомное соотношение Si/Al в адсорбенте составляет 1,25. Соотношение Si/Al в цеолите, содержащемся в цеолитовом адсорбирующем материале, равно 1,01 при определении способом твердотельного ЯМР кремния 29.

[0136] Содержание фракции, отличающейся от цеолита, (PNZ) при определении способом PCA и в расчете на массу по отношению к общей массе адсорбента составляет 15,3%.

#### **Пример 2. Сравнительный цеолитовый адсорбирующий материал**

[0137] Молекулярное сито "Siliporite® Nitroxy® SXSDM" компании SECA представляет собой материал на основе цеолита LiLSX, агломерированного с аттапульгитом. Среднеобъемный диаметр шариков равен 0,55 мм. Содержание оксида лития  $\text{Li}_2\text{O}$ , определенное способом ICP-AES, составляет 9,2 масс.% по отношению к общей массе молекулярного сита.

[0138] Аналогично стадии 4 примера 1 осуществляют операции ионообмена на натрий с целью получения твердого вещества, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием. Так

же, как и ранее, результат получают после 4 последовательных операций ионообмена.

[0139] Процентная массовая доля оксида натрия в цеолитовом адсорбирующем материале, определенная по рентгеновской флуоресценции, равна 18,4% и стабилизируется с отклонением меньше 1% между 3-й и 4-й операциями ионообмена. Шарики сушат в течение ночи в вентилируемом сушильном шкафу при 80°C. Затем их активируют в течение 2 ч при 550°C при продувке азотом.

[0140] Для адсорбента в натрий-катионитной форме внешняя поверхность равна  $31 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , а объем микропор составляет  $0,265 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Для цеолитового адсорбирующего материала в натрий-катионитной форме удельный объем микропор составляет  $0,172 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ . Для адсорбента в натрий-катионитной форме объем мезопор равен  $0,07 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Для адсорбента в натрий-катионитной форме общий объем макро- и мезопор, определенный по интрузии ртути, составляет  $0,31 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

[0141] Атомное соотношение Si/Al в адсорбенте составляет 1,23. Содержание отличающейся от цеолита фракции (PNZ) при определении способом РСА и в расчете на массу по отношению к общей массе адсорбента составляет 15,3%.

### Пример 3

***Испытания по разделению  $\text{N}_2/\text{O}_2$  в неподвижном слое адсорбента в случае адсорбции при переменном давлении.***

[0142] Испытание по разделению  $\text{N}_2/\text{O}_2$  осуществляли адсорбцией в одной колонне согласно принципу, изложенному в статье "E. Alpay et coll." (см. выше).

[0143] На **фиг. 2** показана схема осуществленной установки. В колонку (1) с внутренним диаметром 27,5 мм и внутренней высотой 600 мм, заполненную цеолитовым адсорбирующим материалом (2), подавали сухой воздух (3) в прерывистом режиме, обеспечиваемом благодаря клапану (4). Время подачи в колонку (1) потока (3) называют временем адсорбции. Когда в колонку (1) не подается сухой воздух, то поток (3) удаляется в атмосферу через клапан (5). Цеолитовый адсорбирующий материал предпочтительно адсорбирует азот, так что воздух, обогащенный кислородом,

выходит из колонки через обратный клапан (6) в буферную емкость (7). Регулирующий клапан (8) в непрерывном режиме обеспечивает поступление газа на выход (9) с фиксированным постоянным расходом  $1 \text{ нл} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

[0144] Когда в колонку (1) не подается газ, то есть когда клапан (4) закрыт, а клапан (5) открыт, то в колонке (1) снижается давление за счет сброса газа через клапан (10) в атмосферу (11) в течение промежутка времени, называемого временем десорбции. Фазы адсорбции и десорбции следуют одна за другой. Длительность этих фаз фиксированно повторяется из цикла в цикл и может регулироваться. В таблице 1 указано соответствующее состояние клапанов в зависимости от фаз адсорбции и десорбции.

