



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

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

(11)



1-0024336

(51)⁷ B01J 20/18; B01J 19/18; C07D 7/13; (13) B
C01B 39/02; C01B 39/18; B01D 53/02;
B01J 20/30

(21) 1-2013-02468

(22) 23/03/2012

(86) PCT/US2012/030238 23/03/2012

(87) WO2012/134973 04/10/2012

(30) 61/469,879 31/03/2011 US; 13/425,774 21/03/2012 US

(45) 27/07/2020 388

(43) 25/12/2013 309A

(73) UOP LLC (US)

25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, United States of America

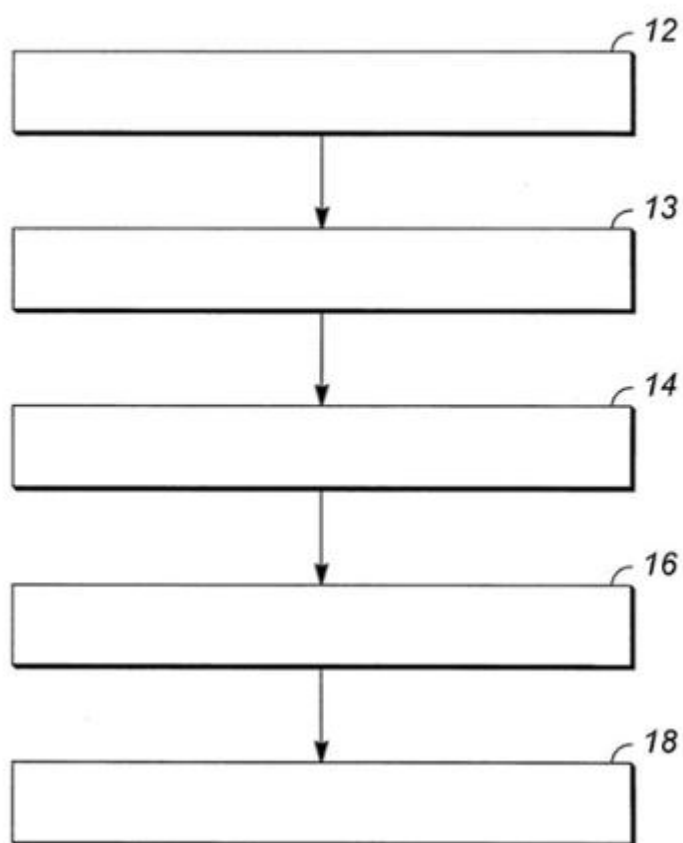
(72) Jack E. HURST (US); Linda S. CHENG (US).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) CHẤT HẤP PHỤ ZEOLIT KHÔNG CÓ CHẤT KẾT DÍNH, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VÀ QUY TRÌNH TÁCH HẤP PHỤ SỬ DỤNG CHẤT HẤP PHỤ ZEOLIT NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, phương pháp sản xuất chất hấp phụ zeolit BaKX và phương pháp phân tách hấp phụ sử dụng chất hấp phụ được đề xuất theo sáng chế. Chất hấp phụ bao gồm zeolit X thứ nhất có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0; zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính trong đó tỷ lệ zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính trên zeolit X thứ nhất nằm trong khoảng từ 10:90 đến 20:80 theo trọng lượng; và bari và kali tại các vị trí có thể trao đổi cation trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Kali nằm trong khoảng từ 0,9% trọng lượng đến 1,5% trọng lượng và bari nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 34% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

10



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các chất hấp phụ zeolit, phương pháp sản xuất chất hấp phụ, và quy trình tách hấp phụ chọn lọc sử dụng chất hấp phụ này. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, phương pháp sản xuất chúng, và phương pháp thu hồi para-xylen từ xylen hỗn hợp trong quy trình tách hấp phụ chọn lọc sử dụng chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quy trình hấp phụ lớp di chuyển mô phỏng (simulated moving bed - SMB) được sử dụng thương mại với số lượng phân tách trong hóa dầu phạm vi lớn để thu hồi para-xylen có độ tinh khiết cao từ các xylen hỗn hợp. Như được sử dụng ở đây, “các xylen hỗn hợp” dùng để chỉ hỗn hợp các đồng phân thơm C8 bao gồm etyl benzen, para-xylen, meta-xylen, và ortho-xylen. Para-xylen có độ tinh khiết cao được sử dụng để sản xuất sợi, nhựa và màng polyeste. Para-xylen thường được chuyển hóa thành axit terephthalic hoặc dimethyl terephthalat, mà sau đó được cho phản ứng với etylen glycol để tạo thành polyetylen terephthalat, nguyên liệu thô cho hầu hết các polyeste.

Công nghệ thông thường được sử dụng trong khi thực hiện các quy trình tách hấp phụ lớp di chuyển mô phỏng được mô tả và thực hiện rộng rãi. Thông thường, quy trình mô phỏng hấp phụ lớp di chuyển với dòng nguyên liệu lỏng chảy ngược chiều liên tục trên chất hấp phụ. Nguyên liệu và sản phẩm đi vào và đi ra khỏi các lớp hấp phụ liên tục, ở các thành phần gần như không đổi. Việc tách hấp phụ được hoàn thành bằng cách lợi dụng độ chênh lệch ái lực của chất hấp phụ đối với para-xylen so với các đồng phân thơm C8 khác.

Các chất hấp phụ thông thường được sử dụng trong các quy trình hấp phụ lớp di chuyển mô phỏng thường bao gồm các zeolit aluminosilicat tinh thể và có thể bao gồm cả các aluminosilicat tự nhiên và tổng hợp. Các zeolit aluminosilicat tinh

thể thích hợp để sử dụng như là chất hấp phụ chọn lọc đối với para-xylene bao gồm các zeolit có cấu trúc khung aluminosilicat trong đó các khối tứ diện silic oxit và nhôm oxit được liên kết chặt chẽ với nhau trong một mạng lưới tinh thể ba chiều mở. Các khối tứ diện được liên kết ngang bằng cách chia sẻ các nguyên tử oxy, với khoảng cách giữa các khối tứ diện được chiếm giữ bởi phân tử nước trước khi dehydrat hóa một phần hoặc toàn bộ zeolit. Kết quả dehydrat hóa trong tinh thể đan xen với các kênh có kích thước phân tử. Ở dạng hydrat hóa các zeolit aluminosilicat tinh thể thường được biểu diễn bằng công thức: $M_{2/n}O:Al_2O_3:wSiO_2:yH_2O$ với “M” là cation cân bằng điện hóa trị của khối tứ diện và thường được xem như là vị trí tích điện dương có thể trao đổi, “n” là hóa trị của cation, “w” là số mol của SiO_2 , và “y” là số mol của nước. Các zeolit aluminosilicat tinh thể này có công dụng như là chất hấp phụ với cấu trúc mao quản được xác định tương đối chính xác. Loại zeolit aluminosilicat chính xác thường được xác định bằng tỷ lệ mol silic oxit:nhôm oxit cụ thể và các kích thước lỗ của các cấu trúc khung.

Cation (M) chiếm giữ các vị trí tích điện dương có thể trao đổi trong chất hấp phụ zeolit có thể được thay thế bằng các cation khác bằng các phương pháp trao đổi ion đã được biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực aluminosilicat tinh thể. Các aluminosilicat tinh thể, như zeolit X với các cation bari và kali ở các vị trí tích điện dương có thể trao đổi trong zeolit, được biết đến là hấp phụ chọn lọc para-xylene trong hỗn hợp chứa ít nhất một đồng phân thơm C8 khác.

Nói chung, các chất hấp phụ zeolit được sử dụng trong các quy trình tách chứa vật liệu tinh thể zeolit được phân tán trong chất vô định hình hoặc chất nền vô cơ, có các kênh dẫn và khoang trống bên trong có thể dẫn chất lỏng đi vào vật liệu tinh thể. Silic oxit, nhôm oxit hoặc đất sét nhất định và hỗn hợp của chúng thường là các vật liệu chất nền vô cơ, đóng vai trò là “chất kết dính” để tạo ra hoặc kết tụ các hạt tinh thể zeolit mà nếu không sẽ tạo thành dạng bột mịn. Do đó, các chất hấp phụ zeolit đã kết tụ có thể ở dạng hạt như vật liệu ép, cốt liệu, bánh, khối cầu như hạt, hạt nhỏ, hoặc tương tự.

