



(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)



1-0044295

(51)^{2020.01} B01J 20/12; B01J 20/30; C07C 7/13;
C07C 15/08; C07C 7/00; B01J 20/18;
C01B 39/22

(13) B

(21) 1-2022-00077

(22) 24/06/2020

(86) PCT/CN2020/098147 24/06/2020

(87) WO2020/259595 30/12/2020

(30) 201910560834.0 26/06/2019 CN

(45) 25/03/2025 444

(43) 25/04/2022 409A

(71) 1. China Petroleum & Chemical Corporation (CN)

22 Chaoyangmen North Street, Chaoyang District Beijing 100728, China

2. Research Institute Of Petroleum Processing, Sinopec (CN)

18 Xueyuan Road, Haidian District, Beijing 100083, China

(72) GAO, Ningning (CN); WANG, Huiguo (CN); LIU, Yusi (CN).

(74) Công ty TNHH Đại Tín và Liên Danh (DAITIN AND ASSOCIATES CO.,LTD)

(54) CHẤT HẤP PHỤ KẾT TỤ DẠNG LỚP PHỨC HỢP VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT
CHẤT NÀY

(21) 1-2022-00077

(57) Sáng chế đề cập đến chất hấp phụ kết tụ dạng lớp phức hợp (compozit) và quy trình sản xuất chất này, trong đó chất hấp phụ bao gồm lớp hấp phụ bên ngoài chứa sàng phân tử X nghèo silic oxit và lớp hấp phụ bên trong chứa sàng phân tử X giàu silic oxit, sàng phân tử X nghèo silic oxit có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit là 2,07-2,18, sàng phân tử X giàu silic oxit có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit là 2,2-2,5; chất hấp phụ theo % khối lượng chứa 95,0-100% sàng phân tử X và 0-5,0% chất nền, các vị trí cation của sàng phân tử X trong chất hấp phụ được chiếm giữ bởi các kim loại nhóm IIA hoặc được chiếm giữ đồng thời bởi kim loại nhóm IA và kim loại nhóm IIA. Chất hấp phụ này thích hợp để dùng cho quá trình phân tách bằng hấp phụ PX từ các hydrocacbon thơm C8 bằng cách sử dụng các hydrocacbon thơm nhẹ như làm chất giải hấp phụ, và các chất hấp phụ cũng có độ chọn lọc hấp phụ và hiệu suất truyền khối cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất hấp phụ kết tụ phức hợp và quy trình sản xuất chất này, và cụ thể hơn là đề cập đến chất hấp phụ có sàng phân tử X là thành phần hoạt tính và quy trình sản xuất chất này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Paraxylen (PX) là nguyên liệu hóa học cơ bản quan trọng được sử dụng chủ yếu để sản xuất sợi polyeste. Hiện nay, các phương pháp phân tách bằng hấp phụ được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp để phân tách p-xylen từ hỗn hợp các hydrocacbon thơm C₈. Công nghệ phân tách bằng hấp phụ bao gồm chất hấp phụ có khả năng hấp phụ một cách chọn lọc p-xylen và quá trình phân tách bằng hấp phụ giả chuyển động ngược dòng liên tục. Trong số đó, sử dụng các chất hấp phụ hiệu suất cao là điểm mấu chốt để thu được các sản phẩm p-xylen có độ tinh khiết cao.

Thành phần hoạt tính của chất hấp phụ p-xylen dùng trong phân tách công nghiệp bằng hấp phụ thông thường là sàng phân tử X. Sàng phân tử X và đất sét được trộn đều với nhau theo một tỷ lệ nhất định để tạo ra các hạt hấp phụ bằng cách cán khuôn thành hạt, sấy khô, nung và trao đổi ion. Độ bền nén, độ chọn lọc, khả năng hấp phụ và hiệu suất truyền khối là những chỉ số quan trọng để đánh giá các chất hấp phụ.

Sáng chế Mỹ US3997620 bộc lộ rằng, so với BaKX, sàng phân tử X trao đổi Sr²⁺ và Ba²⁺ có độ chọn lọc thấp hơn đối với p-xylen/m-xylen (PX/MX) và p-xylen/o-xylen (PX/OX), nhưng lại cải thiện đáng kể độ chọn lọc đối với xylen/etylbenzen (PX/EB) và p-xylen/p-dietylbenzen (PX/PDEB).

Sáng chế Trung Quốc CN1275926A bộc lộ chất hấp phụ zeolit kết tụ với thành phần hoạt tính là sàng phân tử X với tỷ lệ nguyên tử silic/nhôm là 1-1,15 và sử dụng chất kết dính là đất sét có khả năng tạo cấu trúc xốp. Sau khi xử lý kiềm, đất sét có thể trở thành sàng phân tử X có độ bền nén và khả năng hấp phụ cao.

Sáng chế Trung Quốc CN1565718A bộc lộ sàng phân tử X tinh thể nhỏ với kích thước tinh thể là 0,1-0,4 μm làm thành phần hoạt tính. Chất hấp phụ này cải thiện hiệu suất truyền khối của chất hấp phụ và làm tăng khả năng hấp phụ.

Sáng chế Trung Quốc CN101497022A bộc lộ chất hấp phụ kết tụ và quy trình sản xuất chất này. Trong quy trình này, chất tạo lỗ xốp được thêm vào bột trộn sẵn để tạo ra chất hấp phụ, từ đó một số lượng lớn các lỗ xốp liên tinh thể được hình thành với mức độ phân bố tập trung trong các hạt hấp phụ sau quá trình biến đổi, qua đó cải thiện đáng kể hiệu suất truyền khối của chất hấp phụ.

Sáng chế Mỹ US3558732 bộc lộ hệ thống phân tách p-xylene bằng hấp phụ từ các hydrocarbon thơm C_8 sử dụng toluen làm chất giải hấp phụ, và thành phần hoạt tính của chất hấp phụ là sàng phân tử BaKX. So với trường hợp sử dụng benzen làm chất giải hấp phụ, hệ thống này bộc lộ độ chọn lọc hấp phụ và độ tinh khiết của sản phẩm cao hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chất hấp phụ kết tụ dạng lớp phức hợp (compozit) và quy trình sản xuất chúng. Chất hấp phụ này thích hợp để dùng cho quá trình phân tách bằng hấp phụ PX từ các hydrocarbon thơm C_8 bằng cách sử dụng các hydrocarbon thơm nhẹ như làm chất giải hấp phụ, và các chất hấp phụ cũng có độ chọn lọc hấp phụ và hiệu suất truyền khối cao.

Sáng chế cũng đề xuất chất hấp phụ kết tụ dạng lớp compozit, bao gồm lớp hấp phụ bên ngoài chứa sàng phân tử X nghèo silic oxit và lớp hấp phụ bên trong chứa sàng phân tử X giàu silic oxit, sàng phân tử X nghèo silic oxit có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit là 2,07-2,18, sàng phân tử X giàu silic oxit có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit là 2,2-2,5; chất hấp phụ theo % khối lượng chứa 95,0-100% sàng phân tử X và 0-5,0% chất nền, các vị trí cation của sàng phân tử X trong chất hấp phụ được chiếm giữ bởi các kim loại nhóm IIA hoặc được chiếm giữ đồng thời bởi kim loại nhóm IA và kim loại nhóm IIA.

Sáng chế ứng dụng hai sàng phân tử khác nhau với tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit cao và thấp làm thành phần hoạt tính của chất hấp phụ kết tụ dạng lớp compozit, trong đó chất hấp phụ có chứa sàng phân tử X giàu silic oxit là lớp trong và sàng phân tử X nghèo silic oxit là lớp ngoài. Chất hấp phụ kết tụ dạng lớp compozit theo sáng chế thích hợp để

phân tách PX bằng hấp phụ từ các hydrocacbon thơm C_8 , trong đó các hydrocacbon thơm nhẹ được sử dụng làm chất giải hấp phụ và cải thiện độ tinh khiết của sản phẩm cần phân tách cũng như tăng công suất của thiết bị phân tách bằng hấp phụ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của sàng phân tử X nghèo silic oxit được sản xuất theo Ví dụ 1;

Fig.2 là ảnh chụp hiển vi điện tử quét (SEM) của sàng phân tử X nghèo silic oxit được sản xuất theo Ví dụ 1;

Fig.3 là ảnh SEM của sàng phân tử X giàu silic oxit được sản xuất theo Ví dụ 2;

Fig.4 là giản đồ XRD của sàng phân tử X giàu silic oxit được sản xuất theo Ví dụ 3;

Fig.5 ảnh SEM của sàng phân tử X giàu silic oxit được sản xuất theo Ví dụ 3;

Fig.6 là sơ đồ minh họa quá trình phân tách bằng hấp phụ trong hấp phụ giả chuyển động quy mô nhỏ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Bất kỳ phương án thực hiện nào được mô tả ở đây có thể được kết hợp tùy ý với một hoặc nhiều phương án thực hiện khác được mô tả trong sáng chế, và bản chất kỹ thuật của sáng chế hoặc ý tưởng kỹ thuật thu được được coi là một phần của sáng chế gốc hoặc là một phần của mô tả gốc thuộc sáng chế này, và không được cho là vấn đề mới chưa được bộc lộ, trừ khi sự kết hợp này là không hợp lý đối với những người có trình độ trung bình trong cùng lĩnh vực kỹ thuật.

Trong chất hấp phụ kết tụ dạng lớp phức hợp (compozit) theo sáng chế, sàng phân tử X (hay cũng gọi là sàng phân tử loại X, zeolit X hoặc zeolit loại X) là thành phần có hoạt tính hấp phụ. Cụ thể là, theo sáng chế, chất hấp phụ dạng lớp compozit được tạo ra bằng cách sử dụng sàng phân tử X giàu silic oxit làm lớp bên trong (sau đây có thể gọi là lớp trong) và sử dụng sàng phân tử X nghèo silic oxit làm lớp bên ngoài (sau đây có thể gọi là lớp ngoài).

