



(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)



1-0025548

(51)⁷ C01B 39/22; C07C 7/12; C07C 15/08; (13) B
B01J 20/18

(21) 1-2013-03505

(22) 05/04/2012

(86) PCT/US2012/032255 05/04/2012

(87) WO 2013/106017 18/07/2013

(30) 61/474,927 13/04/2011 US; 61/474,923 13/04/2011 US

(45) 25/09/2020 390

(43) 25/02/2014 311A

(73) UOP LLC (US)

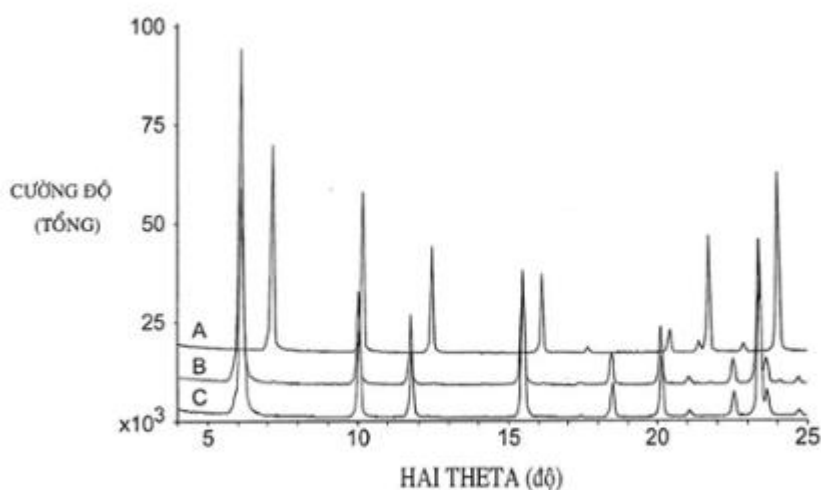
25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, United States of America

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

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

(54) CHẾ PHẨM ĐƯỢC CHUYỂN HÓA CHẤT KẾT DÍNH ZEOLIT

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit bao gồm (a) chế phẩm zeolit X có ít nhất zeolit X thứ nhất có đường kính trung bình không lớn hơn 2,7 micrô mét, và zeolit X thứ hai, trong đó zeolit X thứ hai thu được bằng cách chuyển hóa vật liệu kết dính thành zeolit X thứ hai và vật liệu kết dính chiếm trong khoảng từ 5 đến 50% trọng lượng của chế phẩm zeolit X; và (b) hàm lượng vật liệu kết dính chưa chuyển hóa, sau khi hoàn thành chuyển hóa thành zeolit X thứ hai, nằm trong khoảng từ 0 đến 3% trọng lượng của chế phẩm zeolit X. Chế phẩm zeolit X có tỷ lệ mol khung Si/Al trung bình nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,5, và cường độ LTA tương đối không lớn hơn 1,0, như được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính mới xuất phát từ họ các zeolit aluminosilicat kiểu X mới. Cụ thể hơn, chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính mới này được tạo ra sử dụng các zeolit kiểu X không có hoặc có hàm lượng zeolit LTA có thể phát hiện được rất thấp, khi được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, và vật liệu chất kết dính có thể chuyển hóa thành zeolit kiểu X.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các zeolit là các chế phẩm aluminosilicat tinh thể có cấu trúc xốp mịn và được tạo ra từ góc dùng chung tứ diện AlO_2 và SiO_2 . Một lượng lớn các zeolit, cả có trong tự nhiên và điều chế bằng cách tổng hợp được sử dụng trong nhiều quy trình công nghiệp khác nhau. Các zeolit tổng hợp được điều chế bằng cách tổng hợp thủy nhiệt sử dụng các nguồn Si, Al thích hợp và các tác nhân tạo kết cấu như kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, amin hoặc cation amoni hữu cơ. Các tác nhân tạo kết cấu lưu trú trong các mao quản của zeolit và chịu trách nhiệm chính cho việc tạo ra cấu trúc cụ thể của zeolit. Loại này cân bằng sự nạp lên khung được kết hợp với nhôm và cũng có thể sử dụng như là các bộ lọc không gian. Các zeolit được đặc trưng ở chỗ có các lỗ mao quản có kích thước đồng nhất, có khả năng trao đổi ion đáng kể, và khả năng của chúng để hấp phụ và giải hấp phụ thuận nghịch pha được hấp phụ phân tán trong các khoảng trống bên trong của tinh thể mà không cần phải di rời nhiều bất kỳ nguyên tử tạo nên cấu trúc tinh thể zeolit không đổi nào.

