

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036585**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.11.26

(21) Номер заявки
201690550

(22) Дата подачи заявки
2014.09.05

(51) Int. Cl. **B01J 20/28** (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)
B01D 53/08 (2006.01)

(54) **ЦЕОЛИТНЫЕ АДсорбЕНТЫ С БОльШОЙ ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

(31) **1358662; 1358715**

(32) **2013.09.09; 2013.09.10**

(33) **FR**

(43) **2016.07.29**

(86) **PCT/EP2014/068993**

(87) **WO 2015/032923 2015.03.12**

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

(72) Изобретатель:
**Ларош Катрин, Лефлев Филибер,
Бувье Людивин, Николя Серж, Люци
Сесиль, Лабед Мари-Лоранс (FR)**

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

(56) **US-A1-2012247334
FR-A1-2789914**

(57) Изобретение относится к цеолитным адсорбентам на основе агломерированных кристаллов цеолита FAU, содержащих барий и/или калий, имеющих большую внешнюю поверхность, сочетающим оптимальные свойства с точки зрения селективности и механической прочности. Эти адсорбенты применяются в разделении фракций ароматических изомеров C₈ и, в частности ксилолов, в разделении изомеров замещенных толуолов, таких как нитротолуол, диэтилтолуол, толуолдиамин, в разделении крезолов и многоатомных спиртов, таких как сахара.

B1

036585

**036585
B1**

Изобретение относится к адсорбентам в виде агломератов, содержащих цеолит типа фожазита, причем адсорбенты имеют значительную внешнюю поверхность, характеризующую по адсорбции азота, обычно более 20 м²/г, предпочтительно от 40 до 200 м²/г.

Настоящее изобретение относится также к способу получения указанных цеолитных адсорбентов с большой внешней поверхностью, а также к их применению для разделения газообразных или жидких изомерных смесей, более конкретно ксилолов, и, в частности, для получения очень чистого парахилола из ароматического углеводородного сырья, содержащего изомеры с 8 атомами углерода.

Применение цеолитных адсорбентов, состоящих из цеолитов фожазита (FAU) типа X или Y, содержащих, наряду с катионами натрия, ионы бария, калия или стронция, по отдельности или в смесях, для селективной адсорбции парахилола из смеси ароматических углеводородов, хорошо известно в данной области техники.

Патенты US 3558730, US 3558732, US 3626020 и US 3663638 показывают, что цеолитные адсорбенты, содержащие алюмосиликаты на основе натрия и бария (US 3960774) или на основе натрия, бария и калия, эффективны для выделения парахилола, присутствующего в ароматических фракциях C₈ (фракциях, содержащих ароматические углеводороды с 8 атомами углерода).

Адсорбенты, описанные в патенте US 3878127, используются как средства для адсорбции в жидкофазных процессах, предпочтительно типа противоточного псевдодвижущегося слоя, близких к процессам, описанным в патенте US 2985589, которые применяются, наряду с прочим, к ароматическим фракциям C₈.

В перечисленных выше патентах цеолитные адсорбенты находятся в виде кристаллов в форме порошка или в форме агломератов, состоящих в основном из порошка цеолита и содержащих до 20 вес.% инертного связующего.

Синтез цеолитов FAU осуществляют обычно путем нуклеации и кристаллизации алюмосиликатных гелей. Этот синтез приводит к получению кристаллов (как правило, в виде порошка), применение которых в промышленном масштабе весьма затруднительно (значительные потери сырья при манипуляциях). Поэтому предпочитают агломерированные формы этих кристаллов, в виде зерен, волокон и других агломератов, причем указанные формы могут быть получены экструзией, грануляцией, распылением и другими методами агломерации, известными специалисту. Эти агломераты не имеют недостатков, присущих порошкообразным материалам.

С другой стороны, кристаллы цеолитов чаще всего получают из водных натриевых растворов (например, водный раствор гидроксида натрия), при желании катионы натрия могут быть заменены (обменены), полностью или частично, на другие катионы, например, бария или бария и калия. Этот катионный обмен может проводиться классическими методами, известными специалисту, перед и/или после агломерации порошкообразного цеолита с агломерационным связующим.

Агломераты, будь то в виде пластинок, шариков, экструдатов и другого, обычно состоят из кристаллов цеолитов, представляющих собой элемент, активный в отношении адсорбции, и агломерационного связующего. Это агломерационное связующее предназначено обеспечить когезию кристаллов друг с другом в агломерированной структуре, но оно должно также обеспечить достаточную механическую прочность указанным агломератам, чтобы предотвратить или по меньшей мере свести к минимуму, насколько это возможно, риски трещин, надломов или разрывов, которые могут возникать при их промышленном применении, когда агломераты подвергаются многочисленным напряжениям, таким, как вибрации, сильные и/или частые колебания давлений, движения и т.д.

Получение этих агломератов совершается, например, путем замешивания кристаллов цеолита в форме порошка с глинистой массой, в пропорциях порядка 80-90 вес.% порошка цеолита на 20-10 вес.% связующего, а затем придания формы шариков, пластинок или экструдатов и путем высокотемпературной термообработки для обжига глины и реактивации цеолита, при этом один или несколько катионных обменов, как, например, обмен на барий, могут быть осуществлены перед и/или после агломерации порошкообразного цеолита со связующим.

Получают цеолитные материалы с размером зерен несколько миллиметров и даже порядка миллиметра, которые, если выбор агломерационного связующего и грануляции проводился как положено, имеют совокупность удовлетворительных свойств, в частности пористость, механическую прочность, стойкость к истиранию. Однако адсорбционные свойства этих агломератов явно снижены по сравнению с исходным активным порошком из-за присутствия агломерационного связующего, инертного в отношении адсорбции.

Уже предлагались различные средства для устранения того недостатка, что агломерационное связующее является инертным в отношении адсорбции, среди этих средств можно назвать превращение всего или по меньшей мере части агломерационного связующего в цеолит, активный с точки зрения адсорбции. В настоящее время эта операция хорошо известна специалистам, например, под названием "цеолитизация". Для того чтобы легко осуществить эту операцию, используются цеолитизирующиеся связующие, чаще всего относящиеся к семейству каолинита, и предпочтительно предварительно обожженные при температурах, обычно составляющих от 500 до 700°C.

Патентная заявка FR 2789914 описывает способ получения агломератов цеолита X с атомным от-

ношением Si/Al в интервале от 1,15 до 1,5, повергнутых обмену с барием и, возможно, с калием, путем агломерации кристаллом цеолита X со связующим, источником оксида кремния и карбоксиметилцеллюлозой, а затем цеолитизации связующего путем погружения агломерата в щелочной раствор. После катионного обмена цеолита на ионы бария (и, возможно, калия) и после активации полученные агломераты имеют улучшенные, с точки зрения адсорбции параксилола, содержащегося в ароматических фракциях C₈, свойства по сравнению с адсорбентами, полученными, исходя из такого же количества цеолита X и связующего, но при этом без цеолитизации связующего.

Помимо повышенной адсорбционной способности и хорошей селективности по отношению к веществу, которое нужно выделить из реакционной смеси, адсорбент должен иметь хорошие характеристики массопереноса, чтобы гарантировать достаточное число теоретических тарелок для достижения эффективного разделения веществ в смеси, как указывает Ruthven в работе под названием "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, (1984), pp. 326, 407. Ruthven указывает (там же, стр. 243), что в случае агломерированного адсорбента полный массоперенос зависит, кроме того, от внутрикристаллического диффузионного сопротивления и от диффузионного сопротивления между кристаллами.

Внутрикристаллическое диффузионное сопротивление пропорционально квадрату диаметров кристаллов и обратно пропорционально внутрикристаллическому коэффициенту диффузии разделяемых молекул.

Что касается диффузионного сопротивления между кристаллами (называемого также "сопротивлением макропор"), оно пропорционально квадрату диаметров агломератов, обратно пропорционально пористости, заключенной в макропорах и мезопорах (то есть порах, раскрытия которых больше 2 нм) внутри агломерата, и обратно пропорционально коэффициентам диффузии молекул, которые требуется выделить в этих порах.

Размер агломератов является важным параметром для применимости адсорбента в промышленности, так как он определяет потерю давления в промышленной установке и однородность засыпки. Поэтому гранулометрическое распределение должно быть узким и иметь среднечисленные диаметры обычно в интервале от 0,40 до 0,65 мм, чтобы избежать чрезмерных потерь давления. Пористость, содержащаяся в макропорах и мезопорах, не дает вклад в адсорбционную емкость. Следовательно, специалист не будет стремиться ее увеличивать в целях снижения диффузионного сопротивления макропор, зная, что это будет происходить в ущерб объемной адсорбционной емкости.