Chất kết dính thường là trơ và không góp phần vào bất kỳ sự hấp phụ chọn lọc nào. Các nỗ lực đã được thực hiện để cải thiện hiệu suất hấp phụ bằng cách tăng phần chọn lọc (thể tích zeolit) bên trong chất hấp phụ bằng cách chuyển hóa chất

kết dính thành zeolit chọn lọc trong quy trình chuyển hóa được gọi là “zeolit hóa”, trong khi vẫn duy trì độ bền và độ rỗng lớn của chất hấp phụ zeolit. Quy trình chuyển hóa này dẫn đến tạo ra chất hấp phụ zeolit “không có chất kết dính”. Trong khi quy trình chuyển hóa này có kết quả làm tăng hiệu suất hấp phụ, còn làm tăng hiệu quả của quy trình và giảm chi phí hoạt động cho các quy trình tách hấp phụ. Công bố đơn sáng chế quốc tế số WO2011/011190 mô tả chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, trong đó hàm lượng Kali (K) nằm trong khoảng từ 0,25 đến 0,9% trọng lượng và hàm lượng Bari (Ba) lớn hơn 31,6% trọng lượng của chất hấp phụ không có chất kết dính.

Theo đó, sáng chế mong muốn đề xuất chất hấp phụ không có chất kết dính và các phương pháp thu hồi para-xylene có độ tinh khiết cao từ hỗn hợp nguyên liệu có ít nhất một đồng phân thơm C8 khác trong quy trình tách hấp phụ sử dụng chất hấp phụ không có chất kết dính sao cho hiệu quả của quy trình được nâng cao và chi phí thực hiện thấp. Ngoài ra, sáng chế còn mong muốn đề xuất chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính cái mà có thể giảm lượng chất hấp phụ và chất giải hấp phụ cần có để xử lý một lượng nguyên liệu cố định. Sáng chế cũng mong muốn đề xuất phương pháp sản xuất chất hấp phụ không có chất kết dính như thế. Ngoài ra, các đặc điểm và thuộc tính mong muốn khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng khi tham khảo phần mô tả chi tiết sáng chế và các điểm yêu cầu bảo hộ sau đây, cùng với các hình vẽ kèm theo và phần tình trạng kỹ thuật này của sáng chế.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, phương pháp sản xuất chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và quy trình tách hấp phụ para-xylene từ hỗn hợp nguyên liệu bao gồm ít nhất một đồng phân thơm C8 khác sử dụng chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Theo một phương án, sáng chế đề xuất chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính bao gồm: zeolit X thứ nhất có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit là từ 2,0 đến 3,0; zeolit X được chuyển hóa chất kết dính trong đó tỷ lệ zeolit X được chuyển hóa chất kết dính trên zeolit X thứ nhất nằm trong khoảng từ 1: 9 đến 1:4 theo trọng lượng; và bari và kali ở các vị trí có thể trao đổi cation trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, trong đó lượng kali nằm trong khoảng từ 0,9% trọng lượng đến 1,5% trọng

lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và lượng bari nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 34% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

Theo phương án khác, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính bao gồm: tạo ra các khối kết tụ có các vị trí có thể trao đổi ion, các khối kết tụ được tạo ra từ zeolit X có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit là từ 2,0 đến 3,0, chất kết dính đất sét kaolin (cao lanh), và carboxymetyl xenluloza. Các khối kết tụ được kích hoạt để chuyển hóa chất kết dính đất sét kaolin thành chất kết dính đất sét meta-kaolin và chất kết dính đất sét meta-kaolin được chuyển hóa thành zeolit X được chuyển hóa chất kết dính. Carboxymetyl xenluloza bị tiêu tán. Các vị trí có thể trao đổi ion được trao đổi với bari và kali để tạo ra chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính trong đó kali chiếm khoảng từ 0,9% trọng lượng đến 1,5% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và bari chiếm khoảng từ 30% trọng lượng đến 34% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính; và chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính được sấy khô.

Theo phương án khác nữa, sáng chế đề xuất quy trình phân tách para-xylen từ hỗn hợp nguyên liệu gồm ít nhất một đồng phân thơm C8 khác. Quy trình bao gồm: cho hỗn hợp nguyên liệu tiếp xúc với chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính gồm có phần zeolit X thứ nhất có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0; phần zeolit X được chuyển hóa chất kết dính; và bari và kali ở các vị trí có thể trao đổi cation trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, trong đó kali chiếm khoảng từ 0,9% trọng lượng đến 1,5% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và bari chiếm khoảng từ 30% trọng lượng đến 34% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Para-xylen tạo ra được hấp phụ lên trên chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Phần được hấp phụ ít chọn lọc của hỗn hợp nguyên liệu không tiếp xúc với chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính dưới dạng dòng tinh chế; và para-xylen được thu hồi từ chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính nhờ giải hấp với chất giải hấp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ khối mô tả phương pháp sản xuất chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính theo các phương án của sáng chế.

Fig.2 là sơ đồ khối minh họa các bước của quy trình sử dụng chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính trong bộ tách hấp phụ trên Fig.3 theo các phương án của sáng chế.

Fig.3 là sơ đồ minh họa đơn giản cho buồng hấp phụ bốn khu vực của bộ tách hấp phụ chứa chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính theo phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

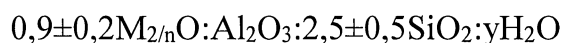
Phần mô tả chi tiết sau đây của sáng chế nhằm mục đích minh họa và không dự định giới hạn sáng chế hoặc ứng dụng và sử dụng sáng chế. Đồng thời, không có dự định bị ràng buộc bởi bất kỳ kỹ thuật nào được thể hiện trong phần tình trạng kỹ thuật của sáng chế ở trên hoặc phần mô tả chi tiết của sáng chế dưới đây.

Theo các phương án của sáng chế, chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính bao gồm phần thứ nhất là zeolit X có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) là từ 2,0 đến 3,0 và phần thứ hai là zeolit X dưới dạng zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính. Tỷ lệ giữa phần zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính so với phần zeolit X thứ nhất nằm trong khoảng từ 10:90 đến 20:80 theo trọng lượng. Tức là, zeolit X được chuyển hóa chất kết dính được tạo ra từ x phần trăm trọng lượng (% trọng lượng) chất kết dính đất sét trơ, trong đó x nằm trong khoảng từ 10% trọng lượng đến 20% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và phần zeolit X thứ nhất chiếm (100-x)% trọng lượng chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Theo một phương án, tỷ lệ giữa zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính so với phần zeolit X thứ nhất nằm trong khoảng từ 14:86 đến 18:82 trọng lượng.

Bari (Ba) và kali (K) ở các vị trí có thể trao đổi cation trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, với hàm lượng kali nằm trong khoảng từ 0,9% đến 1,5% trọng lượng và hàm lượng bari nằm trong khoảng từ 30% đến 34% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Ngoài ra, chất kết dính

đất sét tro và phần zeolit X thứ nhất có thể được trộn với carboxymetyl xenluloza trước khi tạo ra phần zeolit đã được chuyển hóa chất kết dính. Lượng carboxymetyl xenluloza nằm trong khoảng từ lớn hơn 0 đến 5% trọng lượng trên tổng trọng lượng của chất kết dính đất sét tro và phần zeolit X thứ nhất. Như được sử dụng ở đây, trọng lượng và phần trăm trọng lượng của phần zeolit X thứ nhất, zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính, chất kết dính đất sét tro, kali, bari, và natri là trên cơ sở trọng lượng không đổi, tức là, sau khi tính toán các tổn thất trong quá trình thử nghiệm LOI được mô tả sau đây. Mặc dù lượng carboxymetyl xenluloza được xác định từ trọng lượng không đổi của Zeolit X thứ nhất và chất kết dính đất sét tro, không có điều chỉnh nào được thực hiện đối với lượng carboxymetyl xenluloza để tính toán tổn thất trong quá trình thử nghiệm LOI vì gần như tất cả carboxymetyl xenluloza sẽ phân hủy ở nhiệt độ 900°C. Theo một phương án, thể tích mao quản của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính được đo bằng dụng cụ đo xâm nhập bằng thủy ngân (Hg) là từ 0,25 cc/g đến 0,35 cc/g.

Theo các phương án của sáng chế, zeolit X bao gồm zeolit aluminosilicat tinh thể đặc biệt để sử dụng trong chất hấp phụ. Ở dạng hydrat hóa, zeolit X có thể được biểu diễn trong mối quan hệ mol giữa các oxit như sau:



với "M" là ít nhất một cation có hóa trị không lớn hơn 3, giúp cân bằng điện hóa trị của tứ diện và thường được gọi như là vị trí cation có thể trao đổi, "n" là hóa trị của cation, và "y" là số mol nước (y là giá trị lên đến 9 phụ thuộc vào đặc tính của M và độ hydrat hóa của tinh thể). Zeolit X có cấu trúc mao quản được xác định tương đối chính xác. Do zeolit X được tạo ra từ đầu, nên cation "M" thường là natri chiếm ưu thế và do đó được gọi là zeolit X loại natri. Tỷ lệ mol SiO_2 / Al_2O_3 của zeolit X đã xác định là nằm trong khoảng $2,5 \pm 0,5$. Theo một phương án, zeolit X thứ nhất có tỉ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,3 đến 2,7, và thường là 2,5.

