

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035844**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.19

(21) Номер заявки
201990123

(22) Дата подачи заявки
2017.06.28

(51) Int. Cl. **B01J 20/18** (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)

(54) **ЦЕОЛИТОВЫЙ АДСОРБЕНТ В ФОРМЕ АГЛОМЕРАТОВ С МАЛОЙ ИЗВИЛИСТОСТЬЮ**

(31) **1656031**
(32) **2016.06.28**

(33) **FR**

(43) **2019.05.31**

(86) **PCT/EP2017/066054**

(87) **WO 2018/002174 2018.01.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ; АРКЕМА
ФРАНС (FR)**

(72) Изобретатель:
**Ларош Катрин, Лефлев Филибер,
Бувье Людивин, Лютц Сесиль (FR)**

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

(56) **WO-A1-2016075280**
FR-A1-3004966

Dr Phyu ET AL.: "Preparation of Synthetic Zeolites From Myanmar Clay Mineral", International Nuclear Information System (INIS): IAEA, 1 April 2004 (2004-04-01), pages 1-29, XP055349257, Retrieved from the Internet:URL:<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/39/080/39080137.pdf?r=1> [retrieved on 2017-02-24]

(57) Изобретение относится к цеолитовому адсорбенту в форме агломератов, отличающемуся коэффициентом извилистости τ , рассчитанным исходя из распределения пор, определенного порометрией по интрузии ртути, строго больше 1 и строго меньше 3 и пористостью ϵ_p , определенной ртутной порометрией, в интервале от 25 до 35%, причем V_{ma} означает объем макропор, V_{me} означает объем мезопор, а V_g означает объем гранул адсорбента в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Изобретение относится также к способу получения адсорбента и к способу отделения параксилола из фракций изомеров ароматических углеводородов, содержащих 8 атомов углерода, адсорбцией параксилола указанным адсорбентом.

B1**035844****035844****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области адсорбентов с цеолитовой структурой и более предпочтительно к области адсорбентов с цеолитовой структурой в форме агломератов. Настоящее изобретение относится также к получению указанных агломератов с цеолитовой структурой, а также к их применению для разделения газообразных или жидких смесей.

Предшествующий уровень техники

Синтез цеолитов ведет к получению кристаллов, в общем случае в форме порошка, применение которого в промышленном масштабе является особенно затрудненным. На практике в настоящее время известен синтез цеолитовых кристаллов разных размеров от нескольких нанометров до нескольких микрометров, то есть размеров, требующихся для придания цеолитам оптимальной адсорбирующей способности. Однако имеется множество недостатков, связанных с этими кристаллами малых размеров, в числе которых можно назвать трудность манипулирования сыпучим порошком и значительные потери давления во время его использования.

Для смягчения этих недостатков предложено использовать агломерированные формы этих кристаллов, например в виде нитей, шариков и других агломерированных форм. Получение таких агломератов исходя из кристаллов одного или нескольких цеолитов в форме порошка хорошо известно в настоящее время, и в научной литературе и в патентных материалах представлено большое число примеров получения цеолитовых агломератов, в частности экструзией, таблетированием и другими способами агломерации, известными специалистам в данной области техники.

Такие агломераты обычно имеют размеры приблизительно в несколько десятков микрометров, обычно в несколько сотен микрометров и даже в несколько миллиметров и не обладают характерными недостатками порошкообразных материалов, таких как ранее определенные кристаллы цеолитов.

Эти агломераты, имеющие как форму пластинок, шариков, экструдированных элементов, так и другие формы, в общем случае состоят из кристаллов одного или нескольких цеолитов, образующих активный элемент (в отношении адсорбции), и связующего вещества, применяемого для агломерации.

Связующее вещество, применяемое для агломерации, предназначено для обеспечения сцепления кристаллов между собой в агломерированной структуре, а также должно обеспечивать механическую прочность, достаточную, чтобы избежать или по меньшей мере в возможно большей степени минимизировать риски разломов, надломов или растрескивания указанных агломератов, которые могли бы появляться при их промышленном применении, во время которого агломераты подвергаются многочисленным напряжениям, таким как вибрационные колебания, сильные и/или частые изменения давления, смещения и прочее. Таким образом, очень важно, чтобы цеолитовые агломераты, подвергаемые действию этих разных напряжений, оставались сцепленными и не могли образовывать тонкодисперсные порошкообразные частицы, ведущие к указанным ранее недостаткам. Таким образом, очень важно иметь возможность располагать цеолитовыми агломератами, которые обладают улучшенными свойствами, такими как, в частности, улучшенная во времени стабильность, то есть эксплуатационные характеристики которых по разделению не ухудшаются со временем.

Однако адсорбционные свойства таких агломератов заметно хуже по сравнению с порошком кристаллов вследствие присутствия связующего вещества, применяемого для агломерации и являющегося инертным в отношении адсорбции.

Ранее были предложены различные средства для смягчения этого недостатка применяемого для агломерации связующего вещества, состоящего в инертности относительно эксплуатационных характеристик адсорбции, в числе которых преобразование всего или по меньшей мере части связующего вещества, применяемого для агломерации, в цеолит, являющийся активным в отношении адсорбции. Эта операция теперь широко известна специалистам в данной области техники, например под названием "цеолитизация". Для легкого осуществления этой операции используют связующие вещества, способные цеолитизироваться, наиболее часто используют глины, принадлежащие к группе каолинита и предпочтительно предварительно прокаленные при температуре в общем случае в интервале от 500 до 700°C, то есть предусматривают прокалывание глины (по-английски "calcinate" (кальцинировать) или "fire" (обжигать)).

Важные факторы, которые оказывают влияние на эксплуатационные характеристики процесса разделения адсорбцией, включают, в частности, селективность адсорбции, адсорбционную способность и кинетику массопереноса в среде адсорбента, которая определяет скорость адсорбции и десорбции различных соединений. Следовательно, адсорбент должен обладать хорошими свойствами массопереноса для того, чтобы гарантировать число теоретических тарелок, достаточное для осуществления эффективного разделения веществ смеси согласно указанному в книге "Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes" John Wiley & Sons, (1984), pages 326 and 407 (Принципы адсорбции и процессов адсорбции.). Для оценки улучшения кинетики массопереноса может быть использована теория тарелок, описанная в указанном издании на стр. 248-250. Такой подход основан на представлении о колонне с конечным числом гипотетических реакторов идеального смешения (теоретических ступеней). Эквивалентная высота теоретических тарелок является прямой мерой осевой дисперсии и сопротивления системы массопереносу.

Рутвен уточнил (см. там же, стр. 124), что в общем случае перенос молекул в срединную часть по-

ристой сети адсорбента осуществляется не за счет течения, а благодаря диффузии. Механизм диффузии в сети пор зависит, в частности, от размера пор, и, следовательно, в среде адсорбента, образованного агломерированными кристаллами цеолита, сосуществуют два режима диффузии: внутрикристаллитная диффузия в микропорах цеолита и интрапартикулярная диффузия в макропорах и мезопорах междукристаллитного пространства. При этом общее время переноса в среде цеолитового адсорбента в агломерированной форме будет складываться из времени переноса за счет интрапартикулярной диффузии через сеть макро- и мезопор и времени переноса за счет внутрикристаллитной диффузии. Однако характеристическое время переноса за счет диффузии в среде частиц сферической формы описывается в общем случае как вторая степень радиуса частицы, отнесенная к коэффициенту диффузии молекул, переносимых в среде этой частицы. Следовательно, с целью улучшения массопереноса в среде цеолитовых адсорбентов в агломерированной форме нужно попытаться прежде всего уменьшить размер кристаллов цеолита и/или размер агломератов.

На практике нужно пытаться уменьшить размер агломератов только до некоторой степени, поскольку этот параметр определяет потерю давления и однородность заполнения в объеме промышленной установки при использовании адсорбента в случае промышленного применения.

