



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029591

(51)^{2020.01} **B01J 20/18; B01J 20/28; C07C 7/13; (13) B**
C07C 201/16; C07C 209/86; C07C
37/82; B01D 53/02; B01J 20/30

-
- (21) 1-2016-01114 (22) 05/09/2014
(86) PCT/EP2014/068993 05/09/2014 (87) WO2015/032923 12/03/2015
(30) 1358662 09/09/2013 FR; 1358715 10/09/2013 FR
(45) 25/09/2021 402 (43) 25/08/2016 341A
(73) 1. ARKEMA FRANCE (FR)
420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes, France
2. IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)
1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92502 Reuil-Malmaison, France
(72) LAROCHE, Catherine (FR); LEFLAIVE, Philibert (FR); BOUVIER, Ludivine (FR);
NICOLAS, Serge (FR); LUTZ, Cécile (FR); LABÈDE, Marie-Laurence (FR).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)
-

- (54) CHẤT HẤP PHỤ ZEOLIT, QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẤT HẤP PHỤ ZEOLIT NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP TÁCH PARA-XYLEN TỪ PHẦN CẮT CỦA CÁC CHẤT ĐỒNG PHÂN THƠM CÓ 8 NGUYÊN TỬ CACBON
- (57) Sáng chế đề cập đến chất hấp phụ zeolit trên cơ sở các tinh thể kết tụ của zeolit FAU chứa bari và/hoặc kali, có diện tích bề mặt bên ngoài lớn, kết hợp các đặc tính tối ưu về khả năng chọn lọc và độ bền cơ học. Các chất hấp phụ này được ứng dụng trong việc tách các phân chưng cất chứa các chất đồng phân thơm C8 và tốt hơn là các xylen, trong việc tách các chất đồng phân của toluen được thể như nitrotoluen, dietyltoluen, toluendiamin, trong việc tách cresol và rượu polyhydric, như đường. Sáng chế còn đề cập đến quy trình điều chế chất hấp phụ zeolit này và phương pháp tách *para*-xylen từ phần cắt của các chất đồng phân thơm có 8 nguyên tử cacbon.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất hấp phụ ở dạng khối kết tụ bao gồm zeolit thuộc kiểu faujasit, chất hấp phụ này có diện tích bề mặt bên ngoài lớn đặc trưng bởi khả năng hấp phụ nitơ điển hình cao hơn $20\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ và tốt hơn là nằm trong khoảng từ $40\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ đến $200\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình điều chế chất hấp phụ zeolit có diện tích bề mặt bên ngoài lớn nêu trên, cũng như bộc lộ việc sử dụng chất hấp phụ này trong điều chế các hỗn hợp dạng khí hoặc dạng lỏng của các chất đồng phân, tốt hơn nữa là của các xylen và tốt hơn để tạo ra *para*-xylen rất tinh khiết khởi đầu từ nguyên liệu hydrocacbon thơm chứa các chất đồng phân có 8 nguyên tử cacbon.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sử dụng chất hấp phụ zeolitic bao gồm các zeolit faujasit (FAU) kiểu X hoặc Y mà ngoài các cation natri, còn chứa các ion bari, kali hoặc stronti, riêng biệt hoặc kết hợp, để hấp phụ một cách chọn lọc *para*-xylen trong hỗn hợp của các hydrocacbon thơm, đã được biết rõ trong lĩnh vực.

Các patent số US3558730, US3558732, US3626020 và US3663638 bộc lộ chất hấp phụ zeolit chứa nhôm silicat trên cơ sở natri và bari (US3960774) hoặc trên cơ sở natri, bari và kali, hữu hiệu để tách *para*-xylen có mặt trong các phân chưng cất thơm C8 (các phân chưng cất chứa hydrocacbon thơm có 8 nguyên tử cacbon).

Chất hấp phụ mô tả trong patent Mỹ số US3878127 được sử dụng làm tác nhân hấp phụ trong các quy trình xử lý pha lỏng, tốt hơn là kiểu mô phỏng ngược dòng, tương tự như các quy trình được mô tả trong patent Mỹ số US2985589 và các quy trình này được áp dụng cho các phân chưng cất thơm C8, ngoài các nội dung khác.

Trong các patent liệt kê ở trên, chất hấp phụ zeolit là dạng tinh thể ở trạng thái bột hoặc ở dạng khối kết tụ chủ yếu cấu thành từ bột zeolit và tối đa 20% trọng lượng chất kết dính trơ.

Zeolit FAU thông thường được tổng hợp bằng quá trình hình thành nhân và quá trình kết tinh gel nhôm silicat. Quá trình tổng hợp này dẫn đến tinh thể (thường ở dạng bột) mà việc sử dụng tinh thể này trên quy mô công nghiệp là rất khó khăn (tốn thất áp lực nhiều trong vận hành). Do đó, dạng khối kết tụ của tinh thể này là được ưu tiên, ở dạng hạt, sợi ngắn và dạng khối kết tụ khác, các dạng này có thể thu được bằng kỹ thuật đùn, ép viên, phun và kỹ thuật kết tụ khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Các dạng khối kết tụ này không có những hạn chế cố hữu của các nguyên liệu dạng bột.

Ngoài ra, tinh thể zeolit hầu hết được điều chế từ các dung dịch nước soda (ví dụ, dung dịch nước chứa natri hydroxit), và nếu muốn, các cation natri có thể được thay thế (trao đổi) hoàn toàn hoặc một phần bởi các cation khác, ví dụ bari hoặc bari và kali. Những sự trao đổi cation này có thể được thực hiện trước và/hoặc sau khi kết tụ zeolit dạng bột bằng chất kết dính kết tụ, thông qua các kỹ thuật thông thường đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Khối kết tụ, dù ở dạng viên nhỏ, hạt, chất ép đùn và dạng khác hay không, thường cấu thành từ các tinh thể zeolit, chúng cấu thành nhân tổ hoạt tính (theo nghĩa hấp phụ) và chất kết dính kết tụ. Chất kết dính kết tụ này được dự định để tạo ra sự dính kết của các tinh thể với nhau trong cấu trúc kết tụ, nhưng cũng có khả năng cung cấp cho khối kết tụ này độ bền cơ học đầy đủ nhằm để tránh hoặc chí ít là giảm thiểu đến mức thấp nhất có thể, các nguy cơ gãy, vỡ vụn hoặc vỡ mà có thể xuất hiện trong các ứng dụng công nghiệp, trong đó, khối kết tụ phải chịu nhiều ứng suất, như sự rung, các thay đổi áp suất lớn và/hoặc thường xuyên, các chuyển động, v.v..

Các khối kết tụ này được điều chế, ví dụ bằng cách tạo ra hỗn hợp bột nhão của các tinh thể zeolit ở dạng bột cùng với vữa đất sét, theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 80 đến 90% trọng lượng bột zeolit so với 20 đến 10% trọng lượng chất kết dính, sau đó tạo ra ở dạng hạt, viên nhỏ hoặc chất ép đùn và xử lý bằng nhiệt ở nhiệt độ cao để nung đất sét và tái kích hoạt zeolit, ngoài ra, (những) sự trao đổi cation, ví dụ trao đổi với bari, có thể được thực hiện trước và/hoặc sau khi kết tụ zeolit dạng bột với chất kết dính.

Các thể zeolit thu được mà cỡ hạt của nó bằng vài milimet hoặc thậm chí ở cấp một milimet và nếu việc lựa chọn chất kết dính kết tụ và sự kết hạt được thực hiện theo

quy trình chuẩn, các thể này có một tập hợp đặc tính thỏa mãn, nhất là độ xốp, độ bền cơ học và độ bền mài mòn. Tuy nhiên, các đặc tính hấp phụ của các khối kết tụ này dĩ nhiên là bị giảm so với bột hoạt tính khởi đầu do sự có mặt của chất kết dính kết tụ, chất này trở với sự hấp phụ.

Các cách thức khác nhau đã được đề xuất để khắc phục nhược điểm này của chất kết dính kết tụ trở về đặc tính hấp phụ, bao gồm việc chuyển đổi toàn bộ hoặc ít nhất một phần chất kết dính kết tụ thành zeolit mà chất này có hoạt tính theo quan điểm về hấp phụ. Thao tác kỹ thuật này hiện nay đã được biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, ví dụ với tên là "quá trình zeolit hóa". Do đó, thao tác kỹ thuật này có thể được tiến hành một cách dễ dàng, các chất kết dính có thể zeolit hóa được sử dụng, hầu hết thuộc về họ kaolinit và tốt hơn là được nung sẵn sàng trước ở nhiệt độ thông thường nằm trong khoảng từ 500°C đến 700°C.

Đơn yêu cầu cấp patent số FR2789914 mô tả quy trình sản xuất khối kết tụ của zeolit X, theo tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,15 đến 1,5, được trao đổi với bari và tùy ý với kali, kết tụ các tinh thể zeolit X bằng chất kết dính, nguồn silic oxit và cacboxymetylxenluloza và sau đó, zeolit hóa chất kết dính bằng cách nhúng khối kết tụ vào trong dung dịch kiềm. Sau khi trao đổi các cation của zeolit với ion bari (và tùy ý với kali) và kích hoạt, khối kết tụ thu được theo cách như vậy, theo quan điểm về hấp phụ *para*-xylen chứa trong các phân chưng cất thơm C8, có các đặc tính được cải thiện hơn so với chất hấp phụ điều chế từ một lượng tương tự của zeolit X và chất kết dính, nhưng chất kết dính của nó không được zeolit hóa.

Ngoài khả năng hấp phụ cao và các đặc tính về khả năng chọn lọc tốt đối với các loại cần được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng, chất hấp phụ cần phải có các đặc tính chuyển khối thích hợp nhằm để bảo đảm số lượng đĩa đầy đủ theo lý thuyết để tiến hành tách hiệu quả các loại trong hỗn hợp, như được bộc lộ bởi tác giả Ruthven trong công trình có tiêu đề "*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*", John Wiley & Sons, (1984), pages 326 và 407. Ruthven bộc lộ (*ibid.*, trang 243) rằng, trong trường hợp chất hấp phụ kết tụ, sự chuyển khối tổng cộng phụ thuộc vào tổng trở kháng khuếch tán nội tinh thể và trở kháng khuếch tán giữa các tinh thể.

Trở kháng khuếch tán nội tinh thể tỷ lệ thuận với bình phương đường kính của tinh thể và tỷ lệ nghịch với độ khuếch tán nội tinh thể của các phân tử cần được tách.

Trở kháng khuếch tán giữa các tinh thể (còn được gọi là "trở kháng lỗ xốp lớn"), đối với một phần của nó, tỷ lệ thuận với bình phương đường kính của các khối kết tụ, tỷ lệ nghịch với độ xốp chứa trong các lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình (tức là, các lỗ với chiều ngang lớn hơn 2nm) bên trong khối kết tụ và tỷ lệ nghịch với độ khuếch tán của các phân tử cần được tách theo độ xốp này.