Чтобы оценить улучшение кинетики массопереноса, можно использовать теорию тарелок, описанную Ruthven в "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", *ibid.*, pages 248-250. Этот подход основан на представлении колонны как конечного числа гипотетических реакторов идеального смешения (теоретические ступени). Эквивалентная высота теоретических тарелок является прямой мерой аксиальной дисперсии и сопротивления системы массопереносу.

При заданной цеолитной структуре, заданном размере агломерата и заданной рабочей температуре коэффициенты диффузии фиксированы, и одно из средств улучшения массопереноса состоит в уменьшении диаметра кристаллов. Таким образом, усиление глобального массопереноса можно получить, уменьшая размер кристаллов.

Поэтому специалист должен стремиться как можно больше уменьшить диаметр кристаллов цеолита в целях улучшения массопереноса.

Так, в патенте CN 1267185C заявлены адсорбенты, содержащие 90-95% цеолита ВаХ или ВаКХ, для выделения параксилола, причем кристаллы цеолита X в них имеют размер от 0,1 до 0,4 мкм, чтобы улучшить эффективность массопереноса. Равным образом, в патентной заявке US 2009/0326308 описывается способ разделения изомеров ксилола, эффективность которого была улучшена благодаря использованию адсорбентов на основе кристаллов цеолита X с размером менее 0,5 мкм.

Тем не менее, авторы настоящей заявки обнаружили, что синтез, фильтрация, обработка и агломерация кристаллов цеолита с размером менее 0,5 мкм требуют сложных, расточительных и поэтому мало пригодных для внедрения в промышленность способов.

Кроме того, такие агломераты, содержащие кристаллы с размером меньше 0,5 мкм, оказываются также более хрупкими, поэтому становится необходимым повысить долю агломерационного связующего, чтобы усилить когезию кристаллов друг с другом внутри агломерата. Однако увеличение доли агломерационного связующего приводит к уплотнению агломератов, что является причиной увеличения диффузионного сопротивления в макропорах. Таким образом, несмотря на то, что внутрикристаллическое диффузионное сопротивление снижено благодаря уменьшению размера кристаллов, увеличение диффузионного сопротивления в макропорах из-за уплотнения агломерата не позволяет получить увеличения массопереноса в целом.

Поэтому остается потребность в цеолитных адсорбирующих материалах, получаемых из цеолита типа FAU, которые можно было бы легко обрабатывать на промышленном уровне, то есть в материалах, у которых кристаллизированные составные элементы (или проще, "кристаллы") предпочтительно имеют размер больше 0,5 мкм, но имеют также улучшенный глобальный массоперенос по сравнению с адсорбентом, полученным из обычных кристаллов цеолита типа FAU идентичного размера (то есть больше 0,5

мкм), при сохранении высокой адсорбционной способности.

Таким образом, эти улучшенные адсорбенты особенно хорошо подойдут для выделения изомеров ксилолов из газовой фазы или жидкой фазы.

Таким образом, первой целью настоящего изобретения является предложить цеолитные адсорбенты в виде агломератов со свойствами, оптимизированными в отношении разделения газообразных или жидких смесей изомеров и, более конкретно, в отношении разделения ксилолов в газовой или жидкой фазе, в частности, для выделения параксилола из ароматических фракций C_8 . Цеолитные адсорбенты по изобретению обеспечивают, в частности, максимальную селективность по параксилолу и максимальный массоперенос, имея одновременно высокие механическую прочность и адсорбционную способность, они особенно хорошо подходят для применения в процессе выделения параксилола из жидкой фазы, предпочтительно в процессе с противоточным псевдодвижущимся слоем.

Более точно, настоящее изобретение относится к цеолитному адсорбенту, содержащему по меньшей мере один цеолит FAU и содержащему барий и/или калий, отличающемся тем, что внешняя поверхность указанного цеолитного адсорбента, измеренная по адсорбции азота, больше $20 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно превышает $40 \text{ м}^2/\text{г}$ и более предпочтительно от 40 до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно составляет от 60 до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, включая границы.

Согласно еще одному варианту осуществления изобретения цеолитный адсорбент имеет содержание оксида бария (BaO) выше 10%, предпочтительно выше 15%, очень предпочтительно выше 20%, еще более предпочтительно выше 23% и даже выше 33 вес.% от полного веса адсорбента. Предпочтительно содержание бария составляет от 23 до 42%, обычно от 30 до 40%, включая границы, по весу от полного веса адсорбента.

Согласно другому варианту осуществления изобретения цеолитный адсорбент может иметь содержание оксида калия K_2O ниже 25%, предпочтительно в интервале от 0 до 20%, еще более предпочтительно от 0% до 15% и очень предпочтительно от 0% до 10%, включая границы, по весу от полного веса адсорбента.

Согласно другому варианту осуществления изобретения, полное содержание оксидов ионов щелочных или щелочно-земельных металлов, помимо оксида бария BaO и оксида калия K_2O , составляет от 0 до 5%, включая границы, от полного веса адсорбента.

Предпочтительно цеолитный адсорбент согласно настоящему изобретению является адсорбентом на основе цеолита FAU, обычно обозначаемого цеолитом типа X. Под "цеолитом X" понимается цеолит, у которого атомное отношение Si/Al составляет от 1,00 до 1,50, включая границы, предпочтительно от 1,05 до 1,50, предпочтительно от 1,05 до 1,40, включая границы и еще более предпочтительно от 1,10 до 1,40 включая границы.

Среди цеолитов X в настоящее время принято различать две подгруппы, называемые цеолитами LSX и цеолитами MSX. У цеолитов LSX атомное отношение Si/Al равно примерно 1, а цеолиты MSX имеют атомное отношение Si/Al в интервале от примерно 1,05 до примерно 1,15, включая границы.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения цеолит X имеет атомное отношение Si/Al в интервале от 1,10 до 1,50, включая границы. Согласно другому предпочтительному варианту осуществления цеолит X является цеолитом типа LSX с атомным отношением Si/Al, равным примерно 1. Допустимо также, чтобы адсорбент содержал смеси двух или нескольких цеолитов типа X, какие определены выше.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления указанный по меньшей мере один цеолит FAU, содержащийся в цеолитном адсорбенте по изобретению, имеет атомное отношение Si/Al в интервале от 1,00 до 1,50, включая границы, предпочтительно от 1,05 до 1,40 и еще более предпочтительно от 1,10 до 1,40. Предпочтительно этот по меньшей мере один цеолит FAU является цеолитом X.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления, рентгеноструктурный анализ (известным специалисту под сокращением DRX) не обнаруживает в цеолитном адсорбенте по настоящему изобретению никакой цеолитной структуры, кроме структуры FAU, предпочтительно никакой цеолитной структуры, кроме структуры фожазита X.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления весовая доля цеолита FAU (причем цеолит FAU предпочтительно является цеолитом X) больше или равна 80% от полного веса адсорбента по настоящему изобретению, при этом дополнение до 100% предпочтительно состоит из нецеолитной фазы.

Цеолитные адсорбенты по настоящему изобретению могут содержать нецеолитную фазу (PNZ), то есть некристаллическую фазу, которая по существу инертна в отношении адсорбции. Степень кристалличности (т.е. весовую долю цеолита) адсорбента по изобретению можно измерить рентгеноструктурным анализом, известным специалисту под сокращением DRX.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления, цеолитный адсорбент по изобретению имеет потери при прокаливании, измеряемые при 900°C согласно стандарту NF EN 196-2, меньше или равные 7,7%, предпочтительно в интервале от 0 до 7,7%, предпочтительно от 3,0 до 7,7%, более предпочтительно от 3,5 до 6,5% и благоприятно от 4,5 до 6%, включая границы.

Цеолитный адсорбент по настоящему изобретению предпочтительно имеет высокие механическую

прочность и адсорбционную емкость. Механическая прочность измеряется по методу Shell, серия SMS1471-74, адаптированному к агломератам с размером меньше 1,6 мм, обычно прочность больше или равна 2 МПа, типично больше или равна 2,1 МПа.

Цеолитный адсорбент по изобретению предпочтительно одновременно содержит макропоры, мезопоры и микропоры. Под макропорами понимаются поры с раскрытием больше 50 нм, предпочтительно от 50 до 400 нм. Под мезопорами понимаются поры с раскрытием от 2 до 50 нм, исключая границы. Под микропорами понимаются поры с раскрытием меньше 2 нм.

Мезопоры в цеолитного адсорбента согласно изобретению можно легко идентифицировать путем наблюдения в просвечивающий электронный микроскоп (ТЕМ по-английски), как описано, например, в US 7785563.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления цеолитный адсорбент по настоящему изобретению характеризуется полным объемом макропор и мезопор, измеренным по вдавливанию ртути, благоприятно лежащим в интервале от 0,15 до 0,50 см³/г, предпочтительно от 0,20 до 0,40 см³/г и очень предпочтительно от 0,20 до 0,35 см³/г.

Объемная доля макропор предпочтительно составляет от 0,2 до 1 от полного объема макропор и мезопор, очень предпочтительно от 0,4 до 0,8 и еще более предпочтительно от 0,45 до 0,65, включая границы.