Аналогичным образом уменьшение размера кристаллов позволяет улучшить массопередачу в микропорах, но будет обуславливать риск влияния на коэффициент интрапартикулярной диффузии в макропорах. Следовательно, нежелательно очень сильно уменьшать размеры кристаллов, рискуя уменьшить коэффициент интрапартикулярной диффузии до неприемлемого уровня. Таким образом, необходимо исследовать другие пути улучшения массопередачи.

Когда молекулы диффундируют через пористый материал, их эффективный коэффициент диффузии через пористую сеть D_p уменьшается по сравнению с их коэффициентом диффузии D_0 , когда они диффундируют в свободном объеме. Коэффициент уменьшения равен отношению пористости ε_p к коэффициенту извилистости τ пористого материала согласно уравнению 1 (см. "Kärger J., Ruthven D.M. and Theodorou D.N. Diffusion in Nanoporous Materials. Volume 1, Edition Wiley, 2012, p. 95"):

$$\frac{D_p}{D_0} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad \text{уравнение 1.}$$

Таким образом, большое значение пористости ε_p , типа макропористости и/или мезопористости, благоприятствует диффузии.

Однако нежелательно сильно увеличивать макропористость и/или мезопористость, поскольку пористость этого типа не дает вклада в адсорбционную способность. Таким образом, специалистам в данной области техники не следует пытаться увеличивать ее с целью уменьшить время интрапартикулярной диффузии в макропорах и мезопорах междукристаллитного пространства с учетом того, что это происходило бы за счет ухудшения объемной адсорбционной способности.

Коэффициент извилистости τ представляет собой свойство адсорбента и не зависит от диффундирующих молекул. Этот коэффициент позволяет учитывать длину пути диффузии, когда молекулы диффундируют через трехмерное пористое пространство, образованное взаимосвязанными между собой порами благодаря сужениям, по сравнению с цилиндрическими прямолинейными порами такого же среднего диаметра. Кергер уточнил (см. там же, стр. 96), что значения коэффициента извилистости τ , определенные экспериментально, как правило, находятся в интервале от 2 до 5.

Оптимальные свойства диффузии (то есть оптимальный массоперенос), оптимальная адсорбционная способность при сохранении максимальной механической прочности адсорбентов с цеолитовой структурой в форме агломератов были получены в случае одновременного выбора особым образом пористости и коэффициента извилистости.

Цель изобретения

Настоящее изобретение в первом аспекте относится к разработке цеолитовых адсорбентов в форме агломератов с оптимизированными свойствами для разделения газообразных или жидких смесей изомеров и более предпочтительно для отделения ксилолов в газовой или жидкой фазе, предпочтительно параксилола из ароматических фракций углеводородов C_8 . Цеолитовые адсорбенты по настоящему изобретению обладают, в частности, максимальными свойствами селективности в отношении параксилола и массопереноса, обладая при этом улучшенной прочностью и высокой адсорбционной способностью в расчете на объем адсорбента, и в частности адаптированы для применения в способе выделения параксилола в жидкой фазе, предпочтительно типа псевдопротопротивотока.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к цеолитовому адсорбенту в форме агломератов, причем указанный адсорбент характеризуется

коэффициентом извилистости τ , рассчитанным исходя из распределения пор, определенного порометрией по интрузии ртути, строго больше 1 и строго меньше 3;

$$\varepsilon_p = \frac{V_{ma} + V_{me}}{V_g}$$

пористостью, определенной порометрией по интрузии ртути, где V_{ma} означает объем макропор, V_{me} означает объем мезопор, а V_g означает объем гранул, в интервале от 25 до 35%, причем объемы выражены в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Коэффициент извилистости τ предпочтительно находится в интервале от 1,5 до 2,7.

Высокая механическая прочность на разрушение в слое (REL), определенная способом "Shell" серии SMS1471-74, адаптированным для агломератов размером меньше 1,6 мм, в общем случае превышает или равна 1,0 МПа.

Указанный ранее адсорбент преимущественно имеет размер в интервале от 0,1 до 1 мм, включая граничные значения.

Указанный адсорбент может содержать цеолит, выбранный из цеолитов со структурой FAU, предпочтительно цеолит X, содержащийся индивидуально или в смеси с другими цеолитами.

Указанный адсорбент может содержать больше 90 мас.% одного или нескольких цеолитов.

Один или несколько указанных цеолитов преимущественно находятся в форме кристаллов размером в интервале от 10 до 1500 нм. Распределение пор предпочтительно удовлетворяет следующим неравенствам а) и/или б):

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \frac{V_{me}}{V_{me} + V_{ma}} \leq 0,1, \\ \text{б)} \quad & 0,4 \leq \frac{V_{mi}}{V_{ma} + V_{me} + V_{mi}}, \end{aligned}$$

где V_{mi} означает объем микропор, выраженный в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и определенный по адсорбции азота.

Цеолитовый адсорбент может содержать также барий и/или калий.

Настоящее изобретение относится также к способу получения указанного цеолитового адсорбента, причем в способ входят, по меньшей мере, следующие стадии:

а) стадия смешивания кристаллов по меньшей мере одного цеолита со связующим веществом, применяемым для агломерации, содержащим по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90% и более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% глины, способной цеолитизироваться, и в случае необходимости с источником кремния, с последующим формованием и прокаливанием агломератов при температуре в интервале от 500 до 700°C;

б1) первая стадия цеолитизации приведением в контакт цеолитовых агломератов, полученных на стадии а), с раствором гидроксида щелочного металла с концентрацией в интервале от 0,2 до 0,9 М, включая граничные значения;

б2) вторая стадия цеолитизации приведением в контакт цеолитовых агломератов, полученных на стадии б1), с раствором гидроксида щелочного металла с концентрацией в интервале от 1,2 до 4,0 М, включая граничные значения,

причем стадии б1 и б2 могут быть осуществлены в любом порядке, а стадии б1 и/или б2 могут быть повторены;

с) осуществляемая в случае необходимости стадия катионообмена катионов, содержащихся в реакционной смеси, выходящей со стадий цеолитизации, приведением в контакт с раствором ионов бария или ионов бария и ионов калия;

д) стадия промывки и сушки полученных таким образом цеолитовых агломератов;

е) стадия активации цеолитового адсорбента в форме агломератов, полученных на стадии д), нагреванием до температуры в интервале от 100 до 400°C.

Способ может включать одну или несколько дополнительных стадий формования, осуществляемых после любой из стадий а), б1) /б2), с), д), е).

Настоящее изобретение относится также к способу отделения параксилола исходя из фракций изомеров ароматических углеводородов, содержащих 8 атомов углерода, в жидкой фазе адсорбцией параксилола указанным ранее адсорбентом или адсорбентом, приемлемым для получения способом получения в присутствии десорбента.

Настоящее изобретение относится также к способу отделения параксилола исходя из фракций изомеров ароматических углеводородов, содержащих 8 атомов углерода, в газовой фазе адсорбцией параксилола указанным ранее адсорбентом или адсорбентом, который может быть получен способом получения в присутствии десорбента.

Указанный способ отделения может представлять собой способ, осуществляемый в псевдоподвижном слое.

Подробное описание изобретения

Цеолитовый адсорбент в форме агломератов по настоящему изобретению одновременно обладает макропорами, мезопорами и микропорами. Под "макропорами" понимают поры, размер устьев которых превышает 50 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

составляет меньше 2 нм и, как правило, строго превышает 0 и меньше или равен 2 нм.

В описании настоящего изобретения под "распределением пор" понимают распределение объема пор в зависимости от диаметра пор.

В то же время, под "V_{ma}" понимают объем макропор, выраженный в см³·г⁻¹ адсорбента, под "V_{me}" понимают объем мезопор, выраженный в см³·г⁻¹ адсорбента, а под "V_{mi}" понимают объем микропор, выраженный в см³·г⁻¹ адсорбента.