Kích cỡ của khối kết tụ là một thông số quan trọng khi chất hấp phụ được sử dụng trong ứng dụng công nghiệp, vì nó quyết định độ giảm cột áp bên trong một đơn vị công nghiệp và tính đồng nhất khi nạp liệu. Do đó, các khối kết tụ cần phải có sự phân bố cỡ hạt hẹp, tập trung vào đường kính trung bình số thường nằm trong khoảng từ 0,40mm đến 0,65mm, để tránh độ giảm cột áp quá mức. Độ xốp bao hàm trong các lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình không tham gia vào khả năng hấp phụ. Do đó, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ không tìm cách gia tăng độ xốp này nhằm mục đích làm giảm trở kháng khuếch tán lỗ xốp lớn, khi biết rằng, điều này sẽ làm tổn hại đến khả năng hấp phụ theo thể tích.

Để đánh giá sự cải thiện về động lực chuyển, có thể sử dụng nguyên lý đĩa được mô tả bởi tác giả by Ruthven trong tài liệu "*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*", *ibid.*, pages 248-250. Phương thức này dựa vào sự biểu thị ở cột bởi số lượng hữu hạn các bình phản ứng giả định được khuấy lý tưởng (các giai đoạn theo lý thuyết). Độ cao tương đương của đĩa theo lý thuyết là số đo trực tiếp của tán sắc trục và của tính kháng chuyển khối của hệ thống.

Đối với một cấu trúc zeolit xác định, kích cỡ xác định của khối kết tụ và nhiệt độ hoạt động xác định, độ khếch tán là cố định và một phương thức cải thiện sự chuyển khối bao gồm việc làm giảm đường kính của tinh thể. Do đó, gia lượng về chuyển khối tổng cộng sẽ đạt được bằng cách làm giảm kích cỡ của tinh thể.

Do đó, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ tìm cách làm giảm đường kính của tinh thể zeolit nhiều nhất có thể nhằm để cải thiện sự chuyển khối.

Do đó, patent Trung Quốc số CN1267185C yêu cầu bảo hộ chất hấp phụ chứa 90% đến 95% zeolit BaX hoặc BaKX để tách *para*-xylen, trong đó tinh thể zeolit X có kích cỡ nằm trong khoảng từ 0,1 μ m đến 0,4 μ m, nhằm để cải thiện đặc tính chuyển khối. Ngoài ra, công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US20090326308 mô tả phương pháp tách các chất đồng phân xylen, tính năng của nó được cải thiện bằng cách sử dụng chất hấp phụ trên cơ sở tinh thể zeolit X nhỏ hơn 0,5 μ m.

Tuy nhiên, chủ đơn quan sát thấy rằng, việc tổng hợp, lọc, thao tác và kết tụ tinh thể zeolit nhỏ hơn 0,5 μ m nhờ sử dụng các phương pháp mà các phương pháp này là rất khó, đúng hơn là không kinh tế và do đó, khó có thể áp dụng trên quy mô công nghiệp.

Ngoài ra, các khối kết tụ như vậy bao gồm tinh thể nhỏ hơn 0,5 μ m cũng có xu hướng dễ gãy hơn và do đó, cần thiết phải gia tăng mức chất kết dính kết tụ để tăng cường sự dính kết của các tinh thể với nhau bên trong khối kết tụ. Tuy nhiên, sự gia tăng mức chất kết dính kết tụ dẫn đến sự cô đặc khối kết tụ, dẫn đến sự gia tăng về trở kháng khuếch tán lỗ xốp lớn. Do đó, mặc dù trở kháng khuếch tán nội tinh thể được làm giảm bằng cách làm giảm kích cỡ tinh thể, song sự gia tăng về trở kháng khuếch tán lỗ xốp lớn là kết quả của sự cô đặc khối kết tụ không cho phép cải thiện về sự chuyển khối hoàn toàn.

Do đó, vẫn có nhu cầu về vật liệu hấp phụ zeolit được điều chế từ zeolit kiểu FAU mà nó dễ dàng xử lý trong bối cảnh công nghiệp, tức là, các phần tử kết tinh cấu thành của chúng (hoặc đơn giản hơn là "các tinh thể") tốt hơn lớn hơn 0,5 μ m, nhưng thể hiện sự chuyển khối tổng cộng được cải thiện so với chất hấp phụ được điều chế từ tinh thể zeolit thông thường thuộc kiểu FAU có kích cỡ tương tự (tức là, lớn hơn 0,5 μ m), trong khi vẫn có khả năng hấp phụ cao.

Do đó, các chất hấp phụ được cải thiện này sẽ đặc biệt thích hợp để tách pha khí - pha lỏng đối với các chất đồng phân xylen.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, theo mục đích thứ nhất, sáng chế đề cập đến chất hấp phụ zeolit ở dạng khối kết tụ có các đặc tính tối ưu để tách các hỗn hợp dạng khí hoặc lỏng của các chất

đồng phân và cụ thể hơn nữa, để tách pha khí - pha lỏng của các xylen, tốt hơn là *para*-xylen từ các phần chung cất thơm C8. Chất hấp phụ zeolit theo sáng chế tốt hơn có các đặc tính tốt nhất về khả năng chọn lọc đối với *para*-xylen và về chuyển khối, trong khi thể hiện độ bền cơ học cao và khả năng hấp phụ cao và đặc biệt thích hợp để sử dụng trong quy trình để tách pha lỏng đối với *para*-xylen, tốt hơn là kiểu mô phỏng ngược dòng.

Chính xác hơn nữa, sáng chế đề cập đến chất hấp phụ zeolit bao gồm ít nhất một zeolit FAU và bao gồm bari và/hoặc kali, khác biệt ở chỗ, diện tích bề mặt bên ngoài của chất hấp phụ zeolit này, đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ, là trên $20\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, tốt hơn nữa là trên $40\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ $40\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ đến $200\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ $60\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ đến hết $200\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Theo phương án khác của sáng chế, chất hấp phụ zeolit có hàm lượng bari oxit (BaO) trên 10%, tốt hơn nữa trên 15%, rất tốt hơn nữa trên 20%, thậm chí tốt hơn nữa trên 23%, hoặc thậm chí trên 33% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ. Tốt hơn là, hàm lượng bari nằm trong khoảng từ 23% đến 42%, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30% đến hết 40% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ.

Theo phương án khác của sáng chế, chất hấp phụ zeolit có thể có hàm lượng kali oxit K_2O dưới 25%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 20%, thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 0% đến 15% và tốt nhất từ 0% đến hết 10% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ.

Theo phương án khác của sáng chế, tổng hàm lượng oxit của các ion kim loại kiềm hoặc kiềm thổ không phải bari oxit BaO và kali oxit K_2O nằm trong khoảng từ 0 đến hết 5% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ.

Tốt hơn là, chất hấp phụ zeolit theo sáng chế là chất hấp phụ trên cơ sở (các) FAU zeolit, được gọi chung là zeolit X. "Zeolit X" có nghĩa là zeolit mà tỷ lệ nguyên tử Si/Al của nó nằm trong khoảng từ 1,00 đến hết 1,50, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,05 đến 1,50, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,05 đến hết 1,40 và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 1,10 đến hết 1,40.

Trong số các zeolit X, hai nhóm phụ hiện nay được nhận diện phổ biến, gọi là các zeolit LSX và zeolit MSX. Zeolit LSX có tỷ lệ nguyên tử Si/Al tương đương khoảng 1 và zeolit MSX có tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng 1,05 đến hết 1,15.

Theo phương án ưu tiên của sáng chế, zeolit X có tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,10 đến hết 1,50. Theo phương án ưu tiên khác, zeolit X là zeolit thuộc loại LSX có tỷ lệ nguyên tử Si/Al tương đương khoảng 1. Cũng được dự định rằng, chất hấp phụ chứa hỗn hợp của hai hoặc nhiều loại zeolit X khi chúng đã được xác định chính xác.

Theo phương án ưu tiên, ít nhất một zeolit FAU được chứa trong chất hấp phụ zeolit theo sáng chế có tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,00 đến hết 1,50, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,05 đến 1,40 và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 1,10 đến 1,40. Tốt hơn là, ít nhất một zeolit FAU là zeolit X.

Theo phương án ưu tiên khác, không có cấu trúc zeolit nào ngoài cấu trúc FAU và tốt hơn không có cấu trúc zeolit nào ngoài cấu trúc faujasit X, được phát hiện bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này bằng cụm từ viết tắt XRD) trong chất hấp phụ zeolit theo sáng chế.

Theo phương án ưu tiên khác nữa, phần trọng lượng của FAU zeolit, zeolit FAU tốt hơn là zeolit X, cao hơn hoặc bằng 80% so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ theo sáng chế, phần bổ sung tới 100% tốt hơn bao gồm pha không phải zeolit.

Chất hấp phụ zeolit theo sáng chế có thể chứa pha không phải zeolit (NZP), tức là, pha không kết tinh mà pha này về cơ bản là trơ với hấp phụ. Mức độ kết tinh (phần trọng lượng của zeolit) của chất hấp phụ theo sáng chế có thể được đo bằng phân tích nhiễu xạ tia X, đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này bằng cụm từ viết tắt XRD.

Theo phương án ưu tiên, chất hấp phụ zeolit theo sáng chế có tổn thất do bốc cháy (loss on ignition) đo ở nhiệt độ 900°C theo tiêu chuẩn NF EN 196-2 chuẩn thấp hơn hoặc bằng 7,7%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 7,7%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3,0% đến 7,7%, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 3,5% đến 6,5% và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4,5% đến hết 6%.

Chất hấp phụ zeolit theo sáng chế. tốt hơn là có độ bền cơ học cao và khả năng hấp phụ cao. Độ bền cơ học được đo bằng phương pháp Shell series SMS1471-74 thích hợp cho các khối kết tụ nhỏ hơn 1,6mm và thường cao hơn hoặc tương đương 2MPa, điển hình cao hơn hoặc bằng 2,1MPa.

Chất hấp phụ zeolit theo sáng chế tốt hơn đồng thời bao gồm lỗ xốp lớn, lỗ xốp trung bình và lỗ xốp nhỏ. "Lỗ xốp lớn" có nghĩa là các lỗ xốp mà chiều rộng của nó lớn hơn 50nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50nm đến 400nm. "Lỗ xốp trung bình" có nghĩa là các lỗ xốp mà chiều rộng của nó nằm trong khoảng từ 2nm đến 50nm không kể 50nm. "Lỗ xốp nhỏ" có nghĩa là các lỗ xốp mà chiều rộng của nó nhỏ hơn 2nm.

Lỗ xốp trung bình của chất hấp phụ zeolit theo sáng chế thường có thể xác định được một cách dễ dàng bằng cách quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), như được mô tả, ví dụ trong tài liệu US7785563.

Theo phương án ưu tiên khác nữa, chất hấp phụ zeolit theo sáng chế được đặc trưng bởi tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình, đo bằng phương pháp đo độ xốp bằng xâm nhập thủy ngân, tốt hơn là nằm trong khoảng từ $0,15\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ đến $0,50\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ $0,20\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ đến $0,40\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ và tốt nhất nằm trong khoảng từ $0,20\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ đến $0,35\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.

Tỷ lệ thể tích của lỗ xốp lớn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1 so với tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình, tốt nhất nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,8 và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 0,45 đến hết 0,65.

Trong bối cảnh theo sáng chế, chất hấp phụ zeolit cũng được ưu tiên khi thể tích lỗ xốp nhỏ của nó, được đánh giá bằng phương pháp đồ thị t từ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ (N_2) ở nhiệt độ 77°K, nằm trong khoảng từ $0,180\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ đến $0,290\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Đại lượng đo nêu trên của thể tích lỗ xốp nhỏ được tính toán sau khi loại bỏ khí trong điều kiện chân không ($P < 6,7 \times 10^{-4}$ Pa), ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 450°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 9 giờ đến 16 giờ, tốt hơn là ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 10 giờ.