В рамках настоящего изобретения предпочтителен также цеолитный адсорбент, у которого объем микропор, рассчитанный по методу t-plot по изотерме адсорбции азота (N₂) при температуре 77К, составляет от 0,180 до 0,290 см³/г. Указанное значение объема микропор определено после дегазации в вакууме (P < 6,7·10⁻⁴ Па) при температуре от 300 до 450°С в течение периода от 9 до 16 ч, предпочтительно при 400°С в течение 10 ч.

Цеолитный адсорбент по изобретению предпочтительно находится в виде агломерата, то есть он состоит из кристаллических элементов (или кристаллов) по меньшей мере одного цеолита FAU, какой определен выше, причем указанные кристаллические элементы имеют среднечисленный диаметр в интервале от 0,1 до 20 мкм, предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, предпочтительнее от 0,5 до 10 мкм и еще более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, включая границы.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления цеолитный адсорбент по изобретению содержит кристаллические элементы цеолита FAU типа X, и указанный цеолитный адсорбент имеет атомное отношение Si/Al в интервале от 1,00 до 2,00, предпочтительно от 1,00 до 1,80, включая границы, более предпочтительно от 1,15 до 1,80, включая границы и еще более предпочтительно от 1,15 до 1,60, включая границы.

Как указывалось выше, цеолитный адсорбент согласно изобретению предпочтительно содержит, кроме того, по меньшей мере одну нецеолитную фазу (PNZ), которая используется в процессе получения, такую как агломерационное связующее, позволяющее достичь когезии кристаллических элементов друг с другом, перед тем, как факультативно подвергнуть его, полностью или частично, цеолитизации, то есть превратить в цеолит, активный в отношении адсорбции рассматриваемых молекул, то есть превратить в цеолит типа FAU.

Это означает, что цеолитный адсорбент согласно изобретению предпочтительно содержит, кроме того, по меньшей мере одну нецеолитную фазу (PNZ), которая включает в себя, наряду с прочим, агломерационное связующее, используемое в процессе получения, чтобы обеспечить когезию кристаллов друг с другом, отсюда происходят термины "агломерат" или "цеолитный агломерат", использующиеся иногда вместо описанного выше термина "цеолитный адсорбент" согласно изобретения.

Действительно, авторами заявки было установлено, что цеолитные адсорбенты FAU, полученные из кристаллических элементов с большой внешней поверхностью, обеспечивают в целом лучший массоперенос по сравнению с цеолитными адсорбентами типа FAU, полученными из обычных кристаллов, в том числе, когда размеры кристаллических элементов больше, чем у обычных кристаллов.

Таким образом, настоящее изобретение позволяет получить цеолитные адсорбенты с улучшенными свойствами по сравнению с уровнем техники при одновременном улучшении фильтрации, обработки и агломерации цеолитных порошков, использующихся в процессе получения.

Другим объектом изобретения является способ получения указанных цеолитных адсорбентов, определенных выше, причем указанный способ включает, по меньшей мере, следующие этапы:

а) агломерация кристаллических элементов по меньшей мере одного цеолита типа FAU, имеющего внешнюю поверхность больше 40 м²/г, предпочтительно в интервале от 40 до 400 м²/г, более предпочтительно от 60 до 200 м²/г, включая границы, среднечисленный диаметр от 0,1 до 20 мкм, предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм и еще более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, включая границы, со связующим, содержащим по меньшей мере 80% глины или смеси глин, возможно цеолитизирующихся, и добавками в количестве до 5%, а также водой в количестве, которое позволяет формование агломерированного материала; сушка агломератов при температуре от 50 до 150°С; обжиг сухих агломератов при продувке окислительными и/или инертными газами, в частности такими как кислород, азот, воздух, сухой и/или обезуглероженный воздух, воздух, обедненный кислородом, возможно сухой и/или обезуглероженный, при температуре выше 150°С, обычно в интервале от 180 до 800°С,

предпочтительно от 200 до 650°C, в течение нескольких часов, например от 2 до 6 ч;

b) факультативно, цеолитизация всего или части связующего путем контакта агломератов, полученных на этапе a), с основным щелочным раствором;

c) один или несколько катионных обменов агломератов с этапа a) и/или с этапа b) путем контакта с раствором ионов бария и/или ионов калия;

d) дополнительный факультативный катионный обмен агломератов с этапа c) путем контакта с раствором ионов калия;

e) промывка и сушка агломератов, полученных на этапах c) или d), при температуре от 50 до 150°C, и

f) получение цеолитного адсорбента согласно изобретению путем активации агломератов, полученных на этапе e), при продувке окислительными и/или инертными газами, в частности, такими как кислород, азот, воздух, сухой и/или обезуглероженный воздух, воздух, обедненный кислородом, возможно сухой и/или обезуглероженный, при температуре от 100 до 400°C, предпочтительно от 200 до 300°C в течение периода, определяемого в зависимости от содержания воды и желательных потерь при прокаливании, обычно от 1 до 6 ч.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления, указанный, по меньшей мере один, цеолит FAU имеет атомное отношение Si/Al предпочтительно от 1,00 до 1,50, предпочтительно от 1,05 до 1,40 и еще более предпочтительно от 1,10 до 1,40, включая границы. Как указывалось выше, этот, по меньшей мере один, цеолит FAU предпочтительно является цеолитом X.

Как указывалось выше, внешняя поверхность кристаллических элементов, использующихся на этапе a) вышеописанного способа, рассчитана по методу t-plot по изотерме адсорбции азота при температуре 77 К, после дегазации в вакууме ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па) при температуре от 300 до 450°C в течение периода от 9 до 16 ч, предпочтительно при 400°C в течение 10 ч.

Использующиеся на этапе a) кристаллические элементы цеолита FAU с большой внешней поверхностью могут быть получены различными способами, известными специалисту, например, путем синтеза, описанного Inayat и др. в *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), 57, 1962-1965.

Указанные кристаллические элементы можно также получать синтезом, внося заправку и/или подбирая рабочие условия синтеза, например, отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержание натрия и щелочность реакционной смеси, или же можно получать традиционными способами постобработки кристаллов цеолита FAU.

Способы постобработки состоят, как правило, в удалении атомов из уже образованной цеолитной решетки, либо одной или несколькими обработками кислотой, которые деалюминируют твердую фазу, причем после этих обработок проводят одну или несколько промывок гидроксидом натрия, чтобы удалить образованные алюминиевокислые остатки, как описано, например, D. Verboekend, G. Vilé и J. Pérez-Ramírez в *Adv. Funct. Mater.*, 22, (2012), p. 916-928), либо же обработками, которые комбинируют действие кислоты и структурирующего агента, в целях улучшения эффективности кислотной обработки, как описано, например, в заявке WO 2013/106816.

Прямые способы синтеза этих цеолитов (то есть способы синтеза, отличные от постобработки) обычно используют один или несколько структурирующих агентов или расходимых шаблонов.

Подходящие для использования расходимые шаблоны могут быть любого типа, известного специалисту, как, в частности, описанные в заявке WO 2007/043731. Согласно одному предпочтительному варианту осуществления, расходимый шаблон предпочтительно выбран из органосиланов, более предпочтительно из [3-(триметоксисил)пропил]октадецилдиметиламмоний хлорида, [3-(триметоксисил)пропил]гексадецилдиметиламмоний хлорида, [3-(триметоксисил)пропил]додецилдиметиламмоний хлорида, [3-(триметоксисил)пропил]октиламмоний хлорида, N-[3-(триметоксисил)пропил]анилина, 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропилтриметоксисилана, N-[3-(триметоксисил)пропил]-N'-(4-винилбензил)этилендиамина, триэтокси-3-(2-имидазолин-1-ил)пропилсилана, 1-[3-(триметоксисил)пропил]мочевины, N-[3-(триметоксисил)пропил]этилендиамина, [3-(диэтиламино)пропил]триметоксисилана, (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана, 3-(триметоксисил)пропил метакрилата, [2-(циклогексенил)этил]триэтоксисилана, додецилтриэтоксисилана, гексадецилтриметоксисилана, (3-аминопропил)триметоксисилана, (3-меркаптопропил)триметоксисилана, (3-хлоропропил)-триметоксисилана, а также смеси двух или более из них в любых пропорциях.

Из перечисленных выше расходимых шаблонов в высшей степени предпочтителен хлорид [3-(триметоксисил)пропил]октадецилдиметиламмония, или ТРОАС.

Можно также использовать расходимые шаблоны с более высокой молекулярной массой, например, PPDA (полимер полидиаллилдиметиламмоний), PVB (поливинилбутираль) и другие олигомерные соединения, известные в данной области для увеличения диаметра мезопор.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления способа по настоящему изобретению, на этапе a) проводят агломерацию кристаллических элементов по меньшей мере одного цеолита FAU с большой внешней поверхностью, какой описан выше, полученных в присутствии расходимого шаблона, подлежащего удалению.

