



(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)



1-0031117

(51)⁷ **B01J 20/18; C01B 39/22; B01J 20/34; B01J 20/28; B01J 20/30** (13) **B**

(21) 1-2015-02070

(22) 10/12/2013

(86) PCT/EP2013/076021 10/12/2013

(87) WO 2014/090771 19/06/2014

(30) 1261964 12/12/2012 FR

(45) 25/02/2022 407

(43) 25/01/2016 334A

(73) 1. ARKEMA FRANCE (FR)

420, rue d' Estienne d'Orves, F-92700 Colombes, France

2. IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

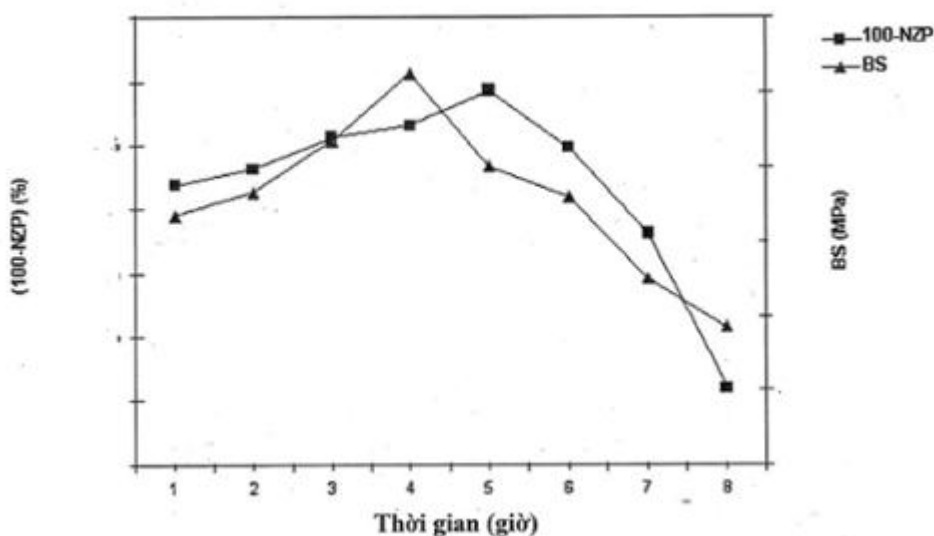
1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92502 Rueil-Malmaison, France

(72) BOUVIER, Ludivine (FR); KIEGER, Stéphane (FR); LAROCHE, Catherine (FR); LEFLAIVE, Philibert (FR).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) CHẤT HẤP PHỤ ZEOLIT, QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẤT NÀY, QUY TRÌNH THU HỒI PARA-XYLEN, CÁC QUY TRÌNH PHÂN TÁCH RƯỢU POLYHYDRIC, PHÂN TÁCH CÁC ĐỒNG PHÂN TOLUEN ĐƯỢC THỂ VÀ PHÂN TÁCH CRESOL

(57) Sáng chế đề cập đến chất hấp phụ zeolit dựa trên các tinh thể zeolit X được kết tụ kích thước nhỏ chứa bari, kết hợp được các tính chất tối ưu về tính chọn lọc và độ bền cơ học. Chất hấp phụ này được sử dụng trong các ứng dụng để phân tách các phân đoạn chứa các chất đồng phân C₈ thơm và cụ thể là xylen, để phân tách các chất đồng phân toluen được thể, như nitrotoluen, diethyltoluen hoặc toluendiamin, để phân tách các cresol và để phân tách rượu polyhydric như đường.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất hấp phụ, ở dạng chất kết tụ (chất hấp phụ zeolit được kết tụ) dựa trên các tinh thể zeolit X nhỏ chứa bari hoặc bari và kali, và đề cập đến quy trình sản xuất chất hấp phụ này, và quy trình thu hồi para-xylen, các quy trình phân tách rượu polyhydric, phân tách các đồng phân toluen được thế và phân tách cresol sử dụng chất hấp phụ này.

Những chất hấp phụ này biểu hiện cả khả năng hấp phụ tối ưu và độ bền cơ học tối ưu và cụ thể hơn có thể được sử dụng để sản xuất para-xylen rất tinh khiết 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 zeolit được kết tụ bao gồm zeolit X hoặc Y chứa, ngoài cation natri, ion bari, kali hoặc stronti, một mình hoặc ở dạng hỗn hợp, để hấp phụ chọn lọc para-xylen trong hỗn hợp hydrocacbon thơm, đã được biết rõ trong giải pháp kỹ thuật đã biết.

Patent Mỹ số 3 558 730, 3 558 732, 3 626 020 và 3 663 638 bộc lộ rằng chất hấp phụ zeolit chứa nhôm silic oxit dựa trên natri và bari (US 3 960 774) hoặc dựa trên natri, bari và kali, là hiệu quả cho việc phân tách para-xylen có mặt trong các phân đoạn C₈ thơm (các phân đoạn chứa hydrocacbon thơm có 8 nguyên tử cacbon).

Chất hấp phụ zeolit được mô tả trong patent Mỹ số 3 878 127 được sử dụng làm tác nhân hấp phụ trong các quy trình pha lỏng, tốt hơn nếu là kiểu dòng ngược mô phỏng, tương tự như các quy trình được mô tả trong patent Mỹ số 2 985 589 và các quy trình áp dụng, không kể trường hợp khác, cho các phân đoạn C₈ thơm.

Theo các sáng chế được liệt kê trên đây, chất hấp phụ zeolit được tạo ra ở dạng bột hoặc ở dạng chất kết tụ bao gồm chủ yếu là các zeolit và lên tới 20% khối lượng là chất kết dính trợ.

Quy trình tổng hợp zeolit X thường được thực hiện bằng cách tạo mầm và kết tinh gel nhôm silic oxit. Thông thường, tinh thể zeolit được điều chế từ dung dịch nước chứa natri (ví dụ, dung dịch nước natri hydroxit), và, nếu muốn, cation natri, tất cả hoặc từng phần, có thể được thay thế bằng (trao đổi với) các cation khác, ví dụ bari hoặc kali. Các quá trình trao đổi cation này có thể được thực hiện trước khi và/hoặc sau khi xảy ra sự kết tụ của zeolit dạng bụi với chất kết dính kết tụ, theo các kỹ thuật thông thường đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật.

Quy trình tổng hợp zeolit X tạo ra các tinh thể (thường ở dạng bột), việc sử dụng các tinh thể này trên quy mô công nghiệp là rất khó (giảm áp suất đáng kể trong các bước xử lý). Do đó, các dạng kết tụ của các tinh thể này, ở dạng hạt, các sản phẩm dạng sợi và các dạng kết tụ khác được ưu tiên hơn, các dạng này có thể thu được bằng các kỹ thuật ép đùn, tạo pelet và các kỹ thuật kết tụ khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật. Những chất kết tụ này không có nhược điểm vốn có của các vật liệu dạng bụi.

Những chất kết tụ này, dù ở dạng khối, hạt, vật liệu ép đùn và các dạng khác, thường bao gồm các tinh thể của (các) zeolit, tạo thành thành phần hoạt tính (theo nghĩa hấp phụ), và chất kết dính để đảm bảo sự dính kết của các tinh thể ở dạng chất kết tụ và để làm cho chúng có độ bền cơ học đủ để chịu được các rung chấn và chuyển động mà chúng phải chịu trong các quá trình vận hành để tách các chất đồng phân ra khỏi các phân đoạn C₈ thơm.

Tuy nhiên, các tính chất hấp phụ của những chất kết tụ này bị giảm rõ rệt so với bột được tạo ra từ các tinh thể do sự có mặt của chất kết dính kết tụ mà trở với sự hấp phụ.

Nhiều cách thức khác nhau đã được đề xuất để giải quyết nhược điểm chất kết dính kết tụ trở với khả năng hấp phụ này, bao gồm phương pháp chuyển hóa tất cả hoặc ít nhất một phần của chất kết dính kết tụ này thành zeolit hoạt tính do khả năng hấp phụ. Quy trình này hiện nay đã được biết rõ bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ, với tên gọi là "quy trình zeolit hóa". Để dễ dàng thực hiện quy trình này, việc sử dụng được thực hiện với chất kết dính có thể zeolit hóa,

thường thuộc họ kaolinit, và tốt hơn là được nung trước tại nhiệt độ thường nằm trong khoảng từ 500°C đến 700°C.

Dạng khác bao gồm tạo khuôn các hạt kaolin và sau đó zeolit hóa kaolin này; nguyên tắc của nó được nêu trong "Zeolite Molecular Sieves" của D.W. Breck, John Wiley and Sons, New York (1973), trang. 313. Công nghệ này đã được áp dụng thành công để sản xuất các hạt zeolit A hoặc zeolit X, lên tới 95% khối lượng bao gồm chính zeolit này và phần còn lại là chất kết dính chưa được chuyển hóa (xem, ví dụ, patent Mỹ US 3 119 660, trong đó, đã phát hiện ra là việc sản xuất zeolit X đòi hỏi phải bổ sung nguồn silic oxit vào môi trường phản ứng).

Đơn sáng chế số FR 2 789 914 mô tả quy trình sản xuất chất kết tụ dựa trên zeolit X, với tỷ lệ Si/Al nằm trong khoảng từ 1,15 đến 1,5, được trao đổi với bari và tùy ý với kali, bằng cách kết tụ bột zeolit X nêu trên với chất kết dính, nguồn silic oxit và cacboxymetylxenluloza, và sau đó zeolit hóa chất kết dính bằng cách nhúng chất kết tụ vào dung dịch kiềm. Sau phản ứng trao đổi ion của zeolit với ion bari (và tùy ý với ion kali) và hoạt hóa, chất kết tụ thu được như vậy thể hiện các tính chất được cải thiện đối với khả năng hấp phụ para-xylen có mặt trong các phân đoạn C₈ thơm so với các chất hấp phụ được điều chế từ cùng lượng zeolit X và chất kết dính nhưng trong đó chất kết dính không được zeolit hóa.