Chất hấp phụ zeolit theo sáng chế tốt hơn ở dạng khối kết tụ, tức là, nó cấu thành từ các phần tử kết tinh (hoặc tinh thể) của ít nhất một zeolit FAU như được xác

định ở trên, các phần tử kết tinh này có đường kính trung bình số nằm trong khoảng từ 0,1 μ m đến 20 μ m, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 μ m đến 20 μ m, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 0,5 μ m đến 10 μ m và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 0,5 μ m đến hết 5 μ m.

Theo phương án ưu tiên khác nữa, chất hấp phụ zeolit theo sáng chế bao gồm các phần tử kết tinh của zeolit FAU loại X và chất hấp phụ zeolit này có tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,00 đến 2,00, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,00 đến hết 1,80, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 1,15 đến hết 1,80 và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 1,15 đến hết 1,60.

Như đã lưu ý ở trên, chất hấp phụ zeolit theo sáng chế tốt hơn nữa bao gồm ít nhất một pha không phải zeolit (NZP), pha này được sử dụng trong phương pháp điều chế làm chất kết dính kết tụ cho phép sự dính kết của các phần tử kết tinh với nhau, tùy ý trước khi được zeolit hóa hoàn toàn hoặc từng phần, tức là, được chuyển đổi thành zeolit hoạt tính để hấp phụ các phân tử mong muốn, tức là, được chuyển đổi thành zeolit kiểu FAU.

Điều này có nghĩa là, chất hấp phụ zeolit theo sáng chế tốt hơn còn bao gồm ít nhất một pha không phải zeolit (NZP), pha này bao gồm, ngoài các phần tử khác, chất kết dính kết tụ được sử dụng trong phương pháp điều chế để bảo đảm sự dính kết của các tinh thể với nhau, do đó, thuật ngữ "khối kết tụ" hoặc "khối kết tụ zeolit" đôi khi được sử dụng thay cho thuật ngữ "chất hấp phụ zeolit" theo sáng chế, như được mô tả ở trên.

Trên thực tiễn, chủ đơn đã phát hiện ra rằng, chất hấp phụ zeolit FAU được điều chế từ các phần tử kết tinh với diện tích bề mặt bên ngoài lớn có sự chuyển khối tổng cộng được cải thiện tốt hơn so với chất hấp phụ zeolit kiểu FAU được điều chế từ các tinh thể thông thường, bao gồm cả trường hợp các phần tử kết tinh lớn hơn tinh thể thông thường.

Do đó, sáng chế đề cập đến chất hấp phụ zeolit với các đặc tính được cải thiện so với chất hấp phụ trước đây trong lĩnh vực trong khi tạo thuận lợi cho thao tác lọc, xử lý và kết tụ bột zeolit sử dụng trong quy trình sản xuất.

Sáng chế còn đề cập đến quy trình điều chế chất hấp phụ zeolit như đã được xác định ở trên, quy trình này bao gồm ít nhất các bước sau:

a) kết tụ các phần tử kết tinh của ít nhất một zeolit kiểu FAU, có diện tích bề mặt bên ngoài lớn hơn $40\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ $40\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ đến $400\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ $60\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ đến hết $200\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, với đường kính trung bình số nằm trong khoảng từ $0,1\mu\text{m}$ đến $20\mu\text{m}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ $0,5\mu\text{m}$ đến $20\mu\text{m}$, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ $0,5\mu\text{m}$ đến $10\mu\text{m}$ và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ $0,5\mu\text{m}$ đến hết $5\mu\text{m}$, bằng chất kết dính bao gồm ít nhất 80% đất sét hoặc hỗn hợp của đất sét, tùy ý có thể zeolit hóa được, và với lượng lên tới 5% chất phụ gia cũng như với lượng nước cho phép tạo ra nguyên liệu kết tụ; sấy khô khối kết tụ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 150°C ; nung các khối kết tụ đã sấy khô trong khi làm sạch bằng khí trơ và/hoặc oxy hóa, tốt hơn bằng các khí như oxy, nitơ, không khí, không khí khô và/hoặc được khử cacbonat, không khí đã lấy hết oxy, tùy ý sấy khô và/hoặc được khử cacbonat, ở nhiệt độ trên 150°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 180°C đến 800°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200°C đến 650°C , trong thời gian vài giờ, ví dụ từ 2 giờ đến 6 giờ;

b) zeolit hóa tùy ý một số hoặc toàn bộ chất kết dính bằng cách cho khối kết tụ thu được trong bước a) tiếp xúc với dung dịch gốc kiềm;

c) trao đổi cation của khối kết tụ từ bước a) và/hoặc từ bước b) bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch chứa các ion bari và/hoặc các ion kali;

d) trao đổi cation bổ sung tùy ý của khối kết tụ từ bước c) bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch chứa các ion kali;

e) rửa và sấy khô khối kết tụ thu được trong các bước c) hoặc d), ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 150°C ; và

f) thu lấy chất hấp phụ zeolit theo sáng chế bằng cách hoạt hóa khối kết tụ thu được trong bước e) trong khi làm sạch bằng khí trơ và/hoặc oxy hóa, tốt hơn bằng các khí như oxy, nitơ, không khí, không khí khô và/hoặc được khử cacbonat, không khí đã lấy hết oxy, tùy ý sấy khô và/hoặc được khử cacbonat, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 400°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200°C đến 300°C trong thời gian

được xác định là hàm của lượng nước mong muốn và tổn thất do bốc cháy, tốt hơn từ 1 giờ đến 6 giờ.

Theo phương án ưu tiên, ít nhất một zeolit FAU nêu trên có tỷ lệ nguyên tử Si/Al tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,00 đến 1,50, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,05 đến 1,40 và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 1,10 đến hết 1,40. Như đã lưu ý ở trên, ít nhất một zeolit FAU tốt hơn là zeolit X.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như đã lưu ý ở trên, diện tích bề mặt bên ngoài của các phần tử kết tinh sử dụng trong bước a) của quy trình mô tả ở trên được tính toán bằng phương pháp đồ thị t từ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ ở nhiệt độ 77 K, sau khi loại bỏ khí trong điều kiện chân không ($P < 6,7 \times 10^{-4}$ Pa), ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 450°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 9 giờ đến 16 giờ, tốt hơn là ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 10 giờ.

Các phần tử kết tinh của zeolit FAU có diện tích bề mặt bên ngoài lớn sử dụng trong bước a) có thể thu được bằng các phương pháp khác nhau đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này và ví dụ, theo phương pháp tổng hợp được mô tả bởi tác giả Inayat et al. in *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), **51**, 1962-1965.

Cũng có thể điều chế các phần tử kết tinh này bằng cách tổng hợp bằng cách gieo mầm kết tinh và/hoặc bằng cách điều chỉnh các điều kiện tiến hành thực hiện tổng hợp như tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, hàm lượng natri và độ kiềm của hỗn hợp tổng hợp hoặc điều kiện khác theo các quy trình thông thường để xử lý tiếp theo đối với tinh thể zeolit FAU.

Quy trình xử lý tiếp theo thường bao gồm việc loại bỏ các nguyên tử ra khỏi mạng zeolit đã được tạo ra, thông qua một hoặc nhiều thao tác xử lý bằng axit, thao tác này khử nhôm khỏi chất rắn, (các) thao tác xử lý được tiếp theo bởi một hoặc nhiều thao tác rửa bằng soda để loại bỏ các gốc alumin được tạo ra, như được mô tả, ví dụ bởi tác giả D. Verboekend, G. Vilé and J. Pérez-Ramírez, in *Adv. Funct. Mater.*, **22**, (2012), p 916-928), hoặc theo cách khác, bằng các thao tác xử lý mà thao tác này kết hợp sự tác động của axit và sự tác động của tác nhân tạo cấu trúc, cải thiện tính hiệu quả của thao tác xử lý bằng axit, như được mô tả, ví dụ trong đơn quốc tế số WO2013/106816.

Các quy trình để tổng hợp trực tiếp các zeolit này (tức là, các quy trình tổng hợp ngoài thao tác xử lý tiếp theo) thông thường bao gồm một hoặc nhiều tác nhân tạo cấu trúc hoặc các mẫu ăn mòn thay thế.

Các mẫu ăn mòn thay thế mà có thể được sử dụng có thể thuộc loại bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này và tốt hơn là các mẫu được mô tả trong đơn quốc tế số WO2007/043731. Theo phương án ưu tiên, mẫu ăn mòn thay thế tốt hơn được chọn từ các silan hữu cơ và tốt hơn nữa từ [3-(trimetoxysilyl)-propyl]octadexyldimethylamoni clorua, [3-(trimetoxysilyl)propyl]hexadexyldimethylamoni clorua, [3-(trimetoxysilyl)propyl]dodexyldimethylamoni clorua, [3-(trimetoxysilyl)propyl]octylamoni clorua, N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]anilin, 3-[2-(2-aminoethyl-amino)ethylamino]propyltrimetoxysilan, N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]-N'-(4-vinylbenzyl)etylendiamin, trietoxi-3-(2-imidazolin-1-yl)-propylsilan, 1-[3-(trimetoxysilyl)-propyl]ure, N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]etylendi-amin, [3-(diethylamino)propyl]trimetoxysilan, (3-glycidylpropyl)trimetoxysilan, 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat, [2-(xyclohexenyl)etyl]triethoxysilan, dodexyltri-ethoxysilan, hexadexyltri-metoxysilan, (3-aminopropyl)trimetoxysilan, (3-mercapto-propyl)trimetoxysilan, (3-clopropyl)trimetoxysilan, cũng như hỗn hợp của hai hoặc nhiều trong số các hợp chất này theo mọi tỷ lệ.

Trong số các mẫu ăn mòn thay thế liệt kê ở trên, [3-(trimetoxysilyl)-propyl]octadexyldimethylamoni clorua hoặc TPOAC, là được ưu tiên đặc biệt.

Cũng có thể sử dụng các mẫu ăn mòn thay thế có phân tử lượng cao hơn và ví dụ, PPDA (Polymer Poly-DiallyldimethylAmmonium), PVB (PolyVinyl Butyral) và các hợp chất oligome khác đã biết trong lĩnh vực này để gia tăng đường kính của lỗ xốp trung bình.

Theo phương án ưu tiên về quy trình theo sáng chế, bước a) bao gồm thao tác kết tụ các phần tử kết tinh của ít nhất một zeolit FAU có diện tích bề mặt bên ngoài lớn, như được mô tả ở trên, được điều chế với sự có mặt của mẫu ăn mòn thay thế mà nó được dự định để loại bỏ.

Thao tác loại bỏ này có thể được thực hiện bằng các phương pháp đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, ví dụ bằng cách nung và không bị giới

hạn, thao tác nung các phần tử kết tinh của zeolit bao gồm mẫu ăn mòn thay thế có thể được thực hiện trong khi làm sạch bằng khí trơ và/hoặc oxy hóa, tốt hơn bằng các khí như oxy, nitơ, không khí, không khí khô và/hoặc được khử cacbonat, không khí đã lấy hết oxy, tùy ý sấy khô và/hoặc được khử cacbonat, ở nhiệt độ bằng hoặc trên 150°C , điển hình nằm trong khoảng từ 180°C đến 800°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200°C đến 650°C , trong thời gian vài, ví dụ từ 2 đến 6 giờ. Bản chất của khí, độ chênh gia tăng nhiệt độ và các giai đoạn nhiệt độ ổn định liên tục và khoảng thời gian của các giai đoạn này, sẽ được làm thích ứng tùy thuộc vào bản chất của mẫu ăn mòn thay thế.

