



## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2020.08.03

(21) Номер заявки  
201791746

(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) 1550783

(32) 2015.02.02

(33) FR

(43) 2017.12.29

(86) PCT/FR2016/050198

(87) WO 2016/124843 2016.08.11

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
АРКЕМА ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:  
Виттене Джуллиан, Ортис Гийом,  
Николя Серж, Бувье Людивин, Лутц  
Сесиль (FR)

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

(56) US-B1-6168720  
AMRAN N. N. ET AL.: "Nitrogen physical adsorption and adsorption equilibrium for natural gas dehydration on zeolite 3A and 4A", NATIONAL POSTGRADUATE CONFERENCE (NPC), 2011, IEEE, 19 September 2011 (2011-09-19), pages 1-5, XP032099552, DOI: 10.1109/NATPC.2011.6136250 ISBN: 978-1-4577-1882-3, abstract Section: "I. Introduction"; page 1, left-hand column - page 2,

left-hand column Section: "B. Adsorption Equilibrium Studies"; page 2, right-hand column Section: "B. Adsorption Equilibrium Studies"; page 4, left-hand column - page 5, left-hand column; table 1

CHRISTOPH PAHL ET AL.: "Adsorptive Water Removal from Primary Alcohols and Acetic Acid Esters in the ppm-Region", JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA., vol. 57, no. 9, 7 August 2012 (2012-08-07), pages 2465-2471, XP055241345, US ISSN: 0021-9568, DOI: 10.1021/je3005694, abstract  
FR-A1-2516499

DAVID PERALTA ET AL.: "Separation of C6 Paraffins Using Zeolitic Imidazolate Frameworks: Comparison with Zeolite 5A", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH., vol. 51, no. 12, 5 March 2012 (2012-03-05), pages 4692-4702, XP055241575, US ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie202995g, abstract, Section: "3. Results"; page 4695, right-hand column - page 4700, left-hand column

SE-IL YANG ET AL.: "Hydrogen separation by multi-bed pressure swing adsorption of synthesis gas", ADSORPTION, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 14, no. 4-5, 10 May 2008 (2008-05-10), pages 583-590, XP019598540, ISSN: 1572-8757, abstract

(57) Изобретение относится к применению для разделения и/или сушки газов по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один цеолит типа А, 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 1,0 до 2,0. Изобретение относится также к цеолитовому адсорбирующему материалу, характеризующемуся соотношением Si/Al в интервале от 1,0 до 2,0, объемом мезопор в интервале от 0,07 до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , соотношением  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}}) / V_{\text{micro}}$  в интервале от -0,3 до 1,0, не включая граничные значения, и содержанием отличающейся от цеолита фракции (PNZ), соответствующим неравенствам  $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$ .

Настоящее изобретение относится к применению цеолитовых адсорбирующих материалов в форме агломератов, содержащих по меньшей мере один цеолит типа А, 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 резкопеременном 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").

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

Настоящее изобретение относится также к цеолитовым адсорбирующим материалам, приемлемым для применения в рамках настоящего изобретения и содержащим калий и/или кальций, и/или натрий.

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.

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.

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)".

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 неустраняемым в способах адсорбции при промышленном производстве газов.

Второй способ состоит в улучшении способности внутрикристаллитного массопереноса в адсорбентах без изменения их размера. В международных заявках JP 2157119, JP 2002068732 и WO 2002/49742 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.

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

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 окачивания и лиофилизации.

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.

В FR 2794993 предложено использовать гетерогенные шарики с периферийным адсорбционным слоем с малой толщиной, покрывающим инертное ядро: таким образом диффузионный путь уменьшает-

ся 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.

В заявках US 2012/0093715 и US 2013/0052126 описано, что можно формировать монолитные цеолитовые структуры с иерархической структурой при прибавлении 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.

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.

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, обладающем, 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.

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.

Таким образом, согласно первому аспекту настоящее изобретение относится к применению для разделения и/или сушки газов по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один цеолит типа А, 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 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 PCA (рентгеноструктурным анализом по дифракции рентгеновских лучей) в массовых процентах по отношению к общей массе адсорбента;

объемом мезопор в интервале от  $0,07$  до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от  $0,08$  до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от  $0,12$  до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от  $0,14$  до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , включая граничные значения;

атомным соотношением Si/Al в адсорбенте в интервале от 1,0 до 2,0, предпочтительно от 1,0 до 1,6 и наиболее предпочтительно от 1,0 до 1,4;

причем комплекс измерений осуществляется для адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

В настоящем описании термин "цеолит типа А" означает цеолит LTA. Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолит типа А представляет собой мезопористый цеолит А, выбранный из цеолитов 3А, 4А и 5А. Под обозначением "3А" понимают цеолит, устья пор которого приблизительно равны 3 ангстремам (0,3 нм); под обозначением "4А" понимают цеолит, устья пор которого приблизительно равны 4 ангстремам (0,4 нм); под обозначением "5А" понимают цеолит, устья пор которого приблизительно равны 5 ангстремам (0,5 нм).

Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения цеолитовый адсорбирующий материал может содержать также один или несколько других цеолитов, которые выбирают из цеолитов типа FAU (LSX, MSX, X, Y), LTA, CHA (шабазита), HEU (клиноптилолита) и смесей из двух или нескольких из них и более предпочтительно из цеолитов 3А, 4А, 5А и смесей из двух или нескольких из них.

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, гидроксосодалит, цеолит Р и другие цеолиты, инертные по отношению к адсорбции газов.

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

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.

Под выражением "адсорбент, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием" понимают то обстоятельство, что по меньшей мере 90% способных к ионообмену катионных центров цеолитовой фракции заняты катионами кальция.

Цеолитовый адсорбирующий материал, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием, может быть получен и предпочтительно получают по следующей методике:

цеолитовый адсорбирующий материал, подвергаемый кальций-катионному обмену, выдерживают в растворе хлорида кальция с концентрацией 0,5 моль  $\text{CaCl}_2$  в литре с соотношением жидкости и твердого вещества, равным 10  $\text{мл}\cdot\text{г}^{-1}$ , при 70°C в течение 2 ч. 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.

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 ч при 80°C в среде воздуха перед рентгенофлуоресцентным анализом. Если процентная массовая доля оксида кальция 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 90% противоионов замещены кальцием". В случае необходимости осуществляют дополнительные операции ионообмена соответственно описанному ранее до установления стабильности процентной массовой доли оксида кальция с отклонением  $\pm 1\%$ .

Предпочтительно можно осуществлять последовательный катионообмен большим избытком хлорида кальция до тех пор, пока массовое содержание оксида кальция в цеолитовом адсорбирующем материале, определенное химическим анализом типа рентгенофлуоресцентного анализа, не стабилизируется с отклонением  $\pm 1\%$ . Эта методика определения изложена в дальнейшем описании.

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 кальций осуществляют перед анализом согласно методике, подробно описанной ранее. Исходя из объема микропор по Дубинину-Радушкевичу, определенного для цеолитового адсорбирующего материала в кальций-катионитной форме, также можно рассчитывать общий объем по Дубинину-Радушкевичу одного или нескольких цеолитов А с поправкой на PNZ.

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.

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 -0,3 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 для адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

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 0,160 до 0,280  $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ , преимущественно от 0,180 до 0,280  $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,200 до 0,280  $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$  и более предпочтительно от 0,220 до 0,280  $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$  при определении для адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

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 0,50 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, предпочтительно от 0,20 до 0,40 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> и наиболее предпочтительно от 0,20 до 0,35 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, причем измерения осуществляются для адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

Доля объема макропор в цеолитовом адсорбирующем материале, приемлемом для применения в рамках настоящего изобретения, предпочтительно составляет от 0,20 до 1,00, более предпочтительно от 0,40 до 0,80 и наиболее предпочтительно от 0,45 до 0,65 общего объема макро- и мезопор, включая граничные значения, причем измерения осуществляются для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

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.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления при применении по настоящему изобретению предусматривается использование цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один мезопористый цеолит типа А. 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 ТЕМ) соответственно, например, описанию в US 7785563.

Более точно указанный цеолит А в цеолитовом адсорбирующем материале представляет собой мезопористый цеолит А, то есть цеолит, обладающий внешней поверхностью, определенной способом "t-plot", описанным далее, в интервале от 40 до 400 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и предпочтительно от 60 до 200 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, 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 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

В частности, цеолитовые адсорбирующие материалы, приемлемые для применения в рамках настоящего изобретения, содержат по меньшей мере один цеолит типа А, причем указанный по меньшей мере один цеолит типа А характеризуется соотношением Si/Al, равным 1,00 +/- 0,05, при этом соотношение Si/Al определяют способом твердотельного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) кремния 29 (ЯМР <sup>29</sup>Si) согласно способам, хорошо известным специалистам в данной области техники.

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

Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолит А 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.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один катион, выбранный из ионов групп IA, IIA, IIIA, IV, IVB, IVB, IIIB 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 калия, и их смесей.