Fig.1 là sơ đồ khối minh họa phương pháp 10 để điều chế chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính theo phương án mẫu. Phương pháp bắt đầu với việc tạo ra khối kết tụ hấp phụ (bước 12) chứa zeolit X và chất kết dính tro. Zeolit X được kết tụ thành các hạt chất hấp phụ sử dụng chất kết dính tro bằng cách trộn với

nước ở nhiệt độ môi trường. Theo phương án này, chất kết dính trợ bao gồm đất sét kaolin với tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 2,2. Đất sét kaolin có sẵn, ví dụ, từ Imerys với văn phòng công ty North American ở Roswell, GA và U.S. Silica Co. ở Berkeley Springs, WV. Các hạt có thể chứa từ 80 đến 90% trọng lượng là zeolit X và từ 10 đến 20% trọng lượng là chất kết dính đất sét kaolin trên cơ sở trọng lượng không đổi. Chất kết dính đất sét kaolin giữ bột zeolit với nhau để tạo ra các hạt hấp phụ với kích thước hạt nằm trong khoảng từ 0,3 mm đến 0,8 mm. Mặc dù các khối kết tụ ở dạng hạt đã được mô tả, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó. Zeolit X và chất kết dính có thể được tạo ra ở các hạt có hình dạng khác như vật liệu ép, cốt liệu, bánh, khối cầu, hạt hoặc tương tự nhờ kết tụ và/hoặc các quy trình đã biết trong lĩnh vực chế tạo chất hấp phụ và xúc tác đã biết, bao gồm nén và ép đùn.

Theo phương án mẫu, các chất phụ gia như các polyme và các sợi cũng có thể được trộn với zeolit X và chất kết dính trợ trong bước tạo khối kết tụ 12. Ví dụ, carboxymetyl xenluloza có thể được thêm với lượng dương, tức là, lớn hơn 0, lên đến 5,0% trọng lượng so với trọng lượng tổng, kết hợp, không đổi của chất kết dính trợ và zeolit X ban đầu.

Để chuyển hóa chất kết dính đất sét kaolin thành zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính, các khối kết tụ được hoạt hóa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 625°C đến 700°C để chuyển hóa chất kết dính đất sét kaolin thành chất kết dính đất sét meta-kaolin (bước 13). Chất kết dính đất sét kaolin trải qua phản ứng dehydroxyl hóa thu nhiệt và chuyển hóa thành pha meta-kaolin hỗn độn. Nếu carboxymetyl xenluloza được thêm vào từ trước, nó có thể bị tiêu tán, tức là, bị cháy, trong bước này.

Tiếp theo, chất kết dính đất sét meta-kaolin sau đó được phân hủy bằng kiềm ở nhiệt độ 80°C bằng dung dịch natri hydroxit và chất kết dính meta-kaolin được chuyển hóa thành zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính có tỷ lệ mol silic oxit : nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 2,2 (bước 14). Với 1 g chất kết dính đất sét meta-kaolin, cần 41 g NaOH nồng độ 2,4% trọng lượng để chuyển hóa. Kết quả chuyển hóa là tăng 15% thể tích mao quản chọn lọc như được xác định qua phép đo dung lượng O₂ McBain ở nhiệt độ O₂ lỏng. Phép đo này được mô tả trong “Zeolite

Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use” của Donald W. Breck, John Wiley & Sons, 1974. Trong các chất hấp phụ zeolit không có chất kết dính, gần như không có vật liệu không phải zeolit, tức là, vật liệu không phải zeolit có mặt trong chất hấp phụ thường với lượng dưới 2% trọng lượng, thường dưới 1% trọng lượng, và thường xuyên dưới 0,5% trọng lượng. Việc không có hoặc gần như không có vật liệu không phải zeolit hoặc vật liệu vô định hình có thể được xác nhận nhờ phân tích chất hấp phụ không có chất kết dính sử dụng sự nhiễu xạ tia X và/hoặc kính hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao (High resolution scanning electron microscopy - HR-SEM) để xác định cấu trúc tinh thể.

Theo một phương án, các hạt chất hấp phụ bao gồm phần zeolit X thứ nhất (từ zeolit X đã được tạo ra hoặc điều chế ban đầu) có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng $2,5 \pm 0,5$, thường là 2,5, và phần zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính (từ chất kết dính tro) với tỷ lệ mol silic oxit : nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 2,2. Theo phương án khác, phần zeolit X thứ nhất có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,3 đến 2,7, và zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 2,2.

Trong khi việc chuyển hóa chất kết dính đất sét kaolin thành zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính đã được mô tả, tuy nhiên sáng chế không bị giới hạn ở đó. Ví dụ, các chất kết dính đất sét khác có thể được chuyển hóa thành zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính. Các ví dụ không giới hạn bao gồm các đất sét thuộc họ halosit. Ngoài ra, trong khi việc sử dụng dung dịch natri hydroxit đã được mô tả như là dung dịch kiềm để chuyển hóa chất kết dính, sáng chế cũng không bị giới hạn ở đó. Bên cạnh natri hydroxit, các dung dịch hydroxit kim loại kiềm thổ khác cũng có thể sử dụng để chuyển hóa. Các ví dụ không giới hạn bao gồm dung dịch kali hydroxit hoặc hỗn hợp của natri hydroxit và kali hydroxit.

Các hạt chất hấp phụ zeolit không có chất kết dính sau đó được cho tiếp xúc với các cation Ba^{2+} và K^+ để trao đổi ion để tạo ra “chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính” (bước 16). Theo phương án ưu tiên, gần như tất cả các vị trí natri (Na) có thể trao đổi ion của các hạt chất hấp phụ zeolit không có chất kết dính được trao đổi với bari và kali sao cho phần trăm trọng lượng của natri trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính dưới 0,15%, và có thể dưới 0,10% (trên cơ sở

trọng lượng không đổi). Các ion bari và kali được trao đổi với lượng tương đối sao cho hàm lượng kali sẽ nằm trong khoảng từ 0,9% đến 1,5% và hàm lượng bari sẽ nằm trong khoảng từ 30% đến 34%, theo trọng lượng trên cơ sở trọng lượng không đổi so với trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Tùy ý, lượng bari nằm trong khoảng từ 31% trọng lượng đến 33% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

Theo phương án khác, hàm lượng kali của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính nằm trong khoảng từ lớn hơn 0,9% trọng lượng đến 1,25% trọng lượng; một cách tùy ý, lượng kali nằm trong khoảng từ 0,95% trọng lượng đến 1,15% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính và lượng bari nằm trong khoảng từ 31% trọng lượng đến 33% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

Theo một phương án mẫu, sự trao đổi có thể thực hiện ở bước đơn lẻ với hỗn hợp bari và kali sao cho phần trăm trọng lượng của bari và kali trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính sẽ nằm trong các phạm vi được mô tả ở trên. Ngoài ra, các sự trao đổi có thể diễn ra liên tục, với mỗi bước trao đổi một lượng thích hợp các ion để tạo ra chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có phần trăm trọng lượng của các ion bari và kali nằm trong các khoảng được mô tả ở trên. Bước đơn lẻ và bước tiếp sau thay thế đều được xác định chung trên Fig.1 dưới dạng bước 16. Trong khi sự trao đổi ion được mô tả là xảy ra sau khi kết tụ zeolit X và sau khi chuyển hóa, nhưng sáng chế cũng không bị giới hạn ở đó. Việc trao đổi với bari và kali có thể xảy ra trước khi kết tụ zeolit X hoặc sau khi tạo ra các khối kết tụ và trước khi chuyển hóa, tuy nhiên một số trao đổi ion sau chuyển hóa cũng có thể được yêu cầu như khi sử dụng natri hydroxit để chuyển hóa meta-kaolin thành zeolit. Các tính toán dung tích trao đổi ion trong zeolit X được mô tả trong “Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, và Use” bởi Donald W. Breck, John Wiley & Sons, 1974.

Tiếp theo, chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính được sấy khô để cố định hàm lượng nước của nó (bước 18). Về mặt này, chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính được hoạt hóa bằng cách rửa và sấy khô các hạt đến mức tổn thất khi nung (Loss on Ignition - LOI ở 900°C) là từ 4 đến 7%. Việc sấy khô thường

được thực hiện nhờ kích hoạt nhiệt, tốt nhất là ở nhiệt độ từ 175°C đến 250°C. Hàm lượng nước của chất hấp phụ được biểu diễn ở đây dưới dạng thử nghiệm LOI được chấp nhận ở nhiệt độ 900°C. Thử nghiệm LOI được mô tả trong Phương pháp thử nghiệm UOP (UOP Test Method) số UOP954-03 (có sẵn thông qua ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA).