Gần đây, patent Mỹ số US 7 820 869 mô tả quy trình phân tách para-xylen có mặt trong các phân đoạn thơm bằng cách sử dụng chất hấp phụ loại "không có chất kết dính", nghĩa là không có vật liệu dạng vô định hình hoặc có lượng vật liệu vô định hình nhỏ hơn 2% khối lượng, dựa trên zeolit X, sự hao hụt khi bốc cháy của chất hấp phụ này là trong khoảng từ 3 đến 5%. Các chất hấp phụ này thu được sau giai đoạn zeolit hóa chất kết dính và không chứa, hoặc chỉ chứa một lượng nhỏ hơn 2% khối lượng và thường nhỏ hơn 0,5% khối lượng vật liệu vô định hình hoặc không phải là zeolit. Chúng thể hiện khả năng hấp phụ được cải thiện và các tính chất chuyển được cải thiện đối với các quy trình phân tách nhiệt độ thấp có thời gian chu kỳ ngắn. Mặt khác, không có thông tin nào được đưa ra về độ bền cơ học của các hạt "không có chất kết dính" này.

Ngoài các đặc điểm về tính chọn lọc tốt đối với chất được phân tách từ hỗn hợp phản ứng, chất hấp phụ phải có tính chất chuyển vật liệu tốt để đảm bảo số đĩa lý thuyết đủ để thực hiện việc tách hiệu quả các chất này trong hỗn hợp, như được thể hiện bởi Ruthven trong cuốn “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, John Wiley & Sons (1984), trang 326 và 407. Ruthven mô tả là (trang 243), trong trường hợp chất hấp phụ ở dạng chất kết tụ (chất hấp phụ zeolit được kết tụ), tính chất chuyển vật liệu nói chung phụ thuộc vào sự cộng hợp khả năng chống khuếch tán nội tinh thể và khả năng chống khuếch tán giữa các tinh thể. Khả năng chống khuếch tán nội tinh thể tỷ lệ thuận với bình phương bán kính của các tinh thể và tỷ lệ nghịch với độ khuếch tán của các phân tử nội tinh thể.

Khả năng chống khuếch tán giữa các tinh thể (còn được gọi là khả năng chống lỗ lớn), một phần, tỷ lệ thuận với bình phương của bán kính của chất kết tụ và tỷ lệ nghịch với độ khuếch tán của các phân tử trong các lỗ lớn. Đối với cấu trúc zeolit nhất định, kích thước chất kết tụ nhất định và nhiệt độ vận hành nhất định, độ khuếch tán được cố định và cách duy nhất để cải thiện tính chất chuyển vật liệu bao gồm làm giảm đường kính của các tinh thể. Do đó, sự gia tăng tính chất chuyển nói chung sẽ đạt được bằng cách làm giảm kích thước của tinh thể.

Để đánh giá sự cải thiện động học chuyển này, có thể sử dụng lý thuyết về các đĩa được mô tả bởi Ruthven trong “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, trang 248-250. Phương pháp này dựa trên việc biểu diễn một cột bằng số lượng hữu hạn các lò phản ứng giả định mà được khuấy lý tưởng (các giai đoạn lý thuyết). Độ cao tương đương của các đĩa lý thuyết là đại lượng đo trực tiếp sự phân tán theo trục và khả năng chống chuyển vật liệu của hệ thống.

Patent Mỹ số US 7 812 208 mô tả quy trình phân tách *para*-xylen có mặt trong các phân đoạn thơm bằng cách sử dụng chất hấp phụ kiểu “không có chất kết dính”, nghĩa là không có vật liệu vô định hình hoặc có một lượng vật liệu vô định hình nhỏ hơn 2% khối lượng, dựa trên zeolit X, có kích thước tinh thể trung bình nhỏ hơn 1,8 μm . Các chất hấp phụ này thu được sau giai đoạn zeolit hóa chất kết dính. Các chất hấp phụ này có các tính chất chuyển và hấp phụ được cải thiện và không chứa, hoặc chỉ chứa một lượng nhỏ hơn 2% khối lượng và thường nhỏ hơn 0,5% khối lượng vật

liệu vô định hình hoặc không phải là zeolit. Mặt khác, không có thông tin nào được đưa ra liên quan đến độ bền cơ học của những hạt "không có chất kết dính này".

Tính chất thứ ba của chất hấp phụ cần thiết để đảm bảo quá trình phân tách pha lỏng kiểu ngược dòng mô phỏng có hiệu quả tốt là có độ bền cơ học tốt. Đó là vì, trong các điều kiện vận hành chuẩn đối với kiểu quy trình này, ứng suất cơ học đáng kể tác dụng lên chất hấp phụ trong các công xưởng, dẫn đến sự tạo thành các hạt mịn, gây ra sự giảm hiệu suất (xem, ví dụ "Primary Analysis on State of xylen Adsorption Unit", Li et al., Jingxi Shiyong Huagong, 2004 (4), 54-55), hiện tượng này tăng lên tương ứng với độ bền cơ học của chất hấp phụ giảm xuống.

Vì vậy, đơn sáng chế số FR 2 903 978 mô tả quy trình sản xuất chất kết tụ dựa trên zeolit X, có các tinh thể nhỏ, với kích thước nhỏ hơn $1,7\ \mu\text{m}$, với tỷ lệ mol Si/Al sao cho $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$, được trao đổi với bari và tùy ý với kali, bằng cách kết tụ bột zeolit X với chất kết dính, nguồn silic oxit, và sau đó zeolit hóa chất kết dính bằng cách nhúng chất kết tụ vào dung dịch kiềm. Sau khi trao đổi ion của zeolit với ion bari (và tùy ý với ion kali) và hoạt hóa, các chất kết tụ thu được như vậy có tính chất chuyển được cải thiện trong các quy trình phân tách *para*-xylen có mặt trong các phân đoạn thơm trong khi tăng cường độ bền cơ học của chúng.

Vì vậy, được biết rằng chất hấp phụ zeolit được kết tụ dựa trên zeolit X được trao đổi với bari (hoặc bari và kali) biểu hiện tính chất hấp phụ xylen tốt và khả năng chọn lọc tốt đối với *para*-xylen có mặt trong các phân đoạn C_8 thơm, trong pha lỏng.

Ngoài ra, đã biết từ WO 2008/009845 rằng tinh thể kích thước nhỏ của (các) zeolit thường góp phần vào tính chất chuyển vật liệu tốt hơn nhưng có độ bền cơ học kém hơn so với tinh thể của cùng zeolit này nhưng có kích thước lớn hơn.

Do đó, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này dự kiến là chất hấp phụ zeolit được kết tụ, dựa trên zeolit X, có tinh thể kích thước nhỏ, chứa bari (hoặc bari và kali) có tính chất hấp phụ *para*-xylen tốt, tính chọn lọc tốt và tính chất chuyển vật liệu tốt và vì vậy mong đợi chất hấp phụ này có hiệu quả ban đầu tốt trong việc tách *para*-xylen có mặt trong các phân đoạn C_8 thơm trong quy trình pha lỏng, ví dụ, kiểu ngược dòng mô phỏng.

Giải pháp kỹ thuật đã biết bộc lộ rằng kỹ thuật zeolit hóa chất hấp phụ đã kết tụ có thể làm tăng khả năng hấp phụ. Từ giải pháp kỹ thuật đã biết, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực hiểu rằng có thể thực hiện chuyển hóa hoàn toàn chất kết dính thành zeolit để đạt được khả năng hấp phụ tối đa mà không ảnh hưởng đến các tính chất cơ học của chất hấp phụ đã kết tụ nêu trên.

Trên thực tế, hiện nay các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, sau khi chuyển hóa hoàn toàn chất kết dính thành zeolit, các tính chất cơ học không phải luôn luôn được duy trì hoặc được tối ưu hóa. Do đó vẫn có nhu cầu về chất hấp phụ zeolit được kết tụ có tính chất cơ học tốt và có tính chất chọn lọc tốt, cụ thể là đối với khả năng phân tách các chất đồng phân xylen từ các phân đoạn C_8 thơm. Do đó, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng có tồn tại sự thỏa hiệp giữa điều kiện tối ưu cho hấp phụ và điều kiện tối ưu cho độ bền cơ học.

Vì vậy một mục đích của sáng chế là đề xuất chất hấp phụ zeolit được kết tụ, dựa trên zeolit X, có các tinh thể nhỏ, chứa bari hoặc kali và kali, chất hấp phụ này kết hợp:

tính chọn lọc tốt;

tính chất chuyển vật liệu được cải thiện,

khả năng hấp phụ tối ưu và

độ bền cơ học tốt,

để phân tách para-xylen có mặt trong các phân đoạn C_8 thơm trong quy trình pha lỏng, ví dụ kiểu ngược dòng mô phỏng.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra là chất hấp phụ zeolit, dựa trên zeolit X, có các tinh thể nhỏ, được kết tụ bằng chất kết dính có thể zeolit hóa, mà chất kết dính của chúng đã được đưa vào phản ứng zeolit hóa hoàn toàn hoặc gần như hoàn toàn, nhờ đó chuyển hóa hoàn toàn hoặc gần như hoàn toàn chất kết dính thành vật liệu hoạt tính, không có khả năng hấp phụ tối đa hoặc độ bền cơ học tốt.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra là sự thỏa hiệp tốt nhất giữa khả năng hấp phụ tối đa và độ bền cơ học cao xảy ra không phải cho mức độ zeolit hóa tối đa mà để cho mức độ zeolit hóa sao cho hàm lượng của pha không zeolit của chất hấp phụ nằm trong khoảng từ 2% đến 5% khối lượng, trên tổng khối lượng của chất hấp phụ này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, đối tượng đầu tiên của sáng chế là chất hấp phụ zeolit được kết tụ, có các tính chất được tối ưu hóa, cụ thể là để phân tách para-xylen ra khỏi các phân đoạn C₈. Chất hấp phụ zeolit được kết tụ có tính chất chọn lọc đối với para-xylen và tính chất chuyển vật liệu tối đa, trong khi thể hiện độ bền cơ học tối đa kết hợp với khả năng hấp phụ tối ưu, và đặc biệt phù hợp để sử dụng trong quy trình phân tách para-xylen trong pha lỏng, tốt hơn là kiểu ngược dòng mô phỏng.