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

Более точно настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один цеолит типа А, описанный ранее, в способе сушки и/или разделения газов, называемом в более общем случае просто "разделение газов". Под разделением газов понимают сушку, очистку, предварительную очистку, удаление и другие варианты отделения одного или нескольких газообразных соединений, содержащихся в смеси с одним или несколькими газообразными соединениями. В более специфическом аспекте под "сушкой" понимают селективное улавливание адсорбцией цеолитовым адсорбирующим материалом молекул воды, содержащихся в газовой среде. Таким образом, термин "сушка" в настоящем описании подпадает под определение термина "отделение", причем термин "сушка" следует понимать как отделение от газообразной среды молекул воды, содержащихся в указанный газообразной среде.

Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения цеолитовые адсорбирующие материалы, приемлемые для применения при сушке и очистке газов, представляют собой материалы, которые

обуславливают малые потери давления или потери давления, приемлемые для указанных ранее вариантов применения.

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 мас.ч. связующего вещества и от 95 до 70 мас.ч. цеолита.

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 5,0 мм и наиболее предпочтительно от 0,2 до 2,5 мм.

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.

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 90% противоионов замещены кальцием, причем указанный удельный объем микропор превышает  $0,01 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , преимущественно превышает  $0,02 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно превышает  $0,03 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно превышает  $0,04 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и еще более предпочтительно превышает  $0,05 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Согласно еще одному варианту осуществления при применении по настоящему изобретению предпочтительно предусматривается использование по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, имеющего потери после прокаливании, определенные при  $950^\circ\text{C}$  по стандарту NF EN 196-2, в интервале от 0 до 5% и предпочтительно от 0 до 3 мас. %.

Настоящее изобретение предпочтительно относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для сушки крекинг-газов. Термин "крекинг-газы" означает газы, полученные крекингом (например, паровым риформингом, каталитическим крекингом, каталитической дегидрогенизацией и другими способами) углеводородного сырья при высокой температуре ( $> 350^\circ\text{C}$ ), причем указанное сырье может, например и неограничительно образом, представлять собой СНГ, этан, лигроин, газойль, вакуумный дистиллят и другое сырье. Способы TSA являются наиболее предпочтительными приемлемыми в этих вариантах применения для сушки крекинг-газов. В этих вариантах предпочтительным является применение адсорбирующих материалов, содержащих по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит 3A.

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

Согласно другому варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для сушки и/или разделения текучих хладагентов, в частности HFC и HFO, таких как, например и неограничительно образом, 1,1,1,2-тетрафторэтан, 2,3,3,3-тетрафторпропен и другие соединения, такие как, например, соединения, указанные в WO 2007/144632. Способы TSA являются наиболее предпочтительно приемлемыми в этих вариантах применения для сушки текучих хладагентов. В этих вариантах предпочтительным является применение адсорбирующих материалов, содержащих по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит А, выбранный из цеолитов 3A, 4A, 5A и их смесей.

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 4,0 мм, включая граничные значения.

чения.

Согласно другому варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для сушки спиртов, предпочтительно этанола, предпочтительно способами с переменным давлением (PSA). В этих вариантах предпочтительным является применение адсорбирующих материалов, содержащих по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит 3A.

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 мкм, предпочтительно от 0,8 до 5,0 мкм и более предпочтительно от 2,0 до 5,0 мкм, включая граничные значения.

Согласно другому варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для сушки и/или разделения воздуха и промышленных газов. Способы TSA являются наиболее предпочтительно приемлемыми в этих вариантах применения для сушки воздуха и промышленных газов. В этих вариантах предпочтительным является применение адсорбирующих материалов, содержащих по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит A, выбранный из цеолитов 3A, 4A, 5A и их смесей.

Предпочтительно интересным является разделение азота и кислорода воздуха способом PSA или VPSA с применением цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее и содержащего по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит 5A.

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 мкм, предпочтительно от 0,8 до 5,0 мкм и более предпочтительно от 1,0 до 5,0 мкм, включая граничные значения.

Согласно другому варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для очистки олефинов, в частности для удаления примесей, предпочтительно для удаления кислородсодержащих примесей и более предпочтительно для удаления метанола, предпочтительно способами адсорбции TSA. В этих вариантах предпочтительным является применение адсорбирующих материалов, содержащих по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит A, выбранный из цеолитов 3A, 4A, 5A и их смесей, предпочтительно из цеолитов 3A, 4A и их смесей.