Như đã lưu ý ở trên, có thể thêm carboxymetyl xenluloza vào zeolit X và hỗn hợp chất kết dính đất sét trong giai đoạn tạo hạt. Việc bổ sung thêm carboxymetyl xenluloza làm tăng độ rỗng trung bình và lớn của các hạt chất hấp phụ. Như được sử dụng ở đây và thông thường, “mao quản lớn” được xác định là các mao quản có đường kính lớn hơn 50 nm và “mao quản trung bình” được xác định là các mao quản có đường kính nằm trong khoảng 2 và 50 nm. Độ rỗng trung bình và độ rỗng lớn tạo thuận lợi cho việc chuyển hóa chất kết dính bằng cách cho phép dung dịch chuyển hóa natri hydroxit chảy qua chất kết dính. Các mao quản lớn và mao quản trung bình cũng giúp tăng tốc độ chuyển khối của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Dụng cụ đo độ xốp xâm nhập bằng thủy ngân (Hg) như được mô tả trong Phương pháp thử nghiệm UOP (UOP Test Method) số UOP578-02 (có sẵn thông qua ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA) có thể được sử dụng để định lượng các mao quản lớn và mao quản trung bình, nhưng không định lượng được mao quản nhỏ.

Các chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, theo sáng chế, có thể được sử dụng trong nhiều quy trình tách hấp phụ đã biết khác nhau để thu hồi para-xylen từ hỗn hợp chứa ít nhất một đồng phân thơm C8 khác. Các ví dụ không giới hạn bao gồm: các chế độ hoạt động theo mẻ và liên tục; các hoạt động pha lỏng và pha khí; các hoạt động lớp cố định, lớp di chuyển và lớp di chuyển mô phỏng; và các dòng ngược chiều và cùng chiều. Theo phương án mẫu, chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính được sử dụng trong quy trình tách hấp phụ dòng ngược chiều, pha lỏng, lớp di chuyển mô phỏng để thu hồi para-xylen từ hỗn hợp các xylen. Các chất hấp phụ chọn lọc hấp phụ para-xylen.

Theo phương án được thể hiện trên Fig.2, quy trình 40 bao gồm bước cho nguyên liệu xylen hỗn hợp ở các điều kiện hấp phụ pha lỏng tiếp xúc với chất hấp

phụ zeolit BaKX không có chất kết dính (bước 42), làm cho para-xylene được hấp phụ trên chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính (bước 44), làm cho phần được hấp phụ ít chọn lọc của hỗn hợp nguyên liệu được không tiếp xúc với chất hấp phụ BaKX không có chất kết dính dưới dạng dòng tinh chế (bước 46), và tinh chế và thu hồi para-xylene bằng cách giải hấp với chất giải hấp tại các điều kiện giải hấp (bước 48). Chất giải hấp thay thế para-xylene từ chất hấp phụ. Các điều kiện hấp phụ có thể bao gồm khoảng nhiệt độ từ 148°C đến 177°C, và khoảng áp suất từ áp suất khí quyển đến 3447 KPa. Theo một phương án, các điều kiện hấp phụ bao gồm áp suất và nhiệt độ như được yêu cầu để đảm bảo hoạt động pha lỏng. Thời gian chu kỳ tốt nhất là 20-34 phút. Các điều kiện giải hấp có thể bao gồm nhiệt độ và áp suất giống như được sử dụng để hấp phụ.

Trong quy trình tách hấp phụ lớp di chuyển mô phỏng, các bước này được thực hiện trong các vùng riêng biệt (như được mô tả sau đây) bên trong các hạt hấp phụ, tức là, các hạt, được giữ trong một hoặc nhiều khoang hấp phụ. Fig.3 thể hiện khoang hấp phụ bốn khu vực đơn giản 20. Trong quy trình tách hấp phụ lớp di chuyển mô phỏng 40, hấp phụ và thay thế diễn ra liên tục sử dụng dòng liên tục là dòng nguyên liệu F và dòng chất hấp phụ D và cho phép tạo ra dòng chiết E và dòng tinh chế R liên tục. Trong hệ thống này, đó là sự chuyển động tiến lên của nhiều điểm cấp chất lỏng xuống khoang hấp phụ mà mô phỏng chuyển động lên của chất hấp phụ có trong khoang hấp phụ 20.

Một số thuật ngữ được xác định cụ thể được sử dụng trong mô tả các quy trình lớp di chuyển mô phỏng. Thuật ngữ "dòng nguyên liệu" hoặc "dòng nguyên liệu vào" là dòng trong quy trình mà qua đó hỗn hợp nguyên liệu cần được phân tách đi qua chất hấp phụ. Hỗn hợp nguyên liệu bao gồm một hoặc nhiều thành phần cần tách và một hoặc nhiều thành phần tinh chế. "Thành phần cần tách" là hợp chất hoặc loại hợp chất được giữ lại chọn lọc bởi chất hấp phụ trong khi "thành phần tinh chế" hoặc "vật liệu tinh chế" là hợp chất hoặc loại hợp chất được giữ lại ít chọn lọc. Ở đây, hỗn hợp nguyên liệu bao gồm các xylene hỗn hợp. Như được đề cập từ trước, như được sử dụng ở đây "các xylene hỗn hợp" dùng để chỉ hỗn hợp của các đồng phân thơm C8 bao gồm etyl benzen, para-xylene, meta-xylene, và ortho-xylene. Theo đó, etyl benzen, meta-xylene, và ortho-xylene từ dòng nguyên liệu là các thành

phần tinh chế trong khi para-xylen là thành phần cần tách. Thuật ngữ “chất giải hấp” thường có nghĩa là vật liệu có khả năng thay thế thành phần cần tách. Chất giải hấp thích hợp cho quy trình được mô tả ở đây bao gồm para-diethylbenzen (PDEB), nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó. Các chất giải hấp thích hợp khác bao gồm, ví dụ toluen và tetralin. Thuật ngữ "dòng chất giải hấp" hoặc “dòng chất giải hấp đi vào” là dòng chất giải hấp đi qua chất hấp phụ. Thuật ngữ "dòng tinh chế" hoặc “dòng tinh chế đi ra” có nghĩa là dòng qua đó hầu hết thành phần tinh chế được lấy ra khỏi chất hấp phụ. Thành phần của dòng tinh chế có thể thay đổi từ 100% chất giải hấp đến gần 100% thành phần tinh chế. Thuật ngữ "dòng chiết" hoặc “dòng chiết đi ra” sẽ có nghĩa dòng mà qua đó chất chiết, đã được thay thế bởi chất giải hấp, được lấy ra từ chất hấp phụ. Thành phần của dòng chiết có thể thay đổi từ 100% chất giải hấp đến gần như 100% thành phần cần tách.

Thuật ngữ “thể tích mao quản chọn lọc” của chất hấp phụ được định nghĩa là thể tích của chất hấp phụ mà nó giữ lại một cách chọn lọc các thành phần cần tách từ dòng nguyên liệu. Thuật ngữ “thể tích trống không chọn lọc” của chất hấp phụ là thể tích của chất hấp phụ mà không giữ lại một cách chọn lọc các thành phần cần tách từ dòng nguyên liệu. Thể tích này bao gồm các khoang rỗng của chất hấp phụ có khả năng giữ lại các thành phần tinh chế, và các không gian khe trống giữa các hạt chất hấp phụ. Thể tích mao quản chọn lọc và thể tích trống không chọn lọc thường được thể hiện theo lượng thể tích và có tầm quan trọng trong xác định tốc độ chảy thích hợp của dòng chảy cần phải đi qua khu vực hoạt động cho các hoạt động hiện quả diễn ra đối với một lượng chất hấp phụ cho trước.

Khi chất hấp phụ "đi" vào khu vực hoạt động (được xác định và mô tả sau đây) thể tích trống không chọn lọc của nó cùng với thể tích mao quản chọn lọc của nó mang chất lỏng vào trong khu vực đó. Thể tích trống không chọn lọc được sử dụng để xác định lượng chất lỏng đi vào cùng khu vực đó theo hướng ngược với chất hấp phụ để thay thế chất lỏng có trong thể tích trống không chọn lọc. Nếu tốc độ dòng chất lỏng đi vào khu vực này nhỏ hơn tỷ lệ thể tích trống không chọn lọc của chất hấp phụ đi vào vùng đó, có sự cuốn chất lỏng vào khu vực đó bởi chất hấp phụ. Vì sự cuốn chất lỏng này là dòng chất lỏng trong thể tích trống không chọn lọc

của chất hấp phụ, nên trong hầu hết các trường hợp, nó bao gồm các thành phần nguyên liệu được giữ lại ít chọn lọc.