**Таблица 1**

Фаза адсорбции	Фаза десорбции
Клапан (4) открыт	Клапан (4) закрыт
Клапан (5) закрыт	Клапан (5) открыт
Клапан (10) закрыт	Клапан (10) открыт

[0145] Испытания были последовательно осуществлены с цеолитовыми адсорбирующими материалами по примеру 1 (по настоящему изобретению) и примеру 2 (сравнительному). В колонку загружали постоянный объем адсорбирующих материалов, соответствовавший 204,5 г и 239,7 г. Давление на входе устанавливали равным 280 кПа выше атмосферного.

[0146] Расход на выходе устанавливали равным  $1 \text{ нл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Время адсорбции устанавливали равным 0,25 с. Время десорбции варьировали в интервале от 0,25 до 1,25 с.

[0147] Концентрацию кислорода на выходе (9) определяли анализатором кислорода "Servomex 570A".

[0148] На **фиг. 3** показано содержание кислорода в потоке, полученном на выходе (9), в зависимости от установленного времени десорбции в случае материалов по примеру 1 и примеру 2. Несмотря на меньшую массу загрузки в колонке материал по примеру 1 (по настоящему изобретению) оказался значительно более эффективным (в отношении содержания кислорода в полученном

газе), чем материал по примеру 2 (сравнительному).

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Применение для разделения газов по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один цеолит типа FAU, причем указанный адсорбент характеризуется:

- внешней поверхностью, определенной по адсорбции азота, выраженной в  $\text{м}^2$  на грамм адсорбента, превышающей  $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и предпочтительно находящейся в интервале от 20 до  $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 30 до  $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , еще более предпочтительно от 40 до  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 50 до  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ;

- содержанием нецеолитовой фракции (PNZ), соответствующим неравенствам  $0\% < \text{PNZ} \leq 30\%$ , предпочтительно  $3\% \leq \text{PNZ} \leq 25\%$ , более предпочтительно  $3\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$ , преимущественно  $5\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$  и наиболее предпочтительно  $7\% \leq \text{PNZ} \leq 18\%$  при определении при помощи ДРЛ (дифракция рентгеновских лучей) в массовых процентах по отношению к общей массе адсорбента;

- объемом мезопор, находящимся в интервале от 0,08 до  $0,25 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,08 до  $0,22 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 0,09 до  $0,20 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 0,10 до  $0,20 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , включая граничные значения;

- атомным соотношением Si/Al в адсорбенте в интервале от 1 до 2,5, предпочтительно от 1 до 2,0, более предпочтительно от 1 до 1,8 и наиболее предпочтительно от 1 до 1,6;

причем комплекс измерений осуществляется с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

2. Применение по п. 1, в случае которого по меньшей мере один цеолитовый адсорбирующий материал характеризуется соотношением  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}})/V_{\text{micro}}$  в интервале от -0,5 до 1,0, не включая граничные значения, преимущественно от -0,1 до 0,9, не включая граничные значения, предпочтительно от 0 до 0,9, не включая граничные значения, более предпочтительно от 0,2 до 0,8, не включая граничные значения, еще более предпочтительно от 0,4

до 0,8, не включая граничные значения, и наиболее предпочтительно от 0,6 до 0,8, не включая граничные значения, где  $V_{\text{micro}}$  означает объем микропор, определенный способом Дубинина-Радушкевича, а  $V_{\text{meso}}$  означает объем мезопор, определенный способом Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН), причем комплекс измерений осуществляется с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

3. Применение по любому из пп. 1 или 2, в случае которого по меньшей мере один цеолитовый адсорбирующий материал характеризуется объемом микропор ( $V_{\text{micro}}$  или также объемом по Дубинину-Радушкевичу), выраженным в  $\text{см}^3$  на грамм адсорбирующего материала, в интервале от 0,210 до 0,360  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , преимущественно от 0,230 до 0,350  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,240 до 0,350  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и более предпочтительно от 0,250 до 0,350  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

4. Применение по любому из пп. 1-3, в случае которого по меньшей мере один цеолит типа FAU характеризуется соотношением Si/Al, соответствующим неравенствам  $1 \leq \text{Si/Al} < 1,5$  и предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,4$ , и более предпочтительно атомное соотношение Si/Al равно  $1,00 \pm 0,05$ , причем соотношение Si/Al определяют способом твердотельного ЯМР кремния 29.