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 мкм, предпочтительно от 0,8 до 5,0 мкм и более предпочтительно от 2,0 до 4,0 мкм, включая граничные значения.

Согласно другому варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для сушки и/или разделения природного газа, в частности для удаления примесей и предпочтительно для удаления диоксида углерода, гидросульфидов и/или легких меркаптанов (с одним или двумя атомами углерода:  $C_1SH$ ,  $C_2SH$ ), предпочтительно способами адсорбции TSA, PSA или PTSA. В этих вариантах предпочтительным является применение адсорбирующих материалов, содержащих по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит A, выбранный из цеолитов 3A, 4A, 5A и их смесей.

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 мкм, предпочтительно от 0,8 до 5,0 мкм и более предпочтительно от 2,0 до 5,0 мкм, включая граничные значения.

Согласно другому варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для разделения парафинов, предпочтительно в газовой фазе, предпочтительно способами адсорбции TSA. В этих вариантах предпочтительным является применение адсорбирующих материалов, содержащих по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит 5A.

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 мкм, предпочтительно от 0,8 до 5,0 мкм и более предпочтительно от 2,0 до 5,0 мкм, включая граничные значения.

Согласно другому варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, определенного ранее, для сушки и/или очистки синтез-газа. Пример способа очистки синтез-газа описан в EP 1312406. Синтез-газ, рассматриваемый в данном случае, предпочтительно представляет собой синтез-газ на основе водорода и монооксида углерода и/или водорода и азота (синтез-газ для производства водорода) и более предпочтительно смеси водорода и монооксида углерода и/или водорода и азота, причем синтез-газ, кроме того, может содержать или включать в качестве загрязнителя диоксид углерода и одну или несколько возможных других примесей, таких как, например и неограничительным образом, одну или несколько примесей, вы-

бренных из азота, монооксида углерода, кислорода, аммиака, углеводов и кислородпроизводных соединений, в частности алканы, в частности метан, спирты, в частности метанол, и другие примеси.

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 по меньшей мере один предпочтительно мезопористый цеолит А, выбранный из цеолитов 3А, 4А, 5А и их смесей.

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.

Согласно другому варианту настоящее изобретение относится к цеолитовому адсорбирующему материалу, характеризующемуся

соотношением Si/Al в указанном адсорбенте, соответствующим неравенствам  $1,0 \leq \text{Si/Al} < 2,0$ , предпочтительно  $1,0 \leq \text{Si/Al} \leq 1,6$  и более предпочтительно  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,4$ ;

объемом мезопор в интервале от  $0,07$  до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от  $0,10$  до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от  $0,12$  до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от  $0,14$  до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , включая граничные значения;

соотношением  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}})/V_{\text{micro}}$  в интервале от  $-0,3$  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 ВЖ;

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 PCA в массовых процентах по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала;

причем комплекс измерений осуществляется для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

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 А, 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 ТЕМ) соответственно, например, описанию в US 7785563.

Более точно цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один мезопористый цеолит А, 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.

Кроме того, цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению содержит по меньшей мере один металл, выбранный из калия, натрия, кальция и смесей из двух или нескольких этих металлов, предпочтительно два металла, выбранные из калия, натрия и кальция.

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

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 малоэнергоемкими, причем цеолитовый адсорбирующий материал обуславливает малые потери давления и обладает улучшенными характеристиками массопереноса.

Цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению может быть получен любым способом, известным специалистам в данной области техники, и особенно и предпочтительно, исходя из способа получения мезопористого цеолита А соответственно описанию, например, в WO 2007/043731, 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 као-

линов, каолинитов, накритов, диккитов, галлуазитов, аттапульгитов, сепиолитов, монтмориллонитов, бентонитов, иллитов и метакаолинов, а также из смесей двух или нескольких этих видов глины в любых пропорциях.

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.

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.

Агломераты цеолитовых адсорбирующих материалов независимо от того, находятся ли они в форме шариков, экструдированных элементов или в других формах, в общем случае характеризуются средне-объемным 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.

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 А 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.

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.

Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению обладает объемом микропор (объемом по Дубинину-Радушкевичу), выраженным в  $\text{см}^3$  на грамм цеолитового адсорбирующего материала, в интервале от 0,160 до 0,280  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,180 до 0,280  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно от 0,200 до 0,280  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и преимущественно от 0,220 до 0,280  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при определении объема микропор для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

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 0,50  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно от 0,20 до 0,40  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и наиболее предпочтительно от 0,20 до 0,35  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , причем измерения осуществляются для адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

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, причем измерения осуществляются для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

Размер кристаллов цеолита типа А, использованных для получения цеолитового адсорбирующего материала по настоящему изобретению, а также размер элементов цеолита типа А в цеолитовом адсорбирующем материале, определяют наблюдением посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Средний диаметр кристаллов цеолита типа А 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.

