

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036571**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.11.25

(21) Номер заявки
201591106

(22) Дата подачи заявки
2013.12.10

(51) Int. Cl. **B01J 20/18** (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
C07C 29/76 (2006.01)
C07C 37/82 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)

(54) ЦЕОЛИТОВЫЕ АДсорбЕНТЫ, СПОСОБ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(31) **1261964**

(32) **2012.12.12**

(33) **FR**

(43) **2015.10.30**

(86) **PCT/EP2013/076021**

(87) **WO 2014/090771 2014.06.19**

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

(72) Изобретатель:
**Бувье Людивин, Кьеже Стефан,
Ларош Катрин, Лефлев Филибер (FR)**

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

(56) **FR-A1-2925366**
FR-A1-2925367
FR-A1-2903978

(57) Настоящее изобретение относится к цеолитовым адсорбентам на основе небольших агрегированных кристаллов барийсодержащего цеолита X, сочетающего оптимальные свойства, такие как селективность и механическая прочность. Эти адсорбенты применяют для отделения фракций ароматических C₈-изомеров и, в частности, ксилолов для отделения замещенных изомеров толуола, таких как нитротолуол, диэтилтолуол или толуолдиамин, для отделения крезолов и для отделения многоатомных спиртов, таких как сахара.

B1**036571****036571****B1**

Область техники

Изобретение относится к адсорбентам в форме агломератов (агломерированный цеолитовый адсорбент) на основе мелких кристаллов цеолитов X, содержащих барий или барий и калий, к способу их изготовления и их применению.

Эти адсорбенты проявляют как оптимальную адсорбционную емкость, так и оптимальную механическую прочность, и их можно использовать, в частности, для получения очень чистого п-ксилола из исходных ароматических углеводородов, содержащих изомеры с 8 атомами углерода.

Известный уровень техники

Применение агломерированных цеолитовых адсорбентов, состоящих из цеолитов X или Y, содержащих, помимо катионов натрия, ионы бария, калия и стронция, по отдельности или в смесях, для селективной адсорбции п-ксилола в смеси ароматических углеводородов хорошо известно при настоящем уровне техники.

В патентах США US 3558730, US 3558732, US 3626020 и US 3663638 показано, что цеолитовые адсорбенты, содержащие алюмосиликаты на основе натрия и бария (US 3960774) или на основе натрия, бария и калия, эффективны для выделения п-ксилола из ароматических C₈-фракций (фракции, содержащие ароматические углеводороды с 8 атомами углерода).

Цеолитовые адсорбенты, описанные в патенте США US 3878127, используют в качестве субстратов для адсорбции в жидкофазных процессах, предпочтительно в модельных противоточных способах, аналогично способам, описанным в патенте США US 2985589, которые применимы, в частности, в случае ароматических C₈-фракций.

В перечисленных выше патентах цеолитовые адсорбенты находятся в порошкообразной форме или в форме агломератов, состоящих главным образом из цеолитов и содержащих до 20 вес.% инертного связующего.

Синтез цеолитов X, как правило, осуществляют путем нуклеации и кристаллизации алюмосиликатных гелей. Обычно кристаллы цеолитов изготавливают из водных натрийсодержащих растворов (например, водного раствора гидроксида натрия), и при необходимости катионы натрия можно заменить (путем обмена), целиком или частично, другими катионами, например барием и калием. Такой обмен катионов можно осуществить до и/или после агломерации порошкообразного цеолита при помощи связующего для агломерации согласно традиционным способам, известным экспертам в данной области техники.

Синтез цеолитов X позволяет получить кристаллы (как правило, в виде порошка), применение которых в промышленных масштабах особенно сложно (значительное падение давления во время работ). При этом предпочтение отдают агломерированной форме этих кристаллов в виде зерен, продуктов, уплотненных центрифугированием, и других агломератов, причем указанные формы можно получить путем экструзии, гранулирования и других способов агломерирования, известных экспертам в данной области техники. Для этих агломератов нехарактерны недостатки, типичные для порошкообразных материалов.

Эти агломераты, в форме блоков, шариков, экструдатов и пр., как правило, состоят из кристаллов цеолита (цеолитов), включающих активный компонент (в отношении адсорбции) и связующее, предназначенное для обеспечения когезии кристаллов в форме агломератов и сообщения им механической прочности, достаточной для противостояния вибрации и движениям, которым они подвергаются во время операций по отделению изомеров от ароматических C₈-фракций.

Однако адсорбционные свойства этих агломератов очевидно хуже, чем в случае сформированного из кристаллов порошка, из-за присутствия связующего для агломерации, которое инертно в отношении адсорбции.

Были предложены различные средства для преодоления этого недостатка связующего для агломерации, которое инертно в отношении адсорбции, включая превращения всего или по меньшей мере части связующего для агломерации в цеолит, активный с точки зрения адсорбции. Сейчас эта операция хорошо известна экспертам в данной области техники, например, под названием "цеолитизация". Для облегчения этой операции используют цеолитизуемые связующие, как правило, принадлежащие к семейству каолинитов, и предпочтительно их подвергают предварительной термообработке, как правило, при температурах между 500 и 700°C.

Альтернативный вариант состоит в формовании каолиновых зерен и затем в цеолитизации каолина; соответствующий принцип изложен в работе "Цеолитовые молекулярные сита", Д.У. Брек (D.W. Breck) (John Wiley and Sons, New York, 1973), стр. 313 и далее. Эту технологию успешно применяли при производстве зерен цеолита A или цеолита X, состоящего вплоть до 95 вес.% из самого цеолита и остатка непревращенного связующего (см., например, патент США US 3119660, где обнаружено, что производство цеолита X требует добавления источника оксида кремния в реакционную среду).

В патентной заявке Франции FR 2789914 описан способ изготовления агломератов на основе цеолита X с соотношением Si/Al между 1,15 и 1,5, где часть атомов заменена на барий и в некоторых случаях калий, путем агломерирования порошка указанного цеолита X при помощи связующего, источника оксида кремния и карбоксиметилцеллюлозы, а затем цеолитизации связующего путем погружения агломерата в щелочной раствор. После обмена ионов цеолита на ионы бария (и в некоторых случаях калия) и

активации полученные таким образом агломераты проявляют с точки зрения адсорбции п-ксилола, присутствующего в ароматических фракциях C_8 , улучшенные свойства по сравнению с адсорбентами, изготовленными из того же количества цеолита X и связующего, но в отсутствие цеолитизации связующего.

Совсем недавно в патенте США US 7820869 описан способ отделения п-ксилола, присутствующего в ароматических фракциях, путем применения адсорбента, не содержащего связующих, т.е. не содержащего аморфного материала или содержащего аморфный материал в количестве менее 2 вес.%, на основе цеолита X, для которого потери при прокаливании составляют от 3% до 5%. Эти адсорбенты получают после стадии цеолитизации связующего, и они не содержат или содержат в количестве менее 2 вес.% и часто в количестве менее 0,5 вес.% аморфный или нецеолитовый материал. Они проявляют улучшенную адсорбционную емкость и обладают улучшенными транспортными свойствами в процессах низкотемпературного короткоциклового разделения. С другой стороны, информация о механической прочности таких частиц, не содержащих связующие, отсутствует.

В дополнение к хорошей селективности в отношении соединения, выделяемого из реакционной смеси, адсорбент должен обладать хорошими характеристиками переноса материала для гарантии достаточного числа теоретических тарелок для осуществления эффективного разделения веществ в смеси, как показано Рутвеном (Ruthven) в работе, озаглавленной "Принципы адсорбции и адсорбционных процессов" (John Wiley & Sons, 1984), стр. 326 и 407. Рутвен показывает (там же, стр. 243), что в случае адсорбента в форме агломератов (агломерированный цеолитовый адсорбент) общий перенос материала зависит от добавления внутрикристаллического диффузионного сопротивления и диффузионного сопротивления между кристаллами.