Это удаление может быть реализовано способами, известными специалисту, например, обжигом,

причем, без ограничений, обжиг кристаллических элементов цеолита, содержащих расходуемый шаблон, может быть осуществлен в условиях продувки окислительным и/или инертным газом, в частности, такими газами, как кислород, азот, воздух, сухой и/или обезуглероженный воздух, воздух, обедненный кислородом, возможно сухой и/или обезуглероженный, при одной или нескольких температурах выше 150°C, обычно в интервале от 180 до 800°C, предпочтительно от 200 до 650°C, в течение нескольких часов, например от 2 до 6 ч. Природа газов, скорости повышения температуры и последовательные выдержки при постоянных температурах и их длительность должны подбираться в зависимости от природы расходуемого шаблона.

Дополнительный этап удаления факультативного расходуемого шаблона можно осуществить в любой момент процесса получения цеолитного агломерированного материала по изобретению. Так, удаление указанного расходуемого шаблона можно с успехом провести обжигом кристаллических элементов цеолита перед этапом агломерации а) или же одновременно с обжигом агломератов на этапе а).

Рамками изобретения охватывается случай, если агломерация на этапе а) будет включать агломерацию нескольких цеолитов с большой внешней поверхностью, полученных различными способами.

Синтез цеолита типа FAU проводится обычно в натриевой среде (катионы Na). Полученные в результате кристаллические элементы цеолита FAU содержат преимущественно и даже исключительно катионы натрия. Однако, оставаясь в рамках изобретения, можно использовать кристаллические элементы, которые подверглись одному или нескольким катионным обменам в промежутке между синтезом в форме Na, перед или после удаления возможного расходуемого шаблона, если этот этап проводился перед осуществлением этапа а), и их применением на этапе а). Следовательно, в этом случае этап с) и, факультативно, этап d) обмена становятся ненужными.

Размер кристаллических элементов цеолита FAU, использующихся на этапе а), и кристаллических элементов цеолита FAU в агломератах согласно изобретению измеряют наблюдением в сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Как указывалось выше, средний диаметр элементов предпочтительно составляет от 0,1 до 20 мкм, предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм и еще более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, включая границы. Анализ с помощью СЭМ позволяет также подтвердить присутствие нецеолитной фазы, содержащей, например, остаточное связующее (не прореагировавшее на стадии цеолитизации), или любой другой аморфной фазы в агломератах.

В настоящем документе термин "среднечисленный диаметр" или просто "размер" используется, в частности, для кристаллических элементов цеолита и для цеолитных адсорбентов. Способ измерения этих величин поясняется ниже в описании.

Агломерация и формование (этап а) могут быть осуществлены любыми известными специалисту методами, такими как экструзия, уплотнение, агломерация на дисковом грануляторе, барабанном грануляторе, распыление и другие.

Соотношения между используемыми агломерирующим связующим (смотри определение ниже) и цеолитом обычно соответствуют уровню техники, то есть находятся в диапазоне 5-20 весовых частей связующего на 95-80 вес.ч. цеолита.

Агломераты, полученные на этапе а), находятся ли они в форме шариков, экструдатов или другого, обычно имеют среднечисленный диаметр или длину (наибольший размер, если они не сферические) в интервале от 0,2 до 2 мм, в частности от 0,2 до 0,8 мм, предпочтительно от 0,4 до 0,65 мм, включая границы.

После этапа а) самые мелкие агломераты можно удалить путем разделения в циклоне и/или путем просеивания, и/или можно удалить слишком крупные агломераты, например, путем разделения в циклоне или дробления в случае экструдатов.

Связующее в агломерированном цеолитном материале по настоящему изобретению, содержит, а предпочтительно состоит из глины или смеси глин. Эти глины предпочтительно выбраны из каолинов, каолинитов, накритов, дикитов, галлуазитов, аттапульгитов, сепиолитов, монтмориллонитов, бентонитов, иллитов и метакаолинов, а также из смесей двух или более из них в любых пропорциях.

В случае факультативного этапа b) цеолитизации агломерационное связующее, использованное на этапе а), содержит, по весу, по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90%, более предпочтительно по меньшей мере 95%, в частности, по меньшей мере 96% по меньшей мере одной цеолитизирующейся глины и может также содержать другие минеральные связующие, такие, как бентонит, аттапульгит и другие. Под цеолитизирующейся глиной понимается глина или смесь глин, которые можно превратить в цеолитный материал, чаще всего под действием основного щелочного раствора. Цеолитизирующиеся глины принадлежат обычно семейству каолинов, каолинитов, накритов, дикитов, галлуазитов и/или метакаолинов. Предпочтителен каолин, который используют чаще всего.

Из добавок, возможно использующихся на этапе а), можно указать источник оксида кремния любого типа, известного специалисту в области синтеза цеолитов, например, коллоидный оксид кремния, диатомовы земли, перлит, зольная пыль ("fly ash" по-английски), песок или любая другая форма твердого оксида кремния.

На этапе а), помимо кристаллических элементов цеолита FAU и связующего, можно также добавить другие добавки, например добавки, предназначенные для облегчения агломерации или улучшения за-

твердевания образованных агломератов, такие, как лигнин, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, и другие добавки, известные специалисту.

Для обжига, проводимого на этапе а), природа газов, скорости повышения температуры и последовательные выдержки при постоянных температурах и их длительность должны подбираться в зависимости от природы расходуемого шаблона, который будет удален, и в зависимости от природы связующего, используемого на этапе агломерации а).

В частности, если агломерационное связующее содержит одну или несколько цеолитизирующихся глин, обжиг позволяет преобразовать цеолитизирующуюся глину, обычно каолин, в метакаолин, который можно затем превратить в цеолит на стадии цеолитизации (этап b)). Принцип изложен в работе "Zeolite Molecular Sieves", D.W. Breck, John Wiley and Sons, New York, (1973), p. 314-315.

Цеолитизацию агломерационного связующего осуществляют любым методом, в настоящее время хорошо известным специалисту, ее можно реализовать, например, путем погружения продукта, полученного на этапе а), в основной щелочной раствор, обычно водный, например водный раствор гидроксида натрия и/или гидроксида калия.

Как общее правило, концентрация щелочного раствора для цеолитизации предпочтительно составляет от 0,5 до 5 М. Цеолитизацию предпочтительно проводят в тепле, при температуре выше температуры окружающей среды, обычно при температурах порядка 80 -100°C, например, в интервале от температуры окружающей среды (то есть около 20°C) и до температуры кипения щелочного раствора для цеолитизации. Продолжительность процесса цеолитизации обычно составляет от нескольких десятков минут до нескольких часов, предпочтительно примерно от 1 до 8 ч.

Этапы с) и d) катионного обмена проводятся классическими способами, известными специалисту, чаще всего путем контакта агломератов, полученных на этапе а), с солью бария и/или калия, такими как хлорид бария ($BaCl_2$) и/или калия (KCl), в водном растворе при температуре в интервале от температуры окружающей среды до 100°C, предпочтительно от 80 до 100°C, чтобы быстро получить высокие содержания бария, выраженные в оксиде бария, т.е. предпочтительно выше 10%, предпочтительно выше 15%, очень предпочтительно выше 20%, еще более предпочтительно выше 23 и даже выше 33%, по весу от полного веса адсорбента.

Предпочтительно содержание бария, выраженное в оксиде бария, составляет от 23 до 42%, типично от 30 до 40%, включая границы, по весу от полного веса адсорбента. Предпочтительно работать с большим избытком ионов бария по сравнению с катионами цеолита, которые хотят обменять, обычно при избытке порядка 10-12 раз, предпочтительно проводя последовательно несколько обменов.

Факультативный обмен с калием (этап d) можно провести перед и/или после обмена с барием (этап с). Как указывалось выше, можно также осуществить на этапе а) агломерацию кристаллических элементов цеолита FAU, уже содержащего ионы бария или калия или бария и калия (предварительный обмен катионов, присутствующих в исходном цеолите FAU, обычно катионов натрия, на ионы бария или калия или бария и калия перед этапом а) и отказаться (или нет) от этапов с) и/или d).

Неожиданно авторы заявки обнаружили, что этап катионного обмена, который может быть сложным из-за довольно значительной хрупкости структуры цеолитных кристаллических элементов, не влияет на свойства, присущие указанным цеолитным кристаллическим элементам, такие как внешняя поверхность и объем микропор (отнесенный к весу адсорбента после обмена).

После одного или нескольких этапов катионного обмена приступают к промывке, обычно и предпочтительно водой, а затем проводят сушку полученного агломерата.

Активацию, которая следует за сушкой, проводят классическим способом известными специалисту методами, например при температуре обычно в интервале от 100 до 400°C, предпочтительно от 200 до 300°C в течение периода, устанавливаемого в зависимости от содержания воды и желаемых потерь при прокаливании, обычно от 1 до 6 ч.