Vì vậy, sáng chế đề cập đến chất hấp phụ zeolit được kết tụ, dựa trên tinh thể zeolit X và trên ít nhất một pha không zeolit, trong chất hấp phụ này:

- các tinh thể zeolit X có:

đường kính trung bình số nhỏ hơn hoặc bằng 1,7 μm , tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1,5 μm và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1,2 μm ,

tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,05 đến 1,5 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,10 đến 1,5, các giới hạn được bao gồm vào,

- hàm lượng theo khối lượng của pha không zeolit (NZP: non-zeolitic phase) là sao cho $2,0\% < \text{NZP} < 5,0\%$, tốt hơn là sao cho $3,0\% < \text{NZP} < 5,0\%$, tốt hơn nữa là sao cho $3,0\% < \text{NZP} < 4,0\%$, thuận lợi là sao cho $3,2\% < \text{NZP} < 3,7\%$ khối lượng của tổng khối lượng chất hấp phụ,

- hàm lượng theo khối lượng của bari oxit (BaO) là lớn hơn 23%, tốt hơn là lớn hơn 32% và tốt hơn nữa là lớn hơn 33% trên tổng khối lượng của chất hấp phụ,

- hàm lượng theo khối lượng của kali oxit K₂O nhỏ hơn 9%, tốt hơn là nhỏ hơn 8% và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0% đến 2%, thuận lợi là nằm trong khoảng từ 0% đến 1%, các giới hạn được bao gồm vào, trên tổng khối lượng của chất hấp phụ, và

- tổng hàm lượng theo khối lượng của các oxit của các ion kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ, ngoài BaO và K₂O, là nhỏ hơn 5% và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0% đến 2%, và thuận lợi là nằm trong khoảng từ 0% đến 1%, các giới hạn được bao gồm vào, trên tổng khối lượng của chất hấp phụ.

Chất hấp phụ zeolit được kết tụ theo sáng chế là chất hấp phụ dựa trên các tinh thể zeolit kiểu faujasit, thường được gọi bằng tên là kiểu X. Thuật ngữ "zeolit X" được hiểu có nghĩa là các zeolit mà có tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,5, các giới hạn được bao gồm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,05 đến 1,5, các giới hạn được bao gồm, và vẫn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,5, các giới hạn được bao gồm.

Trong số các zeolit X, hiện nay thường được chấp nhận là hai nhóm con được ký hiệu là zeolit LSX và zeolit MSX. Zeolit LSX có tỷ lệ nguyên tử Si/Al bằng xấp xỉ 1 và zeolit MSX có tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng xấp xỉ 1,05 đến xấp xỉ 1,15, các giới hạn được bao gồm.

Theo các phương án được ưu tiên của sáng chế, các tinh thể zeolit X có tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,5, các giới hạn được bao gồm. Theo các phương án được ưu tiên khác, các tinh thể zeolit X là các tinh thể zeolit LSX có tỷ lệ nguyên tử Si/Al bằng xấp xỉ 1. Tuy nhiên, sáng chế không loại trừ chất hấp phụ chứa hỗn hợp bao gồm hai hoặc nhiều loại zeolit X như vừa được định nghĩa.

Theo phương án được ưu tiên khác nữa của sáng chế, đường kính trung bình của các tinh thể zeolit X thuận lợi nếu nằm trong khoảng từ 0,1 μm đến 1,5 μm , thuận lợi hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1 μm đến 1,2 μm , các giới hạn được bao gồm.

Các chất hấp phụ zeolit theo sáng chế vì vậy chứa các tinh thể của (các) zeolit X và ít nhất một pha không zeolit (NZP), nghĩa là pha không kết tinh mà gần như tro với chất hấp phụ. Mức độ kết tinh của chất hấp phụ theo sáng chế được đo bởi phân tích nhiễu xạ tia X, đã biết bởi người có trình độ trung bình trong lĩnh vực với tên viết tắt là XRD.

Chất hấp phụ zeolit theo sáng chế tốt hơn là ở dạng chất kết tụ, nghĩa là nó chứa các tinh thể của (các) zeolit và ít nhất một pha không zeolit chứa ít nhất một chất kết dính kết tụ mà tạo sự dính kết giữa các tinh thể với nhau. Chất hấp phụ zeolit được kết tụ theo sáng chế được gọi, không có sự phân biệt, là chất hấp phụ zeolit được kết tụ, chất hấp phụ zeolit hoặc vẫn đơn giản là (các) chất kết tụ trong phần mô tả tiếp theo.

Theo phương án khác nữa của sáng chế, chất hấp phụ zeolit có hàm lượng theo khối lượng của bari oxit (BaO) nằm trong khoảng từ 33% đến 42%, các giới hạn được

bao gồm, và thường nằm trong khoảng từ 35% đến 38%, các giới hạn được bao gồm, trên tổng khối lượng của chất hấp phụ.

Theo phương án được ưu tiên, chất hấp phụ zeolit theo sáng chế có sự hao hụt do bốc cháy, được đo ở 950°C theo Tiêu chuẩn NF EN 196-2, nằm trong khoảng từ 4,0% đến 7,7%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4,5% đến 6,5% và thuận lợi nếu nằm trong khoảng từ 4,8% đến 6%, các giới hạn được bao gồm.

Như được nêu trên, chất hấp phụ zeolit theo sáng chế bất ngờ có sự thỏa hiệp tối ưu giữa khả năng hấp phụ và độ bền cơ học. Độ bền cơ học này được đo bằng phương pháp Shell Series SMS1471-74 được làm phù hợp với chất kết tụ có kích thước nhỏ hơn 1,6 mm và thường là lớn hơn hoặc bằng 1,8 MPa, thông thường hơn là lớn hơn hoặc bằng 2 MPa, và thường là lớn hơn hoặc bằng 2,1 MPa.

Đối với một phần của nó, khả năng hấp phụ được định lượng bằng cách đo thể tích vi lỗ của chất hấp phụ, thể tích này được đánh giá bằng phương trình Dubinin-Raduskevitch bằng cách hấp phụ nitơ (N₂) ở nhiệt độ 77K, sau khi khử khí trong chân không tại 300°C trong 16 giờ. Thể tích vi lỗ của chất hấp phụ zeolit theo sáng chế được đo theo cách như vậy là lớn hơn 0,250 cm³/g, thường nằm trong khoảng mở rộng từ 0,256 cm³/g đến 0,288 cm³/g.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất chất hấp phụ zeolit được kết tụ như vừa được xác định, quy trình này bao gồm ít nhất các bước:

a) kết tụ các tinh thể zeolit X có đường kính trung bình số nhỏ hơn hoặc bằng 1,7 µm, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1,5 µm và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1,2 µm, với tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,05 đến 1,5 và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,5, các giới hạn được bao gồm, với chất kết dính chứa ít nhất 80% khối lượng, tốt hơn là ít nhất 90% khối lượng, và tốt hơn nữa là ít nhất 95% khối lượng là đất sét có thể zeolit hóa và với nguồn silic oxit, sau đó tạo hình chất kết tụ và, cuối cùng, làm khô và nung chất kết tụ nêu trên.

b) zeolit hóa chất kết dính zeolit hóa được bằng cách cho chất kết tụ thu được từ bước a) tiếp xúc với dung dịch kiềm bazơ,

c) trao đổi cation của chất kết tụ ở bước b) bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch chứa ion bari hoặc ion bari và ion kali,

d) trao đổi cation tùy ý bằng cách cho chất kết tụ ở bước c) tiếp xúc với dung dịch chứa ion kali,

e) sau đó rửa và làm khô chất kết tụ đã thu được này, và

f) sản xuất chất hấp phụ zeolit bằng cách hoạt hóa chất kết tụ thu được trong bước e).

Kích thước của tinh thể zeolit X được sử dụng trong bước a) và của tinh thể zeolit X trong các chất kết tụ được đo bằng cách quan sát sử dụng kính hiển vi quét điện tử (SEM). Quan sát từ SEM cũng có thể xác nhận sự có mặt của pha không zeolit chứa, ví dụ, chất kết dính còn lại (chất kết dính không được chuyển hóa trong bước zeolit hóa) hoặc pha vô định hình bất kỳ khác trong chất kết tụ.

Tinh thể thương mại phổ biến nhất của zeolit X thường có đường kính lớn hơn hoặc bằng 1,8 μm . Các tinh thể được sử dụng trong ngữ cảnh sáng chế tốt hơn là có đường kính trung bình số nhỏ hơn hoặc bằng 1,7 μm , đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn 1,5 μm và còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1,2 μm . Các tinh thể mà có đường kính trung bình số nhỏ hơn 1,2 μm được xem là các tinh thể rất nhỏ. Theo sáng chế, thuật ngữ "đường kính trung bình số" hoặc "kích thước" được sử dụng cho các tinh thể zeolit và cho các chất kết tụ. Phương pháp đo các đại lượng này được giải thích sau đây trong phần mô tả.

Việc kết tụ và tạo hình (bước a) có thể được thực hiện theo kỹ thuật bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực như ép đùn, nén, kết tụ và các kỹ thuật khác. Các tỷ lệ của chất kết dính kết tụ (xem định nghĩa sau) và của zeolit được sử dụng thường là các tỷ lệ trong các giải pháp đã biết, nghĩa là từ 5 phần đến 20 phần khối lượng là chất kết dính trên mỗi 95 phần đến 80 phần khối lượng là zeolit. Chất kết tụ thu được từ bước a), dù ở dạng hạt, hạt ép đùn hoặc các dạng khác, thường có đường kính trung bình số, hoặc độ dài của chúng (chiều lớn hơn nếu chúng không phải là hình cầu), nằm trong khoảng từ 0,4 mm đến 2 mm, cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,4 mm đến 0,8 mm và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,4 mm đến 0,65 mm, các giới hạn được bao gồm.