Trong chất hấp phụ kết tụ dạng lớp compozit theo sáng chế, chất hấp phụ ở lớp ngoài có chứa sàng phân tử với tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit thấp (tức là sàng phân tử X nghèo silic oxit) mà có ích để cải thiện tính chọn lọc hấp phụ của chất hấp phụ đối với p-xylen (PX) so với etylbenzen (EB), nhờ đó, khi thực hiện phân tách bằng hấp phụ, chất hấp phụ bên ngoài có thể hấp phụ ít etylbenzen hơn. Mặt khác, chất hấp phụ ở lớp bên trong chứa sàng phân tử X với tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit cao (sàng phân tử X có hàm lượng silic oxit cao) có thể cho phép độ chọn lọc cao đối với para-xylen hơn so với meta-xylen (MX) và ortho-xylen (OX), nhờ đó có thể cải thiện hiệu suất tổng thể của chất hấp phụ dạng lớp compozit trong quá trình phân tách bằng hấp phụ PX từ các hydrocacbon thơm C₈.

Trong chất hấp phụ theo sáng chế, hàm lượng sàng phân tử X trên tổng khối lượng là hàm lượng sàng phân tử X trong chất hấp phụ bao gồm sàng phân tử X giàu silic oxit, sàng phân tử X nghèo silic oxit và sàng phân tử hình thành sau quá trình biến đổi của khoáng cao lanh. Hàm lượng chất nền dùng để chỉ tổng các chất nền có trong lớp bên trong và lớp bên ngoài. Ngoài ra, các vị trí cation của sàng phân tử X dùng để chỉ toàn bộ các vị trí cation trong sàng phân tử X của chất hấp phụ kết tụ dạng lớp compozit.

Thông thường, chất hấp phụ kết tụ dạng lớp compozit theo sáng chế bao gồm 95,0-99,5% theo khối lượng sàng phân tử X và 0,5-5,0% theo khối lượng chất nền. Chất hấp phụ kết tụ dạng lớp compozit theo sáng chế cũng có thể bao gồm 97,0-99,5% theo khối lượng sàng phân tử X và 0,5-3,0% theo khối lượng chất nền.

Theo phương án thực hiện của sáng chế, hàm lượng sàng phân tử X nghèo silic oxit trong chất hấp phụ kết tụ dạng compozit chiếm 5-40%, và tốt hơn là chiếm 10-40% tổng khối lượng sàng phân tử X.

Theo sáng chế, sàng phân tử X nghèo silic oxit trong lớp ngoài có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng 2,07-2,18. Tốt hơn là, sàng phân tử X nghèo silic oxit nằm trong lớp ngoài là khối sàng phân tử X tự kết tụ, được tạo thành nhờ sự tập hợp của các tinh thể của sàng phân tử X nhỏ cỡ nano. Kích thước hạt của khối tự kết tụ tốt hơn là 1,0-3,0 μm , tốt hơn nữa là 1,0-2,0 μm , và kích thước tinh thể của sàng phân tử X cỡ nano tốt hơn là 0,1-0,8 nanomet.

Theo sáng chế, sàng phân tử X giàu silic oxit trong lớp trong có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng 2,2-2,5, và tốt hơn là nằm trong khoảng 2,2-2,4. Theo phương án thực hiện của sáng chế, tốt hơn là kích thước tinh thể của sàng phân tử X giàu silic oxit là 0,1-2,5 μm , và tốt nhất là 0,5-2,0 μm .

Theo sáng chế, chất nền trong chất hấp phụ là phần còn lại sau quá trình biến đổi kết tinh tại chỗ của khoáng cao lanh. Khoáng cao lanh ít nhất là một trong các loại khoáng bao gồm kaolinit, dickit, nacrit, gạch chịu lửa và haloysit.

Trong chất hấp phụ theo sáng chế, các vị trí cation của sàng phân tử X được chiếm bởi một kim loại thuộc nhóm IIA hoặc đồng thời bởi một kim loại thuộc nhóm IA và một kim loại thuộc nhóm IIA. Kim loại thuộc nhóm IIA tốt hơn là bari (Ba) và kim loại thuộc nhóm IA tốt hơn là ít nhất một trong ba kim loại bao gồm kali (K), natri (Na) và lithi (Li). Khi các vị trí cation của sàng phân tử X được chiếm đồng thời bởi ion của Ba và ion của kim loại nhóm IA thì tỷ lệ mol của bari oxit và oxit của kim loại nhóm IA (bari oxit/oxit của kim loại nhóm IA) là 2-60, và tốt hơn là 5-46.

Chất hấp phụ dạng lớp compozit theo sáng chế tốt hơn là có dạng hạt nhỏ, và kích thước hạt trung bình tốt hơn là nằm trong khoảng 300-850 μm .

Quy trình sản xuất chất hấp phụ theo sáng chế bao gồm các bước sau:

(1) cán khuôn thành hạt: trộn đều sàng phân tử X giàu silic oxit với chất kết dính theo tỷ lệ khối lượng là 88-95:5-12, đặt chúng vào mâm xoay, cán và đồng thời phun nước vào để các vật chất rắn kết tụ lại thành dạng hạt để làm lõi bên trong; sau đó bổ sung hỗn hợp sàng phân tử X nghèo silic oxit dạng bột và chất kết dính được trộn theo tỷ lệ 88-95:5-12 về khối lượng, tiếp tục phun nước và cán để tạo thành lớp ngoài cho hạt, thu lấy hạt có kích thước 300-850 μm , sấy khô và sau đó nung ở 500-700°C,

(2) kết tinh tại chỗ: lấy các hạt đã nung ở bước (1), tiến hành xử lý kết tinh tại chỗ với dung dịch kiềm, và sau đó sấy khô, trong đó dung dịch kiềm là một dung dịch hỗn hợp của natri hydroxit và kali hydroxit với nồng độ ion hydroxit trong dung dịch hỗn hợp là 0,1-3,0 mol/L, và tỷ lệ mol của $\text{K}^+(\text{Na}^++\text{K}^+)$ là 0,1-0,6,

(3) trao đổi ion: trao đổi cation của hạt đã sấy khô trong bước (2) với dung dịch muối tan của kim loại nhóm IIA hoặc với dung dịch muối tan của kim loại nhóm IIA và dung dịch muối tan của kim loại nhóm IA, và sau đó sấy khô và hoạt hóa.

Trong quy trình nêu trên, bước (1) là bước tạo hình cho sàng phân tử X cùng với chất kết dính bằng cách cán chúng thành dạng hạt. Khi cán thành dạng hạt, các sàng phân tử X với tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit khác nhau được trộn với chất kết dính tương ứng, và được chia thành hai mẻ liên tiếp để tạo hình thành dạng hạt. Tức là, hỗn hợp sàng phân tử X giàu silic oxit và chất kết dính được cán thành dạng hạt để làm lõi bên trong (được gọi là lớp hấp phụ bên trong), và sau đó hỗn hợp sàng phân tử nghèo silic oxit và chất kết dính được cho vào và cán để tạo thành lớp ngoài của hạt (được gọi là lớp hấp phụ bên ngoài).

Theo phương án thực hiện của sáng chế, hàm lượng sàng phân tử X nghèo silic oxit được sử dụng để cán khuôn thành dạng hạt trong bước (1) chiếm 5-40%, và tốt hơn là chiếm 10-40% tổng khối lượng sàng phân tử X. Tỷ lệ khối lượng giữa sàng phân tử X giàu silic oxit và chất kết dính được sử dụng để cán khuôn thành dạng hạt trong bước (1) tốt nhất là 10-15:1, và tỷ lệ khối lượng giữa sàng phân tử X nghèo silic oxit và chất kết dính tốt nhất là 10-15:1.

Theo phương án thực hiện của sáng chế, chất kết dính là khoáng cao lanh. Khoáng cao lanh được chọn từ nhóm bao gồm các loại khoáng kaolinit, dickit, nacrit, gạch chịu lửa, haloysit hoặc hỗn hợp giữa chúng. Tỷ lệ khối lượng của chất kết dính trong khoáng cao lanh ít nhất là chiếm 90%, và tốt nhất là 93-99%.

Theo phương án thực hiện của sáng chế, thiết bị dùng để cán khuôn thành dạng hạt trong bước (1) có thể là mâm xoay, thùng xoay hoặc ống xoay. Khi cán khuôn thành hạt, các nguyên liệu thô đã trộn đều được đưa vào trong thiết bị quay và được cán theo dòng nước đang phun vào để khiến cho bột chất rắn bám dính và kết tụ thành dạng hạt. Khi cán thành dạng hạt, lượng nước thêm vào chiếm 6-22%, và tốt hơn là chiếm 6-16% tổng khối lượng chất rắn.

Các hạt thu được sau quá trình cán khuôn thành hạt ở bước (1) được sàng, và các hạt có kích thước 300-850 μm được đem đi sấy khô, nung ở 500-700°C để thu được tiền chất hấp phụ. Nhiệt độ sấy tốt nhất là 60-110°C và thời gian sấy tốt nhất là 2-12 giờ. Theo

phương án thực hiện của sáng chế, nhiệt độ nung tốt nhất là 520-600°C và thời gian nung tốt nhất là 1,0-6,0 giờ. Sau khi nung, khoáng cao lanh trong hạt được biến đổi thành metakaolin để tạo thuận lợi cho quá trình biến đổi tại chỗ thành sàng phân tử X ở bước (2).