Настоящее изобретение относится также к применению вышеописанных цеолитных адсорбентов в качестве средств адсорбции, которые могут с успехом заменить описанные в литературе адсорбенты, на основе обычных кристаллов цеолита типа FAU, включающих барий или барий и калий, содержания которых, выраженные соответственно на оксид бария или оксид бария и калия такие, как указано выше, или на основе обычных кристаллов цеолита типа FAU, содержащего барий или барий и калий, в частности, в перечисленных ниже областях применения:

- разделение фракций ароматических изомеров C_8 , в частности ксилолов,
- разделение изомеров замещенного толуола, таких, как нитротолуол, диэтилтолуол, толуолдиамин и других,
- разделение резолов,
- разделение многоатомных спиртов, таких как сахара. Изобретение относится, в частности, к способу выделения параксилола из фракции ароматических изомеров с 8 атомами углерода, в котором в качестве средства адсорбции параксилола используется цеолитный адсорбент, содержащий барий и/или калий, имеющий большую внешнюю поверхность, характеризующую по адсорбции азота, обычно больше 20 м²/г, предпочтительно больше 40 м²/г, более предпочтительно от 40 до 200 м²/г и более предпочтительно в интервале от 60 до 200 м²/г, включая границы, осуществляемому в жидкофазных процессах, а

также в газовой фазе.

Так, желаемый продукт (паракилол) можно выделить с помощью препаративной адсорбционной жидкостной хроматографии (в периодическом режиме), а предпочтительно в непрерывном режиме с псевдодвижущимся слоем, то есть с псевдодвижущимся противоточным или прямоточным, более конкретно с противоточным псевдодвижущимся слоем.

Рабочие условия промышленной установки адсорбции противоточного типа обычно следующие:

число слоев: 6-30,

число зон: по меньшей мере 4 рабочие зоны, причем каждая находится между точкой питания и точкой отбора,

температура от 100 до 250°C, предпочтительно от 150 до 190°C,

давление в промышленной установке в диапазоне от давления насыщения ксилолов при температуре процесса до 3 МПа,

отношение расходов десорбент/сырье от 0,7 до 2,5, например от 0,9 до 1,8 для единственной адсорбционной установки (называемой "stand alone") и от 0,7 до 1,4 для адсорбционной установки, комбинируемой с установкой кристаллизации,

степень рециркуляции от 2,5 до 12, предпочтительно от 3,5 до 6.

В этой связи можно сослаться на рекомендации патентов US 2985589, 5284992 и 5629467.

Рабочие условия в промышленной прямоточной адсорбционной установке в целом такие же, как в противоточной, за исключением степени рециркуляции, которая обычно составляет от 0,8 до 7. В этом отношении можно сослаться на патенты US 4402832 и US 4498991.

Растворитель десорбции может быть любым известным специалисту десорбентом, температура кипения которого ниже температуры кипения сырья, таким как толуол, а также десорбентом, температура кипения которого выше температуры кипения сырья, как пара-диэтилбензол (PDEB). Селективность адсорбентов по изобретению в адсорбции паракилола, содержащегося в ароматических фракциях C₈, является оптимальной, когда потери при прокаливании, измеренные при 900°C, предпочтительно меньше или равны 7,7%, предпочтительно составляют от 0 до 7,7%, очень предпочтительно от 3,0 до 7,7%, более предпочтительно от 3,5 до 6,5% и еще более предпочтительно от 4,5 до 6%, включая границы.

Агломерированные цеолитные адсорбенты согласно настоящему изобретению обладают одновременно характеристиками традиционных цеолитных адсорбентов, известных в данной области, в частности, механическими свойствами и микропористостью, причем характеристики глобального массопереноса максимально повышены по сравнению с цеолитными адсорбентами на основе обычных кристаллов.

Кроме того, способ получения предлагаемых изобретением агломерированных цеолитных адсорбентов на основе цеолитов FAU с большой внешней поверхностью является легким в осуществлении, быстрым и экономичным способом, который легко внедрить в промышленность с минимумом шагов.

Следующие примеры позволяют проиллюстрировать объект изобретения и приводятся только для сведения, но никоим образом не предназначены для ограничения различных вариантов осуществления настоящего изобретения.

В следующих примерах физические свойства агломератов оценивались известными специалисту способами, основные из которых описываются ниже.

Методы исследования

Размеры частиц

Оценку среднечисленного диаметра элементов (т.е. кристаллов) цеолита типа FAU, использующихся на этапе а), и элементов (т.е. кристаллов) цеолита X, содержащихся в агломератах, осуществляли путем наблюдений в сканирующий электронный микроскоп (СЭМ).

Чтобы оценить размер частиц (т.е. кристаллов) цеолита на образцах, делается ряд снимков с увеличением по меньшей мере 5000. Затем измеряется диаметр по меньшей мере 200 частиц с помощью специальной программы, например, программы Smile View в редакторе LoGraMi. Точность составляет около 3%.

Химический анализ цеолитных адсорбентов - отношение Si/Al и степень обмена

Элементный химический анализ конечного продукта, полученного после описанных выше этапов а)-f), может быть реализован различными аналитическими методами, известными специалисту. Из этих методов можно назвать химический анализ методом рентгеновской флуоресценции, как описано в стандарте NF EN ISO 12677:2011, на спектрометре с дисперсией по длине волны (WDXRF), например Tiger S8 от фирмы Bruker.

Рентгеновская флуоресценция является неразрушающим спектральным методом, использующим фотолюминесценцию атомов в диапазоне рентгеновского спектра, чтобы установить элементный состав образца. Возбуждение атомов, обычно пучком рентгеновских лучей или бомбардировкой электронами, создает особое излучение после возврата в основное состояние атома. Преимущество спектра рентгеновской флуоресценции состоит в том, что он очень слабо зависит от химического соединения элемента и что он дает точное определение как количественное, так и качественное.

Классически, после калибровки для каждого оксида достигают погрешности измерений меньше 0,4 вес. %.

Этот элементный химический анализ позволяет одновременно проверить атомное отношение Si/Al цеолита, использующегося в агломерате, и атомное отношение Si/Al конечного продукта, полученного после вышеописанных этапов а)-f), и проверить качество ионного обмена, описанного на этапе с) и на факультативном этапе d). В описании настоящего изобретения погрешность измерения атомного отношения Si/Al составляет $\pm 5\%$.

Качество ионного обмена связано с числом молей оксида натрия, Na_2O , остающегося в цеолитном агломерате после обмена. Более точно, степень обмена на ионы бария определяют, оценивая соотношение между числом молей оксида бария, BaO , и суммарным числом молей ($\text{BaO} + \text{Na}_2\text{O}$). Аналогично, степень обмена на ионы бария и/или калия определяют, оценивая соотношение между числом молей системы оксид бария + оксид калия ($\text{BaO} + \text{K}_2\text{O}$) и числом молей системы ($\text{BaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). Следует отметить, что содержания различных оксидов приводятся в весовых процентах от полного веса безводного цеолитного адсорбента.

Гранулометрический состав цеолитных адсорбентов

Определение среднечисленного диаметра цеолитных адсорбентов, полученных после этапа а) агломерации и формования, осуществляют анализом гранулометрического распределения образца агломерата путем анализа изображений, согласно стандарту ISO 13322-2:2006, используя бегущую дорожку, позволяющую проводить образец перед объективом камеры.

Затем из распределения по размерам рассчитывают среднечисленный диаметр, применяя стандарт ISO 9276-2:2001. В настоящем документе для цеолитных агломератов используется термин "среднечисленный диаметр" или просто "размер". В диапазоне размеров агломератов по изобретению точность измерения составляет порядка 0,01 мм.

Механическая прочность цеолитных адсорбентов

Прочность на раздавливание слоя цеолитных адсорбентов, описываемых в настоящем изобретении, характеризовали по методу Shell, серия SMS1471-74 (Shell Method Series SMS1471-74 "Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-Sieve Method"), в сочетании с прибором "BCS Tester", выпускаемым в продажу фирмой Vinci Technologies. Этот метод, первоначально предназначенный для анализа катализаторов с размером от 3 мм до 6 мм, базируется на использовании сита 425 мкм, которое позволяет, в частности, отделить мелочь, образованную при дроблении. Сито 425 мкм остается подходящим для использования в случае частиц диаметром больше 1,6 мм, но должно подстраиваться в зависимости от гранулометрии агломератов, которые планируется охарактеризовать.

Агломераты по настоящему изобретению, обычно в виде шариков или экструдатов, типично имеют среднечисленный диаметр или длину, т.е. наибольшее измерение в случае несферических агломератов, в интервале от 0,2 до 2 мм, в частности от 0,2 до 0,8 мм и предпочтительно от 0,4 до 0,65 мм, включая границы. Поэтому вместо сита 425 мкм, упомянутого в методе Shell, стандарт SMS1471-74, используется сито 100 мкм.