Kết thúc bước a), các hạt mịn nhất của chất kết tụ có thể được loại bỏ bằng cách tạo gió xoáy và/hoặc rây và/hoặc các hạt quá lớn có thể được loại bỏ bằng cách rây hoặc nghiền, trong trường hợp hạt ép đùn, ví dụ.

Chất kết dính kết tụ được sử dụng trong bước a) chứa ít nhất 80% khối lượng, tốt hơn là ít nhất 90% khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 95% khối lượng và đặc biệt tốt hơn nữa là ít nhất 96% khối lượng là đất sét có thể zeolit hóa và cũng có thể chứa các chất kết dính vô cơ khác như bentonit, attapulgit và các chất khác. Thuật ngữ "đất sét có thể zeolit hóa" được hiểu có nghĩa là đất sét hoặc hỗn hợp đất sét mà có thể được chuyển hóa thành vật liệu zeolit, thường bằng tác dụng của dung dịch kiềm bazơ. Đất sét có thể zeolit hóa thường thuộc họ bao gồm kaolin, kaolinit, nacrite, dickite, halloysite và/hoặc metakaolin. Kaolin được ưu tiên hơn và được sử dụng phổ biến nhất.

Bột được tạo bởi zeolit X được sử dụng trong bước a) có thể thu được từ quy trình tổng hợp các tinh thể của zeolit X chứa chủ yếu, thậm chí chỉ có, cation natri, ví dụ zeolit NaX (hoặc 13X), nhưng không nằm ngoài phạm vi bảo hộ của sáng chế nếu sử dụng bột đã được đưa vào một hoặc nhiều phản ứng trao đổi cation, giữa quá trình tổng hợp ở dạng NaX và việc sử dụng nó trong bước a). Trong trường hợp này, các bước trao đổi cation c) và d) do đó trở nên không cần thiết.

Nguồn silic oxit tùy ý có thể thuộc loại bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực mà là chuyên gia về tổng hợp zeolit, ví dụ, silic oxit keo, tảo cát, đá chân trâu, tro bay, cát hoặc dạng khác bất kỳ của silic oxit rắn.

Trong bước a) ngoài bột tạo bởi zeolit X và chất kết dính, các chất phụ gia cũng có thể được thêm vào, ví dụ, các chất phụ gia nhằm tạo thuận lợi cho sự kết tụ hoặc để tăng cường hóa cứng chất kết tụ được tạo ra, như lignin, tinh bột, carboxymethylxenluloza và chất phụ gia khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực.

Sau khi làm khô ở bước a), việc nung được thực hiện ở nhiệt độ thường nằm trong khoảng từ 500°C đến 600°C và việc nung này có thể chuyển hóa đất sét có thể zeolit hóa, thường là kaolin, thành metakaolin, chất này lại có thể chuyển hóa tiếp thành zeolit trong bước zeolit hóa (bước b)). Nguyên tắc của nó được nêu trong

“Zeolite Molecular Sieves” của D.W. Breck, John Wiley and Sons, New York (1973), trang 314-315.

Việc zeolit hóa chất kết dính kết tụ được thực hiện theo phương pháp bất kỳ được biết rõ hiện nay đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực và có thể, ví dụ, được thực hiện bằng cách nhúng sản phẩm từ bước a) vào dung dịch kiềm bazơ, thường là dung dịch nước, ví dụ, dung dịch nước natri hydroxit và/hoặc kali hydroxit.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra là lượng tối thiểu theo khối lượng của pha không zeolit không tương quan chính xác với tính chất cơ học tối ưu của độ bền nền (bed strength - BS), thông thường BS lớn hơn hoặc bằng 1,8 MPa, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 2 MPa, đối với loại chất hấp phụ zeolit nêu trên. Do đó, sự zeolit hóa phải được kiểm soát tốt sao cho đạt được sự thỏa hiệp tối ưu giữa lượng theo khối lượng của pha không zeolit (NZIP) và độ bền cơ học, cụ thể là BS. Như được chỉ ra ở trên, chất hấp phụ zeolit được kết tụ theo sáng chế có lượng theo khối lượng của pha không zeolit (NZIP) sao cho $2,0\% < \text{NZIP} < 5,0\%$.

Các thông số có thể ảnh hưởng đến mức độ zeolit hóa tối ưu cần được áp dụng trong quá trình tổng hợp chất hấp phụ zeolit theo sáng chế cụ thể là nồng độ của dung dịch kiềm được sử dụng, nhiệt độ mà quá trình zeolit hóa được thực hiện và thời gian kéo dài phản ứng zeolit hóa, nghĩa là thời gian lưu của chất hấp phụ zeolit trong dung dịch kiềm được sử dụng này.

Vì vậy, bước zeolit hóa theo quy trình của sáng chế có thể tạo ra chất hấp phụ zeolit có sự thỏa hiệp tối ưu giữa khả năng hấp phụ và độ bền cơ học, cụ thể là BS. Các ví dụ được trình bày sau đây để minh họa cho sáng chế cho thấy là sự thỏa hiệp tối ưu này đạt được bằng cách điều chỉnh nồng độ dung dịch kiềm bazơ, nhiệt độ zeolit hóa và thời gian zeolit hóa.

Theo nguyên tắc chung, nồng độ của dung dịch kiềm zeolit hóa tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 M đến 5 M. Quá trình zeolit hóa tốt hơn là được thực hiện trong các điều kiện nóng, tại nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ xung quanh, và thường là ở nhiệt độ khoảng từ 80°C đến 100°C, ví dụ nằm trong khoảng từ nhiệt độ xung quanh (nghĩa là, xấp xỉ 20°C) đến điểm sôi của dung dịch kiềm zeolit hóa. Thời gian kéo dài quá trình

zeolit hóa thường nằm trong khoảng từ vài chục phút đến vài giờ, tốt hơn là khoảng từ 1 giờ đến 8 giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 giờ đến 6 giờ.

Bước c) là phản ứng trao đổi với bari của các cation của zeolit được thực hiện theo phương pháp thông thường đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực và thường bằng cách cho chất kết tụ thu được từ bước b) (hoặc bước d) tiếp xúc với muối bari, như bari clorua (BaCl_2), trong dung dịch nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ xung quanh đến 100°C và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80°C đến 100°C . Để nhanh chóng thu được các hàm lượng bari oxit cao, nghĩa là, tốt hơn nếu lớn hơn 32% khối lượng, trên tổng khối lượng của chất kết tụ, và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 33% đến 42% khối lượng và thuận lợi nếu nằm trong khoảng từ 35% đến 38% khối lượng, trên tổng khối lượng của chất kết tụ, có thể tốt hơn nếu phản ứng với lượng dư lớn ion bari, so với các cation của zeolit mà mong muốn trao đổi, thường vượt quá khoảng 10 đến 12, thuận lợi nếu bằng cách thực hiện các phản ứng trao đổi liên tục.

Phản ứng trao đổi tùy ý với kali (bước d) có thể được thực hiện trước và/hoặc sau khi trao đổi với bari (bước c.) Như đã chỉ ra trên đây, cũng có thể kết tụ, trong bước a), bột được tạo bởi zeolit X đã chứa ion kali (trao đổi trước các cation có mặt trong zeolit X khởi đầu, thường là cation natri, với ion kali trước bước a) và có thể phân tán (hoặc không) với bước d).

Quy trình rửa, thường là và tốt hơn là với nước, được thực hiện tiếp theo, sau đó là quy trình làm khô chất kết tụ đã thu được như vậy.

Việc hoạt hóa sau quy trình làm khô được thực hiện thường là theo các phương pháp đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực, ví dụ tại nhiệt độ thường nằm trong khoảng từ 100°C đến 400°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200°C đến 300°C . Bước e) hoạt hóa có mục đích cố định hàm lượng nước và cả lượng hao hụt khi bốc cháy của chất hấp phụ theo cách tối ưu cho ứng dụng được dự kiến. Việc hoạt hóa thường được thực hiện bằng cách hoạt hóa nhiệt, tốt hơn là được thực hiện trong khoảng từ 200°C đến 300°C , trong khoảng thời gian được xác định là hàm số của hàm lượng nước mong muốn và lượng hao hụt khi bốc cháy mong muốn, thường từ 1 đến 6 giờ.

Sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng chất hấp phụ zeolit được mô tả trên đây làm tác nhân hấp phụ có thể thay thế thuận lợi các tác nhân hấp phụ đã được mô tả trong các tài liệu, dựa trên zeolit X chứa bari oxit hoặc dựa trên zeolit X chứa bari oxit và kali oxit, và cụ thể là trong các ứng dụng được liệt kê sau đây:

phân tách các phân đoạn chứa các chất đồng phân C_8 thơm và cụ thể là xylen, phân tách các chất đồng phân toluen được thế, như nitrotoluen, diethyltoluen, toluendiamin và các chất khác,

phân tách các cresol,

phân tách rượu polyhydric, như đường.

Sáng chế đề cập cụ thể đến việc cải thiện quy trình thu hồi para-xylen từ nhiều phân đoạn chứa các chất đồng phân thơm có 8 nguyên tử cacbon, bao gồm sử dụng chất hấp phụ zeolit được kết tụ theo sáng chế làm tác nhân để hấp phụ para-xylen, được sử dụng trong các quy trình pha lỏng cũng như trong các quy trình pha khí, quy trình này tốt hơn là được thực hiện với sự có mặt của chất giải hấp phụ.

Sản phẩm mong muốn (para-xylen) vì vậy có thể được phân tách bằng phương pháp sắc ký lỏng hấp phụ điều chế (theo mẻ) và thuận lợi nếu một cách liên tục trong nền di chuyển mô phỏng, nghĩa là trong các điều kiện ngược dòng mô phỏng hoặc trong các điều kiện xuôi dòng mô phỏng, cụ thể hơn là trong các điều kiện ngược dòng mô phỏng.