Bước loại bỏ bổ sung của mẫu ăn mòn thay thế tùy ý có thể được thực hiện tại bất kỳ thời điểm nào trong suốt quy trình điều chế nguyên liệu zeolit kết tụ theo sáng chế. Do đó, việc loại bỏ mẫu ăn mòn thay thế này tốt hơn có thể được thực hiện bằng cách nung các phần tử kết tinh của zeolit trước bước kết tụ a), hoặc theo cách khác, thực hiện đồng thời với việc nung khối kết tụ trong bước a).

Nếu như thao tác kết tụ trong bước a) bao gồm việc kết tụ nhiều zeolit có diện tích bề mặt bên ngoài lớn thu được bằng các phương pháp khác nhau, thao tác này vẫn nằm trong phạm vi bảo hộ theo sáng chế.

Zeolit kiểu FAU thông thường được tổng hợp trong môi trường soda (cation Na). Do đó, các phần tử kết tinh của zeolit FAU thu được bao gồm chủ yếu hoặc chỉ gồm các cation natri. Tuy nhiên, việc sử dụng các phần tử kết tinh đã trải qua một hoặc nhiều trao đổi cation, trong quá trình tổng hợp ở dạng Na, trước hoặc sau thao tác loại bỏ tùy ý mẫu ăn mòn thay thế nếu như bước này được thực hiện trước khi ứng dụng trong bước a) và ứng dụng nó trong bước a), sẽ nằm trong phạm vi bảo hộ theo sáng chế. Do đó, trong trường hợp này, bước c) và tùy ý bước d) của thao tác trao đổi trở nên không cần thiết.

Kích cỡ của các phần tử kết tinh của zeolit FAU sử dụng trong bước a) và của các phần tử kết tinh của zeolit FAU trong khối kết tụ theo sáng chế được đo bằng cách quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM). Như đã lưu ý ở trên, tốt hơn là, đường kính trung bình của các nguyên tố nằm trong khoảng từ $0,1\mu\text{m}$ đến $20\mu\text{m}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ $0,5\mu\text{m}$ đến $20\mu\text{m}$, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ $0,5\mu\text{m}$ đến $10\mu\text{m}$, và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ $0,5\mu\text{m}$ đến hết $5\mu\text{m}$. Việc quan sát trên

SEM này cũng giúp để có thể khẳng định sự có mặt của pha không phải zeolit bao gồm, ví dụ chất kết dính dư (không được chuyển đổi trong bước zeolit hóa) hoặc bất kỳ pha vô định hình nào trong khối kết tụ.

Trong tài liệu này, ký hiệu "đường kính trung bình số" hoặc theo cách khác "kích cỡ" tốt hơn được sử dụng cho các phần tử kết tinh của zeolit và của chất hấp phụ zeolit. Phương pháp đo các lượng này được giải thích sau trong phần mô tả.

Thao tác kết tụ và hình thành (bước a) có thể được thực hiện bằng tất cả các kỹ thuật đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, như đun, nén chặt, kết tụ trên đĩa tạo hạt, trồng tạo hạt, phun v.v..

Tỷ lệ của chất kết dính kết tụ (xem định nghĩa dưới đây) và zeolit được sử dụng tốt hơn là tỷ lệ sử dụng trong lĩnh vực, tức là, từ 5 đến 20 phần trọng lượng của chất kết dính trên 95 đến 80 phần trọng lượng của zeolit.

Các khối kết tụ phát sinh từ bước a), dù chúng ở dạng hạt, dạng ép đùn hoặc dạng khác, thông thường có đường kính trung bình số, hoặc chiều dài (kích thước lớn nhất khi chúng không ở dạng hình cầu), nằm trong khoảng từ 0,2mm đến 2mm và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2mm đến 0,8mm và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 0,4mm đến 0,65mm.

Tại thời điểm kết thúc bước a), các khối kết tụ mịn nhất có thể được lấy ra bằng cách tạo xoáy và/hoặc bằng cách sàng và/hoặc các khối kết tụ mà quá lớn không sàng được hoặc nghiền được, ví dụ, trong trường hợp chất ép đùn.

Chất kết dính bao gồm trong nguyên liệu kết tụ zeolit theo sáng chế bao gồm, và tốt hơn gồm có đất sét hoặc hỗn hợp của đất sét. Đất sét này tốt hơn được chọn từ kaolin, kaolinit, nacrit, dickit, halloysit, attapulgit, sepiolits, montmorilonit, bentonit, ilit và metakaolin, cũng như hỗn hợp của hai hoặc nhiều trong số chúng theo mọi tỷ lệ.

Trong trường hợp bước zeolit hóa tùy ý b), chất kết dính kết tụ sử dụng trong bước a) chứa ít nhất 80%, tốt hơn ít nhất 90%, tốt hơn nữa ít nhất 95%, đặc biệt hơn nữa ít nhất 96%, trọng lượng của ít nhất một đất sét có thể zeolit hóa được và cũng có thể chứa chất kết dính vô cơ khác như bentonit, attapulgit, và chất khác. "Đất sét có thể zeolit hóa được" có nghĩa là đất sét hoặc hỗn hợp của đất sét mà có thể được chuyển đổi

thành nguyên liệu zeolit, thường xuyên nhất bởi sự tác động của dung dịch gốc kiềm. Đất sét có thể zeolit hóa được thông thường thuộc họ gồm kaolin, kaolinit, nacrit, dickit, halloysit và/hoặc metakaolin. Kaolin được điều chế và được sử dụng phổ biến nhất.

Chất phụ gia tùy ý được sử dụng trong bước a) có thể bao gồm nguồn silic oxit thuộc loại bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, chuyên về tổng hợp zeolit, ví dụ keo silic oxit, tảo diatom, perlit, tro nhẹ, cát hoặc dạng khác bất kỳ của silic oxit rắn.

Trong bước a), ngoài các phần tử kết tinh của zeolit FAU và chất kết dính, chất phụ gia khác cũng có thể được bổ sung, ví dụ chất phụ gia dự định để tạo thuận lợi cho kết tụ hoặc để cải thiện tính cứng của khối kết tụ tạo ra, như lignin, tinh bột, cacboxymetylxenluloza, và chất phụ gia khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Đối với thao tác nung được bao gồm trong bước a), bản chất của các khí, độ dốc gia tăng nhiệt độ và các giai đoạn nhiệt độ ổn định liên tục, cũng như khoảng thời gian tương ứng của chúng, sẽ được làm thích ứng tùy thuộc vào bản chất của mẫu ăn mòn thay thế cần được loại bỏ và tùy thuộc vào bản chất của chất kết dính sử dụng trong bước kết tụ a).

Đặc biệt nếu như chất kết dính kết tụ chứa một hoặc nhiều đất sét có thể zeolit hóa được, thao tác nung khiến cho có thể chuyển đổi đất sét có thể zeolit hóa được, tốt hơn là kaolin, thành kaolin nhiệt hóa (metakaolin), sau đó, chất này có thể được chuyển đổi thành zeolit trong bước zeolit hóa (bước b)). Nguyên lý của quá trình này được trình bày trong tài liệu "*Zeolite Molecular Sieves*" của tác giả D. W. Breck, John Wiley and Sons, New York, (1973), p. 314-315.

Thao tác zeolit hóa của chất kết dính kết tụ được thực hiện bằng phương pháp bất kỳ hiện nay quen thuộc với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này và ví dụ, có thể được thực hiện bằng cách nhúng sản phẩm sinh ra từ bước a) vào trong dung dịch gốc kiềm, thường ở dạng nước, ví dụ dung dịch nước natri hydroxit và/hoặc kali hydroxit.

Theo nguyên tắc chung, nồng độ của dung dịch kiềm để zeolit hóa tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5M đến 5M. Thao tác zeolit hóa tốt hơn được thực hiện ở nhiệt nóng, ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ trong phòng và tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 100°C, ví dụ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng (hoặc khoảng 20°C) đến điểm sôi của dung dịch kiềm để zeolit hóa. Thời gian của quy trình zeolit hóa thông thường nằm trong khoảng từ vài phút đến vài giờ, tốt hơn từ khoảng 1 giờ đến 8 giờ.

Các bước trao đổi cation c) và d) được thực hiện bằng phương pháp thông thường đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, và thường xuyên nhất là bằng cách đưa các khối kết tụ xuất phát từ bước a) tiếp xúc với muối bari và/hoặc muối kali, như bari clorua (BaCl_2) và/hoặc kali clorua (KCl), trong dung dịch nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 100°C, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80°C đến 100°C để thu được hàm lượng bari cao, thể hiện ở dạng bari oxit, một cách nhanh chóng, tức là, tốt hơn là trên 10%, tốt hơn nữa trên 15%, rất tốt hơn nữa trên 20%, thậm chí tốt hơn nữa trên 23%, hoặc thậm chí trên 33 % trọng lượng so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ.

Một cách thuận lợi, hàm lượng bari, biểu thị ở dạng bari oxit, nằm trong khoảng từ 23% đến 42%, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30% đến hết 40%, trọng lượng so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ. Tốt hơn thao tác với lượng dư ion bari nhiều so với cation của zeolit mà chúng ta muốn trao đổi, lượng dư tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 12, tốt hơn bằng cách thực hiện sự trao đổi liên tục.

Sự trao đổi tùy ý với kali (bước d) có thể được thực hiện trước và/hoặc sau sự trao đổi với bari (bước c). Như đã lưu ý ở trên, cũng có thể kết tụ, trong bước a), các phần tử kết tinh của zeolit FAU đã chứa các ion bari hoặc kali hoặc bari và ion kali (sự trao đổi trước các cation có mặt trong zeolit kiểu FAU khởi đầu, tốt hơn là các cation natri, với các ion bari hoặc kali hoặc bari và kali trước bước a) và bỏ qua (hoặc không cần) các bước c) và/hoặc d).

Thật ngạc nhiên, chủ đơn đã quan sát thấy rằng, bước trao đổi cation, bước này có thể khó khăn do tính dễ gãy tương đối về cấu trúc của các phần tử kết tinh zeolit, không ảnh hưởng đến các đặc tính nội tại của diện tích bề mặt bên ngoài và của thể tích lỗ xốp

nhỏ (so với trọng lượng của chất hấp phụ khi đã được trao đổi) của các phần tử kết tinh zeolit này.

Sau bước hoặc các bước trao đổi cation, thao tác rửa được thực hiện, thông thường và tốt hơn là bằng nước và sau đó, sấy khô khối kết tụ thu được theo cách như vậy.

Thao tác kích hoạt tiếp sau sấy khô được thực hiện theo cách thông thường, bằng các phương pháp đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, ví dụ ở nhiệt độ thông thường nằm trong khoảng từ 100°C đến 400°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200°C đến 300°C trong thời gian được xác định là hàm của lượng nước mong muốn và tổn thất do bốc cháy, tốt hơn từ 1 giờ đến 6 giờ.