Межкристаллическое диффузионное сопротивление пропорционально квадрату радиусов между кристаллами и обратно пропорционально коэффициенту диффузии молекул внутри кристалла.

Диффузионное сопротивление между кристаллами (также известное как сопротивление макропор), со своей стороны, пропорционально квадрату радиусов агломератов и обратно пропорционально коэффициенту диффузии молекул в макропорах. Для данной структуры цеолита, данного размера агломератов и данной рабочей температуры коэффициенты диффузии фиксированы, и единственный способ улучшения транспортных свойств материала состоит в снижении размера кристаллов. Ускорение общего транспорта, таким образом, обеспечивается снижением размера кристаллов.

Для оценки этого улучшения в кинетике переноса можно использовать теорию тарелок, описанную Рутвеном (Ruthven) в "Принципах адсорбции и процессов адсорбции" (Principles of Adsorption and Adsorption Processes), там же, стр. 248-250. Этот подход основан на представлении колонки в виде конечного числа гипотетических реакторов с идеальным перемешиванием (теоретические этапы). Эквивалентная высота теоретических тарелок - это прямая мера продольного размывания зон и сопротивления переносу материала в системе.

В патенте США US 7812208 описан способ отделения п-ксилола, присутствующего в ароматических фракциях, путем применения адсорбента, не содержащего связующих, т.е. не содержащего аморфного материала или содержащего аморфный материал в количестве менее 2 вес.%, на основе цеолита X, для которого средний размер кристаллов составляет менее 1,8 мкм. Эти адсорбенты получают после стадии цеолитизации связующего. Эти адсорбенты отличаются улучшенными свойствами в отношении переноса и адсорбции и не содержат или содержат в количестве менее 2 вес.% и часто в количестве менее 0,5 вес.% аморфный или нецеолитовый материал. С другой стороны, информация о механической прочности таких частиц, не содержащих связующие, отсутствует.

Третье свойство адсорбента, необходимое для гарантии хорошей эффективности жидкофазного разделения при модельном противоточном способе, - это высокая механическая прочность. Это связано с тем, что при стандартных рабочих условиях при этом типе процесса адсорбент подвергают действию значительных механических напряжений на промышленных установках, что приводит к формированию мелких частиц и снижению производительности (см., например, "Первичный анализ состояния установки для адсорбции ксилола", Ли и др. (Li et al., Jingxi Shiyong Huagong, 2004 (4), 54-55)) пропорционально снижению механической прочности адсорбента.

Так, в патентной заявке Франции FR 2903978 описан способ изготовления агломератов на основе цеолита X с мелкими кристаллами с размером менее 1,7 мкм и молярным отношением Si/Al $1,15 < Si/Al < 1,5$, где часть атомов заменена на барий и в некоторых случаях калий, путем агломерирования порошка цеолита X при помощи связующего, источника оксида кремния и карбоксиметилцеллюлозы с последующей цеолитизацией связующего путем погружения агломерата в щелочной раствор. После обмена ионов цеолита на ионы бария (и в некоторых случаях ионы калия) и активации полученные таким образом агломераты отличаются лучшими транспортными свойствами в процессах отделения п-ксилола, присутствующего в ароматических фракциях, при одновременном повышении их механической прочности.

Таким образом, известно, что агломерированные цеолитовые адсорбенты на основе цеолита X, подвергнутого обмену с барием (или барием и калием), хорошо адсорбируют ксилолы и проявляют хорошую селективность в отношении п-ксилола, присутствующего в ароматических C_8 -фракциях, в жидкой фазе.

Кроме того, из международного патента WO 2008/009845 известно, что мелкие кристаллы цеолита (цеолитов), как правило, обеспечивают более эффективный транспорт материала, но меньшую механическую прочность, чем в случае кристаллов того же цеолита большего размера.

Таким образом, эксперт в данной области техники будет ожидать получения агломерированных цеолитовых адсорбентов на основе цеолита X с небольшими кристаллами, содержащими барий (или барий и калий), с хорошими свойствами в отношении адсорбции п-ксилола, хорошей селективностью и хорошими транспортными свойствами материала и, таким образом, будет ожидать, что подобные адсорбенты будут проявлять хорошие исходные свойства в отношении отделения п-ксилола, присутствующего в ароматических C₈-фракциях, в жидкофазном процессе, например, в случае модельного противоточного способа.

При известном уровне техники считается, что цеолитизация агломерированных адсорбентов позволяет повысить адсорбционную способность. При известном уровне техники эксперт должен понимать, что он может провести полную конверсию связующего в цеолит для получения максимальной адсорбционной способности без предварительной модификации механических свойств указанных агломерированных адсорбентов.

На самом деле, изобретатели в настоящее время обнаружили, что после полного превращения связующего в цеолит механические свойства не всегда сохраняются или оптимизируются. Таким образом, остается потребность в получении агломерированных цеолитовых адсорбентов, проявляющих хорошие механические свойства и хорошую селективность, в частности, с точки зрения выделения изомеров ксилола из ароматических C₈-фракций. Так, изобретатели обнаружили, что имеется компромисс между оптимальной адсорбцией и оптимальной механической прочностью.

Таким образом, цель настоящего изобретения заключается в получении агломерированных цеолитовых адсорбентов на основе цеолита X из мелких кристаллов, содержащих барий или барий и калий, где указанные адсорбенты отличаются:

хорошей селективностью,
улучшенными транспортными свойствами,
оптимальной адсорбционной способностью и
хорошей механической прочностью,
для отделения п-ксилола, присутствующего в ароматических C₈-фракциях, в жидкофазном процессе, например, при модельном противоточном процессе.

Изобретатели обнаружили, что цеолитовые адсорбенты на основе цеолита X из мелких кристаллов, агломерированные с цеолитизуемым связующим, где связующее подвергли реакции полной или практически полной цеолитизации, так, что происходит относительно полная или почти полная конверсия связующего в активный материал, не обладают максимальной адсорбционной способностью или хорошей механической прочностью.

Изобретатели обнаружили, что наилучший компромисс между максимальной адсорбционной способностью и высокой механической прочностью имеет место не в случае максимальной степени цеолитизации, но в случае такой степени цеолитизации, при которой содержание нецеолитовой фазы в адсорбенте составляет от 2 до 5 вес.% в расчете на общий вес указанного адсорбента.

Результаты изобретения

Первый предмет настоящего изобретения, таким образом, это агломерированный цеолитовый адсорбент с оптимизированными свойствами, в частности, в отношении отделения п-ксилола из ароматических C₈-фракций. Агломерированный цеолитовый адсорбент проявляет максимальную селективность в отношении п-ксилола и перенос материала, а также максимальную механическую прочность в сочетании с оптимальной адсорбционной емкостью, и в особенности пригоден для применения в способе отделения п-ксилола в жидкой фазе, предпочтительно в модельном противоточном способе.

Таким образом, настоящее изобретение относится к агломерированному цеолитовому адсорбенту на основе кристаллов цеолита X и по меньшей мере одной нецеолитовой фазы, в которой адсорбент следующий:

для кристаллов цеолита X характерен:

i) среднечисловой диаметр, меньше или равный 1,7 мкм, предпочтительно меньше или равный 1,5 мкм и более предпочтительно меньше или равный 1,2 мкм,

ii) атомное отношение Si/Al между 1,0 и 1,50, предпочтительно между 1,05 и 1,50 и более предпочтительно между 1,10 и 1,50, включая крайние значения,

содержание по весу нецеолитовой фазы (NZP) таково, что $2,0\% < \text{NZP} < 5,0\%$, предпочтительно таково, что $3,0\% < \text{NZP} < 5,0\%$, более предпочтительно таково, что $3,0\% < \text{NZP} < 4,0\%$, более предпочтительно таково, что $3,2\% < \text{NZP} < 3,7\%$, по весу в расчете на полный вес адсорбента,

содержание по весу оксида бария (BaO) больше 23%, предпочтительно больше 32% и более предпочтительно 33% в расчете на полный вес адсорбента,

содержание по весу оксида калия K₂O меньше 9%, предпочтительно меньше 8% и более предпочтительно между 0 и 2%, более предпочтительно между 0 и 1%, включая крайние значения, в расчете на полный вес адсорбента, и

общее содержание по весу оксидов щелочного металла или ионов щелочноземельных металлов, иных, нежели BaO и K_2O , меньше 5% и предпочтительно между 0 и 2% и более предпочтительно между 0 и 1%, включая крайние значения, в расчете на общий вес адсорбента.