"V_g" означает объем гранул адсорбента, выраженный в см³·г⁻¹ адсорбента.

Настоящее изобретение более точно относится к цеолитовому адсорбенту в форме агломератов, причем указанный адсорбент характеризуется:

коэффициентом извилистости τ , рассчитанным исходя из распределения пор, определенного порометрией по интрузии ртути, строго больше 1 и строго меньше 3, предпочтительно в интервале от 1,5 до 2,7;

$$\varepsilon_p = \frac{V_{ma} + V_{me}}{V_g}$$

пористостью, определенной порометрией по интрузии ртути, где V_{ma} означает объем макропор, V_{me} означает объем мезопор, а V_g означает объем гранул, в интервале от 25 до 35%, причем объемы выражены в см³·г⁻¹.

В описании настоящего изобретения под "размером" понимают среднечисловой диаметр объекта или его наибольший среднечисловой размер, если частицы материала не имеют сферической формы. Цеолитовый адсорбент в форме агломератов по настоящему изобретению преимущественно имеет размер, как правило, в интервале от 0,1 до 1 мм, предпочтительно в интервале от 0,2 до 1 мм, в частности в интервале от 0,3 до 0,8 мм, в более общем случае в интервале от 0,4 до 0,7 мм, включая граничные значения.

Цеолитовый адсорбент в форме агломератов по настоящему изобретению имеет преимущественно высокую механическую прочность на разрушение в слое (REL), определенную способом "Shell" серии SMS1471-74, адаптированным для агломератов размером меньше 1,6 мм соответственно дальнейшему описанию. Значение REL цеолитового адсорбента в форме агломератов по настоящему изобретению в общем случае превышает или равно 1,0 МПа, в более общем случае превышает или равно 1,5 МПа, предпочтительно превышает или равно 2,0 МПа и, как правило, превышает или равно 2,1 МПа.

Адсорбент по настоящему изобретению представляет собой цеолитовый материал, указывающий на то, что он содержит кристаллы по меньшей мере одного цеолита, предпочтительно выбранного из цеолитов со структурой FAU, предпочтительно выбранный из цеолитов X и Y и из цеолитов со структурой EMT, LTA или MFI. Среди этих цеолитов предпочтительным является цеолит X, при этом не исключаются и смеси цеолита X с одним или несколькими другими цеолитами, перечисленными ранее. Атомное соотношение Si/Al кристаллов одного или нескольких цеолитов предпочтительно находится в интервале от 1,00 до 1,50, предпочтительно от 1,05 до 1,50 и более предпочтительно в интервале от 1,10 до 1,50, включая граничные значения, при определении рентгенофлуоресцентным химическим анализом.

Цеолитовый адсорбент по настоящему изобретению предпочтительно содержит цеолит только одной формы, представляющей собой цеолит X, идентифицированный способом PCA, с соотношением Si/Al в интервале от 1,00 до 1,50, предпочтительно от 1,05 до 1,50 и более предпочтительно в интервале от 1,10 до 1,50, включая граничные значения, при этом соотношение определяют рентгенофлуоресцентным химическим анализом.

Цеолитовый адсорбент в форме агломератов по настоящему изобретению преимущественно содержит больше 90 мас.% цеолита, предпочтительно больше 94 мас.% одного или нескольких цеолитов, более предпочтительно больше 96 мас.% одного или нескольких цеолитов и наиболее предпочтительно от 96 до 98 мас.% одного или нескольких цеолитов, включая граничные значения, по отношению к общей массе цеолитового адсорбента. Дополнение до 100 мас.% представляет собой фракция, отличающаяся от цеолита (PNZ) и предпочтительно содержащая неконвертированное связующее вещество или связующее вещество, образовавшее аморфный цеолит, идентифицированный способом PCA.

Согласно предпочтительному варианту осуществления один или несколько цеолитов в цеолитовом адсорбенте по настоящему изобретению находится в форме кристаллов размером в общем случае в интервале от 10 до 1500 нм, предпочтительно от 100 до 1200 нм, более предпочтительно от 200 до 1100 нм и наиболее предпочтительно от 300 до 900 нм, включая граничные значения.

В одном из вариантов осуществления цеолитовый адсорбент по настоящему изобретению имеет атомное соотношение Si/Al преимущественно в интервале от 1,00 до 3,00, предпочтительно от 1,00 до 2,00 и более предпочтительно от 1,00 до 1,50, включая граничные значения, при определении рентгенофлуоресцентным химическим анализом.

В то же время цеолитовый адсорбент по настоящему изобретению может содержать один или несколько щелочных и/или щелочноземельных металлов, в общем случае в форме катионов. Содержащиеся щелочные и/или щелочноземельные металлы предпочтительно представляют собой натрий, калий, барий и смеси двух или нескольких этих элементов в любых пропорциях.

Цеолитовый адсорбент в форме агломератов по настоящему изобретению имеет, кроме того, спе-

цифическое распределение пор, в случае которого объемы макропор и мезопор определяют по интрузии ртути, а объем микропор определяют по адсорбции азота.

Согласно наиболее предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения распределение пор цеолитового адсорбента в форме агломератов удовлетворяет следующим неравенствам а) и/или б):

$$\begin{aligned} \text{а) } & \frac{V_{me}}{V_{me} + V_{ma}} \leq 0,1, \quad \text{предпочтительно} \quad 0,01 \leq \frac{V_{me}}{V_{me} + V_{ma}} \leq 0,1 \quad \text{и более предпочтительно} \\ & 0,01 \leq \frac{V_{me}}{V_{me} + V_{ma}} \leq 0,06; \\ \text{б) } & 0,4 \leq \frac{V_{mi}}{V_{ma} + V_{me} + V_{mi}}, \quad \text{предпочтительно} \quad 0,4 \leq \frac{V_{mi}}{V_{ma} + V_{me} + V_{mi}} \leq 0,6 \quad \text{и более пред-} \\ & \text{почтительно} \quad 0,45 \leq \frac{V_{mi}}{V_{ma} + V_{me} + V_{mi}} \leq 0,55. \end{aligned}$$

Низкое значение коэффициента извилистости цеолитового агломерата по настоящему изобретению обеспечивает перенос молекул через указанный агломерат по возможно более прямому пути.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение относится также к способу получения зернистых цеолитовых материалов, определенных ранее, причем в способ входят по меньшей мере следующие стадии:

а) стадия смешивания кристаллов по меньшей мере одного цеолита со связующим веществом, применяемым для агломерации, содержащим по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90% и более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% глины, способной цеолитизироваться, и в случае необходимости с источником диоксида кремния, формования и прокаливания полученной смеси при температуре в интервале от 500 до 700°C в течение промежутка времени преимущественно в интервале от нескольких минут до нескольких часов и предпочтительно от 2 до 6 ч;

б1) первая стадия цеолитизации приведением в контакт с раствором гидроксида щелочного металла с концентрацией в интервале от 0,2 до 0,9 М и предпочтительно от 0,2 до 0,8 М, включая граничные значения;

б2) вторая стадия цеолитизации приведением в контакт с раствором гидроксида щелочного металла с концентрацией в интервале от 1,2 до 4,0 М, предпочтительно от 1,2 до 3,5 М, более предпочтительно от 1,5 до 3,5 М и наиболее предпочтительно в интервале от 1,5 до 3,0 М, включая граничные значения;

причем стадии б1 и б2 могут быть осуществлены в любом порядке, а стадии б1 и/или б2 могут быть повторены, при этом каждую из стадий б1 и б2 предпочтительно осуществляют только однократно;

с) осуществляемая в случае необходимости стадия катионообмена катионов, содержащихся в реакционной смеси, выходящей со стадий цеолитизации, приведением в контакт с раствором ионов бария или ионов бария и ионов калия;

д) стадия промывки и сушки полученных таким образом цеолитовых агломератов;

е) стадия активации цеолитового адсорбента в форме агломератов, полученных на стадии д), нагреванием до температуры в общем случае в интервале от 100 до 400°C и предпочтительно в интервале от 200 до 300°C.