Trong quá trình theo sáng chế nêu trên, bước (2) là bước kết tinh tại chỗ các hạt được tạo ra trong bước (1), và dung dịch kiềm được sử dụng cho quá trình kết tinh tại chỗ là dung dịch hỗn hợp của natri hydroxit và kali hydroxit, trong đó nồng độ ion hydroxit tốt nhất là 0,2-1,6 mol/L, và tỷ lệ mol của $K^+/(Na^++K^+)$ tốt nhất là 0,15-0,45.

Tỷ lệ lỏng/rắn cho quá trình kết tinh tại chỗ khoáng cao lanh với dung dịch hỗn hợp của natri hydroxit và kali hydroxit trong bước (2) tốt nhất là 1,5-5,0 L/kg. Nhiệt độ kết tinh cho quá trình kết tinh tại chỗ của khoáng cao lanh thành sàng phân tử loại X tốt hơn là 80-100°C, tốt hơn nữa là 85-100°C, và thời gian thực hiện tốt nhất là 0,5-8 giờ. Hạt sau khi kết tinh tại chỗ được sấy khô ở nhiệt độ tốt nhất là 60-110°C và trong thời gian tốt nhất là 2-12 giờ.

Trong quy trình theo sáng chế nêu trên, bước (3) là bước trao đổi cation của hạt đã sấy khô trong bước (2). Kim loại của nhóm IIA tốt hơn là Ba. Muối tan được của kim loại nhóm IIA tốt hơn là bari nitrat hoặc bari clorua. Muối tan được của kim loại nhóm IA tốt hơn là ít nhất một trong các muối nitrat hoặc clorua của chúng. Kim loại thuộc nhóm IA tốt hơn là ít nhất một trong ba kim loại bao gồm K, Na và Li.

Trao đổi cation trong bước (3) có thể được thực hiện trong vật chứa kiểu thùng hoặc cột, và tốt nhất là trong vật chứa dạng cột để trao đổi cation liên tục. Nhiệt độ cho quá trình trao đổi tốt hơn là 40-120°C, tốt nhất là 85-95°C, trong thời gian 5-25 giờ, và tốt hơn là 8-16 giờ, tốc độ không gian chất lỏng cho quá trình trao đổi tốt hơn là 0,2-10 h⁻¹, và tốt hơn nữa là 2-8 h⁻¹.

Theo phương án thực hiện của sáng chế, trong trường hợp chất hấp phụ kết tụ dạng lớp compozit có chứa cả ion từ kim loại nhóm IIA và ion từ kim loại nhóm IA thì các hạt đã sấy khô trong bước (2) được trao đổi cation đồng thời với dung dịch hỗn hợp của muối tan của kim loại nhóm IIA và muối tan của kim loại nhóm IA, hoặc dung dịch muối tan của kim loại nhóm IIA và dung dịch muối tan của kim loại nhóm IA có thể được chuẩn bị tương ứng, và sau đó hạt đã sấy khô trong bước (2) được trao đổi cation tương ứng với ion của kim loại nhóm IIA trước và sau đó là với kim loại của nhóm IA, hoặc hạt được trao

đổi cation tương ứng với ion của kim loại nhóm IA trước và sau đó là với kim loại của nhóm IIA.

Các hạt đã trao đổi cation trong bước (3) được rửa, sấy khô và hoạt hóa để loại bỏ ion natri và nước để thu được chất hấp phụ kết tụ dạng lớp compozit.

Quá trình sấy khô và hoạt hóa ở bước (3) có thể được thực hiện trong dòng không khí hoặc nitơ nóng. Nhiệt độ sấy tốt hơn là 40-120°C, và tốt hơn nữa là 60-110°C trong thời gian tốt hơn là 5-60 giờ, và tốt nhất là 18-40 giờ. Nhiệt độ hoạt hóa tốt hơn là 150-250°C, và tốt hơn nữa là 160-220°C trong thời gian tốt hơn là 5-20 giờ, và tốt nhất là 5-10 giờ.

Theo sáng chế, tốt hơn là, sàng phân tử X nghèo silic oxit là loại sàng phân tử X tự kết tụ, và quy trình sản xuất chúng bao gồm các bước sau:

(i) trộn nguồn silic, nhôm, nước và natri hydroxit theo tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2-25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=3-30$, và $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=100-500$, và già hóa hỗn hợp ở 0-60°C, tốt hơn là ở 20-50°C trong 1-72 giờ để tạo ra chất phản ứng trực tiếp,

(ii) trộn đều bazơ vô cơ, nguồn kali, nguồn nhôm, nguồn silic, chất phản ứng trực tiếp đã chuẩn bị trong bước (i) và nước để tạo thành hệ thống tổng hợp sàng phân tử sao cho các tỷ lệ mol của nguyên liệu trong hệ thống tổng hợp là: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,0-2,5$, $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,8-4,0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40-96$, $\text{K}^+/(\text{K}^++\text{Na}^+)=0,10-0,65$, trong đó M là Na và K, tỷ lệ mol của Al_2O_3 trong chất phản ứng trực tiếp so với Al_2O_3 trong hệ thống tổng hợp sàng phân tử là 0,01-2,0%, và tốt hơn là 0,1-1,0%,

(iii) hệ thống tổng hợp sàng phân tử của bước (ii) được kết tinh thủy nhiệt ở 50-120°C trong 2-72 giờ, và chất rắn thu được sau kết tinh được rửa và làm khô để thu được sàng phân tử X tự kết tụ.

Trong bước (i) của quy trình nêu trên, tốt hơn là nguồn silic, nguồn nhôm, nước và natri hydroxit được trộn với nhau theo tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8-21$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=10-25$, và $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=100-400$.

Trong bước (ii) của quy trình nêu trên, các tỷ lệ mol của nguyên liệu trong hệ thống tổng hợp tốt hơn là: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,0-2,5$, $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2,5-4,0$, và $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50-80$. Tỷ lệ $\text{K}^+ / (\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ tốt hơn là nằm trong khoảng 0,2-0,5.

Sàng phân tử X giàu silic oxit theo sáng chế có thể được tạo ra theo phương pháp thông thường. Tốt hơn là được chuẩn bị theo quy trình bao gồm các bước sau:

(ii-1) trộn đều bazơ vô cơ, nguồn nhôm, nguồn silic, chất phản ứng trực tiếp đã chuẩn bị trong bước (i) nêu trên và nước để tạo thành hệ thống tổng hợp sàng phân tử sao cho các tỷ lệ mol của nguyên liệu trong hệ thống tổng hợp là: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,5-3,0$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,7-1,8$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40-96$, trong đó tỷ lệ mol của Al_2O_3 trong chất phản ứng trực tiếp so với Al_2O_3 trong hệ thống tổng hợp sàng phân tử là 0,01-2,0%, và tốt hơn là 0,1-1,0%,

(iii-1) hệ thống tổng hợp sàng phân tử của bước (ii-1) được kết tinh thủy nhiệt ở 50-120°C trong 2-72 giờ, và chất rắn thu được sau kết tinh được rửa và sấy khô để thu được sàng phân tử X giàu silic oxit theo sáng chế.

Trong quá trình sản xuất sàng phân tử X, nguồn nhôm được sử dụng để tổng hợp sàng phân tử có thể được chọn từ ít nhất một trong các chất natri metaaluminat kiềm yếu, nhôm oxit, nhôm hydroxit, nhôm sunfat, nhôm clorua, nhôm nitrat và natri aluminat. Lượng Na_2O trong natri metaaluminat kiềm yếu là 7,6-23,7% khối lượng, tốt hơn là 8-14% khối lượng, và lượng Al_2O_3 tốt hơn là chiếm 7,0-15,0% khối lượng.

Trong quy trình sản xuất sàng phân tử X nêu trên, nguồn kali được sử dụng để tổng hợp sàng phân tử được chọn từ ít nhất một trong các chất trong nhóm bao gồm kali hydroxit, kali florua, kali clorua, kali bromua, kali iotua, kali cacbonat, kali nitrat và kali sunfat.

Trong quy trình sản xuất sàng phân tử X nêu trên, nguồn silic được sử dụng để tổng hợp sàng phân tử được chọn từ ít nhất một chất thuộc nhóm bao gồm etyl orthosilicat, keo silic, thủy tinh lỏng, natri silicat, silica gel và bột silic kết tủa (white carbon black).

Trong quy trình sản xuất sàng phân tử X nêu trên, bazơ vô cơ tốt hơn là natri hydroxit.

Trong quy trình sản xuất sàng phân tử X nêu trên, nhiệt độ kết tinh thủy nhiệt của hệ thống tổng hợp sàng phân tử tốt hơn là 70-110°C, và tốt hơn nữa là 80-100°C trong thời gian tốt hơn là 3-24 giờ.

Chất hấp phụ dạng lớp compozit theo sáng chế thích hợp để phân tách bằng hấp phụ pha lỏng của p-xylene từ các hydrocacbon thơm C₈, và tốt hơn là, chất giải hấp phụ được sử dụng cho quá trình phân tách bằng hấp phụ là toluen. Quá trình phân tách bằng hấp phụ pha lỏng có thể được thực hiện trong các cột được nối liên tiếp với nhau hoặc trong hệ thống giả chuyển động được thực hiện bởi cụm van xoay hoặc van điện từ. Áp suất vận hành của quá trình phân tách bằng hấp phụ là 0,3-1,5 MPa, và nhiệt độ vận hành là 120-180°C.

Ba chỉ tiêu quan trọng để đánh giá hiệu suất của chất hấp phụ là khả năng hấp phụ, độ chọn lọc, tốc độ hấp phụ và tốc độ giải hấp phụ của sản phẩm mục tiêu cần phân tách (chẳng hạn như p-xylene).