5. Применение по любому из пп. 1-4, причем цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один катион, выбранный из ионов групп IA, IIA, IIIA, IV, IIV, IIIV Периодической системы элементов, трехвалентных ионов из подгруппы лантаноидов или редкоземельных элементов, иона цинка (II), иона серебра (I), иона меди (II), иона хрома (III), иона железа (III), иона аммония и/или иона гидроксония, причем предпочтительными ионами являются ионы кальция, лития, натрия, калия, бария, цезия, стронция, цинка и редкоземельных элементов и более предпочтительно ионы натрия, кальция и лития.

6. Применение по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала по любому из пп. 1-5, в случае которого по меньшей мере один материал содержит по меньшей мере один

щелочной или щелочноземельный металл, выбранный из натрия, кальция, лития, смесей двух или трех из них в любых пропорциях, при этом их содержание, выраженное в пересчете на оксиды, является таким, что:

- содержание CaO находится в интервале от 0 до 20,5 масс.%, преимущественно от 3 до 20,5 масс.%, предпочтительно от 7,5 до 20,5 масс.% и более предпочтительно от 9 до 20,5 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

- содержание Li<sub>2</sub>O находится в интервале от 0 до 12 масс.%, преимущественно от 3 до 12 масс.%, предпочтительно от 5 до 12 масс.% и более предпочтительно от 6,5 до 12 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

- содержание Na<sub>2</sub>O находится в интервале от 0 до 22 масс.%, предпочтительно от 0 до 19 масс.%, более предпочтительно от 0 до 15 масс.%, еще более предпочтительно от 0 до 10 масс.%, наиболее предпочтительно от 0 до 7 масс.% и преимущественно от 0 до 2 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

- с учетом того, что цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один из трех металлов, выбранных из лития, натрия и кальция;

- причем цеолитовый адсорбирующий материал, может содержать также по меньшей мере один редкоземельный элемент, выбранный из лантаноидов и актиноидов и предпочтительно из лантаноидов, в общем случае в количестве в интервале от 0 до 10% и предпочтительно от 0 до 7%;

- причем цеолитовый адсорбирующий материал может также содержать в малых количествах (меньше 5% и предпочтительно меньше 2% в пересчете на оксид) один или несколько других катионов, отличающихся от лития, натрия и кальция, например и предпочтительно выбранных из калия, бария, стронция, цезия, переходных металлов, таких как серебро, и других элементов.

7. Применение по любому из пп. 1-6 для очистки природного газа, в частности для удаления примесей и предпочтительно для

удаления диоксида углерода и/или меркаптанов, содержащихся в природном газе.

8. Применение по п. 7, в случае которого цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит FAU, выбранный из NaX, CaX и их смесей.

9. Применение по любому из пп. 1-6 для некриогенного разделения промышленных газов и газов воздуха.

10. Применение по п. 9 для адсорбции азота при разделении газов воздуха, в частности для повышения содержания кислорода в воздухе.

11. Применение по п. 9 или 10, в случае которого цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит FAU, выбранный из NaX, LiX, CaX, LiCaX, NaLSX, LiLSX, CaLSX, LiCaLSX и смесей двух или нескольких этих цеолитов.

12. Применение по любому из пп. 9-11 в устройствах адсорбции при переменном давлении с очень короткими циклами и предпочтительно в концентраторах кислорода для дыхательной терапии.

13. Применение по п. 12, в случае которого цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит FAU, выбранный из CaLSX, LiLSX, LiCaLSX, и более предпочтительно по меньшей мере один цеолит LiLSX и предпочтительно мезопористый LiLSX.

14. Применение по любому из пп. 1-6 для очистки синтез-газа, возможно загрязненного диоксидом углерода и одной или несколькими другими возможными примесями.