В качестве раствора гидроксида щелочного металла для стадий цеолитизации можно использовать раствор гидроксида натрия или смеси гидроксида натрия и гидроксида калия. Цеолитизацию осуществляют не менее чем на 2 стадиях, на которых концентрации являются разными, причем продолжительность каждой стадии преимущественно находится в интервале от нескольких секунд до нескольких часов, предпочтительно от 30 с до 10 ч, при этом каждая из стадий цеолитизации может иметь одинаковую или разную продолжительность согласно изложенному далее.

Без привязки к какой-либо теории представляется, что две стадии цеолитизации с растворами гидроксидов щелочных металлов с разной концентрацией позволяют получать агломераты адсорбента, имеющие требуемые коэффициент извилистости и пористость. Полученные адсорбенты сочетают максимальную адсорбционную способность и улучшенные свойства.

Кристаллы одного или нескольких цеолитов, применяемых в рамках настоящего изобретения, предпочтительно имеют размер, превышающий или равный 100 нм и меньший или равный 1500 нм, предпочтительно превышающий или равный 150 нм и строго меньший 1200 нм и более предпочтительно превышающий или равный 150 нм и меньший или равный 1100 нм.

Как было указано ранее, предпочтительно применяют кристаллы цеолита со структурой фожазита с атомным соотношением Si/Al в интервале от 1,00 до 1,50, предпочтительно от 1,05 до 1,50 и более предпочтительно в интервале от 1,10 до 1,50, включая граничные значения, при определении рентгенофлуоресцентным химическим анализом.

На стадии а) помимо кристаллов одного или нескольких цеолитов и связующего вещества, применяемого для агломерации, могут быть прибавлены также одна или несколько добавок, например такие

добавки как диоксид кремния, в частности в случае, когда применяемый цеолит представляет собой цеолит X. Применяемый в случае необходимости источник диоксида кремния может представлять собой источник любого типа, известного специалистам в данной области техники, то есть специалистам по синтезу цеолитов, например коллоидный диоксид кремния, трепел, перлит, зола после обжига (по-английски "fly ash" (летучая зола)), песок или любые другие твердые формы диоксида кремния.

Таким образом, кристаллы цеолита, применяемые на стадии а), преимущественно могут поступать из синтеза кристаллов цеолита X, содержащего преобладающим образом и даже исключительно катионы натрия, как в случае, например, цеолитов NaX (или 13X), при этом за рамки настоящего изобретения не выходит применение кристаллов, подвергнутых одному или нескольким катионообменам между синтезом в форме NaX и их применением на стадии а). Следовательно, в этом случае стадия d) катионообмена становится ненужной.

При операции формования может требоваться связующее вещество, применяемое для агломерации. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения указанное связующее вещество содержит по меньшей мере 80% глины или смеси глин, в случае необходимости способных превращаться в один или несколько цеолитов, и до 5% добавок, известных специалистам в данной области техники, таких как приводимые в порядке примера и неограничительным образом карбоксиметилцеллюлоза, диоксид кремния, оксид алюминия и других, а также некоторое количество воды, позволяющее формировать агломерированный материал. Таким образом, цеолитовый адсорбент в форме агломератов может быть сформован в форме шарика, экструдированного элемента или другого объекта размером в интервале от 0,1 до 1 мм, как было указано ранее.

Связующее вещество, применяемое для агломерации на стадии а), содержит по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90% и более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% глины или смеси глин из каолинов, каолинитов, накритов, дикситов, галлуазитов и/или метакаолинов и может содержать до 20%, предпочтительно до 10% и более предпочтительно до 5 мас.% одной или нескольких добавок и/или одного или нескольких других минеральных связующих веществ, таких как бентонит, аттапулгит, сепиолит и другие.

Соотношение связующего вещества, применяемого для агломерации, и одного или нескольких цеолитов, применяемых на стадии а), и в случае необходимости на одной или нескольких других дальнейших стадиях составляет от 5 до 20 мас.ч. связующего вещества, применяемого для агломерации, на один или несколько цеолитов в количестве от 95 до 80 мас.ч.

Во всех случаях глины могут быть использованы в неочищенном состоянии или могут быть предварительно подвергнуты одной или нескольким обработкам, например, выбранным из прокаливания, обработки кислотой, химической модификации и других видов.

Как было указано ранее, перед стадиями цеолитизации осуществляют прокаливание (или также "кальцинацию") смеси, полученной на стадии а), при температуре в общем случае в интервале от 500 до 700°C. Принцип операции изложен в книге "D.W. Breck. Zeolite Molecular Sieves. John Wiley and Sons, New York, (1973), pp. 314-315".

Стадии цеолитизации b1 и b2 приведением в контакт с раствором гидроксида щелочного металла, как правило, осуществляют погружением смеси, полученной на стадии а), в раствор гидроксида щелочного металла, в общем случае в водный раствор, например в водный раствор гидроксида натрия и/или гидроксида калия, при этом концентрации являются разными согласно определенному ранее.

Стадии цеолитизации осуществляют на холоду или при нагревании, предпочтительно при нагревании, при температуре выше комнатной температуры и, как правило, в интервале от комнатной температуры (или приблизительно от 20°C) до температуры кипения раствора гидроксида щелочного металла, как правило, в интервале от комнатной температуры до 100°C, предпочтительно в интервале от 60 до 100°C и более предпочтительно в интервале от 80 до 100°C.

Продолжительность каждой стадии цеолитизации в общем случае составляет от нескольких секунд до нескольких часов. В общем случае на стадии цеолитизации при низкой концентрации (на стадии b1, как было указано ранее) предпочтительной является продолжительность в интервале от нескольких десятков минут до нескольких часов, например, в интервале от 15 мин до 8 ч, как правило, в интервале от 30 мин до 6 ч. На стадии цеолитизации при высокой концентрации (на стадии b2, как было указано ранее) продолжительность находится в интервале от нескольких секунд до нескольких десятков минут, например в интервале от 30 с до 2 ч.

При этом каждую из стадий цеолитизации осуществляют необязательно при перемешивании.

Однако предпочтительным является осуществление одной или другой стадии и даже обеих стадий цеолитизации при перемешивании для того, чтобы поддерживать реакционную смесь в однородном состоянии.

Промежуточный продукт, получаемый после каждой из стадий цеолитизации, необязательно может выделяться.

Промежуточный продукт предпочтительно не выделяют: обе стадии цеолитизации проводят одну после другой без выделения промежуточного продукта.

Стадию с) осуществляемого в случае необходимости катионообмена реализуют традиционными

способами, известными специалистам в данной области техники, и наиболее часто приведением в контакт агломератов, получаемых на стадии b), с солью, такой как хлорид, например с хлоридом бария (BaCl_2) для обмена на ионы бария и/или с хлоридом калия (KCl) для обмена на ионы калия, в виде водного раствора при температуре в интервале от комнатной температуры до 100°C и предпочтительно в интервале от 80 до 100°C .

Активацию, выполняемую после сушки, осуществляют традиционными способами, известными специалистам в данной области техники, например, при температуре в общем случае в интервале от 100 до 400°C , предпочтительно от 200 до 300°C . Целью стадии f) активации является закрепление содержания воды, а также потери после прокаливания адсорбента на оптимальном для предусмотренного применения уровне. В общем случае осуществляют термическую активацию, которую реализуют предпочтительно в интервале от 200 до 300°C в течение заданного времени, зависящего от требуемых содержания воды и потерь при прокаливании, как правило, в течение от 1 до 6 ч.

Способ по настоящему изобретению включает одну или несколько стадий формирования, которые могут быть осуществлены любыми способами, известными специалистам в данной области техники, такими как, например, экструзия, спрессовывание, агломерация и другие. Предпочтительным является осуществление только одной стадии формирования в ходе стадии a) перед прокаливанием. В случае необходимости могут быть осуществлены одна или несколько дополнительных стадий формирования после каких-либо из стадий a), b), c), d), e).