Агломерированный цеолитовый адсорбент в соответствии с настоящим изобретением - это адсорбент на основе кристаллов цеолита типа фюзита, как правило, обозначаемого буквой X. Термин "цеолит X" означает цеолиты, в которых атомное отношение Si/Al составляет от 1,00 до 1,50, включая крайние значения, предпочтительно от 1,05 до 1,50, включая крайние значения, и более предпочтительно от 1,10 до 1,50, включая крайние значения.

В настоящее время считается, что цеолиты X формируют две подгруппы, обозначаемые как цеолиты LSX и цеолиты MSX. Для цеолитов LSX характерно атомное отношение Si/Al , равное приблизительно 1, а для цеолитов MSX характерно атомное отношение Si/Al между приблизительно 1,05 и приблизительно 1,15, включая крайние значения.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения для кристаллов цеолита X характерно атомное отношение Si/Al между 1,10 и 1,50, включая крайние значения. Согласно предпочтительному варианту осуществления кристаллы цеолита X - это кристаллы цеолита LSX с атомным отношением Si/Al , равным приблизительно 1. Однако изобретение не исключает адсорбент из смесей из двух и более типов цеолитов X согласно данному определению.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения среднечисловой диаметр кристаллов цеолитов X составляет предпочтительно от 0,1 мкм и 1,5 мкм, более предпочтительно от 0,1 мкм и 1,2 мкм, включая крайние значения.

Таким образом, цеолитовые адсорбенты в соответствии с настоящим изобретением включают кристаллы цеолита (цеолитов) X и по меньшей мере одну нецеолитовую фазу (NZP), т.е. некристаллическую фазу, которая фактически инертна в отношении адсорбции. Степень кристалличности адсорбента в соответствии с настоящим изобретением измеряют при помощи рентгенографического дифракционного анализа, который, как известно экспертам в данной области техники, обозначают аббревиатурой XRD.

Цеолитовый адсорбент в настоящем изобретении предпочтительно находится в форме агломератов, т.е. состоит из кристаллов цеолита (цеолитов) и по меньшей мере одной нецеолитовой фазы, содержащей по меньшей мере одно связующее для агломерации, которое обеспечивает взаимную когезию кристаллов. Далее в настоящем описании агломерированный цеолитовый адсорбент в данном изобретении без исключения обозначается как агломерированный цеолитовый адсорбент, цеолитовый адсорбент или, еще проще, агломерат (агломераты).

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения для цеолитового адсорбента характерно содержание оксида бария (BaO) от 33 до 42%, включая крайние значения, и, как правило, от 35 до 38%, включая крайние значения, по весу в расчете на общий вес адсорбента.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения цеолитовый адсорбент согласно данному изобретению отличается потерями при прокаливании, измеренными при 950°C согласно стандарту NF EN 196-2, от 4,0 до 7,7%, предпочтительно от 4,5 до 6,5% и еще более предпочтительно от 4,8 до 6%, включая крайние значения.

Как указано выше, цеолитовый адсорбент в соответствии с настоящим изобретением, как ни странно, представляет собой оптимальный компромисс между адсорбционной способностью и механической прочностью. Эту механическую прочность измеряют при помощи прибора Shell Method Series SMS1471-74, приспособленного для агломератов с размером менее 1,6 мм и для давления, как правило, больше или равного 1,8 МПа, более предпочтительно больше или равного 2 МПа и, как правило, больше или равного 2,1 МПа.

В свою очередь, адсорбционную емкость измеряют по данным объема микропор в адсорбенте, где объем оценивали по уравнению Дубинина-Радускевича относительно адсорбции азота (N_2) при температуре 77K, после дегазации в вакууме при 300°C в течение 16 ч. Таким образом, измеренный объем микропор в цеолитовых адсорбентах в данном изобретении больше 0,250 $\text{см}^3/\text{г}$, как правило, в диапазоне от 0,256 $\text{см}^3/\text{г}$ до 0,288 $\text{см}^3/\text{г}$.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретение относится к способу изготовления агломерированных цеолитовых адсорбентов, как указано выше, где способ включает по меньшей мере следующие стадии:

а) агломерации кристаллов цеолита X со среднечисловым диаметром, меньше или равным 1,7 мкм, предпочтительно меньше или равным 1,5 мкм и более предпочтительно меньше или равным 1,2 мкм, с атомным отношением Si/Al между 1,00 и 1,50, предпочтительно между 1,05 и 1,50 и еще более предпочтительно между 1,10 и 1,50, включая крайние значения; со связующим, отвечающим по меньшей мере 80 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 90 вес.% и более предпочтительно по меньшей мере 95 вес.% цеолитизуемой глины; и с источником оксида кремния; с последующим формированием агломератов и, наконец, сушкой и обжигом указанных агломератов,

б) цеолитизации указанного цеолитизуемого связующего путем приведения агломератов, полученных на этапе а), в контакт с основным щелочным раствором,

с) катионного обмена агломератов после этапа б) путем приведения их в контакт с раствором ионов

бария или ионов бария и ионов калия,

d) необязательного катионного обмена путем приведения агломератов после этапа с) в контакт с раствором ионов калия,

e) последующей промывки и сушки полученных таким образом агломератов и

f) изготовления цеолитового адсорбента путем активации агломератов, полученных на этапе e).

Размер кристаллов цеолита X, применяемых на этапе a), и кристаллов цеолита X в агломератах оценивают при помощи измерения на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Такие измерения SEM также позволяют подтвердить присутствие нецеолитовой фазы, содержащей, например, остаточное связующее (связующее, не перешедшее в цеолит на этапе цеолитизации) или любую другую аморфную фазу в агломератах.

Наиболее обычные коммерческие кристаллы цеолита X, как правило, обладают диаметром, больше или равным 1,8 мкм. Кристаллы, применяемые в настоящем изобретении, предпочтительно обладают среднечисловым диаметром, меньшим или равным 1,7 мкм, предпочтительно строго меньшим 1,5 мкм и еще более предпочтительно меньшим или равным 1,2 мкм. Кристаллы со среднечисловым диаметром, строго меньшим 1,2 мкм, считаются очень мелкими кристаллами. В настоящем документе термин "среднечисловой диаметр" или "размер" применяют для кристаллов цеолитов и для агломератов. Способ измерения этих величин изложен дальше в описании.

Агломерирование и формирование (этап a) можно осуществить в соответствии с любым способом, известным экспертам в данной области техники, таким как экструзия, прессование, агломерация и др. Соотношение использованного связующего для агломерации (см. определение ниже) и цеолита, как правило, соответствует значениям, применяемым при известном уровне техники, т.е. от 5 вес. частей до 20 вес. частей связующего на от 95 вес. частей до 80 вес. частей цеолита. Агломераты, полученные на этапе a), в форме шариков, экструдатов и др., как правило, обладают среднечисловым диаметром или длиной (большее измерение в отсутствие сферичности) между 0,4 и 2 мм, в частности, между 0,4 и 0,8 мм и предпочтительно между 0,4 и 0,65 мм, включая крайние значения.

По завершении этапа a) наиболее мелкие частицы агломератов можно удалить путем обработки циклоном и/или просеивания, и/или избыточно крупные частицы можно удалить путем просеивания или измельчения, например, в случае экструдатов.