Các điều kiện vận hành của đơn vị hấp phụ công nghiệp theo kiểu ngược chiều mô phỏng thường là như sau:

số nền là từ 6 đến 30,

số vùng: ít nhất là 4 vùng vận hành, mỗi vùng được bố trí giữa điểm nạp liệu và điểm rút,

hiệu suất nằm trong khoảng từ 100°C đến 250°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 150°C đến 190°C,

áp suất của công xưởng nằm trong khoảng từ áp suất bóng khí của xylen tại nhiệt độ của quy trình đến 3Mpa,

tỷ lệ của tốc độ dòng chất giải hấp phụ so với tốc độ dòng nguyên liệu nằm trong khoảng từ 0,7 đến 2,5, ví dụ nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,8 đối với một công

xưởng hấp phụ duy nhất (đứng một mình) và nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,4 đối với công xưởng hấp phụ kết hợp với công xưởng kết tinh,

mức độ tuần hoàn nằm trong khoảng từ 2,5 đến 12, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3,5 đến 6.

Về chủ đề này, có thể tham khảo các patent Mỹ US 2 985 589, US 5 284 992 và US 5 629 467.

Các điều kiện vận hành của đơn vị hấp phụ công nghiệp xuôi dòng mô phỏng thường giống với các điều kiện vận hành trong điều kiện ngược dòng mô phỏng, ngoại trừ mức độ tuần hoàn, thường nằm trong khoảng từ 0,8 đến 7. Liên quan đến khía cạnh này, việc tham khảo có thể được thực hiện đối với các patent Mỹ US 4 402 832 và US 4 498 991.

Dung môi giải hấp phụ có thể là chất giải hấp phụ bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực có điểm sôi thấp hơn điểm sôi của nguyên liệu, như là toluen, cũng như chất giải hấp phụ có điểm sôi lớn hơn điểm sôi của nguyên liệu, như là para-diethylbenzen (PDEB). Tính chọn lọc của các chất hấp phụ theo sáng chế để hấp phụ para-xylene có mặt trong các phân đoạn C_8 thơm là tối ưu khi độ hao hụt khi bốc cháy của chúng, được đo tại nhiệt độ 900°C , thường nằm trong khoảng từ 4,0% đến 7,7% và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4,7% đến 6,7%.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là đồ thị mô tả sự thay đổi của độ bền cơ học nền (BS) và của hàm lượng pha không zeolit, (NZP), dưới dạng hàm của một trong số các yếu tố có thể giúp điều khiển sự zeolit hóa, mà trong trường hợp này là thời gian kéo dài của phản ứng zeolit hóa. Bất ngờ là, hình vẽ này chỉ ra rằng việc kéo dài thời gian zeolit hóa, với mục đích làm giảm hàm lượng của pha không zeolit, gây ra điều trái ngược là sự giảm mạnh pha tinh thể và đồng thời cả độ bền cơ học nền của chất hấp phụ zeolit. Do đó phản ứng zeolit hóa phải được kiểm soát chặt chẽ để thu được chất hấp phụ zeolit vừa có khả năng tối ưu về tính hấp phụ và vừa có các tính chất cơ học tối ưu về độ bền cơ học nền.

Mô tả chi tiết sáng chế

Xác định kích thước hạt của các tinh thể:

Đường kính trung bình số của tinh thể zeolit X được sử dụng trong bước a) và của tinh thể zeolit X có mặt trong chất kết tụ được đánh giá bằng cách quan sát sử dụng kính hiển vi quét điện tử (scanning electron microscope - SEM).

Để đánh giá kích thước tinh thể zeolit trên các mẫu, nhóm hình ảnh được chụp với độ phóng đại ít nhất 5000. Đường kính của ít nhất là 200 tinh thể sau đó được đo bằng cách sử dụng phần mềm chuyên dụng, ví dụ phần mềm Smile View từ trình soạn thảo LoGraMi. Độ chính xác là khoảng 3%.

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

Phân tích hóa học nguyên tố của sản phẩm cuối cùng thu được khi kết thúc các bước từ a) đến f) được mô tả trên đây có thể được thực hiện theo các kỹ thuật phân tích khác nhau đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực. Trong số các kỹ thuật này, có thể đề cập đến kỹ thuật phân tích hóa học bằng huỳnh quang tia X, như được mô tả trong Tiêu chuẩn NF EN ISO 12677: 2011, đối với máy đo quang phổ tán sắc bước sóng (WDXRF), ví dụ Tiger S8 từ Bruker.

Huỳnh quang tia X là công nghệ phổ không phá hủy sử dụng hiện tượng phát quang của các nguyên tử trong vùng tia X để xây dựng các thành phần nguyên tố của mẫu. Sự kích thích các nguyên tử, thường bằng chùm tia X hoặc bằng cách bắn phá bằng điện tử, tạo ra bức xạ đặc hiệu sau quay lại trạng thái nền của nguyên tử này. Phổ huỳnh quang tia X có ưu điểm là không phụ thuộc nhiều vào sự kết hợp hóa học của các nguyên tố, ưu điểm này tạo ra phép xác định chính xác, kể cả về định tính và định lượng. Thông thường, sau khi hiệu chỉnh, thu được, đối với mỗi oxit, độ không đảm bảo của phép đo nhỏ hơn 0,4% khối lượng.

Các phân tích hóa học nguyên tố này có thể vừa xác nhận tỷ lệ nguyên tử Si/Al của zeolit trong chất kết tụ vừa xác nhận chất lượng của phản ứng trao đổi ion được mô tả trong bước c) và trong bước d) tùy ý. Theo phần mô tả của sáng chế, độ không đảm bảo của phép đo tỷ lệ nguyên tử Si/Al là $\pm 5\%$.

Chất lượng của phản ứng trao đổi ion liên quan đến số mol natri oxit, Na_2O , còn lại trong chất hấp phụ zeolit được kết tụ sau khi trao đổi. Cụ thể hơn, mức độ trao đổi

với ion bari được tính toán bằng cách đánh giá tỷ lệ số mol của bari oxit, BaO, so với số mol của tổ hợp BaO + Na₂O. Tương tự như vậy, mức độ trao đổi với ion bari và kali được tính toán bằng cách đánh giá tỷ lệ số mol của kết hợp bari oxit + kali oxit (BaO + K₂O) so với số mol của tổ hợp BaO + K₂O + Na₂O. Nên chú ý rằng hàm lượng của các oxit khác nhau được đưa ra dưới dạng tỷ lệ phần trăm khối lượng, trên tổng khối lượng của chất hấp phụ zeolit khô.

Xác định kích thước hạt của chất hấp phụ zeolit:

Đường kính trung bình số của chất hấp phụ zeolit thu được khi kết thúc bước a) kết tụ và tạo hình được xác định bằng cách phân tích sự phân bố kích thước hạt của mẫu chất kết tụ bằng cách chụp ảnh theo Tiêu chuẩn ISO 13322-2:2006, sử dụng bảng tải giúp mẫu đi qua phía trước ống kính máy ảnh.

Đường kính trung bình số được tính toán tiếp từ phân bố kích thước hạt bằng cách áp dụng Tiêu chuẩn ISO 9276-2:2001. Theo sáng chế, thuật ngữ "đường kính trung bình số" hoặc "kích thước" được sử dụng cho các chất hấp phụ zeolit được kết tụ. Độ chính xác là khoảng 0,01 mm đối với khoảng kích thước của chất kết tụ theo sáng chế.

Độ bền cơ học của chất hấp phụ zeolit:

Độ bền nén vỡ của nền của chất hấp phụ zeolit như được mô tả trong sáng chế được phân tích theo Shell Method Series SMS1471-74 (Shell Method Series SMS1471-74 "Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-Sieve Method), kết hợp với thiết bị "BCS Tester" được bán bởi Vinci Technologies. Phương pháp này, ban đầu nhằm phân tích chất xúc tác từ 3 mm đến 6 mm, dựa trên việc sử dụng rây 425 μ m giúp phân tách các hạt mịn được tạo ra trong quá trình nghiền. Việc sử dụng rây 425 μ m vẫn là thích hợp cho các hạt có đường kính lớn hơn 1,6 mm nhưng phải được điều chỉnh theo việc xác định kích thước hạt đối với chất kết tụ mong muốn phân tích.

Chất kết tụ theo sáng chế, thường ở dạng hạt hoặc dạng được ép đùn, thường có đường kính trung bình số hoặc chiều dài, nghĩa là chiều lớn hơn trong trường hợp chất kết tụ không có dạng hình cầu, nằm trong khoảng từ 0,4 mm đến 2 mm, cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,4 mm đến 0,8 mm và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,4 mm đến

0,65 mm. Sau đó, rây 200 μm được sử dụng thay cho rây 425 μm được đề cập đến trong tiêu chuẩn Shell Method SMS1471-74.

Quy trình đo là như sau: mẫu 20 cm^3 chất kết tụ, được rây trước bằng rây thích hợp (200 μm) và được làm khô trước trong lò ở 250°C (thay vì 300°C được đề cập trong Tiêu chuẩn Shell Method SMS1471-74) trong ít nhất 2 giờ, được đặt trong xylanh kim loại của phần bên trong đã biết. Lực tăng dần được tác dụng theo kiểu từng bậc trên mẫu này nhờ pittông, qua nền là 5 cm^3 hạt thép để đạt được sự phân bố tốt hơn của lực gây ra bởi pittông lên chất kết tụ (sử dụng hạt có đường kính 2 mm đối với hạt có dạng hình cầu có đường kính nhỏ hơn 1,6 mm). Hạt mịn thu được ở các bậc áp suất khác nhau được phân tách bằng cách rây (rây phù hợp là 200 μm) và được cân.

Độ bền nén vỡ của nền được xác định bằng áp suất theo đơn vị megaPascal (MPa) mà với áp suất này lượng hạt mịn tích lũy đi qua được rây lên đến 0,5% khối lượng của mẫu. Giá trị này thu được bằng cách lập đồ thị, trên đồ thị, khối lượng của hạt mịn thu được là hàm số của lực tác dụng lên nền của chất hấp phụ zeolit và bằng cách nội suy đến 0,5% khối lượng của hạt mịn tích lũy. Độ bền cơ học nén vỡ của nền thường nằm trong khoảng từ vài trăm kPa đến vài chục MPa và thường nằm trong khoảng từ 0,3 MPa đến 3,2 MPa. Độ chính xác thường nhỏ hơn 0,1 MPa.