Цеолитовый адсорбент в форме агломератов по настоящему изобретению является предпочтительно приемлемым для способов разделения соединений в жидкой фазе и предпочтительно для способов, в которых указанный материал подвергается значительным механическим напряжениям, например для способов разделения в жидкой фазе как в прямотоке, так и в противотоке, и более предпочтительно для способов разделения в жидкой фазе в псевдоподвижном слое. Цеолитовый адсорбент в форме агломератов по настоящему изобретению более предпочтительно является приемлемым для способов разделения ксилолов в жидкой фазе.

Цеолитовый адсорбент по настоящему изобретению может быть также использован
для разделения многоатомных спиртов;
для разделения изомеров замещенного толуола;
для разделения крезолов.

Таким образом, согласно еще одному варианту настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного определенного ранее цеолитового адсорбента в форме агломератов в качестве адсорбирующего материала в способах разделения в жидкой или газовой фазе как в прямотоке, так и в противотоке, более предпочтительно в способах разделения в жидкой фазе в псевдоподвижном слое, как правило, в способах разделения ароматических фракций, содержащих смеси ароматических изомеров с 8 атомами углерода, более предпочтительно в жидкофазных способах разделения ксилолов в псевдоподвижном слое, осуществляемых индивидуально или в сочетании с блоком перекристаллизации, и наиболее предпочтительно в способах извлечения параксилола высокой чистоты исходя из фракций ароматических изомеров с 8 атомами углерода.

Наконец, изобретение относится также к способу разделения ароматических фракций, содержащих смеси изомеров с 8 атомами углерода в жидкой или газовой фазе. Настоящее изобретение относится более предпочтительно к жидкофазному способу разделения ксилолов в псевдоподвижном слое, осуществляемому индивидуально или в сочетании с блоком перекристаллизации, и наиболее предпочтительно к способу извлечения параксилола высокой чистоты исходя из фракций ароматических изомеров с 8 атомами углерода, например согласно WO 2009/081024, в котором применяют по меньшей мере один цеолитовый адсорбент в форме агломератов соответственно описанному ранее. Способ осуществляют в присутствии десорбента, предпочтительно выбранного из толуола и пара-диэтилбензола.

Настоящее изобретение относится также к газофазному способу разделения ксилолов в псевдоподвижном слое адсорбцией параксилола посредством адсорбента соответственно описанному ранее в присутствии десорбента, предпочтительно выбранного из толуола и парадиэтилбензола. Способ предпочтительно осуществляют в псевдоподвижном слое и более предпочтительно в псевдопротивотоке.

Способы определения характеристик

Содержание фракции, отличающейся от цеолита, например остаточного связующего вещества, не превратившегося в цеолит, или любой другой аморфной фазы после цеолитизации рассчитывают по приведенному далее уравнению:

$$\text{PNZ}=100-\Sigma(\text{PZ}),$$

где PZ означает суммарное количество цеолитовых фракций X в смысле настоящего изобретения.

Количество цеолитовых фракций в цеолитовом адсорбенте в форме агломератов определяют анализом по дифракции рентгеновских лучей, известным специалистам в данной области техники под акронимом PCA. Этот анализ осуществляют на приборе марки "Bruker", а затем посредством программы TOPAS компании "Bruker" оценивают количество цеолитовых фракций PZ и их сумму $\Sigma(\text{PZ})$. Фракцию PNZ, отличающуюся от цеолита, также оценивают по разности:

$$PNZ=100-\Sigma(PZ).$$

Размер кристаллов одного или нескольких цеолитов на стадии а) и кристаллов одного или нескольких цеолитов в адсорбентах определяют наблюдением посредством сканирующего электронного микроскопа (МЕВ), получая совокупность рентгенограмм с увеличением по меньшей мере в 5000 раз. Затем определяют диаметр по меньшей мере 200 кристаллов посредством программы, предназначенной для анализа изображений. Точность определения составляет около 3%.

Кристаллы цеолита, соответствующие цеолитам, применяемым на стадии а) способа по настоящему изобретению, а также цеолитовый адсорбент в форме агломератов оценивали относительно атомного соотношения Si/Al и степени катионообмена элементарным химическим анализом цеолитового адсорбента и более точно рентгенофлуоресцентным химическим анализом согласно описанию стандарта NF EN ISO 12677:2011 на дисперсионном спектрометре при длине волны (WDXRF), например на приборе "Tiger S8" компании "Bruker".

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 по каждому из оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , а также по оксидам натрия, калия и бария погрешность определения составляет меньше 0,4 мас.%. Погрешность определения атомного соотношения Si/Al составляет $\pm 5\%$.

Определение размера адсорбента осуществляют анализом гранулометрического распределения пробы агломерата по методике получения изображений согласно стандарту ISO 13322-2:2006 с использованием вращаемого слоя, позволяющего пробе проходить перед объективом камеры. Затем рассчитывают размер объекта (среднечисловой диаметр), исходя из гранулометрического распределения согласно стандарту ISO 9276-2:2001. Точность определения составляет около 0,01 мм для диапазона размеров цеолитового адсорбента в форме агломератов по настоящему изобретению.

Объем микропор V_{mi} определяют любым способом, известным специалистам в данной области техники, например исходя из определения изотермы адсорбции газа при температуре его сжижения, например азота, аргона, кислорода и других. Предпочтительно применяют азот. Перед определением адсорбции цеолитовый адсорбент в форме агломератов по настоящему изобретению освобождают от газов нагреванием в интервале от 300 до 450°C в течение промежутка времени от 9 до 16 ч в вакууме ($P < 6,7 \times 10^{-4}$ Па). Затем, например, в случае цеолита со структурой FAU определение изотермы адсорбции азота при 77K осуществляют 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 уравнению Дубинина-Радушкевича, исходя из полученной изотермы соответственно стандарту ISO 15901-3:2007. Оцененный таким образом объем микропор выражают в см^3 жидкого адсорбата на грамм дегидратированного адсорбента. Погрешность определения составляет $\pm 0,003 \text{ г/см}^3$.

Объемы макропор V_{ma} и мезопор V_{me} , плотность гранул d_g и пористость ϵ_p типа макропористости и мезопористости 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 адсорбента (анализируемого цеолитового адсорбента в форме агломератов при известной потере после прокаливания) помещают в ячейку порометра, затем после предварительного удаления газов (при давлении удаления 30 мкм рт. ст. в течение по меньшей мере 10 мин) заполняют ячейку ртутью при заданном давлении (0,0036 МПа) и далее ступенчато прикладывают возрастающее давление до 400 МПа для того, чтобы обеспечить постепенное проникновение ртути в сеть пор пробы, фиксируя по меньшей мере 15 значений давления до 0,2 МПа, затем увеличивая давление с инкрементом 0,1 МПа до 1 МПа, с инкрементом 0,5 МПа до 10 МПа, с инкрементом 2 МПа до 30 МПа, с инкрементом 5 МПа до 180 МПа и с инкрементом 10 МПа до 400 МПа.

Отношение между приложенным давлением и характеристическим размером устья поры (соответствующим кажущемуся диаметру поры) устанавливают, используя уравнение Лапласа-Юнга и полагая, что отверстие поры имеет цилиндрическую форму, краевой угол между ртутью и стенкой пор составляет 140°, а поверхностное натяжение ртути равно 485 дин/см. Регистрируют инкременты объема ртути ΔV_i , введенной при каждом значении давления P_i , что позволяет затем определить кумулятивный объем введенной ртути в зависимости от приложенного давления $V(P_i)$ или в зависимости от кажущегося диаметра пор $V(l_i)$. При 0,2 МПа фиксируют значение, начиная с которого ртуть заполняет все межгранульные пустоты, и полагают, что после этого ртуть проникает в поры адсорбента. Затем рассчитывают объем гранул V_g , вычитая кумулятивный объем ртути при этом давлении (0,2 МПа) из объема ячейки порометра и деля эту разность на массу, эквивалентную массе дегидратированного адсорбента, то есть на массу материала, скорректированную на потерю после прокаливания. Плотность гранул d_g представляет собой величину, обратную объему гранул V_g , определенному ранее.