Связующее для агломерации, применяемое на этапе a), отвечает по меньшей мере 80 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 90 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 95 вес.% и еще более предпочтительно по меньшей мере 96 вес.% цеолитизуемой глины и может также содержать другие неорганические связующие, такие как бентонит, аттапульгит и др. Термин "цеолитизуемая глина" означает глину или смесь глин, которую можно превратить в цеолитовый материал, как правило, при взаимодействии с основным щелочным раствором. Цеолитизуемая глина, как правило, принадлежит к семейству каолинов, каолинитов, накритов, диккитов, галлуазитов и/или метакаолинов.

Каолин предпочтителен и используется наиболее часто.

Порошок, сформированный из цеолита X и применяемый на этапе a), можно получить при синтезе кристаллов цеолита X, содержащих преимущественно и даже исключительно катионы натрия, например, цеолиты NaX (или 13X), но не будет отклонением от объема изобретения использовать порошок, который был подвергнут между синтезом в форме NaX и применением на этапе a) одному или нескольким катионным обменов. В этом случае последующие стадии катионного обмена с) и d) становятся ненужными.

Оптимальный источник оксида кремния может принадлежать к любому типу, известному эксперту в данной области техники, который является специалистом по синтезу цеолитов; например, это может быть коллоидный оксид кремния, диатомовые водоросли, перлит, зольная пыль, песок или любая другая форма твердого оксида кремния.

Во время этапа a) к порошку, сформированному из цеолита X, можно также добавить связующее и добавки, например, добавки, предназначенные для облегчения агломерации или улучшения затвердевания сформированных агломератов, такие как лигнин, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза и другие добавки, известные экспертам в данной области техники.

После сушки на этапе a) проводят отжиг, как правило, при температуре между 500 и 600°C, что позволяет превратить цеолитизуемую глину, обычно каолин, в метакаолин, который затем можно превратить в цеолит на этапе цеолитизации (этап b)). Соответствующий принцип изложен в работе "Цеолитовые молекулярные сита" Д.У. Брека (D.W. Breck) (John Wiley and Sons, New York, 1973), стр. 314-315.

Цеолитизацию связующего для агломерации проводят согласно любому методу, который в настоящее время хорошо известен эксперту в данной области техники и может, например, быть осуществлен путем погружения продукта, полученного на этапе a), в базовый щелочной раствор, как правило, водный раствор, например, водный раствор гидроксида натрия и/или гидроксида калия.

Изобретатели обнаружили, что минимальное количество по весу нецеолитовой фазы не совпадает в точности с необходимым для обеспечения оптимальных механических свойств в отношении прочности слоя (BS); как правило, значение BS должно быть больше или равно 1,8 МПа, предпочтительно больше или равно 2 МПа для определенного выше типа цеолитового адсорбента. Таким образом, цеолитизацию

следует строго контролировать для получения оптимального компромисса между весом нецеолитовой фазы (NZP) и механической прочностью, в частности, BS. Как указано выше, агломерированный цеолитовый адсорбент в настоящем изобретении отвечает такому количеству (по весу) нецеолитовой фазы (NZP), как $2,0\% < \text{NZP} < 5,0\%$.

Параметры, которые могут влиять на оптимальную степень цеолитизации во время синтеза цеолитового адсорбента в соответствии с изобретением, - это, как правило, концентрация применяемого щелочного раствора, температура, при которой осуществляют цеолитизацию, и продолжительность реакции цеолитизации, т.е. время пребывания цеолитового адсорбента в указанном использованном щелочном растворе.

Таким образом, этап цеолитизации в соответствии со способом в изобретении позволяет обеспечить в цеолитовом адсорбенте оптимальный компромисс между адсорбционной способностью и механической прочностью, в частности BS. Примеры, приведенные дальше для иллюстрации настоящего изобретения, показывают, что оптимальный компромисс обеспечивается изменением концентрации базового щелочного раствора, температуры цеолитизации и продолжительности цеолитизации.

Как правило, концентрация щелочного раствора для цеолитизации составляет предпочтительно от 0,5 до 5 М. Цеолитизацию предпочтительно осуществляют при повышенной температуре, превышающей температуру окружающей среды, и, как правило, при температурах порядка 80-100°C, например, между температурой окружающей среды (т.е. приблизительно 20°C) и точкой кипения щелочного раствора цеолитизации.

Продолжительность процесса цеолитизации, как правило, составляет от нескольких десятков минут до нескольких часов, предпочтительно от приблизительно 1 до 8 ч и более предпочтительно от приблизительно 2 до 6 ч.

Этап с) обмена бария с катионом цеолита осуществляют в соответствии с традиционными способами, известными эксперту в данной области техники и, как правило, позволяющими привести агломераты, полученные на этапе b) (или этапе d), в контакт с солью бария, такой как хлорид бария (BaCl_2), в водном растворе при температуре между температурой окружающей среды и 100°C и предпочтительно между 80 и 100°C. Для быстрого получения больших количеств оксида бария, т.е. предпочтительно больше 32 вес.% в расчете на общий вес агломерата и предпочтительно в диапазоне от 33 до 42 вес.% и наиболее предпочтительно в диапазоне от 35 до 38 вес.% в расчете на общий вес агломерата, предпочтительно работать с большим избытком иона бария в расчете на катионы цеолита, с которыми желательно провести обмен, как правило, при избытке порядка 10-12 раз, предпочтительно в результате последовательных обменов.

Возможный обмен с калием (этап d) можно осуществить до и/или после обмена с барием (этап с). Как указано выше, также можно осуществить агломерацию на этапе а) порошка, сформированного из цеолита X, уже содержащего ионы калия (предварительный обмен катионов, присутствующих в исходном цеолите X, как правило, катионов натрия, на катионы калия до этапа а), и пропустить (или не пропускать) этап d).

Затем осуществляют операцию промывки, обычно и предпочтительно водой, с последующей операцией сушки полученного таким образом агломерата.

Активацию, следующую за операцией сушки, как правило, осуществляют при помощи способов, известных эксперту в данной области техники, например, при температуре, как правило, между 100 и 400°C, предпочтительно между 200 и 300°C. Цель данного этапа е) активации заключается в фиксации содержания воды, а также потерь при прокаливании адсорбента оптимальным образом для предполагаемого применения. Активацию обычно выполняют при помощи термальной активации, которую предпочтительно осуществляют между 200 и 300°C, в течение периода времени, определяемого как функция желательного содержания воды и желаемых потерь при прокаливании, как правило, от 1 до 6 ч.

Настоящее изобретение также относится к применению описанных выше цеолитовых адсорбентов в качестве субстратов для адсорбции, способных успешно заменить субстраты для адсорбции, описанные в литературе, т.е. цеолиты X, содержащие оксид бария, или цеолиты X, содержащие оксид бария и оксид калия, и, в частности, к применению, изложенному ниже:

- отделение фракций ароматических C_8 -изомеров и, в частности, ксилолов,
- отделение замещенных изомеров толуола, таких как нитротолуол, диэтилтолуол, толуолдиамин и др.,
- отделение крезолов,
- отделение многоатомных спиртов, такие как сахара.

Данное изобретение относится, в частности, к улучшению способа извлечения п-ксилола из фракций ароматических изомеров с 8 атомами углерода, состоящего в применении в качестве субстрата для адсорбции п-ксилола агломерированного цеолитового адсорбента согласно настоящему изобретению для применения в жидкофазных процессах, а также в газофазных процессах, где указанные процессы осуществляют предпочтительно в присутствии десорбента.

Таким образом, желательный продукт (п-ксилол) можно отделить при помощи (массовой) препаративной адсорбционной жидкостной хроматографии и предпочтительно непрерывно в модельном под-

вижном слое, т.е. в условиях модельного противотока или в условиях модельного прямого потока, конкретнее, в условиях модельного противотока.