Sáng chế cũng bộc lộ việc sử dụng chất hấp phụ zeolit mô tả ở trên làm tác nhân hấp phụ, tốt hơn có khả năng thay thế tác nhân hấp phụ được mô tả trong tài liệu, trên cơ sở tính thể thông thường của zeolit kiểu FAU, bao gồm bari hoặc bari và kali, hàm lượng của chúng được biểu thị tương ứng bằng hàm lượng của bari oxit hoặc bari và kali oxit như đã lưu ý ở trên, hoặc trên cơ sở tính thể thông thường của zeolit kiểu FAU bao gồm bari hoặc bari và kali, và tốt hơn là trong các sử dụng được liệt kê dưới đây:

- tách các phần chưng cất chứa chất đồng phân thơm C8 và tốt hơn là xylen,
- tách các chất đồng phân của toluen được thể như nitrotoluen, dietyltoluen, toluendiamin, và các chất khác,
- tách cresol,
- tách rượu polyhydric, như đường.

Đặc biệt, sáng chế đề cập đến phương pháp tách *para*-xylen từ phân cất của các chất đồng phân thơm có 8 nguyên tử cacbon, sử dụng, làm tác nhân hấp phụ *para*-xylen, chất hấp phụ zeolit bao gồm bari và/hoặc kali có diện tích bề mặt bên ngoài lớn đặc trưng bởi sự hấp phụ nitơ điển hình lớn hơn 20m².g⁻¹, tốt hơn lớn hơn 40m².g⁻¹, và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 40m².g⁻¹ đến 200m².g⁻¹, và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 60m².g⁻¹ đến hết 200m².g⁻¹, được sử dụng trong các quy trình xử lý pha lỏng, nhưng cũng cả trong các quy trình pha khí.

Do đó, có thể tách sản phẩm mong muốn (*para*-xylen) bằng phương pháp sắc ký lỏng hấp phụ điều chế (trong quy trình một mẻ), và tốt hơn theo cách liên tục trong phương pháp giường di chuyển mô phỏng, tức là, mô phỏng ngược chiều hoặc mô phỏng cùng chiều, và tốt hơn là mô phỏng ngược chiều.

Các điều kiện vận hành của một khu công nghiệp hấp phụ kiểu mô phỏng ngược dòng thông thường như sau:

- số giường: từ 6 đến 30,
- số vùng: ít nhất 4 vùng hoạt động, mỗi vùng nằm ở giữa điểm cung cấp và điểm lấy ra,
- nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150°C đến 190°C,
- áp suất của khu công nghiệp nằm trong khoảng từ áp suất điểm súi bột của xylen ở nhiệt độ xử lý đến 3MPa,
- tỷ lệ của tốc độ dòng chất giải hấp/tốc độ dòng cung cấp nằm trong khoảng từ 0,7 đến 2,5, ví dụ từ 0,9 đến 1,8 đối với khu hấp phụ độc lập và từ 0,7 đến 1,4 đối với khu hấp phụ kết hợp với khu kết tinh,
- tỷ lệ tái chế nằm trong khoảng từ 2,5 đến 12, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3,5 đến 6.

Về vấn đề này, có thể tham khảo phần nội dung của các patent Mỹ số US2985589, US5284992 và US5629467.

Điều kiện vận hành của một khu công nghiệp hấp phụ với việc mô phỏng cùng chiều nói chung tương tự như điều kiện vận hành với việc mô phỏng ngược chiều, ngoài tỷ lệ tái chế, tỷ lệ này thông thường nằm trong khoảng từ 0,8 đến 7. Liên quan đến khía cạnh này, có thể tham khảo nội dung các patent Mỹ số US4402832 và US4498991.

Dung môi giải hấp có thể là dung môi giải hấp bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này và điểm sôi của dung môi này thấp hơn điểm sôi

của dung môi cung cấp, như toluen, nhưng cũng có thể là dung môi giải hấp mà điểm sôi của nó cao hơn điểm sôi của dung môi cung cấp, như *paradiethylbenzen* (PDEB). Khả năng chọn lọc của chất hấp phụ theo sáng chế để hấp phụ *para*-xylen chứa trong các phân chưng cất thơm C8 là tối ưu khi sự tổn thất do bốc cháy của chúng, đo ở nhiệt độ 900°C, tốt hơn thấp hơn hoặc bằng 7,7%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 7,7%, tốt nhất nằm trong khoảng từ 3,0% đến 7,7%, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 3,5% đến 6,5% và thậm chí tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 4,5% đến hết 6%.

Chất hấp phụ kết tụ zeolit theo sáng chế đồng thời có các đặc tính của chất hấp phụ zeolit thông thường đã biết trong lĩnh vực, tốt hơn các đặc tính cơ học và các đặc tính vi xốp, các đặc tính về sự chuyển khối tổng cộng được tối đa hóa so với chất hấp phụ zeolit trên cơ sở tinh thể thông thường.

Ngoài ra, quy trình điều chế chất hấp phụ kết tụ zeolit với (các) zeolit FAU có diện tích bề mặt bên ngoài lớn theo sáng chế là quy trình dễ dàng thực hiện, nhanh chóng và kinh tế và do đó, dễ dàng thực hiện trên quy mô công nghiệp với số bước ít nhất.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phần ví dụ sau đây minh họa cho các mục đích của sáng chế và được cung cấp chỉ có tính biểu thị và không dự định giới hạn các phương án theo sáng chế.

Trong các ví dụ sau, các đặc tính vật lý của khối kết tụ được đánh giá bằng phương pháp đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, trong đó các điểm chính được gọi ra dưới đây.

Mô tả đặc trưng kỹ thuật

Đo độ hạt của các hạt:

Đường kính trung bình số của các phân tử (tức là, tinh thể) của zeolit kiểu FAU sử dụng trong bước a) và của các phân tử (tức là, tinh thể) của zeolit X chứa trong khối kết tụ được ước lượng nhờ quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Để ước lượng cỡ hạt (tức là, tinh thể) của zeolit trong mẫu, một tập hợp hình ảnh được chuẩn bị với độ phóng đại ít nhất 5000. Sau đó, đường kính của ít nhất 200 hạt được đo nhờ sử dụng phần mềm chuyên dụng, ví dụ phần mềm Smile View software của nhà cung cấp LoGraMi. Độ chính xác thiết đặt là 3%.

Phân tích hóa học chất hấp phụ zeolit – tỷ lệ Si/Al và mức độ trao đổi:

Việc phân tích nguyên tố của sản phẩm cuối đạt được khi kết thúc các bước từ a) đến f) mô tả ở trên có thể được thực hiện bằng các kỹ thuật phân tích khác nhau đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Trong số các kỹ thuật này, các tác giả sáng chế có thể kể đến kỹ thuật phân tích hóa học bằng huỳnh quang tia X như được mô tả trong tài liệu hướng dẫn chuẩn NF EN ISO 12677:2011 trên phổ kế tán sắc theo bước sóng (WDXRF - wavelength-dispersive X-ray fluorescence), ví dụ phổ kế Tiger S8 của công ty Bruker.

Huỳnh quang tia X là một kỹ thuật phổ không phá hủy khai thác sự phát huỳnh quang của các nguyên tử trong phạm vi tia X, để thiết lập thành phần nguyên tố của một mẫu. Việc kích thích các nguyên tử, thường bằng chùm tia X hoặc bằng sự bắn phá bởi điện tử, tạo ra bức xạ đặc hiệu sau khi nguyên tử trở lại trạng thái cơ bản. Phổ huỳnh quang tia X có thuận lợi là phụ thuộc rất ít vào sự kết hợp hóa học của nguyên tố, phổ này cung cấp sự xác định chính xác, cả về định lượng và định tính. Thông thường, sau khi hiệu chuẩn cho mỗi một oxit, độ không đảm bảo đo thấp hơn 0,4% trọng lượng thu được.

Các phân tích hóa học nguyên tố này giúp cho có thể vừa kiểm tra được tỷ lệ nguyên tử Si/Al của zeolit sử dụng trong khối kết tụ và tỷ lệ nguyên tử Si/Al của sản phẩm cuối đạt được khi kết thúc các bước từ a) đến f) mô tả ở trên và vừa có thể kiểm tra được chất lượng của quá trình trao đổi ion mô tả trong bước c) và trong bước d) tùy ý. Trong phần mô tả theo sáng chế, độ không đảm bảo đo của tỷ lệ nguyên tử Si/Al là $\pm 5\%$.

Chất lượng trao đổi ion có quan hệ với số lượng mol của natri oxit, Na_2O , giữ nguyên trong khối kết tụ zeolit sau khi trao đổi. Chính xác hơn nữa, mức độ trao đổi với các ion bari được đánh giá bằng cách đánh giá tỷ lệ của số mol bari oxit, BaO , trên số mol của tổng ($\text{BaO} + \text{Na}_2\text{O}$). Tương tự, mức độ trao đổi với các ion bari và/hoặc kali

được ước lượng bằng cách đánh giá tỷ lệ của số mol của tổng bari oxit + kali oxit ($\text{BaO} + \text{K}_2\text{O}$) trên số mol của tổng ($\text{BaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). Cần lưu ý rằng, hàm lượng các oxit khác nhau được xác định là tỷ lệ % trọng lượng so với tổng trọng lượng của các chất hấp phụ zeolit khan.

Đo độ hạt của chất hấp phụ zeolit:

Đường kính trung bình số của chất hấp phụ zeolit đạt được khi kết thúc bước a) là bước kết tụ và hình thành được xác định bằng cách phân tích sự phân bố cỡ hạt của một mẫu khối kết tụ bằng cách ghi hình ảnh theo tiêu chuẩn ISO 13322-2:2006, sử dụng băng truyền để cho phép mẫu chuyển ra phía trước ống kính camera.

Sau đó, đường kính trung bình số được tính toán từ sự phân bố cỡ hạt bằng cách áp dụng tiêu chuẩn ISO 9276-2:2001. Trong tài liệu này, ký hiệu "đường kính trung bình số" hoặc theo cách khác, "kích cỡ" được sử dụng cho các khối kết tụ zeolit. Độ chính xác được thiết đặt bằng 0,01mm cho phạm vi kích cỡ của khối kết tụ theo sáng chế.

Độ bền cơ học của chất hấp phụ zeolit:

Độ bền ép vỡ của lớp chất hấp phụ zeolit như mô tả trong sáng chế được mô tả đặc tính theo phương pháp Shell Method Series SMS1471-74 "Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-Sieve Method", kết hợp với thiết bị "BCS Tester" được tiếp thị bởi công ty Vinci Technologies. Phương pháp này, ban đầu được dự định để mô tả đặc tính của các chất xúc tác kích cỡ từ 3mm đến 6mm, dựa vào việc sử dụng rây cỡ 425 μm , phương pháp này đặc biệt có thể giúp để tách các hạt mịn được tạo ra trong khi nghiền. Việc sử dụng rây cỡ 425 μm vẫn thích hợp đối với các hạt có đường kính lớn hơn 1,6mm, nhưng phải được làm thích ứng theo phép đo độ hạt của các khối kết tụ mà các tác giả sáng chế muốn mô tả đặc tính.