Trong số các ứng dụng khác, zeolit được sử dụng làm vật liệu hấp phụ. Trong vật liệu hấp phụ, zeolit có thể phân tách các thành phần của hỗn hợp khí hoặc hỗn hợp lỏng nhiều thành phần. Thường hiểu rằng sự có mặt của zeolit trơ hoặc không phản ứng (“zeolit tạp chất”) thường làm giảm hiệu suất hấp phụ của các zeolit nhất định. Tuy nhiên, thông thường sự có mặt của một số zeolit tạp chất có nồng độ tương đối thấp, nhưng vẫn được phép, được xem như là có thể chấp nhận về mặt thương mại vì nó được xem như là làm giảm hoặc gây tổn thất không đáng kể đến hiệu suất hấp phụ cuối cùng. Theo đó, lợi nhuận sẽ giảm đi khi giảm thêm lượng zeolit tạp chất. Vì vậy, việc để lại (các) zeolit tạp chất được trộn với zeolit hoạt động được xem là có hiệu quả về chi phí hơn so với loại bỏ hoặc giảm zeolit tạp chất khi tính đến đến chi phí liên

quan hiệu quả hấp phụ.

Theo đó, cần có zeolit có độ tinh khiết tăng lên, cụ thể hơn là zeolit kiểu X có thể có nhiều tác dụng có lợi về hiệu quả xử lý zeolit hơn mong đợi so với mức hiệu quả có thể đạt được với hàm lượng zeolit tạp chất được giảm hơn nữa, vượt quá mức độ thông thường hoặc được loại bỏ hoàn toàn.

Tuy nhiên, bất chấp quan niệm thông thường này, chủ đơn đã phát hiện và tạo ra thành công zeolit có hàm lượng zeolit tạp chất nhất định ở lượng rất ít đến mức không phát hiện được, nghĩa là, zeolit kiểu LTA (sau đây gọi là “zeolit LTA”). Cụ thể hơn, chủ đơn đã phát hiện và tạo ra một dạng zeolit X có ít hoặc không có zeolit LTA (“zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp”), như được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (“XRD”) được mô tả bên dưới, zeolit X này cũng có kích thước hạt không lớn hơn 2,7 micromet (μm), như được xác định bằng phương pháp phân tích biểu đồ sa lắng được mô tả bên dưới. Chủ đơn cũng phát hiện ra rằng zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp rất có ích trong việc tạo ra chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit (được thảo luận dưới đây).

Một ứng dụng hấp phụ được quan tâm, trong số các ứng dụng khác, liên quan đến việc phân tách para-xylen (pX) từ hỗn hợp các xylen trong quy trình lớp cố định, thường là quy trình hấp phụ lớp di chuyển mô phỏng (simulated moving bed - SMB)

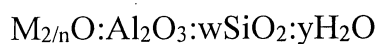
Quy trình hấp phụ SMB được sử dụng về phương diện thương mại trong một số phương pháp phân tách hóa dầu quy mô lớn để thu hồi pX có độ tinh khiết cao từ các xylen hỗn hợp. Như được sử dụng ở đây, “xylen hỗn hợp” dùng để chỉ hỗn hợp của các đồng phân thơm C8 bao gồm etyl benzen (EB), pX, meta-xylen (mX), và ortho-xylen (oX). pX độ tinh khiết cao được sử dụng để sản xuất sợi polyeste, nhựa polyeste và màng polyeste. Thông thường, pX được chuyển hóa thành axit terephthalic (TPA) hoặc dimetyl terephthalat (DMT), sau đó các chất này phản ứng với etylen glycol để tạo ra polyetylen terephthalat (PET), là nguyên liệu thô cho hầu hết các polyeste.

Kỹ thuật chung được sử dụng trong thực hiện các quy trình phân tách hấp phụ SMB đã được mô tả và thực hành rộng rãi. Thông thường, quy trình mô phỏng lớp chất hấp phụ di chuyển với dòng nguyên liệu lỏng ngược chiều đi qua chất hấp phụ. Nguyên liệu và các sản phẩm đi vào và ra khỏi các lớp chất hấp phụ liên tục, gần như với thành phần không đổi. Việc phân tách được thực hiện bằng cách khai thác sự

chênh lệch ái lực của chất hấp phụ với pX so với các đồng phân thơm C₈ khác.

Các chất hấp phụ thông thường được sử dụng trong các quy trình hấp phụ SMB thường bao gồm các zeolit aluminosilicat tinh thể và có thể bao gồm cả aluminosilicat tự nhiên và tổng hợp. Các zeolit aluminosilicat tinh thể phù hợp để sử dụng làm chất hấp phụ chọn lọc đối với pX bao gồm các zeolit có cấu trúc khung aluminosilicat trong đó tứ diện nhôm ôxit và silic điôxit được gắn chặt với nhau trong mạng lưới tinh thể ba chiều mở. Khối tứ diện được liên kết ngang nhờ các nguyên tử oxy dùng chung, với các khoảng cách giữa khối tứ diện bị chiếm giữ bởi các phân tử nước trước khi đề hydrat hóa một phần hoặc toàn bộ zeolit. Các kết quả đề hydrat hóa trong các tinh thể được kết lại với các kênh có kích thước phân tử.