Рабочие условия в промышленной адсорбционной установке модельного противоточного типа обычно следующие:

число слоев 6-30,

число зон: по меньшей мере 4 рабочих зоны, каждая из которых расположена между точкой ввода и точкой извлечения,

температура между 100 и 250°C, предпочтительно между 150 и 190°C,

давление в промышленной установке между давлением насыщения ксилолов при температуре процесса и 3 МПа,

соотношение скоростей потока десорбента и исходного материала от 0,7 до 2,5, например, от 0,9 до 1,8 для отдельной (обособленной) адсорбционной установки и от 0,7 до 1,4 для адсорбционной установки в сочетании с кристаллизатором,

степень вторичного использования от 2,5 до 12, предпочтительно от 3,5 до 6.

В отношении этого можно сослаться на данные патентов США US 2985589, US 5284992 и US 5629467.

Рабочие условия в модельной прямоточной промышленной адсорбционной установке, как правило, те же, что и при работе в модельных противоточных условиях, за исключением степени вторичного прохода, которая составляет обычно от 0,8 до 7. В этом отношении можно сослаться на патенты США US 4402832 и US 4498991.

Растворитель для десорбции может быть любым десорбентом, известным эксперту в данной области техники, с точкой кипения ниже точки кипения исходного сырья, таким как толуол, но также и десорбентом с точкой кипения выше точки кипения исходного сырья, таким как п-диэтилбензол (PDEB). Селективность адсорбентов согласно настоящему изобретению для адсорбции п-ксилола, присутствующего в ароматических C₈-фракциях, оптимальна в случае, когда потери при прокаливании, измеренные при 900°C, как правило, составляют от 4,0% до 7,7% и предпочтительно от 4,7% до 6,1%.

Описание чертежей

Изменение в механической прочности слоя (BS) и в содержании нецеолитовой фазы (NZP) как функция одного из факторов, позволяющих контролировать цеолитизацию, в данном случае, продолжительность реакции цеолитизации, представлено на фигуре. Как ни странно, на этом чертеже показано, что продление времени цеолитизации с целью снижения содержания нецеолитовой фазы приводит, напротив, к резкому снижению количества кристаллической фазы и одновременно снижению механической прочности слоя цеолитового адсорбента. Таким образом, реакцию цеолитизации следует строго контролировать для получения цеолитового адсорбента, для которого характерны как оптимальная адсорбционная емкость, так и оптимальные механические свойства в отношении механической прочности слоя.

Способы охарактеризовывания

Определение размера частиц в кристаллах

Среднечисловой диаметр кристаллов цеолита X, применяемых на этапе а), и кристаллов цеолита X, присутствующих в агломератах, оценивают при помощи измерения на сканирующем электронном микроскопе (SEM).

Для оценки размера кристаллов цеолита в образцах была получена группа фотографий при увеличении по меньшей мере 5000. Затем был измерен диаметр по меньшей мере 200 кристаллов при помощи специального программного обеспечения, например, пакета Smile View с редактором LoGraMi. Точность составляет порядка 3%.

Химический анализ цеолитовых адсорбентов - отношение Si/Al и степень обмена:

Элементный химический анализ конечного продукта, полученный по завершении этапов а)-f), описанных выше, можно осуществить с применением различных аналитических методов, известных экспертам в данной области техники. Можно упомянуть среди таких методов способ химического анализа при помощи рентгеновской флуоресценции, как в описании в стандарте NF EN ISO 12677:2011, с применением волнового дисперсионного спектрометра (WDXRF), например, Tiger S8 (Bruker).

Рентгеновская флуоресценция - это неdestructивный спектральный метод, основанный на фотолюминесценции атомов в рентгеновской области для определения элементного состава образца. Возбуждение атомов, как правило, рентгеновским лучом или при бомбардировке электронами приводит к генерации характерного излучения в результате возвращения атомов в основное состояние. Спектр рентгеновской флуоресценции обладает тем преимуществом, что он не очень зависит от химического состава элемента, что обеспечивает точный анализ, как количественный, так и качественный. Как правило, при этом погрешность измерения после калибровки составляет для каждого оксида менее 0,4 вес.%.

Такой элементный анализ позволяет как подтвердить атомное соотношение Si/Al в цеолите в агломерате, так и подтвердить качество ионного обмена, описанного на этапе с) и необязательном этапе d). В описании в настоящем изобретении погрешность измерения атомного отношения Si/Al составляет $\pm 5\%$.

Качество ионного обмена связано с числом молей оксида натрия, Na₂O, остающегося в агломериро-

ванном цеолитовом адсорбенте после обмена. В частности, степень обмена с ионами бария оценивают по соотношению числа молей оксида бария, BaO, и числа молей сочетания BaO+Na₂O. Аналогично, степень обмена с ионами бария и калия оценивают по соотношению числа молей сочетания оксид бария + оксид калия (BaO+K₂O) и числа молей сочетания BaO+K₂O+Na₂O. Следует отметить, что содержание различных оксидов приведено в весовых процентах в расчете на общий вес безводного цеолитового адсорбента.

Определение размера частиц в цеолитовых адсорбентах:

Среднечисловой диаметр цеолитовых адсорбентов, полученных по завершении этапа а) агломерации и формования, определяют путем анализа распределения частиц по размерам в образце агломерата путем построения графика согласно стандарту ISO 13322-2:2006 с применением конвейерной ленты, что позволяет пропускать образец перед линзой камеры.

Затем рассчитывают среднечисловой диаметр по распределению размеров частиц согласно стандарту ISO 9276-2:2001. В настоящем документе термин "среднечисловой диаметр" или "размер" применяют для агломерированных цеолитовых адсорбентов. Точность составляет порядка 0,01 мм для диапазона размеров агломератов в настоящем изобретении.

Механическая прочность цеолитовых адсорбентов:

Раздавливающее усилие, приложенное к слою цеолитовых адсорбентов, как описано в настоящем изобретении, охарактеризовано в соответствии с серией методов Shell Method Series SMS1471-74 (Shell Method Series SMS 1471-74 "Определение объемного раздавливающего усилия в отношении катализаторов. Способ прессования-просеивания"), в сочетании с устройством BCS Tester (Vinci Technologies). Этот способ, обычно предназначенный для охарактеризовывания катализаторов от 3 до 6 мм, основан на применении сита на 425 мкм, что позволяет, в частности, отделять порошок, полученный во время раздавливания. Применение сита на 425 мкм остается целесообразным для частиц с диаметром более 1,6 мм, но его следует подстраивать в соответствии с определением размеров частиц агломератов, которые требуется охарактеризовать.

Агломераты в настоящем изобретении, как правило, в виде шариков или экструдатов, обычно имеют среднечисловой диаметр или длину, т.е. большее измерение в случае несферических агломератов, от 0,4 до 2 мм, в частности, от 0,4 мм до 0,8 мм и предпочтительно от 0,4 до 0,65 мм. Таким образом, вместо сита на 425 мкм, упомянутого в стандартном каскадном способе SMS1471-74, используют сито на 200 мкм.

Протокол измерения следующий: образец из 20 см³ агломератов, заранее просеянный через соответствующее сито (200 мкм) и заранее высушенный в печи при 250°C (вместо 300°C, как указано в Стандартном каскадном способе SMS1471-74) в течение по меньшей мере 2 ч, помещают в металлический цилиндр в известным внутренним диаметром. К данному образцу прилагают постоянно ступенчато возрастающую силу при помощи поршня через слой 5 см³ стальных шариков для достижения наилучшего распределения силы, сообщаемой поршнем агломератам (применение шариков с диаметром 2 мм для частиц сферической формы с диаметром строго меньше 1,6 мм). Мелкий порошок, получаемый на различных стадиях прессования, разделяют путем просеивания (соответствующее сито на 200 мкм) и взвешивают.