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  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , причем измерения осуществляются для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению обладает высокой объемной адсорбционной способностью, то есть удельным объе-

мом микропор, выраженным в  $\text{см}^3$  на  $\text{см}^3$  цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием, причем указанный удельный объем микропор превышает  $0,01 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , преимущественно превышает  $0,02 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , предпочтительно превышает  $0,03 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , более предпочтительно превышает  $0,04 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и еще более предпочтительно превышает  $0,05 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Согласно предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал по настоящему изобретению содержит по меньшей мере один мезопористый цеолит А, определенный ранее, причем указанный по меньшей мере один цеолит характеризуется соотношением Si/Al, равным  $1,00 \pm 0,05$ , при определении, осуществленном для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один катион, выбранный из ионов групп IA, IIA, IIIA, IV, IVB, IIIB 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 калия.

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

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления материал по настоящему изобретению обладает общим объемом макро- и мезопор, определенным по интрузии ртути, в интервале от  $0,15$  до  $0,50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и характеризуется 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, причем измерения осуществляются с адсорбирующим материалом, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

#### **Способы определения характеристик**

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**

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

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**

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.

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  $0,01 \text{ мм}$  для диапазона размеров частиц адсорбирующих материалов, приемлемых в рамках настоящего изобретения.

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

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".

Способ рентгеновской флуоресценции представляет собой способ неразрушающего спектрального анализа, в котором используется фотолюминесценция атомов в диапазоне рентгеновских лучей, для ус-

тановления 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 мас. %.

Другие способы анализа представляют собой, например, способы атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) и атомно-эмиссионной спектроскопии 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".

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 кальция) погрешность определения составляет меньше 0,4 мас. %.

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.

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 кальция оценивают по соотношению между общим числом катионов  $\text{Ca}^{2+}$  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**

Объемы макропор и мезопор определяют порометрией по интрузии ртути. Для анализа распределения объема пор, относящихся к макропорам и мезопорам, применяют ртутный порометр типа "Autopore® 9500" компании "Micromeritics".

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 прокаливания) 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.

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. При этом измерения осуществляют для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

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

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**

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

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 цеолита А, в котором по меньшей мере 90% противоионов предварительно заменены кальцием, выбирают 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 ч 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 для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

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

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**

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 г.). Среднее квадратичное отклонение определения составляет меньше 0,1%.

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

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

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.

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

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:  $3^\circ < 2\Theta < 50^\circ$ ;

шаг: 0,02°;

время подсчета импульсов за шаг: 2 с.

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

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

#### **Определение внешней поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) способом "t-plot"**

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

Для расчета поверхности микропор способом "t-plot" строят кривую  $Q_{\text{ads}}$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) 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  $Q_{\text{ads}}$ , которая позволяет рассчитать поверхность микропор. Если материал не является микропористым, то прямая проходит через 0 при определении, осуществленном для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

#### **Определение объема мезопор**

Определение объема мезопор осуществляют традиционными способами, такими как определение объемов по Баррету-Джойнеру-Халенде (по адсорбции жидкого азота при 77К).

Объем мезопор определяют, исходя из определения изотермы адсорбции газа, такого как азот, при температуре сжижения в зависимости от размеров устьев пор цеолита: В случае цеолита A, в котором по меньшей мере 90% противоионов предварительно заменены кальцием, выбирают 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 ч 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, причем измерения осуществляются для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

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 мезопористого цеолита А с прибавлением зародышеобразующего геля и основного геля

а) Получение основного геля

В стеклянном реакторе вместимостью 1,5 л, оснащенный 3-лопастной мешалкой, обеспечивающей скорость 600 об·мин<sup>-1</sup>, и снабженном греющей рубашкой и датчиком температуры, получают основной гель, смешивая раствор алюмината, содержащий 151 г гидроксида натрия (NaOH), 112,4 г тригидрата оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , содержащего 65,2 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и 212 г воды при 35°C в течение 5 мин при перемешивании со скоростью 600 об·мин<sup>-1</sup> с раствором силиката, содержащим 321,4 г силиката натрия и 325 г воды при 35°C.