15. Применение по п. 14, в случае которого цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит FAU, выбранный из NaX, LiX, LiLSX, CaX, CaLSX, LiCaX, LiCaLSX и предпочтительно выбранный из NaX, NaLSX, LiCaLSX и смесей двух или нескольких этих цеолитов.

16. Применение по любому из пп. 1-6 для очистки воздуха криогенных установок, в частности для удаления углеводородов, диоксида углерода и оксидов азота, на входе криогенных

дистилляционных установок.

17. Применение по п. 16, в случае которого цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит FAU, выбранный из NaX, NaLSX, CaX, CaLSX и смеси двух или нескольких этих цеолитов.

18. Цеолитовый адсорбирующий материал, характеризующийся:

- соотношением Si/Al, соответствующим неравенствам  $1 \leq \text{Si/Al} < 2,5$ , предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 2$ , более предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,8$  и наиболее предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,6$ ;

- объемом мезопор, находящимся в интервале от 0,08 до 0,25  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,08 до 0,22  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 0,09 до 0,20  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 0,10 до 0,20  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , включая граничные значения;

- соотношением  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}})/V_{\text{micro}}$ , находящимся в интервале от -0,5 до 1,0, не включая граничные значения, преимущественно от -0,1 до 0,9, не включая граничные значения, предпочтительно от 0 до 0,9, не включая граничные значения, более предпочтительно от 0,2 до 0,8, не включая граничные значения, еще более предпочтительно от 0,4 до 0,8, не включая граничные значения, и наиболее предпочтительно от 0,6 до 0,8, не включая граничные значения, где  $V_{\text{micro}}$  определено способом Дубинина-Радужкевича, а  $V_{\text{meso}}$  определено способом ВЖН;

- содержанием нецеолитовой фракции (PNZ), соответствующим неравенствам  $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$ , предпочтительно  $3 \leq \text{PNZ} \leq 25\%$ , более предпочтительно  $3 \leq \text{PNZ} \leq 20\%$ , преимущественно  $5 \leq \text{PNZ} \leq 20\%$  и наиболее предпочтительно  $7 \leq \text{PNZ} \leq 18\%$  при определении способом ДРЛ в массовых процентах по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала;

причем комплекс измерений осуществляется с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

19. Цеолитовый адсорбирующий материал по п. 18, обладающий объемом микропор, выраженным в  $\text{см}^3$  на грамм цеолитового адсорбирующего материала, в интервале от 0,210 до 0,360  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ,

предпочтительно от 0,230 до 0,350  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 0,240 до 0,350  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и преимущественно от 0,250 до 0,350  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении объема микропор с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

20. Цеолитовый адсорбирующий материал по п. 18 или 19, в котором общий объем макро- и мезопор, определенный по интрузии ртути, находится в интервале от 0,15 до 0,5  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,20 до 0,40  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 0,20 до 0,35  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

21. Цеолитовый адсорбирующий материал по любому из пп. 18-20, обладающий внешней поверхностью, определенной по адсорбции азота, выраженной в  $\text{м}^2$  на грамм адсорбента, превышающей 20  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и предпочтительно находящейся в интервале от 20 до 300  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 30 до 250  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 40 до 200  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно в интервале от 50 до 200  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении с цеолитовым адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием.

22. Цеолитовый адсорбирующий материал по любому из пп. 18-21, обладающий удельным объемом микропор, выраженным в  $\text{см}^3$  на  $\text{см}^3$  цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием, и превышающим 0,10  $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , преимущественно превышающим 0,12  $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , предпочтительно превышающим 0,15  $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , более предпочтительно превышающим 0,16  $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ , еще более предпочтительно превышающим 0,18  $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$  и наиболее предпочтительно превышающим 0,20  $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-3}$ .