Объем макропор адсорбента V_{ma} определяют как суммарный объем ртути, введенной при давлении

в интервале от 0,2 до 30 МПа, что соответствует объему, образованному порами с кажущимся диаметром, превышающим 50 нм. Объем мезопор адсорбента V_{me} определяют как суммарный объем ртути, введенный под давлением в интервале от 30 до 400 МПа. Методика определения объема пор по интрузии ртути не позволяет определять объем микропор, поскольку общий объем пор V_{tot} , определенный по интрузии ртути, соответствует сумме объема макропор V_{ma} и объема мезопор V_{me} .

Таким образом, согласно настоящему описанию объемы макропор и мезопор цеолитовых адсорбентов V_{ma} и V_{me} , а также их сумма (общий объем пор V_{tot}), выраженные в $см^3 \cdot г^{-1}$, определяют порометрией по интрузии ртути и относят к массе пробы в пересчете на дегидратированный эквивалент, то есть к массе адсорбента, скорректированной на потерю после прокаливании. Плотность гранул d_g выражают в $г \cdot см^{-3}$ и относят к массе пробы в пересчете на дегидратированный эквивалент.

Пористость ε_p типа макропористости и мезопористости представляет собой произведение плотности гранул d_g и суммы объемов макропор и мезопор V_{ma} и V_{me} :

$$\varepsilon_p = d_g (V_{ma} + V_{me}).$$

Коэффициент извилистости τ определяют по стандартной методике измерения, подробно описанной в руководстве пользователя "Autopore®" и модифицированной для случая микропористых материалов. Измерение основано на уравнении, выведенном в "Carniglia S.C. Construction of the tortuosity factor from porosimetry. J. of Catalysis, 102, 401-418 (1986)":

$$\tau = \left(2.23 - 1.13 \cdot V_{tot} \cdot d_g \right) \left(0.92 \frac{4}{S_s} \sum_{P_i=0,2MPa}^{P_{dc}} \frac{\Delta V_i}{li} \right)^{1+\delta} \quad \text{уравнение 2.}$$

Параметры δ и S_s представляют собой два ситуационных параметра:

δ означает показатель степени, отражающий механизм диффузии, он равен 0 или 1 в зависимости от того, что оценивают: транспортирующие свойства цеолитовых адсорбентов в случае их применения в способах с жидкой фазой или с газовой фазой соответственно;

S_s представляет собой площадь поверхности пор типа макропор и мезопор, выраженную в $м^2$ на грамм пробы в пересчете на дегидратированный эквивалент. В руководстве пользователя предлагается принять в качестве параметра S_s значение удельной поверхности БЭТ, определенной порометрией по адсорбции азота. Однако в случае материалов согласно настоящему изобретению, полученных агломерацией индивидуальных кристаллов цеолита, удельная поверхность БЭТ включает не только поверхность пор типа макропор и мезопор, но также эквивалентную поверхность, характеризующую адсорбцию в микропорах. Таким образом, по настоящему изобретению коэффициент извилистости определяют, используя ситуационный параметр S_s , адаптированный для случая агломератов с цеолитовой структурой следующим образом: параметр S_s может быть уподоблен внешней поверхности структурных кристаллов адсорбента, отнесенной к их массе. Для кристаллов цеолитов типа фожазитов, в которых отношение объема к внешней поверхности предполагается равным диаметру кристаллов, разделенному на 6 (такое же соотношение, что и для сферы), параметр поверхности S_s рассчитывают по уравнению 3:

$$S_s = \frac{6 \cdot V_{mi}}{f \cdot d_{cristaux}} \quad \text{уравнение 3,}$$

где f означает долю свободного пространства в кристалла, а $d_{cristaux}$ означает среднечисловой диаметр кристаллов цеолита цеолитового адсорбента, определенный при наблюдении посредством сканирующего электронного микроскопа (МЭВ). Значение f принимают равным 0,5 в случае цеолита NaX с соотношением Si/Al=1,25 (см. табл. 5.9 на стр. 429 в "D.W. Breck. Zeolite Molecular Sieves. John Wiley and Sons, New York, (1973)") и сохраняют это значение для случая цеолитового адсорбента после обмена катионов натрия на катионы бария и/или калия, поскольку это объемное соотношение не изменяется во время обмена катионов этого типа.

В уравнении 2 сумму определяют для давления интрузии ртути в интервале от 0,2 МПа до давления P_{dc} , соответствующего кажущемуся диаметру устья поры I_{dc} , при этом

I_{dc} =25-кратному значению молекулярного радиуса молекул, которые будут транспортироваться в цеолитовом адсорбенте, предназначенном для применения при разделении жидких смесей, что в рамках настоящего изобретения применительно к молекулам ксилолов соответствует 17 нм, то есть давление P_{dc} равняется 87 МПа;

I_{dc} =5-кратному значению среднего свободного пробега газа в цеолитовом адсорбенте, предназначенном для применения при разделении газообразной смеси.

Определяемая механическая прочность представляет собой сопротивление разрушению в слое (REL), определяемое способом "Shell" серии SMS1471-74 (Shell Method Series SMS1471-74 "Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-Sieve Method") при применении прибора "BCS Tester", реализуемого компанией "Vinci Technologies".

Эта методика определения REL, первоначально предназначенная для определения характеристик катализаторов размером от 3 до 6 мм, основана на применении сита с просветом 425 мкм, которое позволяет, в частности, отделять тонкодисперсные частицы, образующиеся при разрушении. Применение сита

с просветом 425 мкм, будучи адаптированным для частиц с диаметром, превышающим 1,6 мм, должно быть адаптировано согласно гранулометрическому составу материала, характеристики которого определяют. Для цеолитового адсорбента в форме агломератов по настоящему изобретению применяют сито с просветом 200 мкм вместо сита с просветом 425 мкм, указанного в способе "Shell" серии SMS1471-74.

Методика определения приведена далее. Пробу анализируемого материала, предварительно просеянного через адаптированное сито (с просветом 200 мкм) и предварительно высушенного в сушильном шкафу в течение по меньшей мере 2 ч при 250°C (вместо 300°C, указанных в способе "Shell" серии SMS1471-74), в количестве 20 см³ помещают в металлический цилиндр с известной площадью внутреннего сечения. К этой пробе посредством поршня ступенчато прикладывают возрастающее усилие через слой стальных шариков толщиной 5 см³ для того, чтобы лучше возобновлять приложение усилия, оказываемого поршнем на материал (шарики диаметром 2 мм применяют для частиц сферической формы диаметром строго меньше 1,6 мм). Мелкие частицы, образовавшиеся при разных значениях давления, отделяют просеиванием (через адаптированное сито с просветом 200 мкм) и взвешивают.

REL определяют как давление в мегапаскалях (МПа), при котором суммарное количество мелких частиц, прошедших через сито, повышается до 0,5% от массы пробы. Это значение получают, отмечая на графике значения массы получившихся мелких частиц в зависимости от усилия, прикладываемого к слою цеолитового материала, и интерполируя до значения 0,5 мас.% от суммарного количества мелких частиц. Механическая прочность как сопротивление разрушению в слое, как правило, находится в интервале от нескольких сотен кПа до нескольких десятков МПа и в общем случае находится в интервале от 0,3 до 3,2 МПа. Точность определения обычно меньше 0,1 МПа.

Приведенные далее примеры позволяют пояснить цель настоящего изобретения. Примеры приведены только для сведения и не могут каким-либо образом ограничивать разные варианты осуществления настоящего изобретения.