Основной гель характеризуется следующими стехиометрическими соотношениями:  $3,13\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/1,92\text{SiO}_2/68\text{H}_2\text{O}$ . Гомогенизацию основного геля осуществляют перемешиванием при 600 об·мин<sup>-1</sup> в течение 15 мин при 35°C.

б) Прибавление зародышеобразующего геля

К основному гелю при 35°C и перемешивании при 300 об·мин<sup>-1</sup> прибавляют 11,2 г зародышеобразующего геля (или 1 мас.%) с составом  $2,05\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/1,92\text{SiO}_2/87\text{H}_2\text{O}$ , полученного аналогичным образом, что и основной гель, и смеси дают зреть в течение 2 ч при 25°C. После гомогенизации при 300 об·мин<sup>-1</sup> в течение 5 мин скорость перемешивания уменьшают до 190 об·мин<sup>-1</sup> и продолжают перемешивать в течение 30 мин.

в) Введение в реакционную смесь структурирующего агента

В реакционную смесь вносят 35,7 г 60%-го раствора хлорида [3-(триметоксисилил)пропил]октадецилдиметиламмония (ТРОАС) в метаноле (MeOH) при перемешивании со скоростью 600 об·мин<sup>-1</sup> (молярное соотношение ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$ ). Стадию созревания осуществляют при 35°C в течение 10 мин при 300 об·мин<sup>-1</sup> перед инициацией кристаллизации.

д) Кристаллизация

Скорость перемешивания снижают до 190 об·мин<sup>-1</sup> и температуру в греющей рубашке реактора устанавливают равной 105°C для того, чтобы реакционную смесь нагреть до температуры 97°C в течение 40 мин. После выдерживания в течение 3 ч при 97°C реакционную смесь охлаждают, циркулируя холодную воду через греющую рубашку, для остановки кристаллизации.

е) Фильтрование/промывка

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

ф) Сушка

Сушку осуществляют в сушильном шкафу при 90°C в течение 8 ч для получения твердого вещества с потерями после прокаливания 20%.

Стадия 2. Ионообмен на кальций для получения порошка мезопористого цеолита СаА

а) Обмен на ионы кальция

Для получения диаметра микропор около 0,5 нм осуществляют обмен на ионы кальция. Приняты следующие условия ионообмена: 50 г сухого порошка приводят в контакт с 500  $\text{см}^3$  0,5 М раствора  $\text{CaCl}_2$  при 70°C в течение 2 ч, затем фильтруют и промывают 280  $\text{см}^3$  воды. Операцию повторяют 3 раза (тройной ионообмен). Степень обмена на ионы кальция составляет 92%.

б) Сушка

Сушку осуществляют в сушильном шкафу при 90°C в течение 8 ч для получения твердого вещества с потерями после прокаливания 20%.

в) Прокаливание

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 до 400°C в течение промежутка времени от 9 до 16 ч в вакууме ( $P < 6,7 \cdot 10^{-4}$  Па).

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 ч, составляют соответственно от 0,208 до 92  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Среднечисловой диаметр кристаллов составляет 0,8 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 LTA, при

этом никакие другие цеолитовые фракции обнаружены не были. Молярное соотношение Si/Al в мезопористом СаА, определенное способом рентгеновской флуоресценции, равно 1,02.

#### Стадия 3. Получение агломератов мезопористого цеолита СаА

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

Получают однородную смесь, состоящую из 1700 г кристаллов мезопористого цеолита СаА, полученного на стадии 2, 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.

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 4. Определение характеристик

Внешняя поверхность шариков мезопористого цеолита СаА равна 92 м<sup>2</sup> на грамм адсорбента, а объем микропор составляет 0,202 см<sup>3</sup> на грамм адсорбента. Удельный объем микропор составляет 0,131 см<sup>3</sup> на см<sup>3</sup> цеолитового адсорбирующего материала. Объем мезопор равен 0,140 см<sup>3</sup> на грамм адсорбента в натрий-катионитной форме. Общий объем макро- и мезопор, определенный по интрузии ртути, составляет 0,41 см<sup>3</sup> на грамм адсорбента.

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.

Содержание отличающейся от цеолита фракции (PNZ) при определении способом РСА и в расчете на массу по отношению к общей массе адсорбента составляет 15,0%.

#### Пример 2 Сравнительный цеолитовый адсорбирующий материал

Молекулярное сито "Siliporite® NK20" компании СЕСА представляет собой материал на основе цеолита СаА, агломерированного с аттапульгитом. Среднеобъемный диаметр шариков равен 0,55 мм. Содержание оксида кальция СаО, определенное способом ICP-AES, составляет 15,7 мас.% по отношению к общей массе молекулярного сита или соответствует степени ионообмена на Са, равной 92% в расчете на порошок.