Trong quy trình lớp di chuyển mô phỏng, bốn điểm cấp chất lỏng chính được kích hoạt tại cùng một thời điểm bất kỳ, đó là các điểm cấp chất lỏng: dòng nguyên liệu đi vào, dòng chất giải hấp đi vào, dòng tinh chế đi ra, và dòng chiết đi ra. Tùy ý, các điểm cấp chất lỏng bổ sung có thể được sử dụng nếu cần thiết, ví dụ, để rửa như đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật. Trùng với chuyển động đi lên được mô phỏng này của chất hấp phụ rắn là chuyển động của chất lỏng chiếm giữ thể tích trống không chọn lọc của chất hấp phụ. Sao cho duy trì được sự tiếp xúc ngược chiều, chất lỏng chảy xuống khoang hấp phụ có thể được cung cấp bởi bơm. Do điểm dẫn chất lỏng hoạt động di chuyển theo chu trình, tức là, từ đỉnh của khoang hấp phụ đến đáy khoang hấp phụ, bơm tuần hoàn 30 di chuyển qua các khu vực khác nhau mà các khu vực này yêu cầu các tốc độ chảy khác nhau. Bộ điều khiển chất lỏng được lập trình (không được thể hiện trên hình vẽ) có thể được cung cấp để thiết lập và điều chỉnh các tốc độ chảy.

Các điểm cấp chất lỏng hoạt động phân chia khoang hấp phụ thành các khu vực riêng biệt, mỗi khu vực có một chức năng khác nhau. Theo phương án này của quy trình, thường có ba khu vực hoạt động riêng biệt để quy trình diễn ra, mặc dù trong một số trường hợp có thể tùy ý sử dụng thêm khu vực thứ tư.

Tham chiếu trên Fig.3, khu vực hấp phụ 22 được xác định là nơi chất hấp phụ được đặt giữa dòng nguyên liệu đi vào và dòng tinh chế đi ra. Trong khu vực này, dòng nguyên liệu tiếp xúc với chất hấp phụ, thành phần cần tách được giữ lại, và dòng tinh chế được rút ra. Do khu vực hấp phụ suốt dòng chảy 22 thường là khu vực tính từ dòng nguyên liệu đi vào đến nơi dòng tinh chế đi ra, dòng chảy trong khu vực này được xem là có hướng xuôi dòng khi cấp đi từ cửa nguyên liệu đến các dòng tinh chế đi ra.

Ngay trên dòng chất lỏng trong khu vực hấp phụ 22 là khu vực tinh chế 24. Khu vực tinh chế 24 được xác định là khu vực nơi chất hấp phụ ở giữa dòng chiết đi ra và dòng nguyên liệu đi vào. Các hoạt động cơ bản diễn ra trong khu vực 24 là sự thay thế thể tích trống không chọn lọc của chất hấp phụ bằng thành phần tinh chế

bất kỳ được mang vào khu vực 24 nhờ dịch chuyển chất hấp phụ vào khu vực này và sự thay thế thành phần tinh chế bất kỳ được giữ trong thể tích mao quản chọn lọc của chất hấp phụ. Sự tinh chế đạt được nhờ dẫn một phần vật liệu dòng chiết đi ra khỏi khu vực giải hấp phụ 26 (được thảo luận sau đây) vào khu vực 24 tại phân giới ngược dòng của khu vực 24 để thực hiện việc thay thế vật liệu tinh chế. Dòng chảy của chất lỏng trong khu vực 24 có hướng ngược chiều từ dòng chiết ra đến dòng nguyên liệu vào. Para-xylene được làm giàu thêm do chất giải hấp phụ đẩy các thành phần tinh chế từ thể tích trống không chọn lọc của chất hấp phụ và thể tích mao quản chọn lọc vào khu vực 22.

Ngay trên khu vực 24 đối với dòng chất lỏng chảy trong khu vực 24 là khu vực giải hấp phụ 26. Khu vực giải hấp phụ 26 được xác định là khu vực mà chất hấp phụ giữa cửa vào chất hấp phụ và các dòng chiết ra. Chức năng của khu vực giải hấp phụ 26 là cho phép chất giải hấp vào khu vực này để thay thế thành phần cần tách đã được giữ lại trong chất hấp phụ trong lần tiếp xúc với dòng nguyên liệu trong khu vực 22 từ trước trong chu trình hoạt động trước đó. Dòng chất lỏng trong khu vực 26 gần như có chiều giống như dòng chất lỏng ở các khu vực 22 và 24.

Theo phương án minh họa tùy chọn, khu vực đệm, khu vực 28, có thể được sử dụng. Khu vực này, được xác định là khu vực mà chất hấp phụ nằm giữa dòng tinh chế ra và dòng chất giải hấp phụ vào, nếu sử dụng, được bố trí ngay trước dòng chất lỏng vào khu vực 26. Khu vực 28 có thể được sử dụng để bảo tồn lượng chất giải hấp được sử dụng trong bước giải hấp vì một phần dòng tinh chế được lấy ra khỏi khu vực 22 có thể được đưa trực tiếp vào khu vực 28 để thay thế chất giải hấp hiện có và làm cho nó chảy vào khu vực giải hấp 26. Khu vực 28 chứa đủ chất giải hấp sao cho vật liệu tinh chế có trong dòng tinh chế đi từ khu vực 22 vào khu vực 28 có thể tránh không đi vào khu vực 26, nhờ đó làm nhiễm bẩn dòng chiết được lấy ra từ khu vực 24. Trong trường hợp trong đó khu vực tùy chọn 28 không được sử dụng, dòng tinh chế chảy từ khu vực 22 đến khu vực 28 phải được theo dõi cẩn thận sao cho dòng chảy trực tiếp từ khu vực 22 đến khu vực 26 có thể được dừng lại khi có một lượng thích hợp vật liệu tinh chế có trong dòng tinh chế đi từ khu vực 22 vào khu vực 26 để ngăn dòng chiết ra không bị nhiễm bẩn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây về các chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có các công thức khác nhau (Các ví dụ từ A đến J). Các tính chất của các công thức và các kết quả thử nghiệm liên quan đến các công thức so sánh A và F được tóm tắt trong bảng 1 dưới đây. Các ví dụ được đưa ra chỉ nhằm mục đích minh họa, và không có ý nghĩa giới hạn các phương án khác nhau của sáng chế ở bất kỳ phương thức nào. Các công thức từ A đến J được điều chế theo các bước được mô tả ở trên sử dụng bột zeolit 13X với tỷ lệ mol silic oxit : nhôm oxit là 2,5 và đất sét kaolin EPK từ Imerys làm chất kết dính.

Các thí nghiệm đánh giá hiệu suất xung/động, đã được biết đến trong lĩnh vực này, được thực hiện với hỗn hợp nguyên liệu cụ thể để đo khả năng hấp phụ và độ chọn lọc của các công thức khác nhau. Thiết bị thử nghiệm động gồm có khoang hấp phụ có thể tích 70cc có các phần cửa vào và cửa ra ở các đầu đối diện của khoang được sử dụng. Khoang được đặt trong thiết bị điều khiển nhiệt độ và, ngoài ra, thiết bị điều khiển áp suất được sử dụng để vận hành khoang tại áp suất không đổi định trước. Thiết bị phân tích sắc ký được gắn với đường cửa ra của khoang và được sử dụng để phân tích dòng ra đi rời khỏi khoang hấp phụ.

Thử nghiệm xung, được thực hiện sử dụng thiết bị này và quy trình chung dưới đây, được sử dụng để xác định độ chọn lọc, sự chuyển khối và các dữ liệu khác đối với các công thức chất hấp phụ khác nhau. Chất hấp phụ được đổ đầy để cân bằng với para-diethylbenzen bằng cách cho chất giải hấp chảy qua khoang hấp phụ. Tại thời điểm thuận lợi, xung nguyên liệu có nồng độ đã biết chất đánh dấu parafin không hấp phụ (n-nonan) và các đồng phân thơm cụ thể (para-, ortho-, và meta- xylen, và etylbenzen) được pha loãng trong chất giải hấp được bơm vào trong khoảng thời gian vài phút. Sau khi bơm, dòng chất giải hấp được bắt đầu lại, và chất đánh dấu và các đồng phân thơm được pha loãng do hoạt động sắc ký lỏng-rắn. Dòng thoát ra được phân tích trên thiết bị sắc ký đang trong trạng thái hoạt động và các vết đường bao của các đỉnh cực đại thành phần tương ứng được khai thác. Ngoài ra, các mẫu dòng thoát ra cần được gom lại định kỳ và được phân tích riêng biệt sau bằng sắc ký khí.

Thử nghiệm động (cũng được biết là thử nghiệm giao thoa) cũng được thực hiện để xác định khả năng hấp phụ, độ chọn lọc para-xylen so với para-

diethylbenzen, và các đặc tính chuyển khối. Đầu tiên, chất hấp phụ được đổ đầy để cân bằng với toluen chứa nồng độ đã biết chất đánh dấu parafin không hấp phụ (n-nonan) bằng cách cho toluen chảy qua khoang hấp phụ. Tại thời điểm thích hợp, dòng chảy được ngắt để hỗn hợp para-xylene và para-diethylbenzen chảy vào. Cuối cùng, para-xylene và para-diethylbenzen đã vượt qua. Khả năng hấp phụ được xác định bằng hiệu số của tổng lượng para-xylene và para-diethylbenzen đã được đưa vào khoang hấp phụ trừ đi tổng lượng para-xylene và para-ethylbenzen được rửa giải.