Протокол измерений следующий: образец агломерированных адсорбентов объемом 20 см³, предварительно просеянный через подходящее сито (100 мкм) и предварительно сушившийся в шкафу в течение по меньшей мере 2 ч при 250°C (вместо 300°C, упомянутых в стандарте Shell SMS1471-74), помещают в металлический цилиндр с известным внутренним сечением. К этому образцу с помощью поршня прикладывается ступенчато возрастающее усилие через слой 5 см³ стальных шариков, чтобы лучше распределить усилие, оказываемое поршнем на агломераты адсорбента (использование шариков диаметром 2 мм для частиц сферической формы, диаметр которых строго меньше 1,6 мм). Мелочь, полученную на разных ступенях давления, отделяют просеиванием (подходящее сито 100 мкм) и взвешивают.

Сопротивление раздавливанию в слое определяют как давление в мегапаскалях (МПа), при котором количество собранной мелочи, прошедшей через сито, повышается до 0,5% от веса образца. Величину этого параметра получают, нанося на график массу полученной мелочи в зависимости от силы, приложенной к слою адсорбента, и интерполируя к 0,5 вес.% собранной мелочи. Механическая прочность на раздавливание в слое обычно составляет от нескольких сотен кПа до нескольких десятков МПа, обычно от 0,3 до 3,2 МПа. Погрешность, как правило, меньше 0,1 МПа.

Нецеолитная фаза цеолитных адсорбентов

Доля нецеолитной фазы PNZ, например, не превращенного в цеолит остаточного связующего, или любой другой аморфной фазы после цеолитизации рассчитывается по следующему уравнению:

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

где PZ означает суммарное количество цеолитных фракций X в смысле изобретения.

Количество цеолитных фракций X (степень кристалличности) измеряют рентгенодифракционным анализом, известным специалисту под аббревиатурой DRX. Это анализ осуществляют на приборе марки Bruker, затем количество цеолитных фракций X оценивают с помощью компьютерной программы TOPAS от фирмы Bruker.

Объем микропор и внешняя поверхность

Степень кристалличности агломератов оценивают также измерения их объема микропор, сравнивая его с подходящим эталоном (цеолит, на 100% кристаллизованный в идентичных условиях катионной обработки, или теоретический цеолит). Этот объем микропор определяют из измерения изотер-

мы адсорбции газа, такого как азот, при его температуре перехода в жидкую фазу.

Перед адсорбцией цеолитный адсорбент дегазируют при температуре 300-450°C в течение периода от 9 до 16 ч, в вакууме ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па). Затем определяют изотерму адсорбции азота при 77K на приборе типа ASAP 2020 M от Micromeritics, проводя измерение по меньшей мере в 35 точках при относительных давлениях P/P_0 в интервале от 0,002 до 1.

Объем микропор, а также внешнюю поверхность определяют из полученной изотермы по методу t-plot, применяя стандарт ISO 15901-3:2007 и рассчитывая статистическую толщину t по уравнению Харкинса-Юра. Объем микропор и внешнюю поверхность рассчитывают методом линейной регрессии по точкам t-plot в интервале от 0,45 до 0,7 нм, исходя соответственно из начальной ординаты и наклона регрессионной прямой. Рассчитанный объем микропор выражается в см^3 жидкого адсорбированного вещества на грамм адсорбента. Внешняя поверхность выражается в м^2 на грамм адсорбента.

Полный объем макропор и мезопор

Полный объем макропор и мезопор измеряли методом порозиметрии по вдавлению ртути. Метод вдавления ртути используется для характеристики объема внутризеренных пор, занятого порами диаметрами свыше 3,6 нм в гранулированном цеолитном материале, а также используется для измерения плотности зерна. Для анализа распределения объема пор, занятого макропорами диаметром больше 50 нм и мезопорами размером от 3,6 до 50 нм, используется ртутный порозиметр типа Autopore® 9500 от фирмы Micromeritics. Объемную долю макропор рассчитывают, деля объем макропор на полный объем макропор и мезопор.

Экспериментальный метод, описанный в руководстве по применению устройства, состоит в том, что предварительно взвешенный образец адсорбента (с известными потерями при прокаливании) помещают в ячейку порозиметра, затем, после предварительной дегазации (разрежение до 30 мкм Hg в течение по меньшей мере 10 мин), заполняют ячейку ртутью при заданном давлении (0,0036 МПа) и затем прикладывают давление, повышающееся поэтапно до 400 МПа. чтобы постепенно продавливать ртуть в пористую структуру образца.

Соотношение между приложенным давлением и диаметром пор устанавливают в предположении цилиндрических пор и принимая краевой угол между ртутью и стенкой пор равным 140° и поверхностное натяжение ртути равным 485 дин/см.

Потери при прокаливании цеолитных адсорбентов

Потери при прокаливании определяют в окислительной атмосфере путем обжига образца на воздух при температуре $900^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$, следуя методике, описанной в стандарте NF EN 196-2 (апрель 2 006). Стандартная погрешность измерений меньше 0,1%.

Определение характеристик адсорбции из жидкой фазы по проскоку

Метод, используемый для изучения адсорбции молекул из жидкой фазы на пористом твердом материале, называемый методом проскока, описан Ruthven в "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" (John Wiley & Sons, (1984), гл. 8 и 9), где метод кривых проскока ("breakthrough curves") определяется как исследование отклика на введения серии адсорбирующихся компонентов.

Анализ среднего времени выхода из кривых проскока (первый момент) дает информацию о количествах адсорбированных веществ и позволяет также оценить селективности, то есть коэффициент разделения, между двумя адсорбируемыми компонентами.

Рекомендуется введение не адсорбирующегося компонента, использующегося как индикатор, для оценки неселективных объемов. Анализ дисперсии кривых проскока (второй момент) позволяет оценить эквивалентную высоту теоретических тарелок, основанную на представлении колонны как конечного числа гипотетических реакторов идеального смешения (теоретические ступени), эта высота является прямой мерой осевой дисперсии и сопротивления системы массопереносу.

Пример 1. Синтез цеолита FAU с большой внешней поверхностью

Цеолит FAU с большой внешней поверхностью синтезировали прямым способом, как описано в статье Inayat и сотр., Angew. Chem. Int. Ed., (2012), 57, 1962-1965).

Этап 1: Приготовление ростового геля в реакторе с перемешиванием шнеком, вращающимся на 300 об/мин

В реакторе из нержавеющей стали, оборудованном нагревательной рубашкой с двойными стенками, датчиком температуры и мешалкой, готовят ростовой гель, смешивая раствор алюмината, содержащий 119 г гидроксида натрия (NaOH), 128 г оксида алюминия тригидрата ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащий 65,2 вес.% Al_2O_3) и 195,5 г воды при 25°C в течение 25 мин со скоростью перемешивания 300 об/мин в растворе силиката, содержащего 565,3 г силиката натрия, 55,3 г NaOH и 1997,5 г воды при 25°C .

Стехиометрия ростового геля следующая: $3,48 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/3,07 \text{ SiO}_2/180 \text{ H}_2\text{O}$. Гомогенизацию ростового геля проводят при перемешивании на 300 об/мин 25 мин при 25°C .

Этап 2: Введение в реакционную среду структурирующего агента

В реакционную среду вводят 27,3 г 60%-ного раствора ТРОАС в MeOH при скорости перемешивания 300 об/мин (мольное отношение ТРОАС/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,04$). После 5 мин гомогенизации скорость перемешивания снижают до 50 об/мин.

Этап 3: Фаза созревания

Реакционную среду продолжают перемешивать на 50 об/мин при 25°C в течение 22 ч, после чего начинают кристаллизацию.

Этап 4: Кристаллизация

Поддерживают скорость перемешивания 50 об/мин и температуру рубашки реактора устанавливают на 80°C, чтобы повысить температуру реакционной среды до 75°C за 80 мин. После 72 ч выдерживания при 75°C реакционную среду охлаждают путем циркуляции в рубашке холодной воды, чтобы остановить кристаллизацию.

Этап 5: Фильтрация/промывка

Твердые вещества собирают на фритте, затем промывают пермутированной водой до нейтрального рН.

Этап 6: Сушка/обжиг

Для определения характеристик продукта проводят сушку в шкафу при 90°C в течение 8 ч, потери при прокаливании сухого продукта составляют 22 вес.%.

Обжиг сухого продукта, необходимый, чтобы одновременно освободить микропоры (вода) и мезопоры, удаляя структурирующий агент, осуществляют при следующем профиле температуры: 30 мин повышение температуры до 200°C, затем 1 ч выдерживания при 200°C, затем 3 ч повышение температуры до 550°C и, наконец, выдерживание 1,5 ч при 550°C.