Внешняя поверхность равна 39 м<sup>2</sup> на грамм адсорбента, а объем микропор составляет 0,238 см<sup>3</sup> на грамм адсорбента. Удельный объем микропор составляет 0,167 см<sup>3</sup> на см<sup>3</sup> цеолитового адсорбирующего материала. Объем мезопор равен 0,07 см<sup>3</sup> на грамм адсорбента. Общий объем макро- и мезопор, определенный по интрузии ртути, составляет 0,30 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> для адсорбента в натрий-катионитной форме.

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 15,5%.

Пример 3. Испытания по разделению N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> в неподвижном слое адсорбента в случае адсорбции при переменном давлении.

Испытание по разделению N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> осуществляли адсорбцией в одной колонке согласно принципу, изложенному в статье Е. Апрау и соавт. (см. выше).

На фиг. 1 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 нл·мин<sup>-1</sup>. 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 табл. 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

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 241,2 и 259,2 г.

Давление на входе устанавливали равным 280 кПа выше атмосферного. Расход на выходе устанавливали равным 1 нл·мин<sup>-1</sup>. Время адсорбции устанавливали равным 0,25 с. Время десорбции варьировали в интервале от 0,25 до 1,50 с. Концентрацию кислорода на выходе (9) определяли анализатором кислорода "Servomex 570А".

На фиг. 2 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, чем материал по примеру 2 (сравнительному).

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение по меньшей мере одного цеолитового адсорбирующего материала, содержащего по меньшей мере один цеолит типа А для разделения, очистки и/или сушки газов, причем указанный цеолитовый адсорбирующий материал характеризуется

внешней поверхностью, определенной по адсорбции азота, выраженной в м<sup>2</sup> на грамм адсорбента, в пределах между 40 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и 200 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>;

содержанием нецеолитовой фракции (PNZ), соответствующим неравенствам  $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$ , при определении методом ДРЛ (дифракция рентгеновских лучей) в массовых процентах по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала;

объемом мезопор в интервале от 0,07 до 0,18 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, включая граничные значения;

атомным соотношением Si/Al в цеолитовом адсорбирующем материале в интервале от 1,0 до 2,0;

соотношением  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}})/V_{\text{micro}}$  в интервале от -0,5 до 1,0, где  $V_{\text{micro}}$  является объемом микропор определенным способом Дубинина-Радушкевича, а  $V_{\text{meso}}$  является объемом мезопор, определенным способом Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН);

причем комплекс измерений осуществляется для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

2. Применение по п.1, в котором по меньшей мере один цеолитовый адсорбирующий материал обладает объемом микропор (объемом по Дубинину-Радушкевичу), выраженным в см<sup>3</sup> на грамм цеолитового адсорбирующего материала, в интервале от 0,160 до 0,280 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, при определении для адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

3. Применение по любому из пп.1 или 2, в котором по меньшей мере один цеолит типа А характеризуется соотношением Si/Al, равным 1,00 +/- 0,05, причем соотношение Si/Al определяют способом твердотельного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) кремния 29.

4. Применение по любому из пп.1-4, в котором цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один катион, выбранный из катионов групп IA, IIA, IIIA, IV, IVA, IIV Периодической системы элементов, трехвалентных катионов из подгруппы лантаноидов или редкоземельных элементов, катиона цинка (II), катиона серебра (I), катиона меди (II), катиона хрома (III), катиона железа (III), катиона аммония и/или катиона гидроксония и их смесей.

5. Применение по любому из пп.1-4 для сушки крекинг-газа.

6. Применение по п.5, в котором цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один цеолит 3А.

7. Применение по любому из пп.1-4 для сушки и/или разделения текучих хладагентов.

8. Применение по п.8, в котором цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один цеолит типа А.

9. Применение по любому из пп.1-4 для сушки газов, представляющих собой спирты.

10. Применение по п.9, в котором цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один цеолит 3А.

11. Применение по любому из пп.1-4 для сушки и/или разделения газов, представляющих собой воздух и промышленные газы.

12. Применение по п.11, в котором цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один цеолит типа А, выбранный из цеолитов 3А, 4А, 5А и их смесей.

13. Применение по любому из пп.1-4 для очистки олефинов.

14. Применение по п.13, в котором цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей

мере один цеолит типа А, выбранный из цеолитов 3А, 4А, 5А и их смесей.