Khối kết tụ theo sáng chế, thường ở dạng hạt hoặc dạng chất ép đùn, thường có đường kính trung bình số hoặc chiều dài, tức là, kích thước lớn nhất trong trường hợp khối kết tụ không ở dạng cầu, nằm trong khoảng từ 0,2mm đến 2mm và nhất là nằm trong khoảng từ 0,2mm đến 0,8mm và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 0,4mm đến hết

0,65mm. Do đó, rây cỡ 100 μ m được sử dụng thay thế cho rây 425 μ m được kê tới trong phương pháp Shell chuẩn SMS1471-74.

Phương thức đo như sau: mẫu của 20cm³ chất hấp phụ kết tụ, được rây sẵn sàng trước bằng rây thích hợp (100 μ m) và được sấy khô trước trong lò sấy trong thời gian ít nhất 2 giờ ở nhiệt độ 250°C (thay vì 300°C như được nêu trong phương pháp Shell chuẩn SMS1471-74), đặt ở trong một xi-lanh kim loại có tiết diện bên trong đã biết. Một lực gia tăng được áp ở các giai đoạn trên mẫu này nhờ bởi một pittông, thông qua một lớp đệm 5cm³ gồm các bi thép để phân phối tốt hơn lực được thực hiện bởi pittông lên các khối kết tụ của chất hấp phụ (sử dụng bi có đường kính 2mm đối với các hạt hình cầu có đường kính hoàn toàn nhỏ hơn 1,6mm). Hạt mịn thu được tại các giai đoạn áp suất khác nhau được tách riêng bằng cách rây (rây thích hợp cỡ 100 μ m) và được cân trọng lượng.

Độ bền nén tầng được xác định bằng áp lực tính theo megapascal (MPa) mà lượng hạt mịn lũy tích của nó đi qua rây gia tăng đến 0,5% trọng lượng của mẫu. Giá trị này thu được bằng cách lập đồ thị trọng lượng của các hạt mịn thu được ở dạng hàm của lực được áp dụng lên tầng chất hấp phụ và nội suy tới 0,5% trọng lượng của hạt mịn lũy tích. Độ bền nén vỡ cơ học ở tầng tốt hơn là nằm trong khoảng từ vài trăm kPa đến vài chục MPa và thông thường nằm trong khoảng từ 0,3MPa đến 3,2 Pa. Độ chính xác thông thường thấp hơn 0,1MPa.

Pha không phải zeolit của chất hấp phụ zeolit:

Tỷ lệ của pha không phải zeolit NZP, ví dụ chất kết dính dư không được zeolit hóa hoặc pha vô định hình bất kỳ, sau khi zeolit hóa, được tính toán từ phương trình sau:

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

trong đó, ZP biểu thị tổng lượng của các phần zeolit X theo sáng chế.

Lượng các phần zeolit X (mức độ kết tinh) đo bằng phân tích nhiễu xạ tia X, đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này bằng cụm từ viết tắt XRD. Phân tích này được thực hiện trên thiết bị do công ty Bruker sản xuất và sau đó, lượng các phần zeolit X được đánh giá nhờ sử dụng phần mềm TOPAS của công ty Bruker.

Thể tích lỗ xốp nhỏ và diện tích bề mặt bên ngoài:

Độ kết tinh của khối kết tụ cũng được đánh giá bằng cách đo thể tích lỗ xốp nhỏ của chúng và so sánh độ kết tinh này với độ kết tinh tham chiếu thích hợp (100% zeolit kết tinh trong các điều kiện xử lý cation tương tự hoặc zeolit theo lý thuyết). Thể tích lỗ xốp nhỏ này được xác định từ việc xác định trên đường đẳng nhiệt hấp phụ về khí, như nitơ, ở nhiệt độ hóa lỏng của nó.

Trước khi hấp phụ, chất hấp phụ zeolit được loại bỏ khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 450°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 9 giờ đến 16 giờ, trong điều kiện chân không ($P < 6,7 \times 10^4$ Pa). Sau đó, phép đo đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ tại nhiệt độ 77 K được thực hiện trên thiết bị loại ASAP 2020 M của công ty Micromeritics, lấy ít nhất 35 điểm đo tại các áp suất tương đối với hệ số P/P_0 nằm trong khoảng từ 0,002 đến 1.

Thể tích lỗ xốp nhỏ và diện tích bề mặt bên ngoài được xác định từ đường đẳng nhiệt thu được, bằng phương pháp đồ thị t, áp dụng tiêu chuẩn ISO 15901-3:2007, và tính toán độ dày thống kê t bằng phương trình Harkins-Jura. Thể tích lỗ xốp nhỏ và diện tích bề mặt bên ngoài thu được bằng phân tích hồi quy tuyến tính trên các điểm của đồ thị t nằm trong khoảng từ 0,45nm đến 0,7nm, từ trục tung lần lượt tại độ dốc ban đầu và độ dốc hồi quy tuyến tính. Thể tích lỗ xốp nhỏ đánh giá được biểu diễn bằng cm^3 của chất bị hấp phụ dạng lỏng trên 1 gam chất hấp phụ. Diện tích bề mặt bên ngoài được biểu diễn bằng m^2 trên 1 gam chất hấp phụ.

Tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình:

Tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình được đo theo phương pháp đo độ xốp bằng xâm nhập thủy ngân. Kỹ thuật xâm nhập thủy ngân được sử dụng để xác định đặc tính của thể tích lỗ nội hạt chứa bên trong các lỗ có đường kính lớn hơn 3,6nm của nguyên liệu hạt zeolit, và để đo mật độ hạt của nó. Dụng cụ đo độ xốp bằng thủy ngân loại Autopore[®] 9500 của công ty Micromeritics được sử dụng để phân tích sự phân bố thể tích lỗ xốp chứa trong lỗ xốp lớn có đường kính lỗ xốp lớn hơn 50nm và trong lỗ xốp trung bình nằm trong khoảng từ 3,6nm đến 50 nm. Tỷ lệ thể tích của lỗ xốp lớn được tính toán bằng cách chia thể tích lỗ chứa bên trong lỗ xốp lớn cho tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình.

Phương pháp thực nghiệm, mô tả trong tài liệu vận hành thiết bị, bao gồm việc đặt mẫu chất hấp phụ (có tổn thất do bốc cháy đã biết), được cân sẵn trước, vào trong một ngăn của dụng cụ đo độ xốp, sau đó, sau khi loại bỏ khí trước (áp suất rút khí là $30\mu\text{m Hg}$ trong thời gian ít nhất 10 phút), nạp đầy ngăn bằng thủy ngân tại áp suất xác định ($0,0036\text{MPa}$), và sau đó, áp đặt áp suất gia tăng trong các giai đoạn lên đến 400MPa để gây ra thẩm từ từ thủy ngân vào trong mạng lưới lỗ xốp của mẫu.

Mối quan hệ giữa áp suất áp dụng và đường kính lỗ xốp được thiết lập bằng cách giả định các lỗ xốp hình trụ, góc tiếp xúc giữa thủy ngân và vách các lỗ xốp là 140° và sức căng bề mặt của thủy ngân là 485 dyne/cm .

Tổn thất do bốc cháy của chất hấp phụ zeolit:

Tổn thất do bốc cháy được xác định trong khí quyển oxy hóa, bằng cách nung mẫu trong không khí ở nhiệt độ $900^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$, theo phương thức được mô tả trong tài liệu chuẩn NF EN 196-2 (April 2006). Độ lệch chuẩn của phép đo nhỏ hơn $0,1\%$.

Xác định đặc tính của hấp phụ pha lỏng bằng kỹ thuật xuyên phá:

Kỹ thuật sử dụng để xác định đặc tính của hấp phụ pha lỏng của các phân tử lên chất rắn dạng xốp được gọi là kỹ thuật xuyên phá, được mô tả bởi tác giả Ruthven trong tài liệu "*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*" (John Wiley & Sons, (1984), Chapters 8 và 9), tài liệu này xác định kỹ thuật "đường xuyên phá" là khảo sát đáp ứng với việc bơm lượng gia các phân tử cấu thành có thể hấp phụ được.

Phân tích về thời gian thoát trung bình (thời điểm đầu tiên) của các đường xuyên phá cung cấp thông tin về lượng được hấp phụ và cũng giúp để có thể đánh giá về độ chọn lọc, tức là, hệ số tách, giữa hai phân tử cấu thành có thể hấp phụ được. Việc bơm phân tử cấu thành không thể hấp phụ được sử dụng làm chất đánh dấu được khuyến cáo để lượng tính các thể tích không chọn lọc. Việc phân tích về khuếch tán (thời điểm thứ hai) của các đường xuyên phá giúp cho có thể đánh giá được chiều cao tương đương của đĩa theo lý thuyết, trên cơ sở sự biểu hiện trên cột bởi số lượng hữu hạn các bình phản ứng giả định được khuấy một cách lý tưởng (các giai đoạn theo lý thuyết), đây là đại lượng đo trực tiếp về sự tán sắc trục và tính kháng chuyển khối của hệ thống.

Ví dụ 1: Tổng hợp zeolit FAU có diện tích bề mặt bên ngoài lớn

Zeolit FAU có diện tích bề mặt bên ngoài lớn được tổng hợp trực tiếp như mô tả trong tài liệu của tác giả Inayat et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), **51**, 1962-1965).

Bước 1): Điều chế gel phát triển trong bình phản ứng được khuấy bằng vít Ac-si-mét với tốc độ 300 vòng/phút¹.

Trong một bình phản ứng bằng thép không gỉ có trang bị vỏ gia nhiệt, đầu dò nhiệt độ và bộ phận khuấy, gel phát triển được điều chế bằng cách trộn kết hợp dung dịch aluminat chứa 119g natri hydroxit (NaOH) với 128g alumin trihydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, chứa 65,2 % trọng lượng Al_2O_3) và 195,5g nước ở nhiệt độ 25°C trong thời gian 25 phút với tốc độ khuấy 300 vòng/phút¹ trong dung dịch silicat chứa 565,3g natri silicat, 55,3g NaOH và 1997,5g nước ở nhiệt độ 25°C.

Hệ số tỷ lệ lượng của gel phát triển như sau: $3,48 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/3,07 \text{ SiO}_2/180 \text{ H}_2\text{O}$. Gel phát triển được làm đồng nhất bằng cách khuấy với tốc độ 300 vòng/phút¹, trong thời gian 25 phút ở nhiệt độ 25°C.

Bước 2): Bổ sung tác nhân tạo cấu trúc vào hỗn hợp phản ứng

27,3g dung dịch của TPOAC với 60% trong MeOH được đưa vào hỗn hợp phản ứng, với tốc độ khuấy 300 vòng/phút¹ (tỷ lệ mol TPOAC/ Al_2O_3 = 0,04). Sau khi đồng nhất hóa trong thời gian 5 phút, tốc độ khuấy được giảm xuống 50 vòng/phút¹.

Bước 3): Pha chín

Hỗn hợp phản ứng được khuấy với tốc độ 50 vòng/phút¹ ở nhiệt độ 25°C trong thời gian 22 giờ, sau đó, quá trình kết tinh được bắt đầu.

Bước 4): Kết tinh

Tốc độ khuấy được duy trì ở tốc độ 50 vòng/phút¹, và việc thiết đặt đối với vỏ bình phản ứng được cố định ở nhiệt độ 80°C, sao cho nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng tăng lên 75°C trong thời gian 80 phút. Sau khi duy trì nhiệt độ ổn định tại 75°C trong thời gian 72 giờ, hỗn hợp phản ứng được làm lạnh bằng tuần hoàn nước lạnh trong vỏ để làm dừng quá trình kết tinh.