Объем микропор и внешняя поверхность, измеренные по методу t-plot из изотермы адсорбции азота при 77K после дегазации в вакууме при 400°C в течение 10 ч, составляют соответственно 0,260 см³/г и 90 м²/г. Среднечисленный диаметр кристаллических элементов равен 4,5 мкм.

Далее в тексте масса, выраженная в безводном эквиваленте, означает массу продукта за вычетом его потерь при прокаливании.

Пример 2 (сравнительный)

Готовят гомогенную смесь, состоящую из 1600 г безводного эквивалента кристаллов цеолита X со среднечисленным диаметром, равным 1,0 мкм, 350 г безводного эквивалента каолина, 130 г коллоидного оксида кремния, выпускаемого в продажу под торговым наименованием Klebosol® 30 (содержит 30 вес.% SiO₂ и 0,5% Na₂O), а также количество воды, позволяющее экструдировать смесь. Потери пасты при прокаливании перед экструзией составляют 44%.

Формируют экструдаты диаметром 1,6 мм. Экструдаты сушат в течение ночи в вентилируемом шкафу при 80°C. Затем их обжигают 2 ч при 550°C при продувке азотом, затем 2 ч при 550°C при продувке сухим обезуглероженным воздухом, затем дробят, получая зерна с эквивалентным диаметром, равным 0,4 мм.

На этих гранулах проводят катионный обмен с помощью раствора хлорида бария 0,5 М при 95°C в 4 шага. На каждом шаге отношение объема раствора к массе твердого материала равно 20 мл/г, и обмен продолжают каждый раз в течение 4 ч. Между каждым обменом твердую фазу несколько раз промывают, чтобы избавиться от избытка соли. Затем ее активируют при температуре 250°C в течение 2 ч в потоке азота.

Степень обмена на барий составляет 97%, а потери при прокаливании (измеренные при 900°C) составляют 5,4%. Объем микропор и внешняя поверхность, измеренные по методу t-plot по изотерме адсорбции азота при 77K после дегазации в вакууме при 400°C в течение 10 ч, составляют соответственно 0,226 см³/г и 16,7 м²/г.

Полный объем макропор и мезопор, измеренный ртутной порозиметрией, равен 0,32 см³/г. Объемная доля макропор в полном объеме макропор и мезопор равна 0,87.

Затем на этих адсорбентах проводят испытание на проскок (фронтальная хроматография), чтобы оценить их эффективность. Количество адсорбента, используемое в этом испытании, составляет около 34 г.

Порядок действий для получения кривых проскока следующий:

Заполнение колонки ситами и помещение в испытательный стенд.

Заполнение растворителем при температуре окружающей среды.

Постепенное повышение температуры до температуры адсорбции в потоке растворителя (5 см³/мин).

Введение растворителя со скоростью 30 см³/мин по достижении температуры адсорбции.

Замена растворитель/сырье, чтобы ввести сырье (30 см³/мин).

Продолжение ввода сырья в течение достаточного времени, чтобы достичь термодинамического равновесия (то есть до тех пор, пока концентрация растворителя в выходящем потоке не станет нулевой).

Сбор и анализ проскочившего потока

В качестве растворителя используется пара-диэтилбензол. Состав сырья следующий:

параксилол: 45 вес.%,

метаксилол: 45 вес.%,

изооктан: 10 вес.% (он используется в качестве индикатора для оценки неселективного объема и не участвует в разделении).

Первый опыт проводят при температуре адсорбции 175°C, а второй при температуре адсорбции

160°C. Давление достаточно, чтобы сырье оставалось в жидкой фазе, а именно 1 МПа.

Селективность по параксилолу относительно метаксилола рассчитывается из материального баланса. Результаты по проскоку приводятся ниже в табл. 1.

Таблица 1

T (°C)	Селективность PX/MX	Адсорбционная емкость (см ³ /г)	Скорость в ненагруженном состоянии	НЕРТ PX (см)
175	3,35	0,191	1,32	6,31
160	3,72	0,189	1,29	19,23

Условные обозначения:

PAF = потери при прокаливании

T (°C) = температура адсорбции

Адсорбционная емкость выражена в см³ ароматических соединений C₈, адсорбированных на грамм адсорбента

Скорость в ненагруженном состоянии = поверхностная скорость (расход/сечение колонны)

НЕРТ = эквивалентная высота теоретических тарелок (в см)

PX = параксилон;

MX = метаксилон

Измеряют также механическую прочность по методу, представленному в описании изобретения. Давление, необходимое, чтобы получить 0,5% мелкой фракции, равно 2,2 МПа.

Пример 2' (сравнительный)

В этом примере получают и испытывают адсорбент согласно уровню техники (FR 2789914). Пример 2 из документа FR 2789914 воспроизводят с идентичностью, используя кристаллы промышленного цеолита NaX (порошок под торговым наименованием G5, атомные отношения Si/Al = 1,25 и Na/Al = 1, среднечисленный диаметр 2,1 мкм) и коллоидный оксид кремния, имеющийся в продаже под торговым наименованием Klebosol® 30 (ранее выпускался под названием Cecasol® 30).

Адсорбент, полученный в соответствии с примером 2 документа FR 2789914, имеет степень обмена на барий 97,4% и потери при прокаливании (измеренные при 900°C) 5,2%. Объем микропор и внешнюю поверхность измеряют из изотермы адсорбции азота при 77K после дегазации в вакууме при 400°C в течение 10 ч. Объем микропор, измеренный по методу Дубинина-Радушкевича, и объем пор, измеренный по методу t-plot, одинаковы и равны 0,248 см³/г, внешняя поверхность, измеренная по методу t-plot, равна 2 м²/г.

Полный объем макропор и мезопор, измеренный ртутной порозиметрией, равен 0,304 см³/г. Объемная доля макропор в полном объеме макропор и мезопор равна 0,94.

Затем на этих адсорбентах проводят испытание на проскок (фронтальная хроматография), чтобы оценить их эффективность. Количество адсорбента, используемое в этом испытании, составляет около 35 г. Испытание проводилось при единственной температуре адсорбции 175°C.

Состав сырья и процедура получения кривых проскока идентичны описанным в примере 2. Селективность по параксилолу относительно метаксилола рассчитывается из материального баланса. Результаты по проскоку приведены ниже в табл. 2.

Таблица 2

T (°C)	Селективность PX/MX	Адсорбционная емкость (см ³ /г)	Скорость в ненагруженном состоянии	НЕРТ PX (см)
175	3,60	0,205	1,3	38,1

Условные обозначения:

T (°C) = температура адсорбции

Адсорбционная емкость выражена в см³ ароматических соединений C₈, адсорбированных на грамм адсорбента

Скорость в ненагруженном состоянии = поверхностная скорость (расход/сечение колонны)

НЕРТ = эквивалентная высота теоретических тарелок (в см)

PX = параксилон;

MX = метаксилон

Пример 2'' (сравнительный)

В этом примере получают и испытывают адсорбент согласно уровню техники. Точно воспроизводят сравнительный пример 3 из документа FR 2903978, сравниваемый с уровнем техники, представленным FR 2789914, используя кристаллы промышленного цеолита NaX, у которого атомное отношение Si/Al равно 1,25, атомное отношение Na/Al равно 1, измеренный среднечисленный диаметр кристаллов равен 2,1 мкм и коллоидный оксид кремния, имеющийся в продаже под торговым наименованием Klebosol® 30 (ранее выпускался под названием Cecasol® 30).

Полученный таким способом адсорбент имеет степень обмена с барием 95% и потери при прокаливании (измеренные при 900°C) 6,0%. Объем микропор и внешнюю поверхность измеряют из изотермы адсорбции азота при 77К после дегазации в вакууме при 400°C в течение 10 ч. Объем микропор, измеренный по методу Дубинина-Радушкевича, и объем пор, измеренный по методу t-plot, одинаковы и равны 0,252 см³/г, внешняя поверхность, измеренная по методу t-plot, равна 3 м²/г.

Полный объем макропор и мезопор, измеренный ртутной порозиметрией, равен 0,280 см³/г. Объемная доля макропор в полном объеме макропор и мезопор равна 0,93.

Затем на этих адсорбентах проводят испытание на проскок (фронтальная хроматография), чтобы оценить их эффективность. Количество адсорбента, используемое в этом испытании, составляет около 35 г.

Состав сырья и процедура получения кривых проскока идентичны описанным в примере 2. Испытание проводилось при единственной температуре адсорбции 175°C.

Селективность по параксилолу относительно метаксилола рассчитывается из материального баланса. Результаты по проскоку приводятся ниже в табл. 3.

Таблица 3

T (°C)	Селективность PX/MX	Адсорбционная емкость (см ³ /г)	Скорость в ненагруженном состоянии	НЕРТ PX (см)
175	3,41	0,199	1,3	17,6

Условные обозначения:

T(°C) = температура адсорбции;

Адсорбционная емкость выражена в см³ ароматических соединений C₈, адсорбированных на грамм адсорбента;

Скорость в ненагруженном состоянии = поверхностная скорость (расход/сечение колонны);

НЕРТ = эквивалентная высота теоретических тарелок (в см);

PX = параксилон;

MX = метаксилон.