Để đánh giá hiệu suất hấp phụ của chất hấp phụ có thể dùng thiết bị thí nghiệm xung động để xác định độ chọn lọc hấp phụ của chất hấp phụ và tốc độ hấp phụ, giải hấp của sản phẩm mục tiêu cần tách. Thiết bị bao gồm hệ thống cấp liệu, cột hấp phụ, lò gia nhiệt, van điều chỉnh áp suất và tương tự. Cột hấp phụ là một ống bằng thép không gỉ Φ 6 × 1800 mm. Đầu vào nằm ở phía dưới của cột hấp phụ được nối với hệ thống cấp liệu và nitơ, và đầu ra nằm ở phía trên của cột được kết nối với van điều khiển áp suất, và tiếp đó được kết nối với bộ thu gom nước thải.

Phương pháp xác định độ chọn lọc hấp phụ của vật liệu hấp phụ như sau: nạp các hạt vật liệu hấp phụ đã cân có kích thước 300-850 μm cân đo vào cột hấp phụ và nén chặt, hoạt hóa bằng cách khử nước trong không khí giàu nitơ ở 160-190°C; và sau đó cho đi qua chất giải hấp phụ để loại bỏ khí trong hệ thống. Áp suất hệ thống được tăng lên 0,8 MPa, nhiệt độ tăng lên 145°C, việc đưa chất khử hấp phụ vào dừng lại, đưa vào 8 ml dung dịch cấp xung với tốc độ không gian thể tích 1,0 h⁻¹, dung dịch cấp có chứa chất đánh dấu không có khả năng bị hấp phụ, sau đó đưa tiếp chất giải hấp phụ vào với cùng một tốc độ không gian thể tích, và cứ sau mỗi 2 phút lấy 3 giọt mẫu chất giải hấp phụ phân tích bằng sắc ký khí. Thể tích chất giải hấp phụ trong quá trình giải hấp được sử dụng làm tọa độ trên trục x và nồng độ của mỗi thành phần trong dung dịch cấp xung được sử dụng làm tọa độ trên

trục y, và từ đó vẽ đường cong giải hấp phụ của mỗi thành phần trong dung dịch cấp xung. Trong số những chất khác, chất đánh dấu không có khả năng bị hấp phụ có thể được sử dụng để đánh giá thể tích chết của hệ thống hấp phụ. Điểm giữa của độ rộng nửa cực đại của chất đánh dấu được coi là điểm 0, và thể tích giữ thực R của mỗi thành phần được xác định từ điểm giữa của độ rộng nửa cực đại đến điểm 0; thể tích giữ thực của thành phần bất kỳ tỷ lệ thuận với hệ số phân tán ở điểm cân bằng hấp phụ, phản ánh lực giữa mỗi thành phần và chất hấp phụ; tỷ lệ thể tích giữ thực của hai thành phần được gọi là độ chọn lọc β , chẳng hạn như, tỷ số giữa thể tích giữ thực của PX và thể tích giữ thực của EB là tỷ số giữa hiệu suất hấp phụ của chất hấp phụ PX và hiệu suất hấp phụ của chất hấp phụ EB, và là độ chọn lọc hấp phụ của PX so với EB, được thể hiện bằng giá trị $\beta_{P/E}$; tỷ số giữa thể tích giữ thực của PX và thể tích giữ thực của MX là tỷ số giữa hiệu suất hấp phụ của chất hấp phụ PX và hiệu suất hấp phụ của chất hấp phụ MX, và là độ chọn lọc hấp phụ của PX so với MX, được thể hiện bằng giá trị $\beta_{P/M}$; và tỷ số giữa thể tích giữ thực của PX và thể tích giữ thực của OX là tỷ số giữa hiệu suất hấp phụ của chất hấp phụ PX và hiệu suất hấp phụ của chất hấp phụ OX, và là độ chọn lọc hấp phụ của PX so với OX, được thể hiện bằng giá trị $\beta_{P/O}$.

Để biểu diễn tốc độ hấp phụ PX và tốc độ giải hấp phụ, và độ chọn lọc hấp phụ giữa PX và T (toluen), tốc độ hấp phụ $[SA]_{10-90}$ và tốc độ giải hấp phụ $[SD]_{90-10}$ của PX được đưa ra. Tốc độ hấp phụ $[SA]_{10-90}$ là thể tích của chất giải hấp phụ cần thiết để nồng độ PX trong đường xung giải hấp phụ PX tăng từ 10% đến 90%, và tốc độ giải hấp phụ $[SD]_{90-10}$ là thể tích của chất giải hấp phụ cần thiết để nồng độ PX trong đường xung giải hấp phụ giảm từ 90% xuống 10%, và tỷ lệ $[SA]_{10-90}/[SD]_{90-10}$ được định nghĩa là độ chọn lọc hấp phụ $\beta_{PX/T}$ giữa PX và chất giải hấp phụ.

Các ví dụ được mô tả sau đây nhằm làm sáng tỏ sáng chế và không nhằm mục đích hạn chế sáng chế.

Trong ví dụ, thí nghiệm hấp phụ pha khí bằng toluen được sử dụng để xác định khả năng hấp phụ của chất hấp phụ. Quá trình vận hành cụ thể như sau: toluen mang nito (áp suất riêng của toluen là 0,5MPa) tiếp xúc với một khối lượng nhất định của chất hấp phụ ở 35 °C, cho đến khi toluen đạt cân bằng hấp phụ. Dựa theo chênh lệch khối lượng của chất hấp phụ trước và sau quá trình hấp phụ toluen, khả năng hấp phụ của chất hấp phụ được thử nghiệm được tính theo công thức sau:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 1000$$

trong đó C là khả năng hấp phụ, đơn vị là mg/g; m_1 là khối lượng của chất hấp phụ được thử nghiệm trước khi hấp phụ toluen, đơn vị là gam; và m_2 là khối lượng của chất hấp phụ được thử nghiệm sau khi hấp phụ toluen, đơn vị là gam.

Phương pháp xác định hiệu suất hấp phụ của chất hấp phụ: Sử dụng 50 gam chất hấp phụ để thí nghiệm xung pha lỏng nhằm đo độ chọn lọc hấp phụ và tốc độ hấp phụ cũng như tốc độ giải hấp phụ PX. Chất giải hấp phụ được sử dụng trong thí nghiệm là hỗn hợp chứa 30% theo thể tích toluen (T) và 70% theo thể tích n-heptan. Thành phần của dung dịch cấp xung là etylbenzen (EB), p-xylene (PX), m-xylene (MX), o-xylene (OX) và n-nonan (NC9), mỗi loại chiếm 5% thể tích, và 75% thể tích còn lại là chất khử hấp phụ, trong đó n-nonan là chất đánh dấu.

Ví dụ 1

Các ví dụ sau đây được dùng để chuẩn bị sàng phân tử X nghèo silic oxit theo sáng chế.

(1) Chuẩn bị chất phản ứng trực tiếp

4,02 kg natri hydroxit, 7,81 kg nước deion, 5,32 kg dung dịch natri aluminat kiềm yếu (có Al_2O_3 chiếm 9,99% khối lượng và Na_2O chiếm 10,93% khối lượng), và 23,24 kg thủy tinh lỏng (có SiO_2 chiếm 20,17% khối lượng và Na_2O chiếm 6,32% khối lượng) được cho vào bình phản ứng, khuấy và trộn đều, và sau đó để yên và già hóa trong 24 giờ ở $35^\circ C$ để thu được chất phản ứng trực tiếp. Tỷ lệ mol của các nguyên liệu trong chất phản ứng trực tiếp là $SiO_2/Al_2O_3=15$, $Na_2O/Al_2O_3=16$, $H_2O/Al_2O_3=320$.

(2) Chuẩn bị sàng phân tử X nghèo silic oxit

7,5 kg natri hydroxit, 8,67 kg kali hydroxit, 51,59 kg nước deion, 35,16 kg dung dịch natri metaaluminat kiềm yếu, 23,30 kg thủy tinh lỏng và 0,54 kg chất phản ứng trực tiếp đã chuẩn bị trong bước (1) được cho vào bình phản ứng, khuấy và trộn đều để tạo thành hệ thống tổng hợp sàng phân tử. Các tỷ lệ mol tổng số của các nguyên liệu trong hệ thống tổng hợp sàng phân tử là: $SiO_2/Al_2O_3=2,30$, $M_2O/SiO_2=3,25$, $H_2O/SiO_2=70$, trong

đó M là Na và K, $K^+/(K^++Na^+)=0,30$, tỷ lệ mol của Al_2O_3 trong chất phản ứng trực tiếp được thêm vào so với Al_2O_3 tổng số trong hệ thống tổng hợp sàng phân tử là 0,2%.

Hệ thống tổng hợp sàng phân tử như trên được khuấy liên tục trong nửa giờ để tạo thành keo sữa trắng, sau đó được chuyển vào bình phản ứng để kết tinh thủy nhiệt trong 12 giờ ở $95^\circ C$, và được lọc. Chất rắn thu được được rửa với nước deion cho đến khi dịch lọc có pH 8-9 và được sấy khô trong 12 giờ ở $80^\circ C$ để thu được sàng phân tử X nghèo silic oxit a, giản đồ XRD của nó được minh họa trên Fig.1 thể hiện sàng phân tử X thực, và ảnh hiện vi điện tử quét (SEM) của nó được minh họa trên Fig.2 chỉ ra rằng zeolit X nghèo silic oxit là hạt tinh thể sàng phân tử X tự kết tụ với kích thước của hạt tự kết tụ là $1,4\ \mu m$, kích thước hạt tinh thể của sàng phân tử X trong hạt tự kết tụ là $0,6\ nm$, và tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit được đo bằng máy đo quang phổ huỳnh quang tia X (X-ray fluorescence spectroscopy - XRF) là 2,09.