Пример А. Получение цеолитовых адсорбентов на основе цеолита X.

Синтез кристаллов цеолита X с атомным соотношением Si/Al=1,25, со среднечисловым диаметром 1,0 мкм и с атомным соотношением Na/Al=1.

Получали гель с молярным составом 3,5Na₂O-2,8SiO₂-Al₂O₃-130H₂O смешиванием следующих реагентов: силикат натрия, алюминат натрия и вода. Гелю давали созреть при 35°C в течение 20 ч и затем осуществляли кристаллизацию в течение 4 ч при 100°C.

Кристаллы, полученные после фильтрования и промывки, идентифицированы по результатам рентгеноструктурного анализа (анализ способом PCA) как кристаллы фожазита. Химический анализ твердого вещества дал атомное соотношение Si/Al=1,25. Объем микропор, оцененный по уравнению Дубинина-Радушкевича, описанному в технической части по определению характеристик, и выраженный в см³ на грамм сухого адсорбента составил 0,345±0,003 см³/г. Анализ размеров кристаллов цеолита, осуществленный сканирующей электронной микроскопией, показал, что их среднечисловой диаметр ($d_{cristaux}$) составляет 1,0 мкм.

Получение цеолитовых адсорбентов.

Получали однородную смесь и агломерировали 800 г кристаллов цеолита NaX, полученного по методике, описанной ранее, 105 г каолина (в расчете на эквивалентное количество прокаленного вещества) и 45 г коллоидного диоксида кремния, реализуемого под торговым названием "Klebosol™ 30N50" (содержащего 30 мас.% SiO₂ и 0,5 мас.% Na₂O), с некоторым количеством воды, обеспечивающим экструзию смеси. Экструдированные элементы сушили, затем прокаливали при 550°C (прокаливание глины) в токе азота в течение 2 ч и в заключение измельчали таким образом, чтобы получить агломераты, среднечисловой диаметр которых равен 0,5 мм.

Пример 1 (сравнительный).

20 г агломератов, полученных соответственно описанному ранее исходя из кристаллов цеолита X, синтезированных в примере А, помещали в стеклянный реактор, снабженный рубашкой, обеспечивающей регулируемую температуру 100±1°C, затем прибавляли 150 мл водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 2,5 М и далее реакционную смесь перемешивали в течение от 4 до 5 ч.

Затем производили промывку агломератов, осуществляя 3 последовательные операции промывки водой, с последующей разгрузкой реактора. Эффективность промывки контролировали, измеряя конечное значение pH промывной воды, которое должно находиться в интервале от 10,0 до 10,5.

В агломератах осуществляли обмен противоионов приведением в контакт с 0,5 М раствором хлорида бария при 95°C в 4 стадии. На каждой стадии соотношение объема раствора и массы твердого вещества составляло 20 мл/г, а обмен осуществляли каждый раз в течение 4 ч. Между каждым обменом твердое вещество несколько раз промывали для удаления из него избытка соли. Затем агломераты сушили при 80°C в течение 2 ч и в заключение активировали при 250°C в течение 2 ч в токе азота.

Распределение пор и механическую прочность (REL) агломератов определяли описанными ранее способами определения характеристик. Результаты представлены в табл. 1, приведенной далее. Значения пористости ϵ_p , рассчитанной по уравнению 2 при $\delta=0$, и коэффициента извилистости τ представлены в табл. 2, приведенной далее.

Степень обмена в агломератах на барий, рассчитанная исходя из элементного анализа оксидов бария и натрия по рентгеновской флуоресценции, соответственно описанию способов определения характеристик составила $99,6 \pm 0,2\%$. Потеря после прокаливания, определенная соответственно описанному ранее, составила $5,2 \pm 0,1\%$.

Пример 2 (соответственно изобретению).

1-я стадия.

20 г агломератов, полученных исходя из порошка, синтезированного в примере А, помещали в стеклянный реактор, снабженный рубашкой, обеспечивающей регулируемую температуру $100 \pm 1^\circ\text{C}$, затем прибавляли 100 мл водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,5 М и далее реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч.

2-я стадия.

Через 3 ч к полученному раствору прибавляли 100 мл 5,5 М раствора гидроксида натрия, приготовленного предварительно, и выдерживали при температуре $100 \pm 1^\circ\text{C}$ для получения концентрации гидроксида натрия в реакционной смеси, равной 3 М. Далее реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч.

Затем производили промывку агломератов, осуществляя 3 последовательные операции промывки водой, с последующей разгрузкой реактора. Эффективность промывки контролировали, измеряя конечное значение pH промывной воды, которое должно находиться в общем случае в интервале от 10,0 до 10,5.

В агломератах осуществляли реакцию катионообмена приведением в контакт с 0,5 М раствором хлорида бария при 95°C в 4 стадии. На каждой стадии соотношение объема раствора и массы твердого вещества составляло 20 мл/г, а обмен осуществляли каждый раз в течение 4 ч. Между каждым обменом твердое вещество несколько раз промывали для удаления из него избытка соли, осуществляя, например, 4 промывки по 50 мл воды. Затем агломераты сушили при 80°C в течение 2 ч и в заключение активировали при 250°C в течение 2 ч в токе азота.

Полученные вещества анализировали способами анализа, описанными ранее, при этом объем по Дубинину-Радушкевичу составил $0,260 \text{ см}^3/\text{г}$, а REL составила 3,1 МПа.

Потеря после прокаливания, определенная соответственно описанному ранее, составила $5,2 \pm 0,1\%$ для каждой пробы. Степень обмена в агломератах на барий, рассчитанная исходя из элементного анализа оксидов бария и натрия по рентгеновской флуоресценции, соответственно описанию способов определения характеристик составила $99,4 \pm 0,2\%$.

Таблица 1

	REL, МПа	Vg, см ³ /г	Vmi, см ³ /г	Vme, см ³ /г	Vma, см ³ /г	Vme/(Vme+Vma)	Vmi/(Vmi+Vme+Vma)
Пример 1 (сравнительный)	2,62	0,840	0,258	0,014	0,261	5,1%	48%
Пример 2 (по изобретению)	3,10	0,800	0,260	0,008	0,212	3,5%	55%

Таблица 2

	Параметр поверхности S_s в уравнении 2 (рассчитанный по уравнению 3 при $f=0,5$)	Коэффициент извилистости τ (по уравнению 2 при $\delta=0$ и $P_{dc}=87 \text{ МПа}$)	Пористость ϵ_p
Пример 1 (сравнительный)	3,3	3,2	32%
Пример 2 (по изобретению)	3,5	2,1	28%

Пример 3. Испытание по разделению ксилолов (испытание на проскок).

Испытание на проскок (способом фронтальной хроматографии) осуществляли с адсорбентами, описанными в примерах 1 и 2, для оценки их эффективности. Количество адсорбента, использованного для таких испытаний, составляло приблизительно 72 г.

Методика получения кривых проскока включает в себя следующие операции: заполнение колонки через сито и размещение на испытательном стенде;

заполнение растворителем (парадиэтилбензолом) при комнатной температуре;
 постепенный подъем температуры адсорбции при подаче растворителя (5 см³/мин);
 подача растворителя с расходом 20 см³/мин по достижении заданной температуры адсорбции;
 переключение подачи "растворитель/исходная смесь" на подачу исходной смеси (20 см³/мин);
 подача исходной смеси, осуществляемая до тех пор, пока концентрация растворителя в уходящем потоке станет нулевой, с целью достижения термодинамического равновесия.

Давление, достаточное для поддержания жидкофазного состояния исходной смеси, составляет 1 МПа. Температура адсорбции составляет 175°C.

Состав исходной смеси:

паракилол - 45 мас.%;

метаксилол - 45 мас.%;

изооктан - 10 мас.% (изооктан применяется в качестве трассера для оценки неселективного объема и не участвует в разделении).