Pha không zeolit của chất hấp phụ zeolit:

Hàm lượng của pha không zeolit, ví dụ chất kết dính không được zeolit hóa còn lại hoặc pha vô định hình khác bất kỳ, sau khi zeolit hóa được tính toán theo phương trình sau:

$$\text{NZP} = 100 - \Sigma (\text{ZP}),$$

trong đó ZP là tổng lượng các phân đoạn của zeolit X theo nghĩa của sáng chế.

Lượng các phân đoạn của zeolit X được đo bởi phân tích nhiễu xạ tia X, đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực với tên viết tắt là XRD. Phân tích này được thực hiện trên thiết bị có nhãn hiệu Bruker và sau đó lượng các phân đoạn của zeolit X được đánh giá bằng phần mềm TOPAS từ Bruker.

Thể tích vi lỗ:

Độ kết tinh của chất kết tụ cũng được đánh giá bằng cách đo thể tích vi lỗ của chúng, giá trị sau được so sánh với giá trị tham chiếu thích hợp (zeolit là tinh thể 100%

trong điều kiện xử lý cation giống hệt hoặc zeolit lý thuyết). Thể tích vi lỗ này được xác định từ giá trị đo của đường đẳng nhiệt hấp phụ khí, như nitơ tại nhiệt độ hóa lỏng của nó. Trước khi hấp phụ, chất hấp phụ zeolit được khử khí trong điều kiện chân không ($P < 6,7 \times 10^{-4}$ Pa) ở trong khoảng từ 300°C đến 450°C trong khoảng thời gian từ 9 giờ đến 16 giờ. Điểm đẳng nhiệt hấp phụ nitơ tại 77K được đo tiếp bằng thiết bị kiểu ASAP 2010 M từ Micromeritics, ít nhất 35 điểm đo được thực hiện ở áp suất tương đối với tỷ lệ P/P_0 nằm trong khoảng từ 0,002 đến 1. Thể tích vi lỗ được xác định theo Dubinin và Raduskevitch từ điểm đẳng nhiệt thu được, Tiêu chuẩn ISO 15901-3:2007 được áp dụng. Thể tích vi lỗ được đánh giá theo Dubinin và Raduskevitch được thể hiện bằng cm^3 chất bị hấp phụ lỏng trên mỗi gam chất hấp phụ. Độ không đảm bảo của phép đo là $\pm 0,003 \text{ g/cm}^3$.

Hao hụt khi bốc cháy của chất hấp phụ zeolit:

Sự hao hụt khi bốc cháy được xác định trong khí quyển oxy hóa, bằng cách nung mẫu trong không khí ở nhiệt độ $950^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$, như được mô tả trong Tiêu chuẩn NF EN 196-2 (4/2006). Độ lệch chuẩn của phép đo là nhỏ hơn 0,1%.

Phân tích sự hấp phụ pha lỏng nhờ kỹ thuật thoát:

Kỹ thuật được sử dụng để phân tích sự hấp phụ các phân tử trong pha lỏng trên chất rắn có lỗ là kỹ thuật "thoát" được mô tả bởi Ruthven trong "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" (Các chương 8 và 9, John Wiley & Sons, 1984), tài liệu này định nghĩa kỹ thuật gồm các đường cong thoát (đường biểu diễn sự phân bố nồng độ theo thời gian trong quá trình hấp phụ) là nghiên cứu sự đáp ứng với việc phun một nhóm các thành phần có thể hấp phụ. Phân tích thời gian thoát ra trung bình (thời điểm đầu tiên) của các đường cong thoát cung cấp thông tin về lượng được hấp phụ và cũng giúp có thể đánh giá tính chọn lọc, nghĩa là yếu tố phân tách giữa hai thành phần có thể hấp phụ. Việc phun thành phần không thể hấp phụ được sử dụng làm chất đánh dấu được đề nghị để tính toán các thể tích không chọn lọc. Phân tích sự phân tán (thời điểm thứ hai) của các đường cong thoát có thể giúp đánh giá độ cao tương đương của các đĩa lý thuyết, độ cao này dựa trên việc thể hiện cột bằng số lượng xác định các lò phản ứng lý thuyết mà được khuấy lý tưởng (các bước lý thuyết), là

phép đo trực tiếp sự phân tán theo trục và đo khả năng chống lại sự chuyển vật liệu của hệ thống.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ A: Tổng hợp các tinh thể zeolit X, với tỷ lệ nguyên tử Si/Al bằng 1,25, với đường kính trung bình số là 1,0 μm và có tỷ lệ nguyên tử Na/Al bằng 1.

Gel có thành phần mol 3,5 Na_2O , 2,8 SiO_2 , Al_2O_3 và 130 H_2O được điều chế bằng cách phối trộn các chất phản ứng sau đây: natri silicat, natri aluminat và nước. Gel chín ở 35°C trong 20 giờ và sự kết tinh được thực hiện ở 100°C trong 4 giờ.

Các tinh thể thu được sau khi lọc và rửa được xác định bằng nhiễu xạ tia X (phân tích XRD) là các tinh thể faujasit. Phân tích hóa học chất rắn này đưa ra tỷ lệ nguyên tử Si/Al là 1,25. Thể tích vi lỗ, được đánh giá từ phương trình Dubinin-Raduskevitch như được mô tả trong phần phân tích kỹ thuật và được thể hiện bằng cm^3 trên mỗi gam chất hấp phụ khô, là $0,345 \pm 0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$. Kích thước của tinh thể zeolit được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét và cho thấy là đường kính trung bình số của chúng là 1,0 μm .

Ví dụ B: Quy trình tổng hợp các tinh thể zeolit X, Si/Al = 1,20, đường kính 0,8 μm

Gel có thành phần mol 4 Na_2O , 2,8 SiO_2 , Al_2O_3 và 130 H_2O được điều chế bằng cách phối trộn các chất phản ứng: natri silicat, natri aluminat và nước, sử dụng máy phối trộn tua bin. Gel được để chín ở 35°C trong 20 giờ và việc kết tinh được thực hiện ở 100°C trong 4 giờ.

Các tinh thể thu được sau khi lọc và rửa được xác định bằng nhiễu xạ tia X (phân tích XRD) là các tinh thể faujasit. Phân tích hóa học chất rắn cung cấp tỷ lệ nguyên tử Si/Al là $1,20 \pm 0,03$. Thể tích vi lỗ, được đánh giá từ phương trình Dubinin-Raduskevitch như được mô tả trên đây và được thể hiện bằng đơn vị cm^3/g chất hấp phụ khô, là $0,344 \pm 0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$. Kích thước của tinh thể zeolit được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét: đường kính trung bình số của chúng là 0,8 μm .

Điều chế chất hấp phụ zeolit

Hỗn hợp đồng nhất được điều chế và 800 g tinh thể zeolit NaX, đã điều chế theo quy trình được mô tả trong Ví dụ A hoặc Ví dụ B, được kết tụ với 105 g kaolin (được thể hiện bằng đương lượng đã nung) và 45 g silic oxit keo, được bán dưới tên thương mại Klebosol®30 (chứa 30% khối lượng SiO_2 và 0,5% Na_2O), với lượng nước giúp có thể ép đùn hỗn hợp này. Hạt ép đùn được làm khô, được nghiền, nhờ đó thu hồi các hạt có đường kính trung bình số bằng 0,7 mm và sau đó được nung ở 550°C trong dòng nitơ trong hai giờ.

Ví dụ 1

200 g chất kết tụ thu được từ bột đã tổng hợp trong Ví dụ A được đặt vào lò phản ứng thủy tinh được bố trí với vỏ được điều hòa ở nhiệt độ $100^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 1,5 l dung dịch nước natri hydroxit 2,5M sau đó được thêm vào và môi trường phản ứng được để khuấy trong khoảng thời gian có thể thay đổi từ 1 giờ đến 8 giờ, như được thể hiện trong bảng sau.

Sau đó, chất kết tụ được rửa trong 3 lần rửa liên tiếp bằng nước, sau đó lấy ra khỏi lò phản ứng. Chắc chắn là việc rửa là hiệu quả bằng cách đo độ pH cuối cùng của dịch rửa dạng nước nằm trong khoảng từ 10 đến 10,5.

Các chất kết tụ này được sử dụng trong phản ứng trao đổi cation bằng hoạt động của dung dịch nước bari clorua 0,5 M ở 95°C trong 4 bước. Tại mỗi bước, tỷ lệ về thể tích của dung dịch so với khối lượng chất rắn 20 ml/g và phản ứng trao đổi được tiếp tục trong 4 giờ trong mỗi lần. Giữa mỗi lần trao đổi, chất rắn được rửa nhiều lần, để giải phóng nó khỏi lượng dư muối. Sau đó, các chất kết tụ được làm khô ở 80°C trong 2 giờ và cuối cùng được hoạt hóa ở 250°C trong 2 giờ dưới dòng nitơ.

Nhiều sản phẩm khác nhau được phân tích để xác định, bằng tất cả các kỹ thuật phân tích được mô tả trên đây: hàm lượng của pha không zeolit (NZP), thể tích vi lỗ theo Dubinin-Raduskevitch (DR Vol) và độ bền cơ học nền (BS). Kết quả được đưa ra trong Bảng 1.

Sự hao hụt khi bốc cháy, được đo như đã mô tả trên đây, là $5,4\% \pm 0,1\%$ đối với mỗi mẫu. Mức trao đổi bari của các chất kết tụ, được tính toán từ các phân tích

nguyên tố của bari oxit và natri oxit bằng WDXRF như đã mô tả trong các kỹ thuật phân tích, là $99,7 \pm 0,2\%$.