23. Цеолитовый адсорбирующий материал по любому из пп. 18-22, в котором содержания металлов, выраженные в пересчете на оксиды, имеют следующие значения:

- содержание CaO находится в интервале от 0 до 20,5 масс.%, преимущественно от 3 до 20,5 масс.%, предпочтительно от 7,5 до 20,5 масс.% и более предпочтительно от 9 до 20,5 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

- содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  находится в интервале от 0 до 12 масс.%, преимущественно от 3 до 12 масс.%, предпочтительно от 5 до 12 масс.% и более предпочтительно от 6,5 до 12 масс.% по отношению к общей массе адсорбента, включая граничные значения;

- содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  находится в интервале от 0 до 22 масс.%, предпочтительно от 0 до 19 масс.%, более предпочтительно от 0 до 15 масс.%, еще более предпочтительно от 0 до 10 масс.%, наиболее предпочтительно от 0 до 7 масс.% и преимущественно от 0 до 2 масс.% по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала, включая граничные значения;

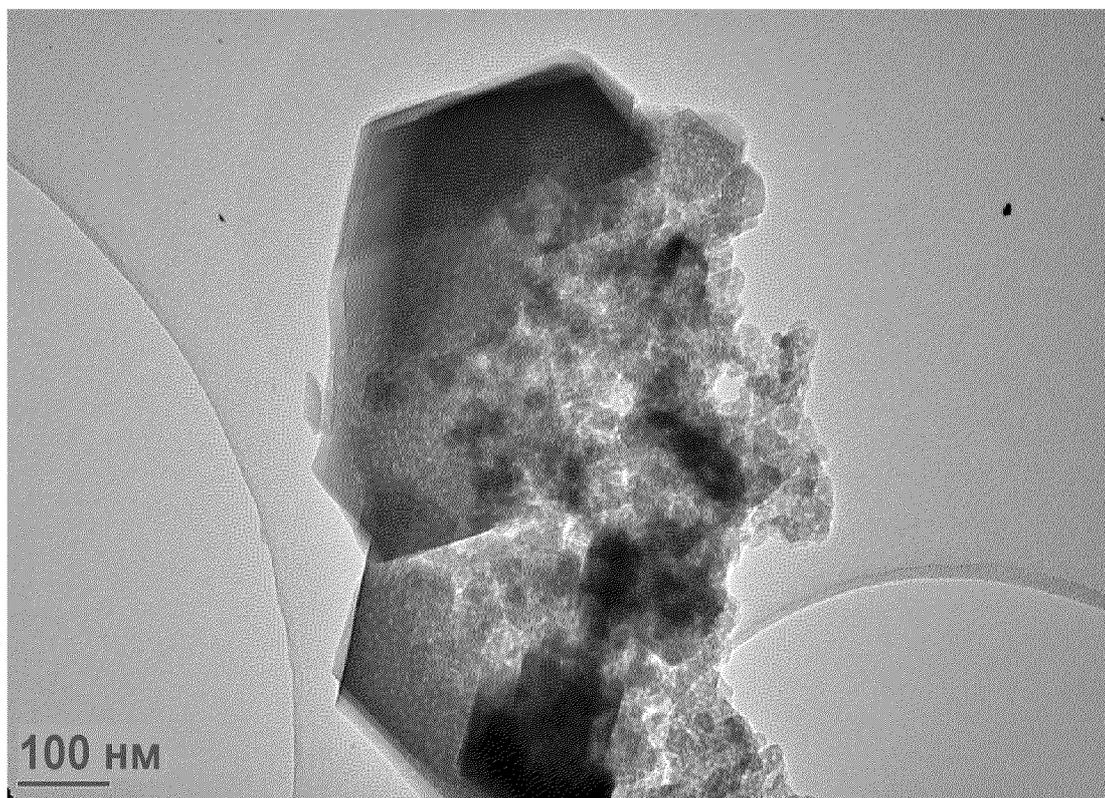
- с учетом того, что цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один из трех металлов, выбранных из лития, натрия и кальция;