Таблица 3

Вид адсорбента	П.п.п. ⁽¹⁾ при 950°C	Адсорбционная способность ⁽²⁾	Селективность ⁽³⁾ $\alpha_{PX/MX}$	НЕРТ iC_8 ⁽⁴⁾	НЕРТ PX ⁽⁵⁾
Пример 1 (сравнительный)	5,28	0,211	3,57	3,3	7,1
Пример 2	5,28	0,218	3,63	2,8	6,1

(1) П.п.п.: потеря при прокаливании.

(2) Адсорбционная способность выражена в см³ ароматических углеводородов C₈, адсорбированных одним граммом адсорбента.

(3) PX: параксилол; MX: метаксилол.

(4) НЕРТ iC_8 : высота теоретической тарелки, выраженная в см фронта, до проскока изооктана.

(5) НЕРТ PX: высота теоретической тарелки, выраженная в см фронта, до проскока параксилола.

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что агломераты по настоящему изобретению обеспечивают меньшую высоту теоретической тарелки и фактически более хорошую производительность и более высокую чистоту требуемого соединения.

Пример 4 (сравнительный).

1-я стадия.

20 г агломератов, полученных исходя из порошка, синтезированного в примере А, помещали в стеклянный реактор, снабженный рубашкой, обеспечивающей регулирующую температуру 100±1°C, затем прибавляли 200 мл водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,5 М и далее реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч.

Затем производили промывку агломератов, осуществляя 3 последовательные операции промывки водой, с последующей разгрузкой реактора. Эффективность промывки контролировали, измеряя конечное значение pH промывной воды, которое должно находиться в общем случае в интервале от 10,0 до 10,5.

В агломератах осуществляли реакцию катионообмена приведением в контакт с 0,5 М раствором хлорида бария при 95°C в 4 стадии. На каждой стадии соотношение объема раствора и массы твердого вещества составляло 20 мл/г, а обмен осуществляли каждый раз в течение 4 ч. Между каждым обменом твердое вещество несколько раз промывали для удаления из него избытка соли, осуществляя, например, 4 промывки по 50 мл воды. Затем агломераты сушили при 80°C в течение 2 ч и в заключение активировали при 250°C в течение 2 ч в токе азота.

Полученные вещества анализировали. Объем по Дубинину-Радускевичу составил 0,250 см³/г.

Пример 5 (сравнительный).

1-я стадия.

20 г агломератов, полученных исходя из порошка, синтезированного в примере А, помещали в стеклянный реактор, снабженный рубашкой, обеспечивающей регулирующую температуру 100±1°C, затем прибавляли 200 мл водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 3 М и далее реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч.

Затем производили промывку агломератов, осуществляя 3 последовательные операции промывки водой, с последующей разгрузкой реактора. Эффективность промывки контролировали, измеряя конечное значение pH промывной воды, которое должно находиться в общем случае в интервале от 10,0 до 10,5.

В агломератах осуществляли реакцию катионообмена приведением в контакт с 0,5 М раствором хлорида бария при 95°C в 4 стадии. На каждой стадии соотношение объема раствора и массы твердого вещества составляло 20 мл/г, а обмен осуществляли каждый раз в течение 4 ч. Между каждым обменом твердое вещество несколько раз промывали для удаления из него избытка соли, осуществляя, например, 4 промывки по 50 мл воды. Затем агломераты сушили при 80°C в течение 2 ч и в заключение активировали при 250°C в течение 2 ч в токе азота.

Полученные вещества анализировали. Объем по Дубинину-Радушкевичу составил 0,240 см³/г.

Таблица 4

	Параметр поверхности S_s в уравнении 2 (рассчитанный по уравнению 3 при $f=0,5$)	Коэффициент извилистости τ (по уравнению 2 при $\delta=0$ и $P_{dc}=87$ МПа)	Пористость ϵ_p
Пример 4	3,2	3,3	36%
(сравнительный)			
Пример 5	3,1	3,4	36%
(сравнительный)			

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Цеолитовый адсорбент в форме агломератов, причем указанный адсорбент, содержащий цеолит, выбранный из цеолитов со структурой FAU или цеолита X, отличается

коэффициентом извилистости τ , рассчитанным исходя из распределения пор, определенного порометрией по интрузии ртути, строго больше 1 и строго меньше 3;

пористостью $\epsilon_p = \frac{V_{ma} + V_{me}}{V_g}$, определенной порометрией по интрузии ртути, где V_{ma} означает объем макропор, V_{me} означает объем мезопор, а V_g означает объем гранул, в интервале от 25 до 35%, причем объемы выражены в см³·г⁻¹.

2. Цеолитовый адсорбент по п.1, в случае которого коэффициент извилистости τ находится в интервале от 1,5 до 2,7.

3. Цеолитовый адсорбент по п.1 или 2, в случае которого высокая механическая прочность на разрушение в слое (REL), определенная способом "Shell" серии SMS1471-74, адаптированным для агломератов размером меньше 1,6 мм, превышает или равна 1,0 МПа.

4. Цеолитовый адсорбент по любому из пп.1-3, причем указанный адсорбент отличается размером в интервале от 0,1 до 1 мм, включая граничные значения.

5. Цеолитовый адсорбент по любому из пп.1-4, причем указанный адсорбент содержит больше 90 мас.% одного или нескольких цеолитов.

6. Цеолитовый адсорбент по любому из пп.1-5, в случае которого один или несколько указанных цеолитов находятся в форме кристаллов размером в интервале от 10 до 1500 нм.

7. Цеолитовый адсорбент по любому из пп.1-6, в случае которого распределение пор удовлетворяет следующим неравенствам а) и/или б):

$$\begin{aligned} \text{а) } \frac{V_{me}}{V_{me} + V_{ma}} &\leq 0,1, \\ \text{б) } 0,4 &\leq \frac{V_{mi}}{V_{ma} + V_{me} + V_{mi}}, \end{aligned}$$

где V_{mi} означает объем микропор, выраженный в см³·г⁻¹ и определенный по адсорбции азота.

8. Цеолитовый адсорбент по любому из пп.1-7, содержащий также барий и/или калий.

9. Способ получения цеолитового адсорбента по любому из пп.1-8, в который входят по меньшей мере следующие стадии:

а) стадия смешивания кристаллов по меньшей мере одного цеолита со структурой FAU или цеолита X со связующим веществом, применяемым для агломерации, способной цеолитизироваться с последующим формованием и прокаливанием при температуре в интервале от 500 до 700°C;

б1) первая стадия цеолитизации приведением в контакт материала, полученного на стадии а), с раствором гидроксида щелочного металла с концентрацией в интервале от 0,2 до 0,9 М, включая граничные значения;

б2) вторая стадия цеолитизации приведением в контакт материала, полученного на стадии б1), с раствором гидроксида щелочного металла с концентрацией в интервале от 1,2 до 4,0 М, включая граничные значения;

причем стадии б1 и б2 могут быть осуществлены в любом порядке, а стадии б1 и/или б2 могут быть повторены;

д) стадия промывки и сушки полученного таким образом материала;

е) стадия активации материала, полученного на стадии d), нагреванием до температуры в интервале от 100 до 400°C и выделение цеолитового адсорбента в агломерированной форме.

10. Способ отделения параксилола из фракций изомеров ароматических углеводородов, содержащих 8 атомов углерода, в жидкой фазе адсорбцией параксилола адсорбентом по любому из пп.1-8 или адсорбентом, который может быть получен по п.9 в присутствии десорбента.

11. Способ отделения параксилола из фракций изомеров ароматических углеводородов, содержащих 8 атомов углерода, в газовой фазе адсорбцией параксилола адсорбентом по любому из пп.1-8 или адсорбентом, который может быть получен по п.9 в присутствии десорбента.

12. Способ по любому из пп.10-11, где способ осуществляют в псевдоподвижном слое.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