Từ thông tin lấy từ các vết sắc ký, hiệu suất hấp phụ được đánh giá liên quan đến chỉ số khả năng đối với thành phần cần tách, và độ chọn lọc đối với một đồng phân so với đồng phân khác và đối với chất giải hấp. Khả năng hấp phụ càng cao đối với thành phần cần tách thì chất hấp phụ càng tốt. Khả năng của một chất hấp phụ cụ thể tăng lên làm cho nó có thể giảm lượng chất hấp phụ cần để phân tách thành phần cần tách đối với tỷ lệ thay đổi cụ thể của hỗn hợp nguyên liệu. Việc giảm lượng hấp phụ cần thiết cho sự phân tách hấp phụ cụ thể làm giảm chi phí của quá trình phân tách. Khả năng hấp phụ tốt ban đầu của chất hấp phụ nên được duy trì trong thời gian sử dụng thực tế trong quá trình phân tách qua một số mong muốn về kinh tế.

Độ chọn lọc (B) đối với đồng phân có thể được biểu diễn không chỉ đối với một thành phần hỗn hợp nguyên liệu khi được so sánh với đồng phân khác, mà còn có thể được biểu diễn giữa thành phần hỗn hợp nguyên liệu bất kỳ và chất giải hấp. Độ chọn lọc tương đối được thể hiện trong công thức dưới đây:

$$\text{Độ chọn lọc (B)} = \frac{[\text{phần trăm thể tích của C/phần trăm thể tích của D}]_A}{[\text{phần trăm thể tích C/phần trăm thể tích D}]_U}$$

với C và D là hai thành phần của dòng nguyên liệu được biểu diễn ở phần trăm thể tích và các chỉ số A và U lần lượt thể hiện các pha được hấp phụ và không được hấp phụ. Do đó C_A và C_U lần lượt là các nồng độ của thành phần C trong chất hấp phụ (pha được hấp phụ) và dòng nguyên liệu (pha không được hấp phụ), và D_A và D_U lần lượt là các nồng độ của thành phần D trong chất hấp phụ và trong dòng nguyên liệu. Các điều kiện cân bằng đạt được khi dòng nguyên liệu đi qua lớp chất hấp phụ không thay đổi thành phần sau khi tiếp xúc với lớp chất hấp phụ. Nói cách khác, đạt

đến các điều kiện cân bằng khi không có sự chuyển khối vật liệu xảy ra giữa pha không được hấp phụ (dòng nguyên liệu) và pha được hấp phụ (chất hấp phụ).

Khi độ chọn lọc của hai thành phần đạt gần 1,0, nên không có sự ưu tiên hấp phụ với một thành phần nào bởi chất hấp phụ so với thành phần còn lại; tức là, cả hai đều bị hấp phụ (hoặc không bị hấp phụ) ở mức độ giống nhau. Khi độ chọn lọc (B) trở nên nhỏ hơn hoặc lớn hơn 1,0, có sự ưu tiên hấp phụ bởi một chất hấp phụ với một thành phần so với thành phần còn lại. Khi so sánh độ chọn lọc bởi chất hấp phụ đối với một thành phần C so với thành phần D, (B) lớn hơn 1,0 cho thấy có sự ưu tiên hấp phụ đối với thành phần C trong chất hấp phụ. (B) nhỏ hơn 1,0 cho thấy thành phần D được ưu tiên hấp phụ, dẫn đến pha không hấp phụ giàu thành phần C hơn và pha hấp phụ giàu thành phần D hơn. Trong khi việc phân tách thành phần cần tách từ thành phần tinh chế là có thể xảy ra về mặt lý thuyết khi độ chọn lọc của chất hấp phụ đối với thành phần cần tách so với thành phần tinh chế chỉ vượt quá giá trị 1,0, tốt hơn là độ chọn lọc này có giá trị xấp xỉ hoặc lớn hơn 2. Độ chọn lọc càng cao, thì việc phân tách càng dễ thực hiện. Độ chọn lọc càng cao cho phép lượng chất hấp phụ cần sử dụng trong quy trình càng ít. Lý tưởng là, chất hấp phụ cần có độ chọn lọc nhỏ hơn hoặc bằng 1 đối với tất cả các thành phần cần tách sao cho tất cả các thành phần cần tách có thể được tách thành một lớp và tất cả các thành phần tinh chế được đổ vào dòng tinh chế.

Dựa vào dữ liệu có thể chấp nhận được từ các thí nghiệm này, việc mô hình hóa quy trình SMB cân bằng được phát triển để dự đoán hiệu suất của quy trình và năng suất hấp phụ của chất hấp phụ BaKX không có chất kết dính theo các phương án mẫu của sáng chế. Các kết quả của việc mô hình hóa này được tóm tắt trong bảng 1, bảng này so sánh tốc độ nguyên liệu và tỷ lệ D/F dưới dạng phần trăm so với trường hợp cơ bản. Các kết quả cho các công thức B-E được thông báo tương ứng công thức A và các công thức G-J được thông báo tương ứng với đến công thức F. Thông tin chi tiết hơn về việc mô hình hóa quy trình để tính toán năng suất được cung cấp trong Marco Mazzotti, v.v., “Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation Processes: 2. Multicomponent Systems”, *AIChE Journal*, November 1994, Vol. 40, No. 11.

Tỷ lệ D/F (tỷ lệ chất hấp phụ/nguyên liệu) là một tham số quy trình quan

trọng có ảnh hưởng lớn đến chi phí hoạt động của quy trình tách hấp phụ. Tỷ lệ D/F là tỷ lệ giữa tốc độ dòng chảy của chất hấp phụ trên tốc độ dòng chảy của dòng nguyên liệu trong quy trình phân tách lớp di chuyển mô phỏng. Tỷ lệ D/F dịch chuyển thành lượng chất hấp phụ cần có để xử lý một lượng dòng nguyên liệu cho trước. Tốt hơn nếu tỷ lệ D/F thấp nhất. Tỷ lệ D/F càng thấp thì cần càng ít chất hấp phụ để thay thế para-xylen bị hấp phụ từ chất hấp phụ, tức là, giảm đáng kể lượng chất hấp phụ cần dùng (so với nguyên liệu đã được xử lý). Điều này làm giảm chi phí hoạt động, ngoài ra còn cải thiện đáng kể năng suất của quy trình hấp phụ. Trong khi mong muốn có tỷ lệ D/F thấp hơn, điều quan trọng là lượng nguyên liệu có thể được xử lý không bị ảnh hưởng.

Bảng 1

Công thức	Zeolit, % trọng lượng	Chất kết dính đất sét kaolin, % trọng lượng	CMC,% trọng lượng	K, % trọng lượng	Ba, % trọng lượng	Na, % trọng lượng	Nguyên liệu, %	D/F, %
A	86	14	2	0,3	32,9	0,1	Cơ bản	Cơ bản
B	86	14	2	0,5	33,0	0,1	1,01	0,95
C	86	14	2	0,7	32,6	0,1	1,03	0,95
D	86	14	2	0,9	32,3	0,1	1,00	0,91
E	86	14	2	1,2	31,3	0,1	1,00	0,92
F	88	12	1	0,2	33,2	0,1	Cơ bản	Cơ bản
G	88	12	1	0,5	32,7	0,1	1,01	1,00
H	88	12	1	0,7	31,8	0,1	1,00	0,97
I	88	12	1	0,9	32,1	0,1	1,00	0,95
J	88	12	1	1,3	31,5	0,1	0,98	0,94

Từ những điều trên, có thể đánh giá rằng các phương án mẫu của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính được mô tả ở đây làm tăng năng suất của quy trình tách hấp phụ và giảm chi phí hoạt động bằng cách sử dụng ít chất giải hấp ở tốc độ nguyên liệu gần như là không đổi. Chất hấp phụ theo sáng chế yêu cầu tuần hoàn ít chất giải hấp trên một tấn sản phẩm so với các chất hấp phụ đã có trước. Việc tuần hoàn chất giải hấp ít đi có nghĩa là tiêu thụ càng ít chất giải hấp trên một

tấn sản phẩm. Năng suất càng cao có nghĩa càng nhiều para-xylen có thể được sản xuất với một thể tích chất hấp phụ cố định.

Trong khi ít nhất một phương án mẫu đã được thể hiện trong phần mô tả chi tiết của sáng chế ở trên, cần đánh giá rằng còn có một lượng lớn các biến thể. Sáng chế cũng cần được đánh giá rằng phương án mẫu hoặc các phương án mẫu chỉ là các ví dụ và không được dự định để giới hạn phạm vi, khả năng ứng dụng, hoặc kết cấu của sáng chế theo bất kỳ cách nào.