15. Применение по любому из пп.1-4 для сушки и/или очистки природного газа.

16. Применение по п.15, в котором цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один цеолит типа А, выбранный из цеолитов 3А, 4А, 5А и их смесей.

17. Применение по любому из пп.1-4 для разделения парафинов.

18. Применение по п.17, в котором цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один цеолит 5А.

19. Применение по любому из пп.1-4 для сушки и/или очистки синтез-газа.

20. Применение по п.20, в котором цеолитовый адсорбирующий материал содержит по меньшей мере один цеолит типа А, выбранный из цеолитов 3А, 4А, 5А и их смесей.

21. Цеолитовый адсорбирующий материал, характеризующийся внешней поверхностью, определенной по адсорбции азота, выраженной в  $\text{м}^2$  на грамм цеолитового адсорбирующего материала, в пределах между  $40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ;

соотношением  $\text{Si}/\text{Al}$  в указанном цеолитовом адсорбирующем материале, соответствующим неравенству  $1,0 \leq \text{Si}/\text{Al} < 2,0$ ;

объемом мезопор в интервале от  $0,07$  до  $0,18 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , включая граничные значения;

соотношением  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}})/V_{\text{micro}}$  в интервале от  $-0,3$  до  $1,0$ , не включая граничные значения, где  $V_{\text{micro}}$  определен способом Дубинина-Радушкевича, а  $V_{\text{meso}}$  определен способом Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН);

содержанием нецеолитовой фракции (PNZ), соответствующим неравенствам  $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$ , при определении методом ДРЛ в массовых процентах по отношению к общей массе цеолитового адсорбирующего материала;

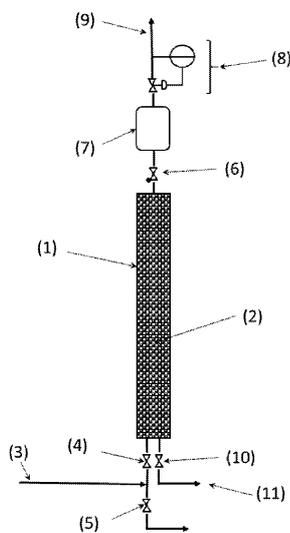
причем комплекс измерений осуществляется для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

22. Цеолитовый адсорбирующий материал по п.22, обладающий объемом микропор (объемом по Дубинину-Радушкевичу), выраженным в  $\text{см}^3$  на грамм цеолитового адсорбирующего материала, в интервале от  $0,160$  до  $0,280 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , при определении объема микропор для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

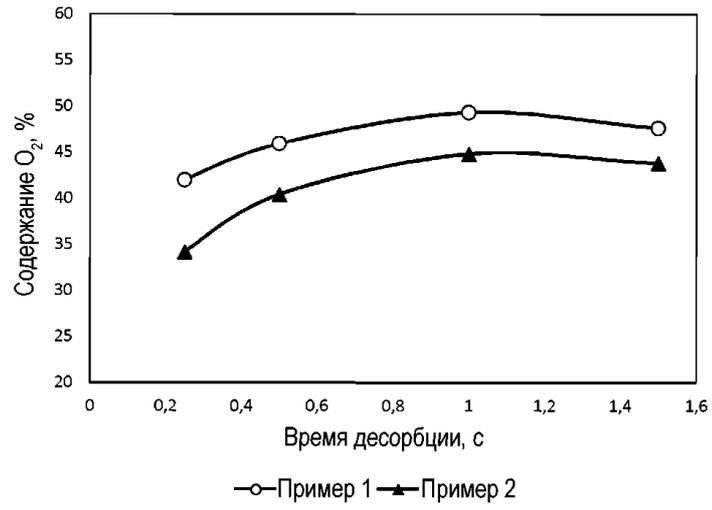
23. Цеолитовый адсорбирующий материал по п.21 или 22, в котором общий объем макро- и мезопор, определенный по интрузии ртути, находится в интервале от  $0,15$  до  $0,50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , при определении для цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.

24. Цеолитовый адсорбирующий материал по любому из пп.21-23, обладающий удельным объемом микропор, выраженным в  $\text{см}^3$  на  $\text{см}^3$  цеолитового адсорбирующего материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием, и превышающим  $0,01 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-3}$ .

25. Материал по любому из пп.21-24, 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  $1$  общего объема макро- и мезопор, включая граничные значения, причем измерения осуществляются для адсорбирующего цеолитового материала, в котором по меньшей мере 90% противоионов замещены кальцием.



Фиг. 1



Фиг. 2