- причем цеолитовый адсорбирующий материал, может содержать также по меньшей мере один редкоземельный элемент, выбранный из лантаноидов и актиноидов и предпочтительно из лантаноидов, в количестве в общем случае в интервале от 0 до 10% и предпочтительно от 0 до 7%;

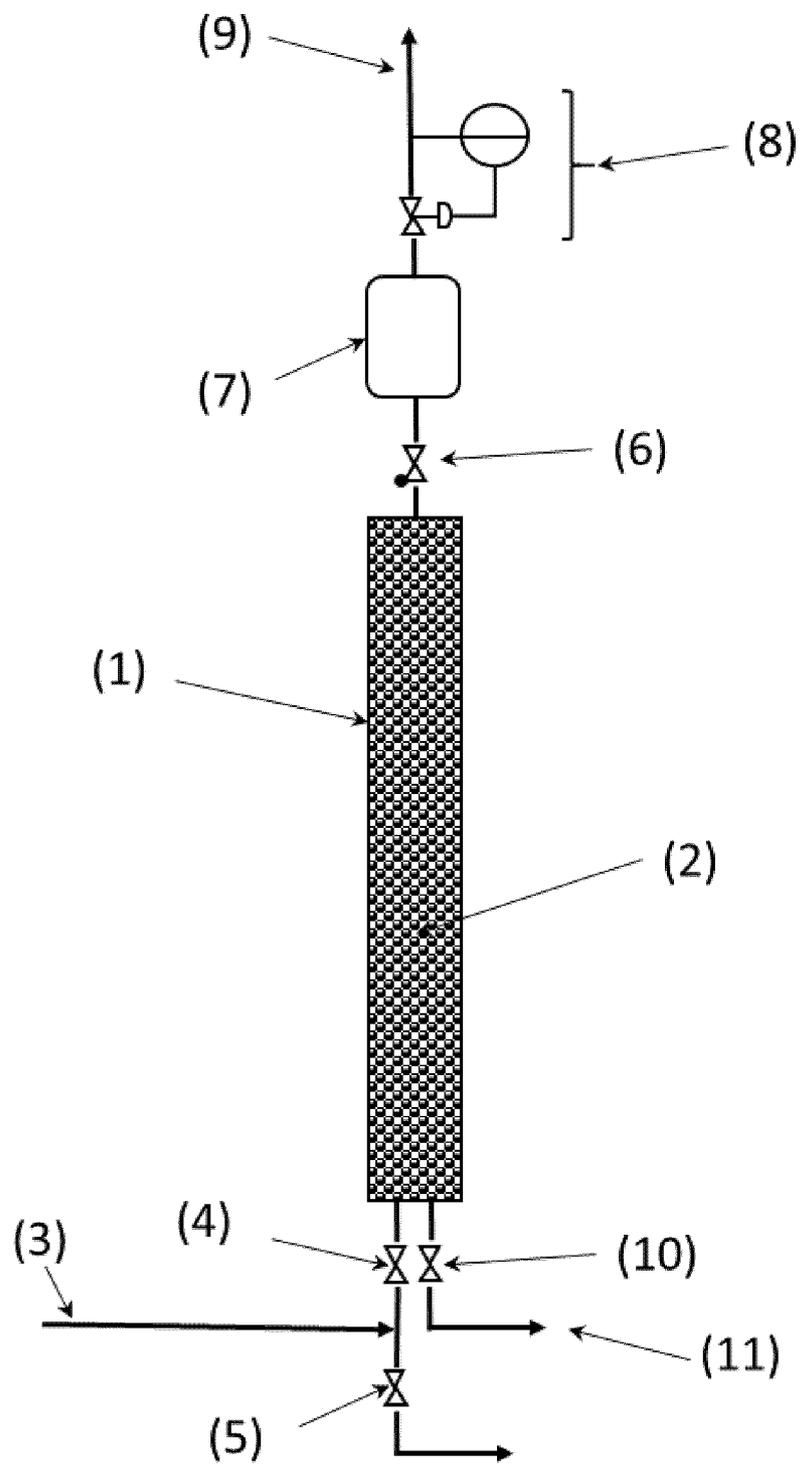
- причем цеолитовый адсорбирующий материал может также содержать в малых количествах (меньше 5% и предпочтительно меньше 2% в пересчете на оксид) один или несколько других катионов, отличающихся от лития, натрия и кальция, например и предпочтительно выбранных из калия, бария, стронция, цезия, переходных металлов, таких как серебро, и других элементов.