Một phương án của sáng chế liên quan đến chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính bao gồm: zeolit X thứ nhất có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0; zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính trong đó tỷ lệ của zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính trên zeolit X thứ nhất nằm trong khoảng từ 10:90 đến 20:80 theo trọng lượng; và bari và kali ở các vị trí có thể trao đổi cation bên trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính; trong đó kali nằm trong khoảng từ 0,9% trọng lượng tới 1,5% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và bari nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 34% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có thể có tỷ lệ zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính trên zeolit X thứ nhất nằm trong khoảng từ 14:86 đến 18:82 theo trọng lượng. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có thể có kali nằm trong khoảng từ lớn hơn 0,9% trọng lượng đến 1,25% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có thể có kali nằm trong khoảng từ 0,95% trọng lượng đến 1,15% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có thể bari nằm trong khoảng từ 31% trọng lượng đến 33% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính theo điểm yêu cầu bảo hộ 1, có thể có zeolit X thứ nhất có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,35 đến 2,65. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có thể có zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 2,2. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có thể có hàm lượng natri trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính nhỏ hơn 0,15% trọng lượng của chất hấp

phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có thể bao gồm, trong đó mức tổn thất khi nung LOI ở nhiệt độ 900°C là từ 4% trọng lượng đến 7% trọng lượng chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có thể có tỷ lệ zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính trên zeolit X thứ nhất nằm trong khoảng từ 14:86 đến 18:82 theo trọng lượng; kali nằm trong khoảng từ 0,95% trọng lượng đến 1,15% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính; bari nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 34% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính; zeolit X thứ nhất có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,3 đến 2,7; zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 2,2; và hàm lượng natri của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính nhỏ hơn 0,15% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

Phương án khác của sáng chế liên quan đến phương pháp sản xuất chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính bao gồm: tạo ra các khối kết tụ có các điểm có thể trao đổi ion, các khối kết tụ được tạo ra từ zeolit X có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0, chất kết dính đất sét kaolin, và carboxymetyl xenluloza; hoạt hóa các khối kết tụ để chuyển hóa chất kết dính đất sét kaolin thành chất kết dính đất sét meta-kaolin; phân hủy carboxymetyl xenluloza; chuyển hóa chất kết dính đất sét meta-kaolin thành zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính; thay đổi các vị trí có thể trao đổi ion với bari và kali để tạo ra chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có hàm lượng kali nằm trong khoảng từ 0,9% trọng lượng đến 1,5% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và hàm lượng bari nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 34% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính; và sấy khô chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Phương pháp có thể bao gồm trong đó carboxymetyl xenluloza bị phân hủy trong bước hoạt hóa. Phương pháp có thể bao gồm trong đó bước tạo các khối kết tụ bao gồm tạo các hạt chất hấp phụ. Phương pháp có thể bao gồm trong đó bước tạo các khối kết tụ bao gồm kết hợp zeolit X, chất kết dính đất sét kaolin, và carboxymetyl xenluloza, trong đó tỷ lệ zeolit X trên chất kết dính đất sét kaolin nằm trong khoảng từ 80 : 20 đến 90 : 10 theo trọng lượng, và lượng carboxymetyl xenluloza không lớn hơn 5% trọng lượng

so với trọng lượng tổng của chất kết dính đất sét kaolin và zeolit X. Phương pháp có thể bao gồm trong đó bước tạo các khối kết tụ bao gồm tạo các khối kết tụ với zeolit X có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,3 đến 2,7. Phương pháp có thể bao gồm trong đó bước thay đổi các vị trí có thể trao đổi ion bao gồm giảm lượng natri tại các vị trí có thể trao đổi cation để tạo ra chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có hàm lượng natri thấp hơn 0,15% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính. Phương pháp có thể bao gồm trong đó bước hoạt hóa các khối kết tụ bao gồm nung nóng các khối kết tụ đến nhiệt độ từ 625°C đến 700°C, và bước chuyển hóa chất kết dính đất sét meta-kaolin thành zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính bao gồm phân hủy bằng chất kết dính đất sét meta-kaolin với dung dịch hydroxut kim loại kiềm trong nước.

Phương án khác của sáng chế liên quan đến quy trình phân tách hấp phụ để phân tách para-xylene từ hỗn hợp nguyên liệu bao gồm ít nhất một đồng phân thơm C8 khác, quy trình bao gồm: cho hỗn hợp nguyên liệu tiếp xúc với chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính bao gồm phần zeolit X thứ nhất có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0; phần zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính; và bari và kali tại các vị trí có thể trao đổi cation trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, trong đó kali nằm trong khoảng từ 0,9% trọng lượng đến 1,5% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và bari nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 34% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính; làm cho para-xylene được hấp phụ trên chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính; tháo phần được hấp phụ ít chọn lọc của hỗn hợp nguyên liệu không tiếp xúc với chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính dưới dạng dòng tinh chế; và thu hồi para-xylene từ chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính nhờ giải hấp phụ với chất giải hấp. Quy trình có thể liên quan đến trong đó chất giải hấp bao gồm para-diethylbenzen. Quy trình có thể liên quan đến trong đó tỷ lệ phần zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính trên phần zeolit X thứ nhất nằm trong khoảng từ 10 : 90 đến 20 : 80 theo trọng lượng.

YÊU CẦU BẢO HỘ**1. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính bao gồm:**

zeolit X thứ nhất có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0;

zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính trong đó tỷ lệ zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính trên zeolit X thứ nhất nằm trong khoảng từ 10:90 đến 20:80 theo trọng lượng; và

bari và kali tại các vị trí có thể trao đổi cation trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính; trong đó kali nằm trong khoảng từ 1,15% trọng lượng đến 1,25% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và bari nằm trong khoảng từ 31% trọng lượng đến 33% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

2. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính theo điểm 1, trong đó zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 2,2.

3. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính theo điểm 1, trong đó hàm lượng natri trong chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính là dưới 0,15% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

4. Chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính theo điểm 1, trong đó mức tổn thất khi nung LOI tại nhiệt độ 900°C nằm trong khoảng từ 4% trọng lượng đến 7% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

5. Phương pháp sản xuất chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính theo điểm 1 bao gồm các bước:

tạo khối kết tụ có các vị trí có thể trao đổi ion, khối kết tụ được tạo ra từ zeolit X có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0, chất kết dính đất sét cao lanh, và carboxymetyl xenluloza;

hoạt hóa khối kết tụ để chuyển hóa chất kết dính đất sét cao lanh thành chất kết dính đất sét meta-kaolin;

phân hủy carboxymetyl xenluloza;

chuyển hóa chất kết dính đất sét meta-caolanh thành zeolit X đã được chuyển hóa chất kết dính;

thay đổi các vị trí có thể trao đổi ion với bari và kali để tạo ra chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có lượng kali nằm trong khoảng từ 1,15% trọng lượng đến 1,25% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính, và lượng bari nằm trong khoảng từ 31% trọng lượng đến 33% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính; và

sấy khô chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó bước tạo ra khối kết tụ bao gồm kết hợp zeolit X, chất kết dính đất sét caolanh, và carboxymetyl xenluloza, trong đó tỷ lệ zeolit X trên chất kết dính đất sét caolanh nằm trong khoảng từ 80:20 đến 90:10 theo trọng lượng, và lượng carboxymetyl xenluloza không lớn hơn 5% trọng lượng so với trọng lượng tổng của chất kết dính đất sét caolanh và zeolit X.

7. Phương pháp theo điểm 5, trong đó bước tạo ra khối kết tụ bao gồm tạo các khối kết tụ với zeolit X có tỷ lệ mol silic oxit/nhôm oxit nằm trong khoảng từ 2,3 đến 2,7.

8. Phương pháp theo điểm 5, trong đó bước thay đổi các vị trí có thể trao đổi ion bao gồm giảm lượng natri tại các vị trí có thể trao đổi cation để tạo ra chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính có hàm lượng natri dưới 0,15% trọng lượng của chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính.

9. Phương pháp theo điểm 5, trong đó bước hoạt hóa khối kết tụ bao gồm nung nóng khối kết tụ đến nhiệt độ từ 625°C đến 700°C, và bước chuyển hóa chất kết dính đất sét meta-caolanh thành zeolit X được chuyển hóa từ chất kết dính bao gồm phân hủy bằng chất kết dính đất sét meta-caolanh với dung dịch hydroxit kim loại kiềm trong nước.

10. Quy trình tách hấp phụ để phân tách para-xylen từ hỗn hợp nguyên liệu chứa ít nhất một đồng phân thơm C8 khác, quy trình bao gồm:

cho hỗn hợp nguyên liệu tiếp xúc với chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính theo điểm 1;

làm cho para-xylen được hấp phụ trên chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính;

loại bỏ phần được hấp phụ ít chọn lọc của hỗn hợp nguyên liệu không tiếp xúc với chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính dưới dạng dòng tinh chế; và

thu hồi para-xylen từ chất hấp phụ zeolit BaKX không có chất kết dính nhờ giải hấp phụ với chất giải hấp.