Ví dụ 2

Sàng phân tử X nghèo silic oxit được chuẩn bị theo quy trình trong Ví dụ 1, ngoại trừ trong bước (2) 5,84 kg natri hydroxit, 11,56 kg kali hydroxit, 53,73 kg nước deion, 32,35 kg dung dịch natri metaaluminat kiềm yếu, 23,33 kg thủy tinh lỏng và 0,49 kg chất phản ứng trực tiếp đã chuẩn bị trong bước (1) được cho vào bình phản ứng, khuấy và trộn đều để tạo thành hệ thống tổng hợp sàng phân tử. Các tỷ lệ mol tổng số của các nguyên liệu trong hệ thống tổng hợp sàng phân tử là: $SiO_2/Al_2O_3=2,50$, $M_2O/SiO_2=3,25$, $H_2O/SiO_2=70$, trong đó M là Na và K, $K^+/(K^++Na^+)=0,40$, tỷ lệ mol của Al_2O_3 trong chất phản ứng trực tiếp được thêm vào so với Al_2O_3 tổng số trong hệ thống tổng hợp sàng phân tử là 0,2%.

Hệ thống tổng hợp sàng phân tử nêu trên được kết tinh thủy nhiệt, lọc, rửa và sấy khô để thu được sàng phân tử X nghèo silic oxit c, giản đồ XRD của nó chỉ ra sàng phân tử X thực, và ảnh hiện vi điện tử quét (SEM) của nó được minh họa trên Fig.3 chỉ ra rằng zeolit X nghèo silic oxit là hạt tinh thể sàng phân tử X tự kết tụ với kích thước của hạt tự kết tụ là $1,3\ \mu m$, kích thước hạt tinh thể của sàng phân tử X trong hạt tự kết tụ là $0,5\ nm$, và tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit được đo bằng XRF là 2,16.

Ví dụ 3

Chuẩn bị sàng phân tử X giàu silic oxit theo sáng chế

1,07 kg natri hydroxit, 58,40 kg nước deion, 30,18 kg dung dịch natri metaaluminat kiềm yếu, 23,34 kg thủy tinh lỏng và 0,46 kg chất phản ứng trực tiếp đã chuẩn bị trong bước (1) của Ví dụ 1 được cho vào bình phản ứng, khuấy và trộn đều để tạo thành hệ thống tổng hợp sàng phân tử. Các tỷ lệ mol tổng số của các nguyên liệu trong hệ thống tổng hợp sàng phân tử là: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,70$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,25$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=70$, trong đó tỷ lệ mol của Al_2O_3 trong chất phản ứng trực tiếp so với Al_2O_3 trong hệ thống tổng hợp sàng phân tử là 0,2%.

Hệ thống tổng hợp sàng phân tử như trên được khuấy liên tục trong nửa giờ để tạo thành keo sữa trắng, sau đó được chuyển vào bình phản ứng để kết tinh thủy nhiệt trong 12 giờ ở 95°C , và được lọc. Chất rắn thu được được rửa với nước deion cho đến khi dịch lọc có pH 8-9 và được sấy khô trong 12 giờ ở 80°C để thu được sàng phân tử X giàu silic oxit b, giản đồ XRD của nó được minh họa trên Fig.4 thể hiện sàng phân tử X thực, và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của nó được minh họa trên Fig.5 chỉ ra rằng kích thước hạt tinh thể là 1,0 micromet, về cơ bản không hình thành sự tự kết tụ, và tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit đo bằng XRF là 2,26.

Ví dụ 4

Chuẩn bị chất hấp phụ dạng lớp compozit theo sáng chế

(1) cán khuôn thành dạng hạt: 88 kg (khối lượng sau nung) sàng phân tử X giàu silic oxit b được tạo ra trong Ví dụ 3 và 6,62 kg cao lanh (với hàm lượng chất kết tinh chiếm 90% khối lượng) được trộn đều với nhau để thu được hỗn hợp I, và 5 kg sàng phân tử X nghèo silic oxit được tạo ra trong Ví dụ 1 và 0,38 kg cao lanh được trộn đều với nhau để thu được hỗn hợp II. Hỗn hợp I được đưa vào mâm xoay và cán đồng thời phun lượng nước khử ion thích hợp vào để bột rắn kết tụ thành hạt làm lõi trong; sau đó hỗn hợp II được cho vào, nước tiếp tục được phun và hỗn hợp được tạo hình bằng cách cán để tạo thành lớp ngoài cho hạt. Lượng nước phun vào trong quá trình cán chiếm 8% theo khối lượng trong tổng khối lượng bột rắn. Các hạt được sàng, và hạt có kích thước 300-850 μm được đem sấy khô trong 10 giờ ở 80°C và sau đó được nung ở 540°C trong 4 giờ.

(2) kết tinh tại chỗ 64 kg hạt cầu đã nung trong bước (1) được đặt trong 200 lít dung dịch hỗn hợp của natri hydroxit và kali hydroxit với nồng độ ion hydroxit trong dung dịch hỗn hợp là 0,3 mol/L, tỷ lệ mol $K^+/(Na^++K^+)$ là 0,2, việc xử lý kết tinh tại chỗ được thực hiện ở 95°C trong 4 giờ, chất rắn sau kết tinh được rửa với nước cho đến khi pH của dịch rửa nhỏ hơn 10, và sau đó được sấy khô trong 10 giờ ở 80°C.

(3) trao đổi ion 130 ml hạt cầu đã sấy khô trong bước (2) được nạp vào trong cột trao đổi ion để thực hiện trao đổi cation. Quá trình trao đổi liên tục được thực hiện liên tục với dung dịch hỗn hợp gồm 0,18 mol/L bari nitrat và 0,07 mol/L kali clorua ở tốc độ không gian thể tích là 6,0 h⁻¹, 0,1MPa và 94°C trong 8 giờ, và tổng lượng dung dịch đã trộn là 5000 ml. Sau khi quá trình trao đổi ion hoàn thành, chất rắn được rửa với 700 ml nước deion ở 70°C, sấy khô ở 70°C trong không khí giàu nitơ trong 30 giờ, khử nước và hoạt hóa trong không khí giàu nitơ ở 180°C trong 6 giờ để thu được chất hấp phụ A, lớp trong của chúng là lớp hấp phụ bên trong có chứa sàng phân tử X giàu silic oxit và lớp ngoài là lớp hấp phụ bên ngoài có chứa sàng phân tử X nghèo silic oxit, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 98,6% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 1,4% khối lượng, và tỉ lệ mol BaO/K₂O trong chất hấp phụ là 36.

Khả năng hấp phụ toluen của chất hấp phụ A được xác định thông qua việc sử dụng 1,0 g chất hấp phụ A, và kết quả được thể hiện trong bảng 1.

50 gam chất hấp phụ A được sử dụng để thí nghiệm xung pha lỏng nhằm xác định độ chọn lọc hấp phụ và tốc độ hấp phụ cũng như tốc độ giải hấp phụ PX. Hiệu suất hấp phụ được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 5

Chất hấp phụ dạng lớp compozit được chuẩn bị theo quy trình trong Ví dụ 4, ngoại trừ trong bước (1): 78 kg sàng phân tử X giàu silic oxit b được chuẩn bị trong Ví dụ 3 và 5,87 kg cao lanh được trộn đều để thu được hỗn hợp I, 15 kg sàng phân tử X nghèo silic oxit a được tạo ra trong Ví dụ 1 và 1,13 kg cao lanh được trộn đều để tạo thành hỗn hợp II. Chất hấp phụ B thu được bằng cách cán khuôn thành hạt, kết tinh tại chỗ và trao đổi ion. Lớp trong của nó là lớp hấp phụ bên trong có chứa sàng phân tử X giàu silic oxit và lớp ngoài là lớp hấp phụ bên ngoài có chứa sàng phân tử X nghèo silic oxit, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 98,4% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 1,6% khối

lượng. 1 g và 50 g chất hấp phụ B được lấy ra tương ứng để xác định khả năng hấp phụ toluen và hiệu suất hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 6

Chất hấp phụ dạng lớp compozit được chuẩn bị theo quy trình trong Ví dụ 4, ngoại trừ trong bước (1): 68 kg sàng phân tử X giàu silic oxit b được chuẩn bị trong Ví dụ 3 và 5,13 kg cao lanh được trộn đều để thu được hỗn hợp I, 25 kg sàng phân tử X nghèo silic oxit a được tạo ra trong Ví dụ 1 và 1,87 kg cao lanh được trộn đều để tạo thành hỗn hợp II. Chất hấp phụ C thu được bằng cách cán khuôn thành hạt, kết tinh tại chỗ và trao đổi ion. Lớp trong của nó là lớp hấp phụ bên trong có chứa sàng phân tử X giàu silic oxit và lớp ngoài là lớp hấp phụ bên ngoài có chứa sàng phân tử X nghèo silic oxit, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 98,5% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 1,5% khối lượng. 1 g và 50 g chất hấp phụ C được lấy ra tương ứng để xác định khả năng hấp phụ toluen và hiệu suất hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 7

Chất hấp phụ dạng lớp compozit được chuẩn bị theo quy trình trong Ví dụ 4, ngoại trừ trong bước (1): 78 kg sàng phân tử X giàu silic oxit b được chuẩn bị trong Ví dụ 3 và 5,87 kg cao lanh được trộn đều để thu được hỗn hợp I, 15 kg sàng phân tử X nghèo silic oxit c được tạo ra trong Ví dụ 2 và 1,13 kg cao lanh được trộn đều để tạo thành hỗn hợp II. Chất hấp phụ D thu được bằng cách cán khuôn thành hạt, kết tinh tại chỗ và trao đổi ion. Lớp trong của nó là lớp hấp phụ bên trong có chứa sàng phân tử X giàu silic oxit và lớp ngoài là lớp hấp phụ bên ngoài có chứa sàng phân tử X nghèo silic oxit, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 97,9% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 2,1% khối lượng. 1 g và 50 g chất hấp phụ D được lấy ra tương ứng để xác định khả năng hấp phụ toluen và hiệu suất hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 8

Chất hấp phụ dạng lớp compozit được chuẩn bị theo quy trình trong Ví dụ 4, ngoại trừ trong bước (1): 68 kg sàng phân tử X giàu silic oxit b được chuẩn bị trong Ví dụ 3 và 5,13 kg cao lanh được trộn đều để thu được hỗn hợp I, 25 kg sàng phân tử X nghèo silic oxit c được tạo ra trong Ví dụ 2 và 1,87 kg cao lanh được trộn đều để tạo thành hỗn hợp II.