Bảng 1

Thời gian kéo dài (giờ)	BS (MPa)	Thể tích DR (cm^3/g)	NZP
1	1,67	0,250	6,4%
2	1,83	0,254	4,9%
3	2,17	0,257	3,7%
4	2,62	0,258	3,4%
5	2,00	0,261	2,2%
6	1,80	0,256	4,0%
7	1,25	0,249	6,7%
8	0,93	0,236	11,6%

Các giá trị của Bảng 1 được đưa ra dưới dạng đồ thị trong Fig.1. Đã phát hiện ra rằng có thể thu được chất hấp phụ zeolit đã kết tụ mà kết hợp cả khả năng hấp phụ tối đa và độ bền cơ học tối đa. Nhờ đó đạt được sự thỏa hiệp giữa khả năng hấp phụ tối ưu/độ bền cơ học tối ưu đối với hàm lượng của pha không zeolit (NZP) nằm trong khoảng từ 2% đến 5% khối lượng, trên khối lượng của chất kết tụ, và được đo bằng XRD.

Ví dụ 2: Thử nghiệm với các nồng độ natri hydroxit khác nhau.

200 g chất kết tụ thu được từ bột đã tổng hợp từ Ví dụ A được đặt trong lò phản ứng thủy tinh được trang bị lớp áo được điều hòa tại nhiệt độ $100^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, sau đó 1,5 l dung dịch nước natri hydroxit có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,5M đến 5,5M, như được thể hiện trong Bảng 2 được thêm vào và môi trường phản ứng được khuấy trong khoảng 4 đến 5 giờ.

Sau đó, chất kết tụ được rửa trong 3 lần rửa liên tiếp bằng nước, sau đó lấy ra khỏi lò phản ứng. Đảm bảo việc rửa là hiệu quả bằng cách đo độ pH cuối cùng của dịch nước rửa nằm trong khoảng từ 10 đến 10,5.

Chất kết tụ này được trao đổi, như được mô tả trong Ví dụ 1, bằng dung dịch bari clorua 0,5 M ở 95°C trong 4 bước. Tại mỗi bước, tỷ lệ về thể tích của dung dịch so với khối lượng chất rắn là 20 ml/g và phản ứng trao đổi được tiếp tục trong 4 giờ

trong mỗi lần. Giữa mỗi lần trao đổi, chất rắn được rửa nhiều lần để giải phóng nó khỏi lượng dư muối. Sau đó, các chất kết tụ được làm khô ở 80°C trong 2 giờ và cuối cùng được hoạt hóa ở 250°C trong 2 giờ dưới dòng nitơ.

Nhiều sản phẩm khác nhau được phân tích bằng tất cả các kỹ thuật phân tích được mô tả trên đây để xác định: sự hao hụt khi bốc cháy, hàm lượng pha không zeolit, thể tích vi lỗ và độ bền cơ học. Kết quả được thể hiện trong Bảng 2 sau đây.

Mức trao đổi bari của chất kết tụ, được tính toán từ các phân tích nguyên tố của bari oxit và natri oxit bằng WD_{XRF} như được mô tả trong các kỹ thuật phân tích, là $99,6 \pm 0,2\%$. Sự hao hụt khi bốc cháy, được đo như được mô tả trên đây, là $5,3\% \pm 0,1\%$ cho mỗi mẫu.

Bảng 2

Nồng độ (M)	BS (MPa)	Thể tích DR (cm ³ /g)	NZP
0,5	1,20	0,242	9,7%
2,5	2,62	0,258	3,4%
5,5	0,80	0,230	14,2%

Đã phát hiện ra rằng có thể thu được chất hấp phụ zeolit đã kết tụ mà kết hợp được cả khả năng hấp phụ tối đa và độ bền cơ học tối đa. Sự thỏa hiệp giữa khả năng hấp phụ tối ưu/độ bền cơ học tối ưu nhờ đó đạt được đối với hàm lượng pha không zeolit khoảng 3% khối lượng, trên khối lượng của chất kết tụ, được đo bằng XRD theo phương pháp được mô tả trên đây.

Ví dụ 3: Chất kết tụ dựa trên tinh thể NaX 0,8 μm .

200 g chất kết tụ thu được từ bột đã tổng hợp trong Ví dụ B được đặt trong lò thủy tinh được trang bị lớp áo được điều hòa ở nhiệt độ $100^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 1,5 l dung dịch nước natri hydroxit có nồng độ 100 g/l sau đó được thêm vào và môi trường phản ứng được khuấy trong khoảng thời gian có thể thay đổi từ 1 giờ đến 8 giờ, như được thể hiện trong bảng sau.

Sau đó, chất kết tụ được rửa 3 lần rửa liên tiếp bằng nước, sau đó lấy ra khỏi lò phản ứng. Đảm bảo việc rửa là hiệu quả bằng cách đo độ pH cuối cùng của dịch nước rửa nằm trong khoảng từ 10 đến 10,5.

Chất kết tụ này được trao đổi, như được mô tả trong Ví dụ 1, bằng dung dịch nước bari clorua 0,5 M ở 95°C trong 4 bước. Tại mỗi bước, tỷ lệ của thể tích dung dịch so với khối lượng chất rắn là 20 ml/g và phản ứng trao đổi được tiếp tục trong 4 giờ trong mỗi lần. Giữa mỗi lần trao đổi, chất rắn được rửa nhiều lần để giải phóng nó khỏi lượng dư muối. Sau đó, các chất kết tụ được làm khô ở 80°C trong 2 giờ và cuối cùng được hoạt hóa ở 250°C trong 2 giờ dưới dòng nitơ.

Nhiều sản phẩm khác nhau được phân tích bằng tất cả các kỹ thuật phân tích được mô tả trên đây để xác định: sự hao hụt khi bốc cháy, hàm lượng pha không zeolit, thể tích vi lỗ và độ bền cơ học. Kết quả được thể hiện trong Bảng 3 sau đây.

Mức trao đổi bari của chất kết tụ, được tính toán từ các phân tích nguyên tố của bari oxit và natri oxit bằng WDXRF như được mô tả trong các kỹ thuật phân tích, là $99,7 \pm 0,2\%$. Sự hao hụt khi bốc cháy, được đo như được mô tả trên đây, là $5,3\% \pm 0,1\%$ cho mỗi mẫu.

Bảng 3

Thời gian kéo dài (giờ)	BS (MPa)	Thể tích DR (cm ³ /g)	NZP (XRD)
1	1,50	0,248	6,8%
4	2,20	0,260	2,3%
8	0,80	0,245	7,9%

Ví dụ 4: Chất kết tụ dựa trên tinh thể NaMSX

200 g chất kết tụ thu được từ bột thu được tạo bởi NaMSX (K. Schumann et al., Microporous and Mesoporous Materials, 154 (2012), 119-123) được đặt trong lò phản ứng thủy tinh được trang bị lớp áo được điều hòa ở nhiệt độ $100^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 1,5 l dung dịch nước natri hydroxit có nồng độ 100 g/l sau đó được thêm vào và môi trường phản ứng được khuấy trong khoảng thời gian có thể thay đổi từ 1 giờ đến 8 giờ, như được thể hiện trong bảng 4 sau đây.

Sau đó, chất kết tụ được rửa 3 lần rửa liên tiếp bằng nước, sau đó lấy ra khỏi lò phản ứng. Đảm bảo việc rửa là hiệu quả bằng cách đo độ pH cuối cùng của dịch nước rửa nằm trong khoảng từ 10 đến 10,5.

Chất kết tụ này được trao đổi, như được mô tả trong Ví dụ 1, bằng dung dịch bari clorua 0,5 M ở 95°C trong 4 bước. Tại mỗi bước, tỷ lệ của thể tích dung dịch so

với khối lượng chất rắn là 20 ml/g và phản ứng trao đổi được tiếp tục trong 4 giờ trong mỗi lần. Giữa mỗi lần trao đổi, chất rắn được rửa nhiều lần để giải phóng nó khỏi lượng dư muối. Sau đó chất kết tụ được làm khô ở 80°C trong 2 giờ và cuối cùng được hoạt hóa ở 250°C trong 2 giờ dưới dòng nitơ.

Nhiều sản phẩm khác nhau được phân tích bằng tất cả các kỹ thuật phân tích được mô tả trên đây để xác định: sự hao hụt khi bốc cháy, hàm lượng pha không zeolit, thể tích vi lỗ và độ bền cơ học. Kết quả được thể hiện trong Bảng 4 sau đây.

Mức trao đổi bari của chất kết tụ, được tính toán từ các phân tích nguyên tố của bari oxit và natri oxit bằng WDXRF như được mô tả trong các kỹ thuật phân tích, là $99,8 \pm 0,2\%$. Sự hao hụt khi bốc cháy, đã đo như được mô tả trên đây, là $5,4\% \pm 0,1\%$ cho mỗi mẫu.

Bảng 4

Thời gian kéo dài (giờ)	BS (MPa)	Thể tích DR (cm ³ /g)	NZP
1	1,90	0,242	7,3%
4	2,90	0,254	2,7%
8	1,20	0,238	8,8%

Ví dụ 5: Thử nghiệm thoát

Thử nghiệm thoát (sắc ký mặt tiền lưu) được thực hiện trên chất hấp phụ zeolit được kết tụ được mô tả trong các Ví dụ 1 và 3 để đánh giá hiệu quả của nó. Lượng chất hấp phụ được sử dụng cho những thử nghiệm này xấp xỉ là 74 g.

Quy trình để thu được đường cong phân bố nồng độ là như sau:

Nạp đầy cột qua rây và thiết lập trong nền thử nghiệm.

Nạp dung môi (para-dietylbenzen) ở nhiệt độ xung quanh.

Tăng từ từ đến nhiệt độ hấp phụ trong dòng dung môi (5 cm³/phút).

Phun dung môi ở tốc độ 10 cm³/phút khi nhiệt độ hấp phụ đạt được.

Đổi chỗ dung môi/nguyên liệu để phun nguyên liệu (10 cm³/phút).

Sau đó việc phun nguyên liệu được duy trì trong thời gian đủ để đạt được sự cân bằng nhiệt động.

Thu và phân tích dòng chảy ra từ lỗ thoát.

Áp suất là đủ để nguyên liệu duy trì trong pha lỏng, nghĩa là, 1 MPa. Nhiệt độ hấp phụ là 175°C.