Bước 5): Lọc/rửa

Các chất rắn được thu hồi trên thủy tinh frit và sau đó, được rửa bằng nước khử ion tới độ pH trung tính.

Bước 6): Sấy/nung

Để xác định đặc tính của sản phẩm, sản phẩm được sấy khô trong lò sấy ở nhiệt độ 90°C trong thời gian 8 giờ; tổn thất do bốc cháy của sản phẩm sấy khô là 22% trọng lượng.

Bước nung sản phẩm sấy khô, cần thiết để giải phóng cả độ vi xốp (nước) và độ xốp trung bình bằng cách xả tác nhân tạo cấu trúc, được thực hiện với biên dạng nhiệt độ sau: nhiệt độ gia tăng lên 200°C trong thời gian 30 phút, sau đó, giai đoạn nhiệt độ ổn định trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 200°C, sau đó, 3 giờ ở nhiệt độ tăng lên 550°C và sau cùng là giai đoạn nhiệt độ ổn định tại 550°C trong thời gian 1,5 giờ.

Thể tích lỗ xốp nhỏ và diện tích bề mặt bên ngoài, đo bằng phương pháp đồ thị t từ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ tại nhiệt độ 77 K sau khi loại bỏ khí trong điều kiện chân không ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 10 giờ, lần lượt là 0,260cm³.g⁻¹ và 90m².g⁻¹. Đường kính trung bình số của các phần tử kết tinh là 4,5µm.

Sau đây, khối lượng biểu diễn bằng đương lượng khan có nghĩa là khối lượng của sản phẩm trừ đi tổn thất do bốc cháy của nó.

Ví dụ 2: so sánh

Hỗn hợp đồng nhất được điều chế bao gồm 1600g đương lượng khan tinh thể zeolit X có đường kính trung bình số 1,0µm, 350g đương lượng khan kaolin, 130g keo silic oxit được bán dưới tên thương mại Klebosol® 30 (chứa 30% trọng lượng của SiO₂ và 0,5% của Na₂O), cũng như lượng nước cần thiết để đùn hỗn hợp. Tổn thất do bốc cháy của hỗn hợp nhão trước khi đùn là 44%.

Chất ép đùn được tạo ra có đường kính 1,6mm. Chất ép đùn được sấy khô qua đêm trong lò sấy thông gió ở nhiệt độ 80°C. Sau đó, chất ép đùn được nung trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 550°C dưới dòng nitơ, sau đó, trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ

550°C dưới dòng không khí khô đã khử cacbonat, và sau đó, được nghiền để thu hồi hạt có đường kính tương đương 0,4mm.

Các hạt này được trao đổi nhờ bởi dung dịch bari clorua 0,5M ở nhiệt độ 95°C theo 4 bước. Tại mỗi một bước, tỷ lệ của thể tích dung dịch trên trọng lượng chất rắn là 20mL.g⁻¹ và việc trao đổi được tiếp tục trong thời gian 4 giờ mỗi một lần. Giữa mỗi lần trao đổi, chất rắn được rửa vài lần để loại bỏ muối dư. Sau đó, chất rắn này được kích hoạt ở nhiệt độ 250°C trong thời gian 2 giờ dưới dòng nitơ.

Mức độ trao đổi bari là 97% và tổn thất do bốc cháy (đo ở nhiệt độ 900°C) là 5,4%. Thể tích lỗ xốp nhỏ và diện tích bề mặt bên ngoài, đo bằng phương pháp đồ thị từ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ tại 77 K sau khi loại bỏ khí trong điều kiện chân không ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 10 giờ, lần lượt là 0,226cm³.g⁻¹ và 16,7m².g⁻¹.

Tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình đo bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân là 0,32cm³.g⁻¹. Tỷ lệ thể tích của lỗ xốp lớn trên tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình bằng 0,87.

Sau đó, thử nghiệm xuyên phá (sắc ký mặt tiền lưu) được tiến hành trên các chất hấp phụ này để đánh giá hiệu lực của chúng. Lượng chất hấp phụ sử dụng trong thử nghiệm này là khoảng 34g.

Phương thức để thu được các đường xuyên phá là như sau:

- Nạp cột bằng rây và đặt nó vào trong giá thử nghiệm.
- Nạp bằng dung môi ở nhiệt độ trong phòng.
- Gia tăng từ từ lên đến nhiệt độ hấp phụ dưới dòng dung môi (5cm³/phút).
- Bơm dung môi với tốc độ 30cm³/phút khi đạt tới nhiệt độ hấp phụ.
- Trao đổi dung môi/nguyên liệu cấp để bơm nguyên liệu cấp (30cm³.phút⁻¹).

- Sau đó, việc bơm nguyên liệu cấp được duy trì trong thời gian đủ để đạt tới cân bằng nhiệt động học (tức là, tới khi nồng độ dung môi trong dòng thoát ra là zero).
- Tập hợp và phân tích dòng thoát xuyên phá.

Dung môi sử dụng là *para*-diethylbenzen. Thành phần của nguyên liệu cấp như sau:

para-xylen: 45% trọng lượng

meta-xylen: 45% trọng lượng

iso-octan: 10% trọng lượng (chất nêu sau được sử dụng làm chất đánh dấu để lượng tính các thể tích không chọn lọc và không liên quan đến quá trình tách)

Thử nghiệm thứ nhất được thực hiện với nhiệt độ hấp phụ 175°C và thử nghiệm thứ hai được thực hiện với nhiệt độ hấp phụ 160°C. Áp suất là đủ cho nguyên liệu cấp để duy trì ở pha lỏng, tức là, 1MPa.

Khả năng chọn lọc của *para*-xylen so với *metaxylen* được tính toán từ cân bằng khối. Kết quả xuyên phá được thông báo trong bảng 1 dưới đây:

Bảng 1

$T (^{\circ}\text{C})$	Khả năng chọn lọc PX/MX	Khả năng hấp phụ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Vận tốc thùng quay rỗng ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)	HEPT PX (cm)
175	3,35	0,191	1,32	6,31
160	3,72	0,189	1,29	19,23

Ghi chú

- LOI = tổn thất do bốc cháy
- T ($^{\circ}\text{C}$) = nhiệt độ hấp phụ

- Khả năng hấp phụ biểu thị ở dạng cm^3 của các chất thơm C_8 được hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ
- Vận tốc thùng quay rỗng = vận tốc gió qua màng lọc (tốc độ dòng/tiết diện cột)
- HEPT = chiều cao tương đương của đĩa theo lý thuyết (tính bằng cm)
- PX = *para*-xylen; MX = *meta*-xylen

Độ bền cơ học cũng được đo bằng phương pháp đã trình bày trong phần mô tả của sáng chế. Áp suất cần thiết để đạt được 0,5% số hạt mịn là 2,2 MPa.

Ví dụ 2b: so sánh

Trong ví dụ này, chất hấp phụ theo tài liệu tình trạng kỹ thuật (FR2789914) được điều chế và thử nghiệm. Ví dụ 2 trong tài liệu FR2789914 được mô phỏng theo cách tương tự sử dụng các tinh thể zeolit NaX công nghiệp (bột với tên thương mại G5, có tỷ lệ nguyên tử Si/Al = 1,25 và Na/Al = 1, và có đường kính trung bình số 2,1 μm và keo silic oxit được bán với tên thương mại Klebosol® 30 (được tiếp thị trước dưới tên Cecasol® 30).

Chất hấp phụ điều chế theo cách như vậy theo ví dụ 2 trong tài liệu FR2789914 có mức độ trao đổi bari bằng 97,4% và tổn thất do bốc cháy (đo ở nhiệt độ 900°C) bằng 5,2%. Thể tích lỗ xốp nhỏ và diện tích bề mặt bên ngoài được đo từ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ tại nhiệt độ 77 K sau khi loại bỏ khí trong điều kiện chân không ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 10 giờ. Thể tích lỗ xốp nhỏ được đo bằng phương pháp Dubinin-Radushkevitch và được đo bằng phương pháp đồ thị t bằng và tương đương với 0,248 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ và diện tích bề mặt bên ngoài, đo bằng phương pháp đồ thị t, là 2 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình đo bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân là 0,304 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Tỷ lệ thể tích của lỗ xốp lớn trên tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình bằng 0,94.

Sau đó, thử nghiệm xuyên phá (sắc ký mặt tiền lưu) được tiến hành trên các chất hấp phụ này để đánh giá hiệu lực của chúng. Lượng chất hấp phụ sử dụng trong thử

thử nghiệm này là khoảng 35g. Thử nghiệm được thực hiện duy nhất ở nhiệt độ hấp phụ 175°C.

Thành phần của nguyên liệu cấp và phương thức để thu được các đường xuyên phá là tương tự như được mô tả trong ví dụ 2. Khả năng chọn lọc của *para*-xylen so với *meta*-xylen được tính toán từ cân bằng khối. Kết quả xuyên phá được thông báo trong bảng 2 dưới đây:

Bảng 2

$T (^{\circ}\text{C})$	Khả năng chọn lọc <i>PX/MX</i>	Khả năng hấp phụ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Vận tốc thùng quay rộng ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)	HEPT <i>PX</i> (cm)
175	3,60	0,205	1,3	38,1

Ghi chú

- $T (^{\circ}\text{C})$ = nhiệt độ hấp phụ
- Khả năng hấp phụ biểu thị bằng cm^3 của các chất thơm C_8 được hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ
- Vận tốc thùng quay rộng = vận tốc gió qua màng lọc (tốc độ dòng/tiết diện cột)
- HEPT = chiều cao tương đương của đĩa theo lý thuyết (tính bằng cm)
- *PX* = *para*-xylen; *MX* = *meta*-xylen

Ví dụ 2c: so sánh

Trong ví dụ này, chất hấp phụ theo tài liệu tình trạng kỹ thuật được điều chế và được thử nghiệm. Ví dụ so sánh 3 của tài liệu FR2903978 theo tài liệu trình trạng kỹ thuật FR2789914 được mô phỏng theo cách tương tự sử dụng tinh thể zeolit NaX công nghiệp có tỷ lệ nguyên tử Si/Al tương đương 1,25, tỷ lệ nguyên tử Na/Al tương đương 1 và đường kính trung bình số đo được của tinh thể tương đương 2,1 μm và keo silic oxit được bán với tên thương mại Klebosol® 30 (trước đó với tên thương mại Cecasol® 30).

Chất hấp phụ điều chế theo cách như vậy có mức độ trao đổi bari bằng 95% và tổn thất do bốc cháy (đo ở nhiệt độ 900°C) bằng 6,0%. Thể tích lỗ xốp nhỏ và diện tích bề mặt bên ngoài được đo từ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ tại nhiệt độ 77 K sau khi loại bỏ khí trong điều kiện chân không ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 10 giờ. Thể tích lỗ xốp nhỏ được đo bằng phương pháp Dubinin-Radushkevitch và được đo bằng phương pháp đồ thị t bằng và tương đương với $0,252\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ và diện tích bề mặt bên ngoài, đo bằng phương pháp đồ thị t , là $3\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình đo bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân là $0,280\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Tỷ lệ thể tích của lỗ xốp lớn trên tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình bằng 0,93.