Chất hấp phụ E thu được bằng cách cán khuôn thành hạt, kết tinh tại chỗ và trao đổi ion. Lớp trong của nó là lớp hấp phụ bên trong có chứa sàng phân tử X giàu silic oxit và lớp ngoài là lớp hấp phụ bên ngoài có chứa sàng phân tử X nghèo silic oxit, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 98,0% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 2,0% khối lượng. 1 g và 50 g chất hấp phụ E được lấy ra tương ứng để xác định khả năng hấp phụ toluen và hiệu suất hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 9

Chất hấp phụ dạng lớp compozit được chuẩn bị theo quy trình trong Ví dụ 4, ngoại trừ trong bước (1): 58 kg sàng phân tử X giàu silic oxit b được chuẩn bị trong Ví dụ 3 và 4,37 kg cao lanh được trộn đều để thu được hỗn hợp I, 35 kg sàng phân tử X nghèo silic oxit c được tạo ra trong Ví dụ 2 và 2,63 kg cao lanh được trộn đều để tạo thành hỗn hợp II. Chất hấp phụ F thu được bằng cách cán khuôn thành hạt, kết tinh tại chỗ và trao đổi ion. Lớp trong của nó là lớp hấp phụ bên trong có chứa sàng phân tử X giàu silic oxit và lớp ngoài là lớp hấp phụ bên ngoài có chứa sàng phân tử X nghèo silic oxit, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 98,2% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 1,8% khối lượng. 1 g và 50 g chất hấp phụ F được lấy ra tương ứng để xác định khả năng hấp phụ toluen và hiệu suất hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 1

93 kg sàng phân tử X nghèo silic oxit được tạo ra trong Ví dụ 1 và 7 kg cao lanh được trộn đều, đưa vào mâm xoay và cán trong khi đồng thời phun vào một lượng nước deion thích hợp để bột chất rắn kết tụ lại thành các hạt cầu. Lượng nước phun vào trong quá trình cán chiếm 8% theo khối lượng trong tổng khối lượng bột rắn. Các hạt được sàng, và hạt có kích thước 300-850 μm được đem sấy khô trong 10 giờ ở 80°C và sau đó được nung ở 540°C trong 4 giờ. Sau đó, quá trình kết tinh tại chỗ và trao đổi ion được thực hiện theo như bước (2) và bước (3) trong Ví dụ 4 để thu được chất hấp phụ G, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 98,3% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 1,7% khối lượng. 1 g và 50 g chất hấp phụ G được lấy ra tương ứng để xác định khả năng hấp phụ toluen và hiệu suất hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 2

Chất hấp phụ được chuẩn bị theo quy trình trong Ví dụ so sánh 1, ngoại trừ là 93 kg sàng phân tử X giàu silic oxit b được tạo ra trong Ví dụ 3 và 7 kg cao lanh được trộn đều, và chất hấp phụ H thu được bằng cách cán khuôn thành hạt cầu, kết tinh tại chỗ và trao đổi ion, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 97,5% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 2,5% khối lượng. 1 g và 50 g chất hấp phụ H được lấy ra tương ứng để xác định khả năng hấp phụ toluen và hiệu suất hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 3

25 kg sàng phân tử X nghèo silic oxit a được tạo ra trong Ví dụ 1, 68 kg sàng phân tử giàu silic oxit b được tạo ra trong Ví dụ 3 và 7 kg cao lanh được trộn đều, đưa vào mâm xoay và cán trong khi đồng thời phun vào một lượng nước deion thích hợp để bột chất rắn kết tụ lại thành các hạt cầu. Lượng nước phun vào trong quá trình cán chiếm 8% theo khối lượng trong tổng khối lượng bột rắn. Các hạt được sàng, và hạt có kích thước 300-850 μm được đem sấy khô trong 10 giờ ở 80°C và sau đó được nung ở 540°C trong 4 giờ. Sau đó, quá trình kết tinh tại chỗ và trao đổi ion được thực hiện theo như bước (2) và bước (3) trong Ví dụ 4 để thu được chất hấp phụ I, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 98,5% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 1,5% khối lượng. 1 g và 50 g chất hấp phụ I được lấy ra tương ứng để xác định khả năng hấp phụ toluen và hiệu suất hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 4

Chất hấp phụ được chuẩn bị theo quy trình trong Ví dụ so sánh 3, ngoại trừ là 25 kg sàng phân tử X nghèo silic oxit c được tạo ra trong Ví dụ 2 được sử dụng thay cho sàng phân tử X nghèo silic oxit a để thu được chất hấp phụ J, trong đó hàm lượng của sàng phân tử X chiếm 98,0% khối lượng, hàm lượng của chất nền là 2,0% khối lượng. 1 g và 50 g chất hấp phụ J được lấy ra tương ứng để xác định khả năng hấp phụ toluen và hiệu suất hấp phụ. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 10

Thí nghiệm phân tách p-xylene với chất hấp phụ A được thực hiện trong hệ thống giả chuyển động quy mô nhỏ với dòng ngược chảy liên tục.

Thiết bị phân tách giả chuyển động quy mô nhỏ bao gồm 24 cột hấp phụ nối liên tiếp nhau, mỗi cột dài 195 mm và đường kính bên trong cột là 30 mm. Tổng lượng chất hấp phụ được nạp vào cột là 3300 ml. Phần đầu và phần đuôi của chuỗi 24 cột được nối với bơm tuần hoàn để tạo thành vòng khép kín như được thể hiện trên Fig.6. Bốn dòng vào hoặc ra, bao gồm nguyên liệu nạp vào, chất giải hấp phụ, chất chiết, và sản phẩm tinh lọc chia 24 cột hấp phụ thành 4 vùng, cụ thể là 7 cột hấp phụ nằm giữa dòng cấp nguyên liệu (cột 15) và dòng sản phẩm tinh chế (cột 21) tạo thành vùng hấp phụ, 9 cột hấp phụ nằm giữa dòng chất chiết (cột 6) và dòng cấp nguyên liệu (cột 14) tạo thành vùng tinh chế, 5 cột hấp phụ nằm giữa dòng chất giải hấp phụ (cột 1) và dòng chất chiết (cột 5) tạo thành vùng giải hấp phụ, và 3 cột hấp phụ nằm giữa dòng sản phẩm tinh lọc (cột 22) và dòng chất giải hấp phụ (cột 24) tạo thành vùng đệm. Nhiệt độ của toàn bộ hệ thống hấp phụ được kiểm soát ở 145°C, và áp suất là 0,8MPa.

Trong quá trình vận hành, chất hấp phụ toluen và nguyên liệu được bơm vào liên tục cho hệ thống giả chuyển động với tốc độ dòng tương ứng là 2118 ml/giờ và 1925 ml/giờ, và chất chiết và sản phẩm tinh lọc được rút ra hệ thống giả chuyển động mô phỏng với tốc độ tương ứng là 1540 ml/giờ và 2503 ml/giờ. Thành phần (tính theo khối lượng) nguyên liệu nạp vào là: 9,3% etylbenzen, 18,5% p-xylen, 45,5% meta-xylen, 17,4% o-xylen và 9,3% là thành phần không thơm.

Tốc độ dòng của bơm tuần hoàn được đặt là 4890 ml/giờ, và bốn dòng được chuyển động tương thích bởi một cột hấp phụ theo cùng hướng của dòng chất lỏng mỗi 80 giây (trên Fig.6, từ đường nét liền đến đường nét chấm). Trong điều kiện hoạt động ổn định, độ tinh khiết của p-xylen thu được nhờ chất hấp phụ A là 99,80% (về mặt khối lượng), và hiệu suất phân tách là 98,53% (theo khối lượng).

Ví dụ 11

Thiết bị phân tách giả chuyển động quy mô nhỏ được nhồi vào chất hấp phụ B, và thí nghiệm phân tách p-xylen bằng hấp phụ được thực hiện theo quy trình trong Ví dụ 10. Độ tinh khiết của p-xylen thu được dưới điều kiện vận hành ổn định là 99,80% và hiệu suất đạt 98,95% (theo khối lượng).

Ví dụ so sánh 5

Thiết bị phân tách giả chuyển động quy mô nhỏ được nhồi vào chất hấp phụ so sánh G, và thí nghiệm phân tách p-xylene bằng hấp phụ được thực hiện theo quy trình trong Ví dụ 10. Độ tinh khiết của p-xylene thu được dưới điều kiện vận hành ổn định là 98,71% và hiệu suất đạt 97,55% (theo khối lượng).

Ví dụ so sánh 6

Thiết bị phân tách giả chuyển động quy mô nhỏ được nhồi vào chất hấp phụ so sánh H, và thí nghiệm phân tách p-xylene bằng hấp phụ được thực hiện theo quy trình trong Ví dụ 10. Độ tinh khiết của p-xylene thu được dưới điều kiện vận hành ổn định là 98,86% và hiệu suất đạt 97,43% (theo khối lượng).