Измеряют также механическую прочность по методу, представленному в описании изобретения. Давление, необходимое, чтобы получить 0,5% мелкой фракции, равно 2,6 МПа.

Пример 3 (согласно изобретению)

Действуя так же, как в примере 2, готовят однородную смесь, состоящую из 1600 г безводного эквивалента кристаллов цеолита X, синтезированного согласно методике в примере 1, 350 г безводного эквивалента каолина, 130 г коллоидного оксида кремния, имеющегося в продаже под торговым наименованием Klebosol® 30 (содержит 30 вес.% SiO₂ и 0,5% Na₂O), а также воды в количестве, позволяющем экструдировать смесь. Потери пасты при прокаливании перед экструзией составляют 44%.

Формируют экструдаты диаметром 1,6 мм. Экструдаты сушат в течение ночи в вентилируемом шкафу при 80°C. Затем их обжигают 2 ч при 550°C при продувке азотом, затем 2 ч при 550°C при продувке сухим обезуглероженным воздухом, затем дробят, получая зерна с эквивалентным диаметром, равным 0,4 мм.

Обмен с барием проводят в рабочих условиях, идентичным условиям в примере 2, за исключением концентрации раствора BaCl₂, которая равна 0,7 М, после чего следует промывка, затем сушка при 80°C в течение 2 ч и, наконец, активация при 250°C в течение 2 ч в потоке азота.

Степень обмена на барий равна 97%, а потери при прокаливании (измеренные при 900°C) равны 5,5%. Объем микропор и внешняя поверхность, измеренные по методу t-plot из изотермы адсорбции азота при 77К после дегазации в вакууме при 400°C в течение 10 ч, составляют соответственно 0,192 см³/г и 70 м²/г.

Полный объем макропор и мезопор, измеренный ртутной порозиметрией, равен 0,33 см³/г. Доля объема макропор в полном объеме макропор и мезопор равна 0,6.

Затем на этих адсорбентах проводят испытание на проскок (фронтальная хроматография), чтобы оценить их эффективность. Количество адсорбента, используемое в этом испытании, составляет около 34 г.

Порядок действий, а также состав сырья такие же, как в примере 2. Селективность по параксилолу относительно метаксилола рассчитывается из материального баланса. Результаты по проскоку приводятся ниже в табл. 4.

Таблица 4

T (°C)	Селективность PX/MX	Адсорбционная емкость (см ³ /г)	Скорость в ненагруженном состоянии	НЕРТ PX (см)
175	2,66	0,180	1,32	2,64
160	2,78	0,179	1,29	3,35

Условные обозначения:

$T(^{\circ}C)$ = температура адсорбции;

Адсорбционная емкость выражена в $см^3$ ароматических соединений C_8 , адсорбированных на грамм адсорбента;

Скорость в ненагруженном состоянии = поверхностная скорость (расход/сечение колонны);

НЕРТ = эквивалентная высота теоретических тарелок (в см);

PX = параксилол;

MX = метаксилол.

Измеряют также механическую прочность по методу, представленному в описании изобретения. Давление, необходимое, чтобы получить 0,5% мелкой фракции, равно 2,1 МПа.

По сравнению с результатами, полученными с адсорбентом по примерам 2, 2' и 2'', отмечается заметное улучшение массопереноса, причем эквивалентная высота теоретических тарелок существенно снижена.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Цеолитный адсорбент, содержащий по меньшей мере один цеолит FAU (фожазит) и содержащий оксид бария и/или оксид калия, отличающийся тем, что внешняя поверхность указанного цеолитного адсорбента, измеренная по адсорбции азота, составляет от 20 до 200 $м^2/г$.

2. Цеолитный адсорбент по п.1, у которого содержание оксида бария (BaO) выше 10%, предпочтительно выше 15%, очень предпочтительно выше 20%, еще более предпочтительно выше 23% и даже выше 33% по весу от полного веса адсорбента и преимущественно содержание бария составляет от 23 до 42%, обычно от 30 до 40%, включая границы, по весу от полного веса адсорбента.

3. Цеолитный адсорбент по п.1 или 2, у которого содержание оксида калия K_2O , выраженное в весе от полного веса адсорбента, меньше 25%, предпочтительно составляет от 0 до 20%, еще более предпочтительно от 0 до 15% и очень предпочтительно от 0 до 10%, включая границы.

4. Адсорбент по любому из пп.1-3, причем указанный цеолит FAU (фожазит) имеет атомное отношение Si/Al от 1,00 до 1,50, включая границы, предпочтительно от 1,05 до 1,50, предпочтительно от 1,05 до 1,40, включая границы, и еще более предпочтительно от 1,10 до 1,40, включая границы.

5. Адсорбент по любому из предыдущих пунктов, у которого рентгеноструктурный анализ не обнаруживает никакой цеолитной структуры, кроме структуры фожазита, предпочтительно никакой цеолитной структуры, кроме структуры фожазита X.

6. Адсорбент по любому из предыдущих пунктов, у которого весовая доля цеолита FAU (фожазит), причем цеолит FAU (фожазит) предпочтительно является цеолитом X, больше или равна 80% от полного веса адсорбента.

7. Адсорбент по любому из предыдущих пунктов, у которого потери при прокаливании, измеренные при 900 $^{\circ}C$ согласно стандарту NF EN 196-2, меньше или равны 7,7%, предпочтительно составляют от 0 до 7,7%, предпочтительно от 3,0 до 7,7%, более предпочтительно от 3,5 до 6,5% и преимущественно от 4,5 до 6%, включая границы.

8. Адсорбент по любому из предыдущих пунктов, у которого полный объем макропор и мезопор, измеренный по вдавлению ртути, составляет от 0,15 до 0,5 $см^3/г$, предпочтительно от 0,20 до 0,40 $см^3/г$ и очень предпочтительно от 0,20 до 0,35 $см^3/г$.

9. Адсорбент по любому из предыдущих пунктов, у которого объемная доля макропор составляет от 0,2 до 1 от полного объема макропор и мезопор, очень предпочтительно от 0,4 до 0,8 и еще более предпочтительно от 0,45 до 0,65, включая границы.

10. Адсорбент по любому из предыдущих пунктов, у которого среднечисленный диаметр кристаллических элементов (или "кристаллов") составляет от 0,1 до 20 мкм, предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм и еще более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, включая границы.

11. Способ получения адсорбента по любому из пп.1-10, включающий, по меньшей мере, следующие этапы:

а) агломерация кристаллических элементов по меньшей мере одного цеолита типа FAU (фожазит), имеющих внешнюю поверхность от 40 до 200 $м^2/г$, среднечисленный диаметр от 0,1 до 20 мкм, включая границы, со связующим, содержащим по меньшей мере 80% глины или смеси глин, и добавками в количестве до 5%, а также водой в количестве, которое позволяет формирование агломерированного материала; сушка агломератов при температуре от 50 до 150 $^{\circ}C$; обжиг сухих агломератов при продувке окислительным и/или инертным газом при температуре выше 150 $^{\circ}C$ в течение периода от 2 до 6 ч;

с) один или несколько катионных обменов агломератов с этапа а) путем контакта с раствором ионов бария и/или ионов калия;

е) промывка и сушка агломератов, полученных на этапе с), при температуре от 50 до 150 $^{\circ}C$ и

ф) получение цеолитного адсорбента согласно изобретению путем активации агломератов, полученных на этапе е), при продувке окислительными и/или инертными газами при температуре от 100 до 400 $^{\circ}C$ в течение периода от 1 до 6 ч.

12. Способ по п.11, в котором указанный по меньшей мере один цеолит типа FAU (фожазит) имеет атомное отношение Si/Al в интервале от 1,00 до 1,50, предпочтительно от 1,05 до 1,40 и еще более предпочтительно от 1,10 до 1,40, включая границы.

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

14. Применение по п.13 для выделения параксилола из фракций ароматических изомеров с 8 атомами углерода.

15. Способ выделения параксилола из смесей, содержащих параксилон и фракции ароматических изомеров с 8 атомами углерода, в котором фракции ароматических изомеров с 8 атомами углерода адсорбируют на цеолитный адсорбент по любому из пп.1-10, осуществляемый в жидкофазных, а также в газофазных процессах.

16. Способ по п.15, в котором упомянутую адсорбцию осуществляют в жидкой фазе путем адсорбции параксилола в присутствии десорбента, выбранного из толуола и пара-диэтилбензола.

17. Способ по п.15 или 16, в котором адсорбцию осуществляют по типу способа с псевдодвижущимся слоем.

18. Способ по п.17, в котором способ с псевдодвижущимся слоем представляет собой способ с противоточным псевдодвижущимся слоем.