Thành phần của nguyên liệu là như sau:

para-Xylen: 45% khối lượng

meta-Xylen: 45% khối lượng

Iso-octan: 10% khối lượng (thành phần cuối cùng này được sử dụng làm chất đánh dấu để đánh giá các thể tích không chọn lọc và không tham gia vào việc phân tách).

Kết quả thu được từ việc phân tích các đường cong thoát như đã được mô tả trong các kỹ thuật phân tích được ghi lại trong Bảng 5 dưới đây và được so sánh với kết quả thu được với chất hấp phụ theo giải pháp kỹ thuật đã biết (Ví dụ 4 của patent Pháp FR 2 903 978) từ thử nghiệm thoát được thực hiện trong các điều kiện giống như được mô tả trên đây.

Bảng 5

Bản chất của chất rắn	Thể tích DR (cm ³ /g)	NZP	LOI ⁽¹⁾ tại 900°C	Khả năng hấp phụ ⁽¹⁾	Tính chọn lọc ⁽³⁾ $\alpha_{PX/MX}$	Độ cao của tấm lý thuyết (cm)
Chất kết tụ dựa trên tinh thể của BaX 1,6 μ m (Ex. 4, FR 2 903 978)	0,256	5,5%	6,0%	0,194	3,33	2,26
Chất kết tụ dựa trên tinh thể của BaX 1,0 μ m (Ex. 1)	0,258	3,4%	5,4%	0,214	3,67	2,17
Chất kết tụ dựa trên tinh thể của BaX 0,8 μ m (Ex. 3)	0,260	2,3%	5,3%	0,217	3,71	1,98

(1) (1) LOI: Hao hụt khi bốc cháy

(2) (2) Khả năng hấp phụ được thể hiện bằng cm³ của hydrocacbon C₈ thơm được hấp phụ trên mỗi gam của chất hấp phụ nguyên trạng

(3) (3) PX: para-xylen; MX: meta-xylen

Đã phát hiện ra rằng chất hấp phụ zeolit được kết tụ theo sáng chế kết hợp đồng thời khả năng hấp phụ được cải thiện, tính chọn lọc được cải thiện và tính chuyển vật

liệu được cải thiện so với các chất hấp phụ theo giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể là các giải pháp được mô tả trong patent Pháp FR 2 903 978.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất hấp phụ zeolit được kết tụ, dựa trên tinh thể zeolit X và dựa trên ít nhất một pha không zeolit, trong đó chất hấp phụ này chứa:

- tinh thể zeolit X có:

i. đường kính trung bình số nhỏ hơn hoặc bằng $1,7 \mu\text{m}$,

ii. tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,5, các giới hạn được bao gồm,

- hàm lượng theo khối lượng của pha không zeolit (non-zeolitic phase: NZP) là sao cho $2,0\% < \text{NZP} < 5,0\%$ trên tổng khối lượng của chất hấp phụ,

- hàm lượng theo khối lượng của bari oxit (BaO) là lớn hơn 23% trên tổng khối lượng của chất hấp phụ,

- hàm lượng theo khối lượng của kali oxit K_2O là nhỏ hơn 9%, trên tổng khối lượng của chất hấp phụ, và

- tổng hàm lượng theo khối lượng của các oxit của ion kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ, ngoài BaO và K_2O , là nhỏ hơn 5%, trên tổng khối lượng của chất hấp phụ, trong đó thể tích vi lỗ của chất hấp phụ zeolit là lớn hơn $0,250 \text{ cm}^3/\text{g}$.

2. Chất hấp phụ theo điểm 1, trong đó đường kính trung bình số của các tinh thể zeolit X nằm trong khoảng từ $0,1 \mu\text{m}$ đến $1,5 \mu\text{m}$, các giới hạn được bao gồm.

3. Chất hấp phụ theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó hàm lượng của bari oxit (BaO) nằm trong khoảng từ 33% đến 42% khối lượng, các giới hạn được bao gồm, trên tổng khối lượng của chất hấp phụ.

4. Chất hấp phụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hao hụt khi bốc cháy của chất hấp phụ này, được đo tại nhiệt độ 950°C theo Tiêu chuẩn NF EN 196-2 là, theo nghĩa rộng, nằm trong khoảng từ 4,0% đến 7,7%, các giới hạn được bao gồm.

5. Chất hấp phụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, ở dạng chất kết tụ, trong đó đường kính trung bình số của chất kết tụ này nằm trong khoảng từ 0,4 mm đến 2 mm, các giới hạn được bao gồm.

6. Quy trình sản xuất chất hấp phụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quy trình này bao gồm ít nhất các bước sau:

a) kết tụ các tinh thể zeolit X có đường kính trung bình số nhỏ hơn hoặc bằng 1,7 μm , với tỷ lệ nguyên tử Si/Al nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,5, các giới hạn được bao gồm, với chất kết dính bao gồm ít nhất 80% khối lượng là đất sét có thể zeolit hóa và với nguồn silic oxit, sau đó tạo hình chất kết tụ và cuối cùng, làm khô và nung chất kết tụ nêu trên,

b) zeolit hóa chất kết dính có thể zeolit hóa này bằng cách cho chất kết tụ thu được từ bước a) tiếp xúc với dung dịch kiềm bazơ,

c) trao đổi cation của chất kết tụ ở bước b) bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch chứa ion bari hoặc ion bari và ion kali,

d) trao đổi cation tùy ý bằng cách cho chất kết tụ ở bước c) tiếp xúc với dung dịch chứa ion kali,

e) sau đó rửa và làm khô chất kết tụ thu được như vậy, và

f) sản xuất chất hấp phụ zeolit bằng cách hoạt hóa chất kết tụ thu được từ bước e).

7. Quy trình sản xuất theo điểm 6, trong đó bước b) zeolit hóa được thực hiện bằng dung dịch kiềm, nồng độ của dung dịch này nằm trong khoảng từ 0,5 M đến 5 M.

8. Quy trình theo điểm 6 hoặc điểm 7, trong đó bước b) zeolit hóa được thực hiện trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ vài chục phút đến vài giờ.

9. Quy trình thu hồi para-xylen từ các phân đoạn chứa các chất đồng phân hydrocacbon thơm có 8 nguyên tử cacbon, trong pha lỏng, bằng cách hấp phụ para-xylen bằng chất hấp phụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 khi có mặt chất giải hấp phụ.

10. Quy trình thu hồi para-xylen theo điểm 9, trong đó quy trình này là kiểu nền di chuyển mô phỏng.
11. Quy trình thu hồi para-xylen theo điểm 9, trong đó quy trình này là kiểu ngược dòng mô phỏng.
12. Quy trình phục hồi para-xylen theo điểm 9, trong đó quy trình này là kiểu xuôi dòng mô phỏng.
13. Quy trình thu hồi para-xylen từ các phân đoạn chứa các chất đồng phân hydrocacbon thơm có 8 nguyên tử cacbon, trong pha khí, bằng cách hấp phụ para-xylen bằng chất hấp phụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khi có mặt chất giải hấp phụ.
14. Quy trình thu hồi para-xylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 13, trong đó chất giải hấp phụ này được chọn từ toluen và para-dietylbenzen.
15. Quy trình phân tách rượu polyhydric, trong đó quy trình này sử dụng chất hấp phụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.
16. Quy trình phân tách các chất đồng phân toluen được thể, trong đó quy trình này sử dụng chất hấp phụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.
17. Quy trình phân tách các cresol, trong đó quy trình này sử dụng chất hấp phụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.

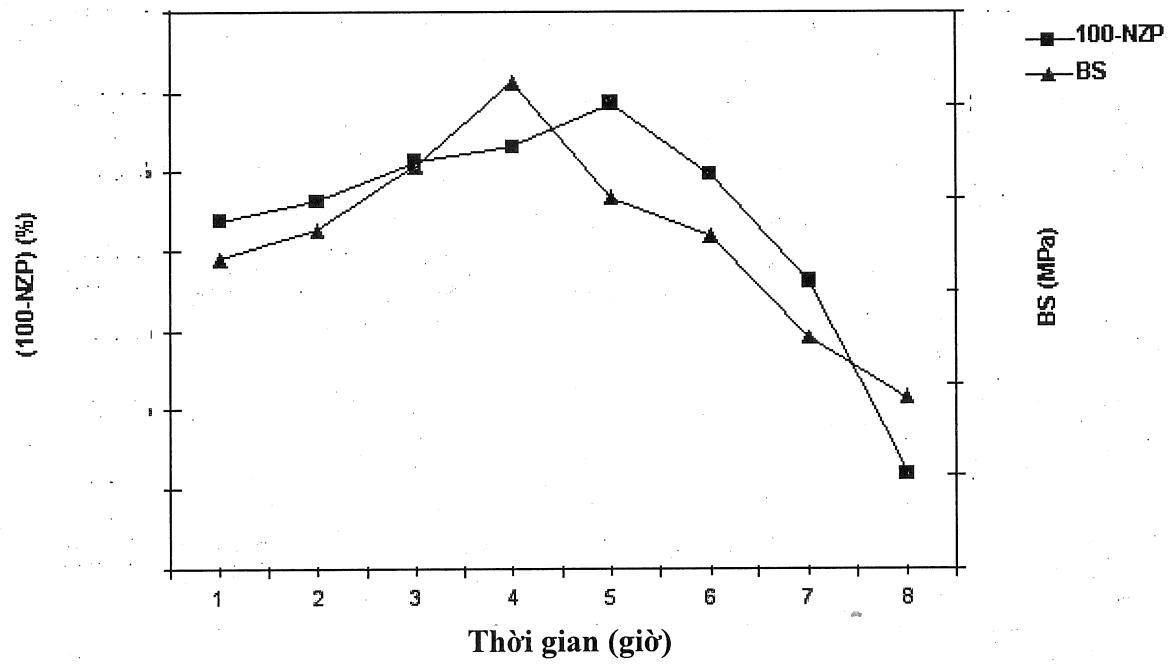


Fig. 1