Ví dụ so sánh 7

Thiết bị phân tách giả chuyển động quy mô nhỏ được nhồi vào chất hấp phụ so sánh I, và thí nghiệm phân tách p-xylene bằng hấp phụ được thực hiện theo quy trình trong Ví dụ 10. Độ tinh khiết của p-xylene thu được dưới điều kiện vận hành ổn định là 99,26% và hiệu suất đạt 98,05% (theo khối lượng).

Ví dụ so sánh 8

Thiết bị phân tách giả chuyển động quy mô nhỏ được nhồi vào chất hấp phụ so sánh J, và thí nghiệm phân tách p-xylene bằng hấp phụ được thực hiện theo quy trình trong Ví dụ 10. Độ tinh khiết của p-xylene thu được dưới điều kiện vận hành ổn định là 99,10% và hiệu suất đạt 98,01% (theo khối lượng).

Bảng 1

Ví dụ	Chất hấp phụ	Khả năng hấp phụ, mg/g	Độ chọn lọc hấp phụ			[SA] ₁₀₋₉₀ , ml	[SD] ₉₀₋₁₀ , ml	$\beta_{PX/T}$
			$\beta_{P/E}$	$\beta_{P/M}$	$\beta_{P/O}$			
4	A	168	2,03	3,34	2,92	15,76	16,06	0,981
5	B	165	2,06	3,39	2,97	15,86	16,17	0,981
6	C	162	2,10	3,46	3,03	15,90	16,21	0,981
7	D	172	1,99	3,32	2,91	15,56	15,90	0,979
8	E	170	2,00	3,35	2,94	15,60	15,92	0,980

9	F	169	2,04	3,40	2,98	15,66	16,03	0,977
Ví dụ so sánh 1	G	158	2,10	3,12	2,75	15,98	16,31	0,980
Ví dụ so sánh 2	H	173	1,96	3,36	2,94	15,69	16,00	0,981
Ví dụ so sánh 3	I	162	2,05	3,26	2,81	15,93	16,25	0,980
Ví dụ so sánh 4	J	170	1,97	3,29	2,84	15,64	15,95	0,981

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất hấp phụ kết tụ dạng lớp phức hợp (compozit), bao gồm lớp hấp phụ bên ngoài chứa sàng phân tử X nghèo silic oxit và lớp hấp phụ bên trong chứa sàng phân tử X giàu silic oxit, sàng phân tử X nghèo silic oxit có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit là 2,07-2,18, sàng phân tử X giàu silic oxit có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit là 2,2-2,5; chất hấp phụ theo % khối lượng chứa 95,0-100% sàng phân tử X và 0-5,0% chất nền, các vị trí cation của sàng phân tử X trong chất hấp phụ được chiếm giữ bởi các kim loại nhóm IIA hoặc được chiếm giữ đồng thời bởi kim loại nhóm IA và kim loại nhóm IIA.

2. Chất hấp phụ theo điểm 1, trong đó chất hấp phụ bao gồm 95,0-99,5% theo khối lượng sàng phân tử X và 0,5-3,0% theo khối lượng chất nền.

3. Chất hấp phụ theo điểm 1, trong đó hàm lượng sàng phân tử X nghèo silic oxit trong chất hấp phụ chiếm 5-40% tổng khối lượng sàng phân tử X.

4. Chất hấp phụ theo điểm 1, trong đó sàng phân tử X nghèo silic oxit là sàng phân tử X cỡ nano tự kết tụ, và kích thước hạt của sàng phân tử X tự kết tụ là 1,0-3,0 μm , và kích thước tinh thể của sàng phân tử X cỡ nano là 0,1-0,8 nm.

5. Chất hấp phụ theo điểm 1, trong đó kích thước tinh thể của sàng phân tử X giàu silic oxit là 0,1-2,5 μm .

6. Chất hấp phụ theo điểm 1, trong đó kim loại thuộc nhóm IIA là Ba và kim loại thuộc nhóm IA là ít nhất một trong ba kim loại bao gồm K, Li và Na.

7. Chất hấp phụ theo điểm 1, trong đó chất nền là phần vật chất còn lại sau quá trình biến đổi kết tinh tại chỗ của khoáng cao lanh.

8. Chất hấp phụ theo điểm 7, trong đó khoáng cao lanh ít nhất là một trong các loại khoáng bao gồm kaolinit, dickit, nacrit, gạch chịu lửa và haloysit.

9. Quy trình sản xuất chất hấp phụ theo điểm 1 hoặc 2, bao gồm các bước sau:

(1) cán khuôn thành hạt: trộn đều sàng phân tử X giàu silic oxit với chất kết dính theo tỷ lệ khối lượng là 88-95:5-12, đặt chúng vào mâm xoay và cán đồng thời với phun nước để các vật chất rắn kết tụ lại thành dạng hạt để làm lõi bên trong; sau đó bổ sung hỗn

hợp sàng phân tử X nghèo silic oxit dạng bột và chất kết dính được trộn theo tỷ lệ 88-95:5-12 về khối lượng, tiếp tục phun nước và cán để tạo thành lớp ngoài cho hạt, thu lấy hạt có kích thước 300-850 μm , sấy khô và sau đó nung ở 500-700°C,

(2) kết tinh tại chỗ: lấy các hạt đã nung ở bước (1), tiến hành xử lý kết tinh tại chỗ với dung dịch kiềm, và sau đó sấy khô, trong đó dung dịch kiềm là một dung dịch hỗn hợp của natri hydroxit và kali hydroxit với nồng độ ion hydroxit trong dung dịch hỗn hợp là 0,1-3,0 mol/L, và tỷ lệ mol của $\text{K}^+(\text{Na}^++\text{K}^+)$ là 0,1-0,6,

(3) trao đổi ion: trao đổi cation của hạt đã sấy khô trong bước (2) với dung dịch muối tan của kim loại nhóm IIA hoặc với dung dịch muối tan của kim loại nhóm IIA và dung dịch muối tan của kim loại nhóm IA, và sau đó sấy khô và hoạt hóa.

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó trong bước (1), khi cán thành hạt cầu, lượng nước cho vào chiếm 6-22% theo khối lượng tổng khối lượng chất rắn.

11. Quy trình theo điểm 9, trong đó trong bước (1), sàng phân tử X nghèo silic oxit chiếm 5-40% tổng khối lượng sàng phân tử X.

12. Quy trình theo điểm 9, trong đó nhiệt độ cho quá trình kết tinh tại chỗ với dung dịch kiềm là 80-100°C.

13. Quy trình theo điểm 9, trong đó trong bước (3), hạt cầu đã sấy khô trong bước (2) được trao đổi cation với dung dịch hỗn hợp của muối tan của kim loại nhóm IIA và muối tan của kim loại nhóm IA, hoặc hạt cầu đã sấy khô trong bước (2) được trao đổi cation tương ứng với dung dịch muối tan của kim loại nhóm IIA hoặc dung dịch muối tan của kim loại nhóm IA.

14. Quy trình theo điểm 9, trong đó dung dịch muối tan của kim loại nhóm IIA được chọn từ nhóm bao gồm bari nitrat hoặc bari clorua, và dung dịch muối tan của kim loại nhóm IA được chọn từ ít nhất một trong các muối nitrat và clorua của chúng.

15. Quy trình theo điểm 14, trong đó kim loại thuộc nhóm IA là ít nhất một trong ba kim loại bao gồm K, Li và Na.

16. Quy trình theo điểm 9, trong đó sàng phân tử X nghèo silic oxit là loại sàng phân tử X tự kết tụ, và quy trình sản xuất chúng bao gồm các bước sau:

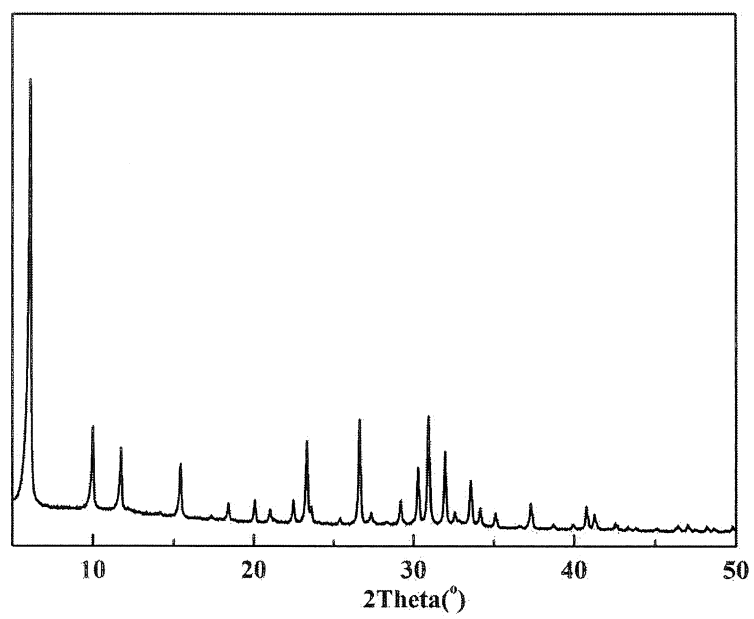
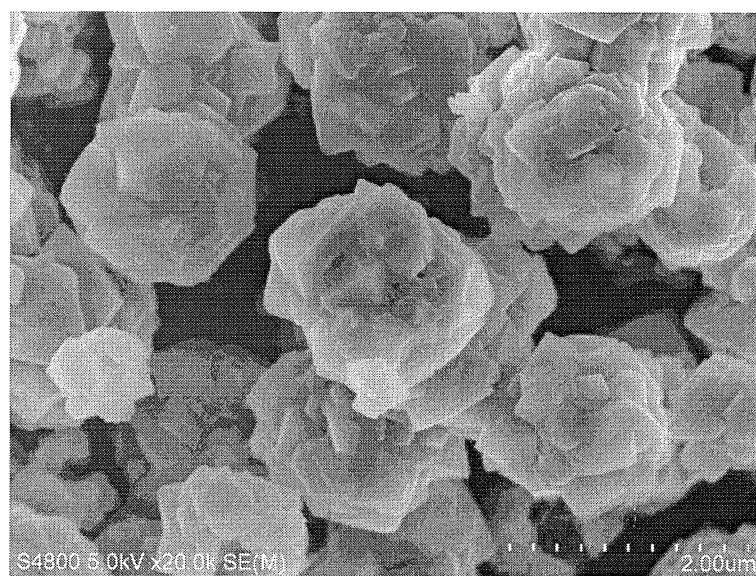
(i) trộn nguồn silic, nhôm, nước và natri hydroxit theo tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2-25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=3-30$, và $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=100-500$, và giả hóa hỗn hợp ở $0-60^\circ\text{C}$ trong 1-72 giờ để tạo ra chất phản ứng trực tiếp,