Раздавливающее усилие в отношении слоя определяется как давление в мегапаскалях (МПа), при котором общее количество порошка, проходящего через сито, достигает 0,5 вес.% образца. Это значение получают путем нанесения на график веса порошка как функции силы, приложенной к слою цеолитового адсорбента, и путем интерполяции к 0,5 вес.% общего количества порошка. Механическая прочность разрушаемого слоя, как правило, составляет от нескольких сотен кПа и нескольких десятков МПа и обычно находится в диапазоне от 0,3 МПа до 3,2 МПа. Точность, как правило, составляет менее 0,1 МПа.

Нецеолитовая фаза цеолитовых адсорбентов:

Содержание нецеолитовой фазы, например остаточного нецеолитового связующего или любой другой аморфной фазы, после цеолитизации рассчитывают в соответствии со следующим уравнением:

$$NZP=100-\sum(ZP),$$

где ZP представляет собой сумму количеств фракций цеолитов X в смысле изобретения.

Количество фракций цеолитов X измеряют при помощи рентгенографического дифракционного анализа, который, как известно экспертам в данной области техники, обозначают аббревиатурой XRD. Этот анализ проводят при помощи устройства производства компании Bruker, а количество фракций цеолитов X затем оценивают при помощи программного пакета TOPAS (Bruker).

Объем микропор:

Степень кристалличности агломератов также оценивают путем измерения объема микропор в них, и это значение сравнивают с соответствующим стандартным значением (цеолит со степенью кристалличности 100% в идентичных условиях катионной обработки или теоретический цеолит). Объем микропор определяют путем измерения изотермы адсорбции газа, такого как азот, при температуре его ожижения. До адсорбции цеолитовый адсорбент подвергают дегазации в вакууме ($P < 6,7 \times 10^{-4}$ Па) при температуре от 300 до 450°C в течение периода времени от 9 до 16 ч. Затем измеряют изотерму адсорбции азота при 77K при помощи прибора ASAP 2010 M (Micromeritics) с получением по меньшей мере 35 экспери-

ментальных точек при относительных давлениях с соотношением P/P_0 между 0,002 и 1. Объем микропор определяют согласно уравнению Дубинина-Радушкевича по полученной изотерме, с применением стандарта ISO 15901-3:2007. Объем микропор, оцененный по Дубинину и Радушкевичу, выражают в см^3 жидкого адсорбата на 1 г адсорбента. Погрешность измерения составляет $\pm 0,003 \text{ г/см}^3$.

Потери при прокаливании цеолитовых адсорбентов:

Потери при прокаливании определяют в окислительной атмосфере при отжиге образца на воздухе при температуре $950^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$, как описано в стандарте NF EN 196-2 (апрель 2006 г). Стандартное отклонение в измерении меньше 0,1%.

Охарактеризовывание жидкофазной адсорбции пропоскоку:

Способ, применяемый для охарактеризовывания адсорбции молекул в жидкой фазе на пористой твердой фазе, - это способ "пропоскока", описанный Рутвенем (Ruthven) в "Принципах адсорбции и процессов адсорбции" (Главы 8 и 9, John Wiley & Sons, 1984), где определен метод кривых пропоскока для исследования ответа на введение класса адсорбируемых компонентов. Анализ среднего времени выхода (первый момент) на кривых пропоскока дает информацию о количестве адсорбированного вещества, а также позволяет оценить селективность, т.е. коэффициент разделения, для двух адсорбируемых компонентов. Введение неадсорбируемого компонента, применяемого как индикатор, рекомендовано для оценки неселективного объема. Анализ дисперсии (второй момент) на кривых пропоскока позволяет оценить эквивалентную высоту теоретических тарелок на основании представления колонки в виде конечного числа гипотетических реакторов с идеальным перемешиванием (теоретические этапы), что является прямой мерой продольного размывания зоны и устойчивости к переносу материала в системе.

Примеры

Пример А: Синтез кристаллов цеолита X при атомном отношении Si/Al, равном 1,25, при среднечисловом диаметре 1,0 мкм и атомном соотношении Na/Al, равном 1

Гель с молярным составом $3,5 \text{ Na}_2\text{O}$, $2,8 \text{ SiO}_2$, Al_2O_3 и $130 \text{ H}_2\text{O}$ изготавливают путем смешивания следующих реагентов: силиката натрия, алюмината натрия и воды. Гелю дают выстояться при 35°C в течение 20 ч и проводят кристаллизацию при 100°C в течение 4 ч.

Кристаллы, полученные после фильтрации и промывки, идентифицируют при помощи рентгеновского анализа (XRD-анализа) как кристаллы фюзита. Химический анализ твердой фазы показывает атомное отношение Si/Al 1,25. Объем микропор, оцененный по уравнению Дубинина-Радушкевича, как указано выше в описании технического охарактеризовывания, и выраженный в $\text{см}^3/\text{г}$ сухого адсорбента, составляет $0,345 \pm 0,003 \text{ см}^3/\text{г}$. Размер кристаллов цеолита анализировали при помощи сканирующей электронной микроскопии, которая показала среднечисловой диаметр 1,0 мкм.

Пример В: Синтез кристаллов цеолита X, Si/Al=1,20, диаметр 0,8 мкм

Гель с молярным составом $4 \text{ Na}_2\text{O}$, $2,8 \text{ SiO}_2$, Al_2O_3 и $130 \text{ H}_2\text{O}$ изготавливают путем смешивания следующих реагентов: силиката натрия, алюмината натрия и воды при помощи турбинной мешалки. Гелю дают выстояться при 35°C в течение 20 ч и проводят кристаллизацию при 100°C в течение 4 ч.

Кристаллы, полученные после фильтрации и промывки, идентифицируют при помощи рентгеновского анализа (XRD-анализа) как кристаллы фюзита. Химический анализ твердой фазы показывает атомное отношение Si/Al $1,20 \pm 0,03$. Объем микропор, оцененный по уравнению Дубинина-Радушкевича, как описано выше, и выраженный в $\text{см}^3/\text{г}$ сухого адсорбента, составляет $0,344 \pm 0,003 \text{ см}^3/\text{г}$. Размер кристаллов цеолита анализируют при помощи сканирующей электронной микроскопии: их среднечисловой диаметр равен 0,8 мкм.

Изготовление цеолитовых адсорбентов

Изготавливают однородную смесь и агломерируют 8 00 г кристаллов цеолита NaX, синтезированного согласно процедурам, описанным в примере А или примере В, с 105 г каолина (в расчете на прокаленный эквивалент) и 45 г коллоидного оксида кремния, продаваемого под коммерческим наименованием Klebosol@30 (содержащего 30 вес.% SiO_2 и 0,5% Na_2O), с количеством воды, позволяющим экструзию смеси. Экструдаты сушат, измельчают для получения зерен со среднечисловым диаметром, равным 0,7 мм, и затем прокаливают при 550°C в потоке азота в течение 2 ч.

Пример 1.

200 г агломератов, полученных из порошка, синтезированного в примере А, помещают в стеклянный реактор, снабженный рубашкой, отрегулированной на температуру $100^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, затем добавляют 1,5 л водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 2,5 М и реакционную среду оставляют при перемешивании на период времени, который может колебаться от 1 ч до 8 ч, как показано ниже в таблице.

Затем агломераты промывают три раза подряд водой, а затем извлекают из реактора. В эффективности промывки удостоверяются путем измерения конечного значения pH промывной воды, которое должно быть между 10,0 и 10,5.

Эти агломераты применяют в реакции катионного обмена при взаимодействии с 0,5 М водным раствором хлорида бария при 95°C в 4 этапа. На каждом этапе отношение объема раствора к весу твердой фазы равно 20 мл/г, и обмен продолжается в каждом случае 4 ч. Между обменами твердую фазу несколько

ко раз промывают для очистки от избытка соли. Затем агломераты сушат при 80°C в течение 2 ч и, наконец, активируют при 250°C в течение 2 ч в потоке азота.

Различные продукты охарактеризовывают для определения при помощи всех описанных выше аналитических методов: содержание нецеолитовой фазы (NZP), объем микропор согласно Дубинину-Радушкевичу (объем DR) и механическая прочность слоя (BS). Результаты приведены в табл. 1.