Sau đó, thử nghiệm xuyên phá (sắc ký mặt tiền lưu) được tiến hành trên các chất hấp phụ này để đánh giá hiệu lực của chúng. Lượng chất hấp phụ sử dụng trong thử nghiệm này là khoảng 35g.

Thành phần của nguyên liệu cấp và phương thức để thu được các đường xuyên phá là tương tự như được mô tả trong ví dụ 2. Thử nghiệm được thực hiện duy nhất ở nhiệt độ hấp phụ bằng 175°C.

Khả năng chọn lọc của *para*-xylen so với *metaxylen* được tính toán từ cân bằng khối. Kết quả xuyên phá được báo cáo trong bảng 3 dưới đây:

Bảng 3

T (°C)	Khả năng chọn lọc PX/MX	Khả năng hấp phụ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Vận tốc thùng quay rỗng ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)	HEPT PX (cm)
175	3,41	0,199	1,3	17,6

Ghi chú

- T (°C) = nhiệt độ hấp phụ
- Khả năng hấp phụ biểu thị bằng cm^3 của các chất thơm C_8 được hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ

- Vận tốc thùng quay rỗng = vận tốc gió qua màng lọc (tốc độ dòng/tiết diện cột)
- HEPT = chiều cao tương đương của đĩa theo lý thuyết (tính bằng cm)
- PX = *para*-xylen; MX = *meta*-xylen

Độ bền cơ học cũng được đo bằng phương pháp đã trình bày trong phần mô tả của sáng chế. Áp suất cần thiết để thu được 0,5% số hạt mịn là 2,6MPa.

Ví dụ 3: theo sáng chế

Theo cách tương tự như trong ví dụ 2, hỗn hợp đồng nhất được điều chế bao gồm 1600g đương lượng khan của tinh thể zeolit X tổng hợp theo phương thức trong ví dụ 1, 350g đương lượng khan kaolin, 130g keo silic oxit được bán với tên thương mại Klebosol® 30 (chứa 30% trọng lượng của SiO₂ và 0,5% của Na₂O) cộng thêm lượng nước để cho phép đùn hỗn hợp. Tổn thất do bốc cháy của hỗn hợp nhão trước khi đùn là 44%.

Chất ép đùn có đường kính 1,6mm được tạo ra. Chất ép đùn được sấy khô qua đêm trong lò sấy thông gió ở nhiệt độ 80°C. Sau đó, các chất này được nung trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 550°C dưới dòng nitơ, sau đó, trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 550°C dưới dòng không khí khô đã khử cacbonat và sau đó, được nghiền, thu hồi hạt có đường kính tương đương 0,4mm.

Việc trao đổi bari được tiến hành trong điều kiện vận hành tương tự như điều kiện vận hành trong ví dụ 2, chỉ khác ở chỗ, nồng độ của dung dịch BaCl₂ là 0,7M, tiếp theo bằng cách rửa và sau đó, sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 2 giờ và sau cùng, kích hoạt ở nhiệt độ 250°C trong thời gian 2 giờ dưới dòng nitơ.

Mức độ trao đổi bari là 97% và tổn thất do bốc cháy (đo ở nhiệt độ 900°C) là 5,5%. Thể tích lỗ xốp nhỏ và diện tích bề mặt bên ngoài, được đo bằng phương pháp đồ thị t từ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ tại nhiệt độ 77 K sau khi loại bỏ khí trong điều kiện chân không ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 10 giờ, lần lượt là 0,192cm³.g⁻¹ và 70m².g⁻¹.

Tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình đo bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân là $0,33\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Tỷ lệ thể tích của lỗ xốp lớn trên tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình bằng 0,6.

Sau đó, thử nghiệm xuyên phá (sắc ký mặt tiền lưu) được tiến hành trên các chất hấp phụ này để đánh giá hiệu lực của chúng. Lượng chất hấp phụ sử dụng trong thử nghiệm này là khoảng 34g.

Phương thức cũng như thành phần của nguyên liệu cấp tương tự như trong ví dụ 2. Khả năng chọn lọc của *para*-xylen so với *meta*xylen được tính toán từ cân bằng khối. Kết quả xuyên phá được trình bày trong bảng 4 dưới đây:

Bảng 4

$T (^{\circ}\text{C})$	Khả năng chọn lọc PX/MX	Khả năng hấp phụ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Vận tốc thùng rỗng (cm/s)	HEPT PX (cm)
175	2,66	0,180	1,32	2,64
160	2,78	0,179	1,29	3,35

Ghi chú

- $T (^{\circ}\text{C})$ = nhiệt độ hấp phụ
- Khả năng hấp phụ biểu thị bằng cm^3 của các chất thơm C_8 được hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ
- Vận tốc thùng quay rỗng = vận tốc gió qua màng lọc (tốc độ dòng/tiết diện cột)
- HEPT = chiều cao tương đương của đĩa theo lý thuyết (tính bằng cm)
- PX = *para*-xylen; MX = *meta*-xylen

Độ bền cơ học cũng được đo bằng phương pháp đã trình bày trong phần mô tả của sáng chế. Áp suất cần thiết để thu được 0,5% số hạt mịn là 2,1MPa.

So với kết quả thu được với chất hấp phụ trong các ví dụ 2, 2b và 2c, có thể thấy rằng, có sự cải thiện rõ ràng về chuyển khối, khi chiều cao tương đương của đĩa theo lý thuyết đã giảm đáng kể.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất hấp phụ zeolit chứa ít nhất một zeolit faujasit (FAU) và chứa bari và/hoặc kali, khác biệt ở chỗ, diện tích bề mặt bên ngoài của chất hấp phụ zeolit này, đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ, là lớn hơn $20\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.
2. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó diện tích bề mặt bên ngoài của chất hấp phụ zeolit này, đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ, là lớn hơn $40\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.
3. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó diện tích bề mặt bên ngoài của chất hấp phụ zeolit này, đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ, nằm trong khoảng từ $40\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ đến hết $200\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.
4. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó diện tích bề mặt bên ngoài của chất hấp phụ zeolit này, đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ, nằm trong khoảng từ $60\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ đến hết $200\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.
5. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó hàm lượng bari oxit (BaO) là trên 10% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ.
6. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó hàm lượng kali oxit K_2O là thấp hơn 25% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ.
7. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó zeolit FAU nêu trên có tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,00 đến hết 1,50.
8. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó không có cấu trúc zeolit nào ngoài cấu trúc faujasit được phát hiện bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X.
9. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó phần trọng lượng của FAU zeolit là cao hơn hoặc bằng 80% so với tổng trọng lượng của chất hấp phụ.
10. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó tổn thất do bốc cháy đo tại 900°C theo tiêu chuẩn NF EN 196-2 chuẩn thấp hơn hoặc bằng 7,7%.
11. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó tổng thể tích của lỗ xốp lớn là các lỗ xốp có chiều rộng nằm trong khoảng từ 50 đến 400 nm, và lỗ xốp trung bình là các lỗ xốp

có chiều rộng lớn hơn 2 và nhỏ hơn 50 nm, đo bằng phương pháp đo độ xốp bằng xâm nhập thủy ngân, nằm trong khoảng từ $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ đến $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

12. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó tỷ lệ thể tích lỗ xốp lớn là các lỗ xốp có chiều rộng nằm trong khoảng từ 50 đến 400 nm, nằm trong khoảng từ 0,2 đến hết 1 so với tổng thể tích của lỗ xốp lớn và lỗ xốp trung bình, lỗ xốp trung bình này là các lỗ xốp có chiều rộng lớn hơn 2 và nhỏ hơn 50 nm.

13. Chất hấp phụ zeolit theo điểm 1, trong đó đường kính trung bình số của các phần tử kết tinh (hoặc "tinh thể") nằm trong khoảng từ $0,1 \mu\text{m}$ đến hết $20 \mu\text{m}$.

14. Quy trình điều chế chất hấp phụ zeolit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13, quy trình này bao gồm ít nhất các bước sau:

a) kết tụ các phần tử kết tinh của ít nhất một zeolit kiểu FAU, có diện tích bề mặt bên ngoài lớn hơn $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, với đường kính trung bình số nằm trong khoảng từ $0,1 \mu\text{m}$ đến hết $20 \mu\text{m}$, bằng chất kết dính chứa ít nhất 80% đất sét hoặc hỗn hợp của đất sét, tùy ý có thể zeolit hóa được, và với lượng tối đa 5% chất phụ gia và với lượng nước cho phép tạo ra nguyên liệu kết tụ; sấy khô khối kết tụ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 150°C ; nung các khối kết tụ đã sấy khô trong khi làm sạch bằng khí trơ và/hoặc oxy hóa, ở nhiệt độ trên 150°C , trong thời gian vài giờ;

b) zeolit hóa tùy ý một số hoặc toàn bộ chất kết dính bằng cách cho khối kết tụ thu được trong bước a) tiếp xúc với dung dịch gốc kiềm;

c) trao đổi cation của khối kết tụ từ bước a) và/hoặc từ bước b) bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch chứa các ion bari và/hoặc các ion kali;

d) trao đổi cation bổ sung tùy ý của khối kết tụ từ bước c) bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch chứa các ion kali;

e) rửa và sấy khô khối kết tụ thu được trong các bước c) hoặc d), ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 150°C ; và

f) thu lấy chất hấp phụ zeolit theo sáng chế bằng cách hoạt hóa khối kết tụ thu được trong bước e) trong khi làm sạch bằng khí trơ và/hoặc oxy hóa, ở nhiệt độ nằm

trong khoảng từ 100°C đến 400°C trong thời gian được xác định là hàm của lượng nước mong muốn và tổn thất do bốc cháy.

15. Quy trình theo điểm 14, trong đó ít nhất một zeolit kiểu FAU nêu trên có tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,00 đến hết 1,50.

16. Chất hấp phụ zeolit có thể thu được bằng quy trình theo điểm 14.

17. Phương pháp tách *para*-xylen từ phần cất của các chất đồng phân thơm có 8 nguyên tử cacbon, sử dụng, làm tác nhân hấp phụ *para*-xylen, chất hấp phụ zeolit chứa bari và/hoặc kali có diện tích bề mặt bên ngoài lớn đặc trưng bởi sự hấp phụ nitơ điển hình cao hơn 20m².g⁻¹, được sử dụng trong các quy trình xử lý pha lỏng, nhưng còn cả trong các quy trình xử lý pha khí.

18. Phương pháp theo điểm 17, trong đó phương pháp này sử dụng chất hấp phụ zeolit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13 làm tác nhân để hấp phụ *para*-xylen.

19. Phương pháp theo điểm 17, trong đó để tách *para*-xylen từ phần cất của các chất đồng phân của các hydrocacbon thơm chứa 8 nguyên tử cacbon, trong pha lỏng, bằng cách hấp phụ *para*-xylen nhờ chất hấp phụ zeolit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13 với sự có mặt của chất giải hấp.

20. Phương pháp theo điểm 17, trong đó phương pháp này thuộc kiểu tăng di động mô phỏng.

21. Phương pháp tách rượu polyhydric, trong đó phương pháp này sử dụng chất hấp phụ zeolit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13.

22. Phương pháp tách các chất đồng phân của toluen được thế, trong đó phương pháp này sử dụng chất hấp phụ zeolit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13.

23. Phương pháp tách cresol nhờ sử dụng chất hấp phụ zeolit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13.