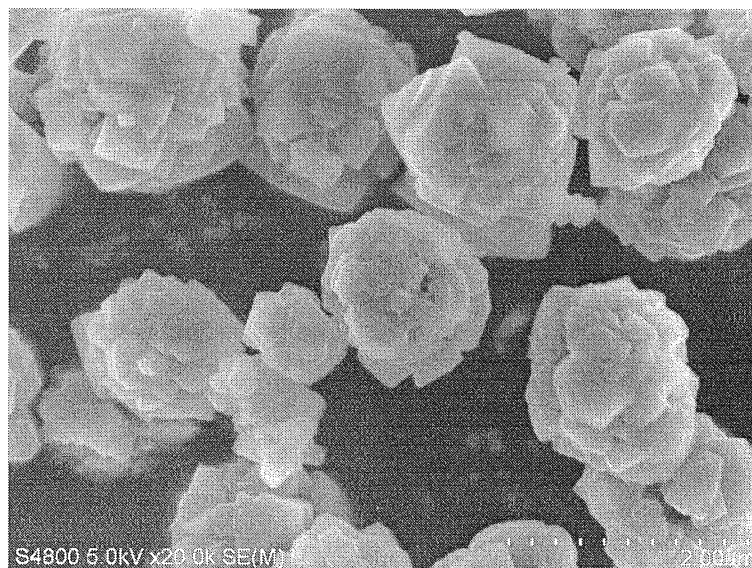
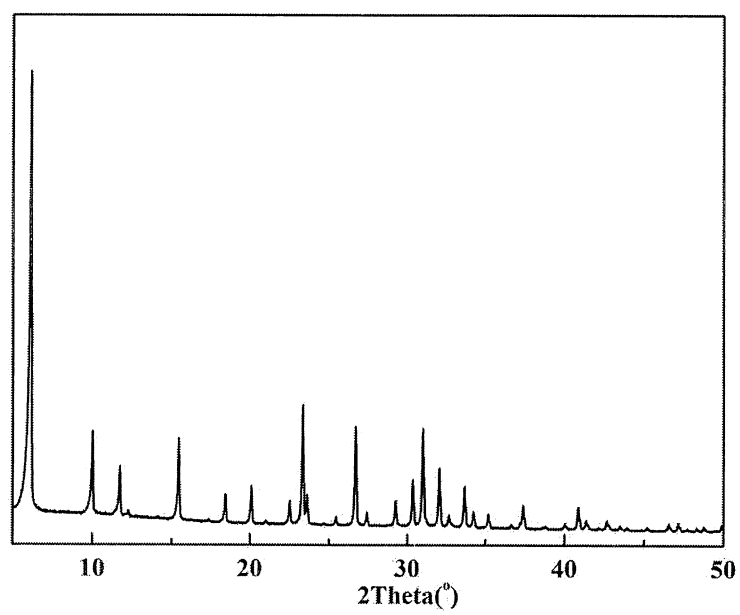
(ii) trộn đều bazơ vô cơ, nguồn kali, nguồn nhôm, nguồn silic, chất phản ứng trực tiếp đã chuẩn bị trong bước (i) và nước để tạo thành hệ thống tổng hợp sàng phân tử sao cho các tỷ lệ mol của nguyên liệu trong hệ thống tổng hợp là: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,0-2,5$, $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,8-4,0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40-96$, $\text{K}^+/(\text{K}^++\text{Na}^+)=0,10-0,65$, trong đó M là Na và K, tỷ lệ mol của Al_2O_3 trong chất phản ứng trực tiếp so với tổng lượng Al_2O_3 trong hệ thống tổng hợp sàng phân tử là 0,01-2,0%,

(iii) hệ thống tổng hợp sàng phân tử của bước (ii) được kết tinh thủy nhiệt ở $50-120^\circ\text{C}$ trong 2-72 giờ, và chất rắn thu được sau kết tinh được rửa và làm khô để thu được sàng phân tử X tự kết tụ.

17. Quy trình theo điểm 16, trong đó nguồn nhôm được chọn từ ít nhất một trong các chất bao gồm natri metaaluminat kiềm yếu, nhôm oxit, nhôm hydroxit, nhôm sunfat, nhôm clorua, nhôm nitrat và natri aluminat.

18. Quy trình theo điểm 17, trong đó lượng Na_2O trong natri metaaluminat kiềm yếu chiếm 7,6-23,7% khối lượng và lượng Al_2O_3 chiếm 7,0-15,0% khối lượng.

**Fig.1****Fig.2**

**Fig.3****Fig.4**

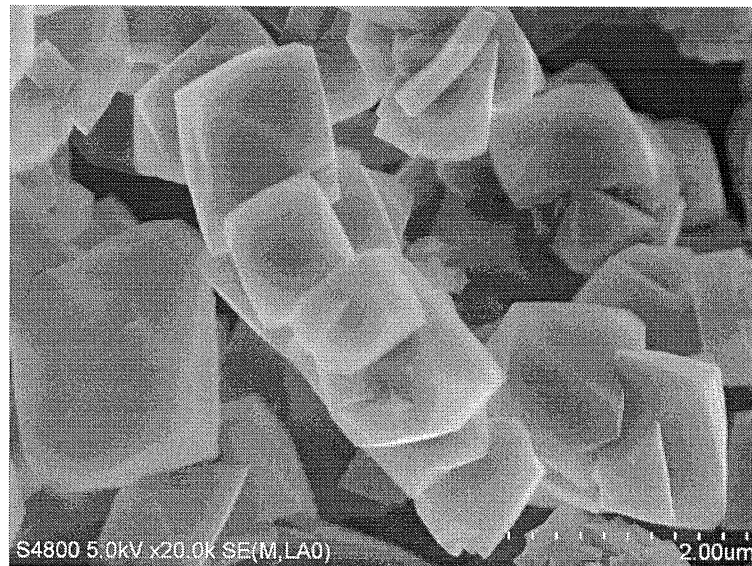


Fig.5

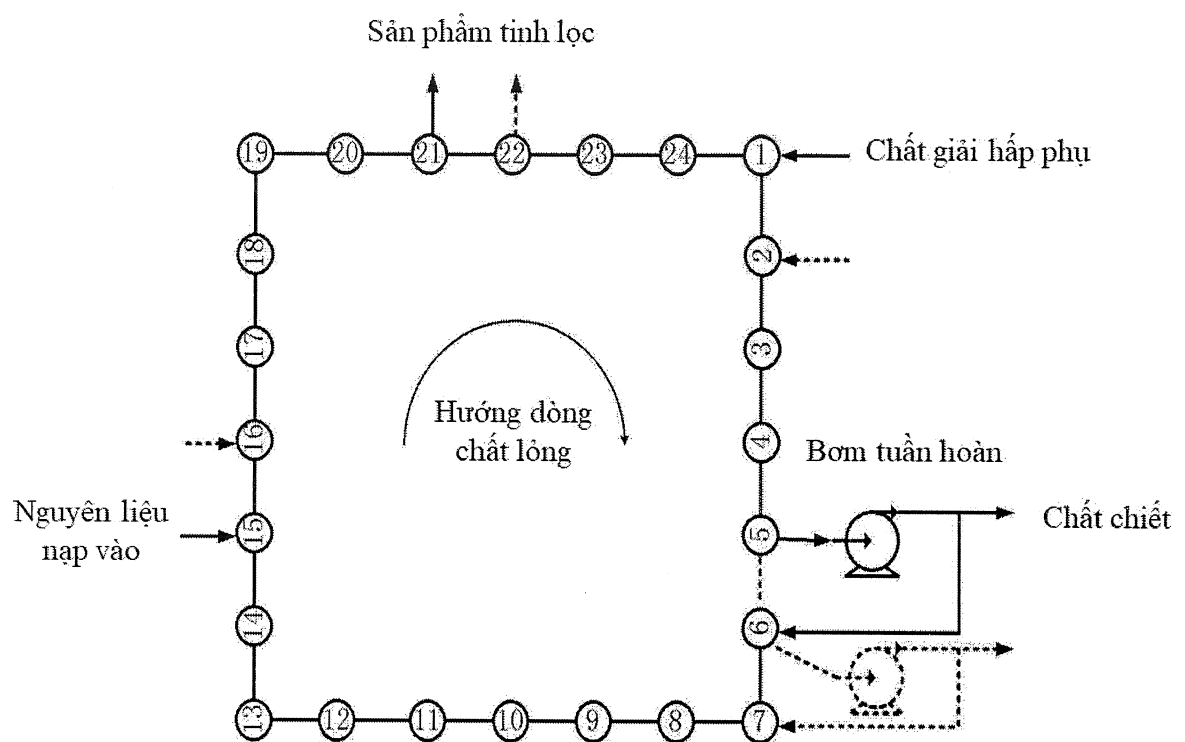


Fig.6