Потери при прокаливании, измеренные, как описано выше, составляют $5,4\pm 0,1\%$ для каждого образца. Степень обмена бария в агломератах по данным расчета при элементном анализе оксида бария и оксида натрия при помощи WDXRF, как описано в способах охарактеризовывания, составляет $99,7\pm 0,2\%$.

Таблица 1

Продолжительность (ч)	BS (МПа)	Объем DR ($\text{см}^3/\text{г}$)	NZP
1	1,67	0,250	6,4%
2	1,83	0,254	4,9%
3	2,17	0,257	3,7%
4	2,62	0,258	3,4%
5	2,00	0,261	2,2%
6	1,80	0,256	4,0%
7	1,25	0,249	6,7%
8	0,93	0,236	11,6%

Значения в табл. 1 приведены в графической форме на фигуре. Обнаружено, что невозможно получить агломерированные цеолитовые адсорбенты, сочетающие как максимальную адсорбционную емкость, так и максимальную механическую прочность. Затем получен компромисс между оптимальной адсорбционной емкостью/оптимальной механической прочностью для содержания нецеолитовой фазы (NZP) между 2% и 5% по весу в расчете на вес агломерата, и проведены измерения при помощи XRD.

Пример 2. Тесты с различными концентрациями гидроксида натрия

200 г агломератов, полученные из порошка, синтезированного в примере А, помещают в стеклянный реактор, снабженный рубашкой, отрегулированной на температуру $100^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$, затем добавляют 1,5 л водного раствора гидроксида натрия с концентрацией от 0,5 М до 5,5 М, как показано в табл. 2, и реакционную среду оставляют при перемешивании на 4-5 ч.

Затем агломераты промывают три раза подряд водой, а затем извлекают из реактора. В эффективности промывки удостоверяются путем измерения конечного значения pH промывной воды, которое должно быть между 10,0 и 10,5.

Эти агломераты применяют в реакции обмена, как показано в примере 1, при взаимодействии с 0,5 М водным раствором хлорида бария при 95°C в 4 этапа. На каждом этапе отношение объема раствора к весу твердой фазы равно 20 мл/г, и обмен продолжается в каждом случае 4 ч. Между обменами твердую фазу несколько раз промывают для очистки от избытка соли. Затем агломераты сушат при 80°C в течение 2 ч и, наконец, активируют при 250°C в течение 2 ч в потоке азота.

Различные продукты охарактеризовывают для определения при помощи всех описанных выше аналитических методов: потери при прокаливании, содержание нецеолитовой фазы, объем микропор и механическая прочность. Результаты приведены ниже в табл. 2.

Степень обмена бария в агломератах по данным расчета при элементном анализе оксида бария и оксида натрия при помощи WDXRF, как описано в способах охарактеризовывания, составляет $99,6\pm 0,2\%$. Потери при прокаливании, измеренные, как описано выше, составляют $5,3\pm 0,1\%$ для каждого образца.

Таблица 2

Концентрация (М)	BS (МПа)	Объем DR ($\text{см}^3/\text{г}$)	NZP
0,5	1,20	0,242	9,7%
2,5	2,62	0,258	3,4%
5,5	0,80	0,230	14,2%

Обнаружено, что невозможно получить агломерированные цеолитовые адсорбенты, сочетающие как максимальную адсорбционную емкость, так и максимальную механическую прочность. Поэтому получают компромисс между оптимальной адсорбционной емкостью и оптимальной механической прочностью для содержания нецеолитовой фазы порядка 3 вес.% в расчете на вес агломерата по данным измерений XRD в соответствии с описанным выше способом.

Пример 3. Агломераты на основе кристаллов NaX, 0,8 мкм 200 г агломератов, полученных из порошка, синтезированного в примере В, помещают в стеклянный реактор, снабженный рубашкой, отрегулированной на температуру $100^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, затем добавляют 1,5 л водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 100 г/л и реакционную среду оставляют при перемешивании на период времени, который может колебаться от 1 до 8 ч, как показано ниже в таблице.

Затем агломераты промывают три раза подряд водой, а потом извлекают из реактора. В эффективности промывки удостоверяются путем измерения конечного значения pH промывной воды, которое должно быть между 10,0 и 10,5.

Эти агломераты применяют в реакции обмена, как показано в примере 1, при взаимодействии с 0,5 М водным раствором хлорида бария при 95°C в 4 этапа. На каждом этапе отношение объема раствора к весу твердой фазы равно 20 мл/г, и обмен продолжается в каждом случае 4 ч. Между обменами твердую фазу несколько раз промывают для очистки от избытка соли. Затем агломераты сушат при 80°C в течение 2 ч и, наконец, активируют при 250°C в течение 2 ч в потоке азота.

Различные продукты охарактеризовывают для определения при помощи всех описанных выше аналитических методов: потери при прокаливании, содержание цеолитовой фазы, объем микропор и механическая прочность. Результаты приведены ниже в табл. 3.

Степень обмена бария в агломератах по данным расчета при элементном анализе оксида бария и оксида натрия при помощи WDXRF, как описано в способах охарактеризовывания, составляет $99,7 \pm 0,2\%$. Потери при прокаливании, измеренные, как описано выше, составляют $5,3 \pm 0,1\%$ для каждого образца.

Таблица 3

Продолжительность (ч)	BS (МПа)	Объем DR ($\text{cm}^3/\text{г}$)	NZP (XRD)
1	1,50	0,248	6,8%
4	2,20	0,260	2,3%
8	0,80	0,245	7,9%

Пример 4. Агломераты на основе кристаллов NaMSX

200 г агломератов, полученных из порошка из NaMSX (K. Schumann et al., Microporous and Mesoporous Materials, 154 (2012), 119-123), помещают в стеклянный реактор, снабженный рубашкой, отрегулированной на температуру $100 \pm 1^{\circ}\text{C}$, затем добавляют 1,5 л водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 100 г/л и оставляют реакционную среду при перемешивании на период времени, который может колебаться от 1 до 8 ч, как показано ниже в табл. 4.

Затем агломераты промывают три раза подряд водой, а затем извлекают из реактора. В эффективности промывки удостоверяются путем измерения конечного значения pH промывной воды, которое должно быть между 10,0 и 10,5.

Эти агломераты применяют в реакции обмена, как показано в примере 1, при взаимодействии с 0,5 М водным раствором хлорида бария при 95°C в 4 этапа. На каждом этапе отношение объема раствора к весу твердой фазы равно 20 мл/г, и обмен продолжается в каждом случае 4 ч. Между обменами твердую фазу несколько раз промывают для очистки от избытка соли. Затем агломераты сушат при 80°C в течение 2 ч и, наконец, активируют при 250°C в течение 2 ч в потоке азота.

Различные продукты охарактеризовывают для определения при помощи всех описанных выше аналитических методов: потери при прокаливании, содержание цеолитовой фазы, объем микропор и механическая прочность. Результаты приведены ниже в табл. 4.

Степень обмена бария в агломератах по данным расчета при элементном анализе оксида бария и оксида натрия при помощи WDXRF, как описано в способах охарактеризовывания, составляет $99,8 \pm 0,2\%$. Потери при прокаливании, измеренные, как описано выше, составляют $5,4 \pm 0,1\%$ для каждого образца.

Таблица 4

Продолжительность (ч)	BS (МПа)	Объем DR ($\text{cm}^3/\text{г}$)	NZP
1	1,90	0,242	7,3%
4	2,90	0,254	2,7%
8	1,20	0,238	8,8%

Пример 5. Тест на проскок

Затем выполняют тест на проскок (фронтальная хроматография) на агломерированных цеолитовых адсорбентах, описанных в примерах 1 и 3, для оценки их эффективности. Количество адсорбента, использованное в этих тестах, составляет приблизительно 74 г.