1/3

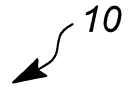
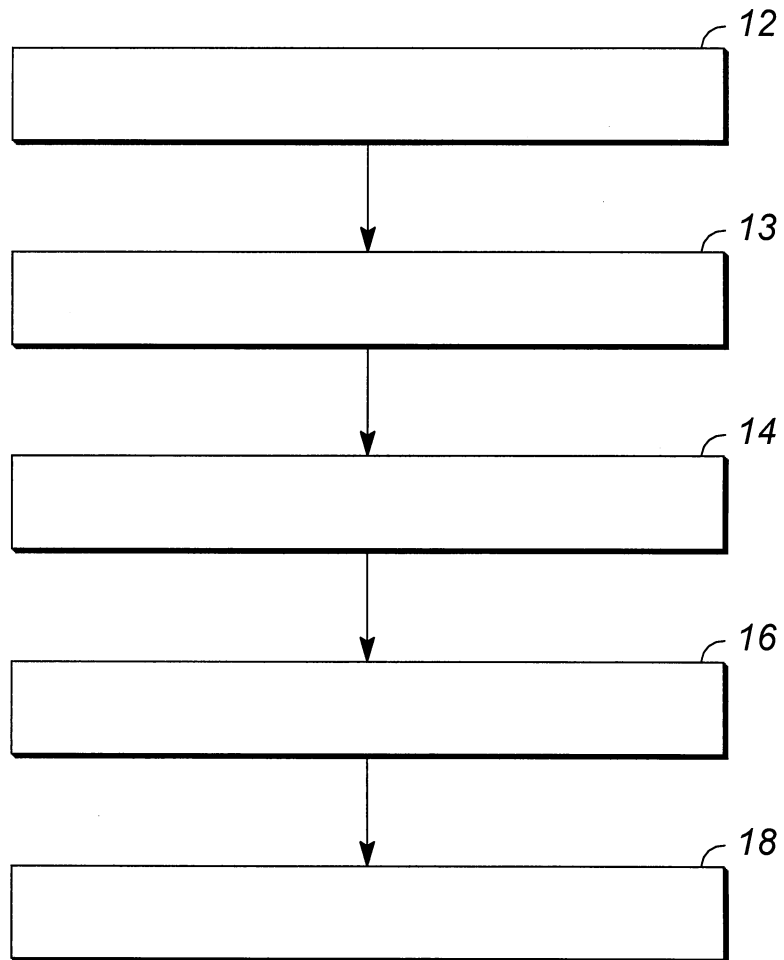
 10

FIG. 1

2/3

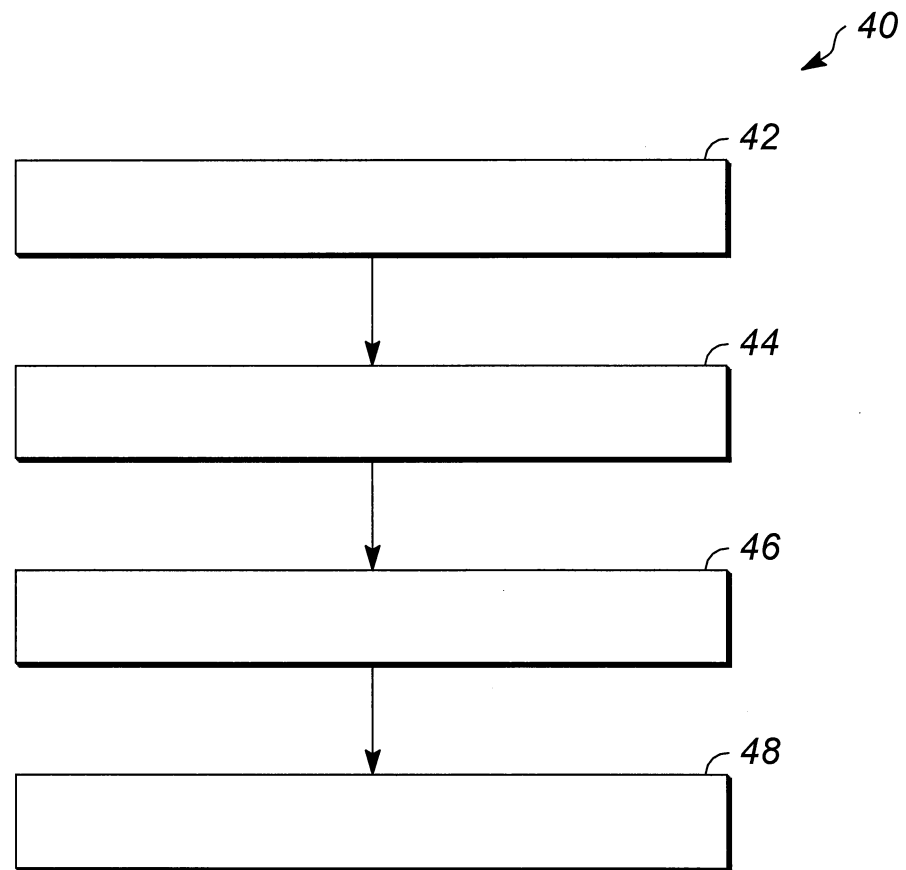


FIG. 2

3/3

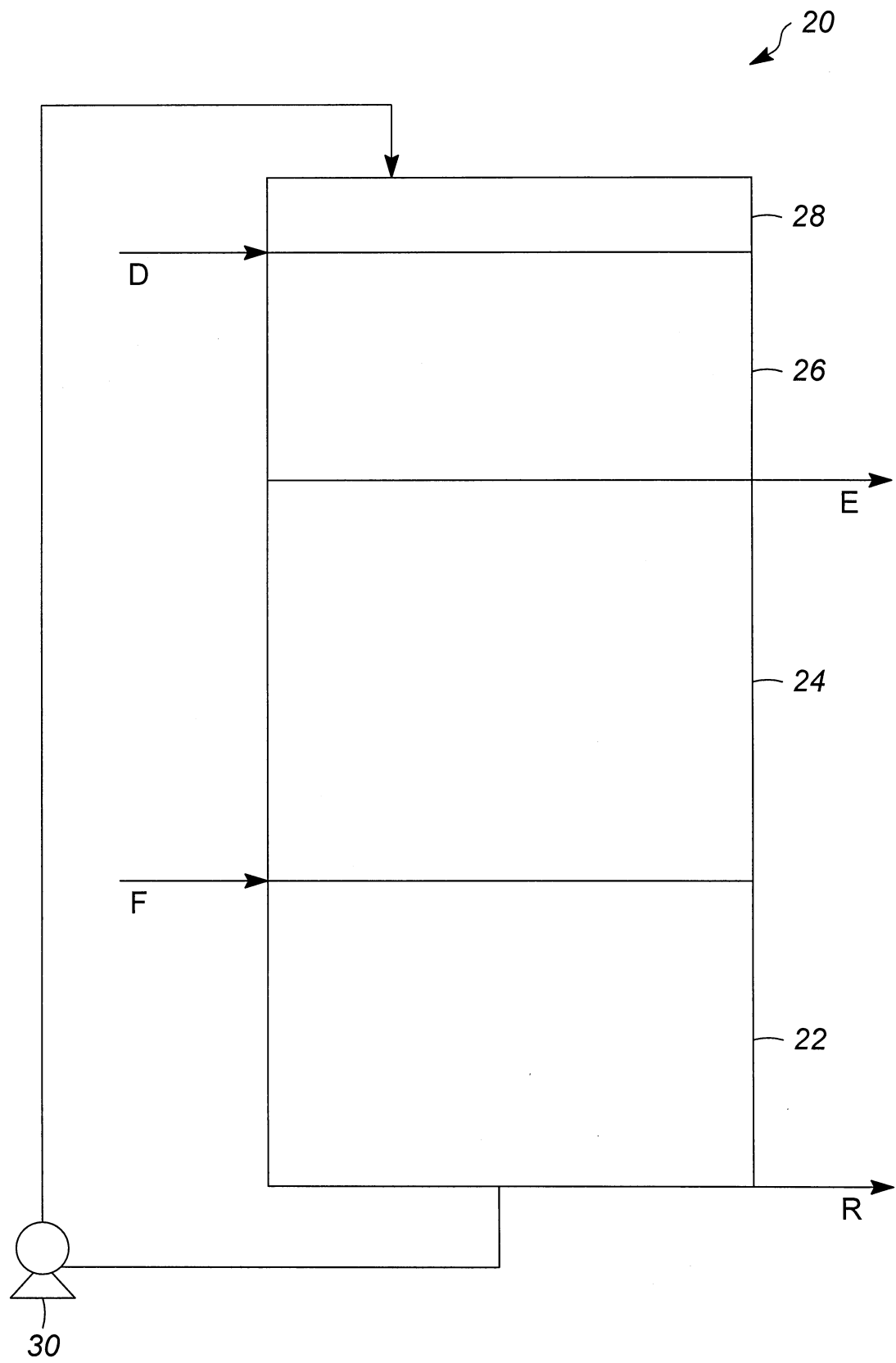


FIG. 3