24. Материал по любому из пп. 18-23, обладающий общим объемом макро- и мезопор, определенным по интрузии ртути, в интервале от 0,15 до 0,5  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , и характеризующийся долей объема макропор в интервале от 0,2 до 1 и предпочтительно от 0,4 до 0,8 общего объема макро- и мезопор, включая граничные значения, при определении, осуществленном с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 95% противоионов замещены натрием

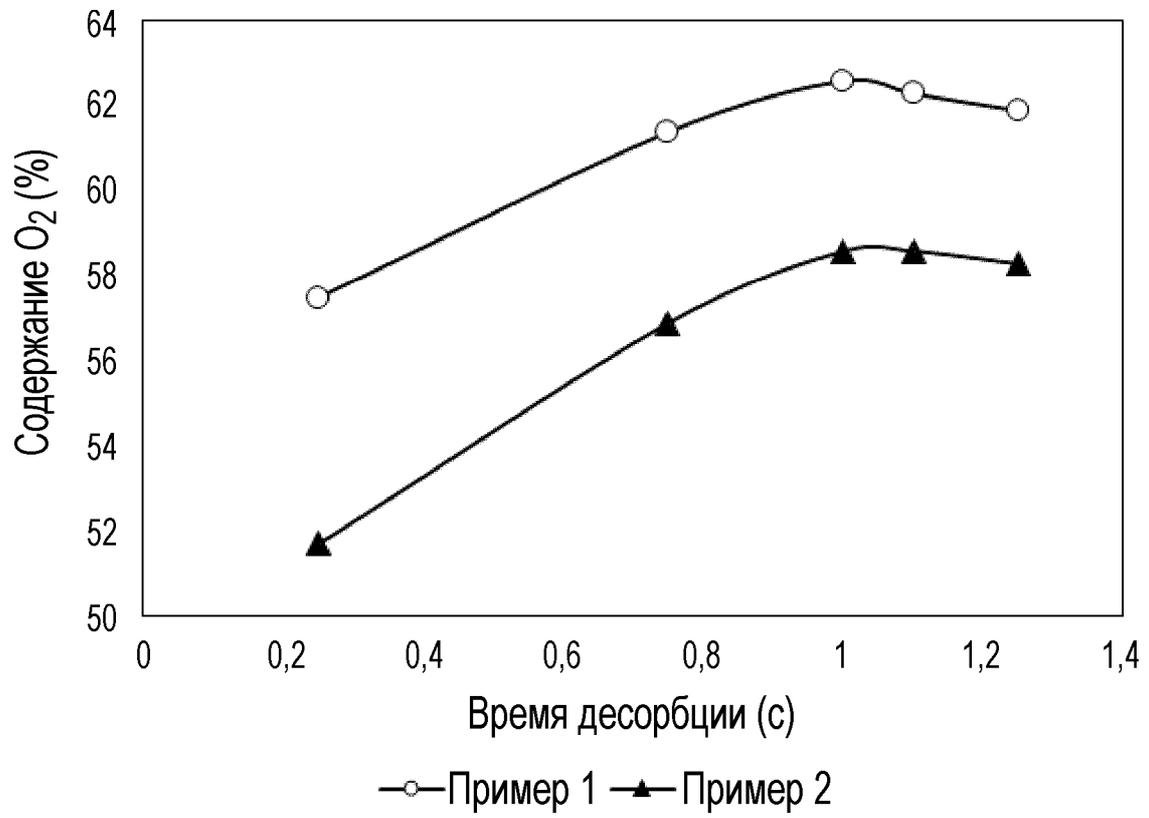
По доверенности



ФИГ.1



ФИГ.2



ФИГ.3