Процедура получения кривых проскока следующая:

Заполнение колонки через сито и установка в экспериментальный стенд.

Заполнение растворителем (п-диэтилбензол) при температуре окружающей среды.

Постепенное повышение температуры адсорбции в потоке растворителя ($5 \text{ см}^3/\text{мин}$).

Впрыскивание растворителя при $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ при достижении температуры адсорбции.

Обмен растворителя с исходным материалом для введения исходного материала ($10 \text{ см}^3/\text{мин}$).

После этого введение исходного материала продолжают в течение времени, достаточного для достижения термодинамического равновесия.

Сбор и анализ элюата после проскака.

Давление достаточно для того, чтобы исходный материал оставался в жидкой фазе, т.е. 1 МПа. Температура адсорбции составляет 175°C .

Состав исходного материала следующий:

п-ксилол: 45 вес.%,

м-ксилол: 45 вес.%,

изооктан: 10 вес.% (последний применяют как химический индикатор для оценки неселективного объема, и он не участвует в разделении).

Результаты анализа кривых проскака, описанных в способах охарактеризовывания, приведены далее в табл. 5 по сравнению с результатами, полученными на адсорбенте согласно имеющемуся уровню техники (пример 4 в патенте Франции FR 2903978) из теста на проскачок, проведенного в тех же условиях, что и описанные выше.

Таблица 5

Природа твердой фазы	Объем DR ($\text{см}^3/\text{г}$)	NZP	LOI ⁽¹⁾ при 900°C	Емкость ⁽²⁾	Селективность ⁽³⁾ $\alpha_{\text{PX/MX}}$	Высота теоретической тарелки (см)
Агломерат на основе кристаллов BaX, 1,6 мкм (пример 4, FR 2903978)	0,256	5,5%	6,0%	0,194	3,33	2,26
Агломерат на основе кристаллов BaX, 1,0 мкм (пример 1)	0,258	3,4%	5,4%	0,214	3,67	2,17
Агломерат на основе кристаллов BaX, 0,8 мкм (пример 3)	0,260	2,3%	5,3%	0,217	3,71	1,98

⁽¹⁾LOI: Потери при прокаливании

⁽²⁾Емкость выражена в см^3 ароматических C_8 -углеводородов, адсорбированных на 1 г адсорбента в реальных условиях

⁽³⁾PX: п-ксилол; MX: м-ксилол

Обнаружено, что агломерированные цеолитовые адсорбенты согласно настоящему изобретению одновременно сочетают повышенную емкость, улучшенную селективность и повышенные транспортные свойства по сравнению с адсорбентами известного уровня техники, в особенности адсорбентами, описанными в патенте Франции FR 2903978.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Агломерированный цеолитовый адсорбент на основе кристаллов цеолита X и по меньшей мере одной нецеолитовой фазы, в котором:

для кристаллов цеолита X характерен:

i) среднечисловой диаметр, меньше или равный 1,7 мкм,

ii) атомное отношение Si/Al между 1,10 и 1,50, включая крайние значения,

содержание по весу нецеолитовой фазы (NZP), содержащей остаточное связующее, не прореагировавшее на стадии цеолитизации, таково, что $2,0\% < \text{NZP} < 5,0\%$ по весу в расчете на полный вес адсорбента,

содержание по весу оксида бария (BaO) больше 23% в расчете на полный вес адсорбента,

содержание по весу оксида калия K_2O меньше 9%, в расчете на полный вес адсорбента, и

общее содержание по весу оксидов щелочного металла или ионов щелочноземельных металлов, иных, нежели BaO и K_2O , меньше 5% в расчете на полный вес адсорбента.

2. Адсорбент по п.1, в котором среднечисловой диаметр кристаллов цеолитов X предпочтительно составляет от 0,1 до 1,5 мкм, включая крайние значения.

3. Адсорбент по п.1 или 2, в котором содержание оксида бария (BaO) составляет от 33 до 42%, включая крайние значения, по весу в расчете на общий вес адсорбента.

4. Адсорбент по любому из предыдущих пунктов, для которого потери при прокаливании, измеренные при 950°C согласно стандарту NF EN 196-2, составляют от 4,0 до 7,7%, включая граничные значения.

5. Адсорбент по любому из предыдущих пунктов в форме агломератов со среднечисловым диаметром между 0,4 и 2 мм, включая крайние значения.

6. Способ изготовления адсорбента по любому из предыдущих пунктов, включающий по меньшей мере этапы:

а) агломерации кристаллов цеолита X со среднечисловым диаметром, меньше или равным 1,7 мкм, с атомным отношением Si/Al между 1,10 и 1,50, включая крайние значения; со связующим, содержащим по меньшей мере 80 вес.% цеолитизуемой глины; и с источником диоксида кремния; с последующим формированием агломератов и сушкой и обжигом указанных агломератов,

б) цеолитизации указанного цеолитизуемого связующего путем приведения агломератов, полученных на этапе а), в контакт с основным щелочным раствором,

с) катионного обмена агломератов, полученных на этапе б), путем приведения их в контакт с раствором ионов бария или ионов бария и ионов калия,

е) последующей промывки и сушки полученных таким образом агломератов и

ф) изготовления цеолитового адсорбента путем активации агломератов, полученных на этапе е), при температуре от 100 до 400°C.

7. Способ изготовления по п.6, в котором этап б) цеолитизации осуществляют в щелочном растворе, концентрация которого находится в области от 0,5 М до 5 М.

8. Способ по п.6 или 7, в котором этап б) цеолитизации проводят в течение периода времени от приблизительно 1 до 8 ч.

9. Адсорбент по любому из пп.1-5, полученный по любому из способов по пп.6-8.

10. Применение адсорбента по любому из пп.1-5 или 9 в процессах разделения фракций ароматических C₈-изомеров.

11. Применение по п.10 для выделения п-ксилола из фракций ароматических C₈-изомеров.

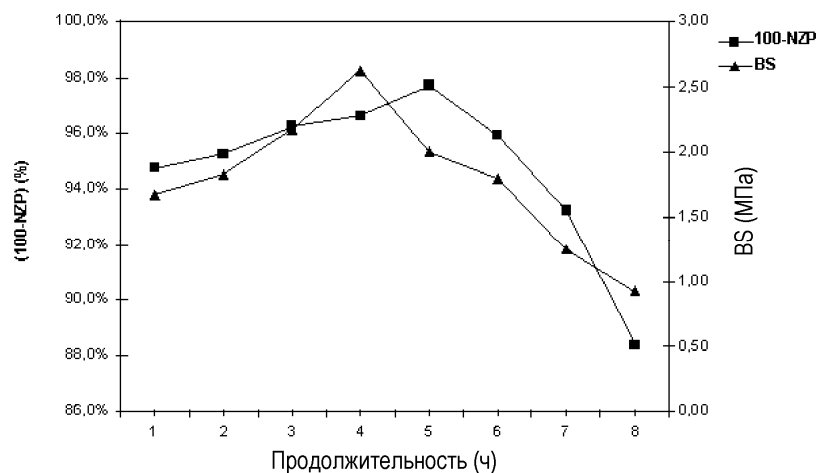
12. Способ извлечения п-ксилола из фракций ароматических C₈-изомеров в жидкой фазе путем адсорбции п-ксилола с использованием адсорбента по любому из пп.1-5 или 9 в присутствии десорбента, выбранного из толуола и п-диэтилбензола.

13. Способ извлечения п-ксилола по п.12 при помощи модельного способа с подвижным слоем.

14. Способ извлечения п-ксилола по п.12 при помощи модельного противоточного способа.

15. Способ извлечения п-ксилола по п.12 при помощи модельного прямоточного способа.

16. Способ извлечения п-ксилола из фракций ароматических C₈-изомеров в газовой фазе путем адсорбции п-ксилола с использованием адсорбента по любому из пп.1-5 или 9 в присутствии десорбента, выбранного из толуола и п-диэтилбензола.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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