Ở dạng hydrat hóa từ các zeolit aluminosilicat tinh thể thường được biểu diễn bằng công thức:



trong đó “M” là cation giúp cân bằng điện hóa trị của thể tứ diện và thường được coi như là vị trí cation có thể trao đổi ion, “n” là hóa trị của cation, “w” là số mol của SiO₂, và “y” là số mol của nước. Các zeolit aluminosilicat tinh thể như thế sử dụng như là chất hấp phụ có các cấu trúc mao quản dễ xác định. Zeolit aluminosilicat kiểu chính xác như thế thường được xác định bởi tỷ lệ mol silic điôxit: nhôm ôxit cụ thể và các kích thước mao quản của các cấu trúc bộ khung.

Các cation (M) chiếm giữ các vị trí cation có thể trao đổi ion trong chất hấp phụ zeolit có thể được thay thế bởi các cation khác bằng các phương pháp trao đổi ion đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật aluminosilicat tinh thể. Các aluminosilicat tinh thể, ví dụ như zeolit X với các cation bari và kali tại các vị trí cation có thể trao đổi ion trong zeolit, được biết đến là hấp phụ chọn lọc pX trong hỗn hợp bao gồm ít nhất một đồng phân thơm C₈ khác ngoại trừ pX.

Thông thường, các chất hấp phụ zeolit được sử dụng trong quy trình phân tách chứa vật liệu tinh thể zeolit phân tán trong vật liệu vô định hình hoặc chất nền vô cơ có các kênh và các khoang có thể đưa chất lỏng đến vật liệu tinh thể. Silic điôxit, nhôm ôxit hoặc các đất sét nhất định và hỗn hợp của chúng thường là các vật liệu nền vô cơ, hoạt động như “chất kết dính” để tạo ra hoặc kết tụ các hạt tinh thể zeolit mà ngoài ra có thể bao gồm bột mịn. Các chất hấp phụ zeolit kết tụ do đó có thể ở dạng vật liệu ép,

cốt liệu, bánh, khối cầu chẳng hạn như hạt, hạt nhỏ, hoặc tương tự.

Chất kết dính thường tro và ít góp phần, nếu có, vào quá trình tách hấp phụ. Các nỗ lực để cải thiện hiệu suất hấp phụ thường được tập trung vào (a) giảm kích thước của các hạt zeolit tạo ra chất hấp phụ và (b) tăng thể tích zeolit (tức là thành phần phân tách hoạt động) bên trong chất hấp phụ. Một phương pháp để tăng thể tích zeolit trong chất hấp phụ là chuyển hóa chất kết dính thành zeolit trong quy trình chuyển hóa được gọi là “zeolit hóa”, trong khi tốt hơn nếu vẫn duy trì hoặc cải thiện độ bền và độ xốp của chất hấp phụ, trong số các điều khác. Quy trình chuyển hóa chất kết dính này thu được chế phẩm đã được chuyển hóa chất kết dính zeolit, thường được gọi là chất hấp phụ zeolit “không cần chất kết dính”. Tuy nhiên, việc nói rằng “không cần chất kết dính” không thực sự có nghĩa là tất cả vật liệu chất kết dính ban đầu được chuyển hóa thành vật liệu zeolit do một phần nhỏ vật liệu kết dính (ví dụ, lên đến 3% trọng lượng) có thể không được chuyển hóa, phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau, ví dụ lượng chất kết dính ban đầu, các điều kiện zeolit hóa, v.v.. Trong khi quy trình chuyển hóa chất kết dính này dẫn đến làm tăng hiệu suất hấp phụ, còn làm tăng hiệu quả của quy trình tách hấp phụ như mong muốn.

Theo đó, chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit cải tiến thu được từ zeolit X có độ tinh khiết cao hơn – cụ thể hơn là zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp có kích thước hạt không lớn hơn $2,7\mu\text{m}$ – để thu hồi pX có độ tinh khiết cao từ xylen hỗn hợp trong quy trình phân tách pha lỏng sử dụng chất hấp phụ được chuyển hóa chất kết dính zeolit được mô tả đầy đủ hơn ở đây. Phương pháp để thu được zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp có kích thước hạt không lớn hơn $2,7\mu\text{m}$ cũng được mô tả ở đây, cũng như phương pháp để thu được chất hấp phụ được chuyển hóa chất kết dính zeolit sử dụng zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp trên.

Ngoài ra, các đặc tính và đặc điểm mong muốn khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn nhờ phần mô tả chi tiết sáng chế dưới đây và các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh của sáng chế, sáng chế đề xuất chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit bao gồm:

- (a) chế phẩm zeolit X có ít nhất một zeolit X thứ nhất có đường kính trung bình

không lớn hơn 2,7 micrô mét, như được xác định bằng phương pháp phân tích biểu đồ sa lắng, và một zeolit X thứ hai, trong đó zeolit X thứ hai thu được bằng cách chuyển hóa vật liệu kết dính thành zeolit X thứ hai và vật liệu kết dính nằm trong khoảng từ 5 đến 30% trọng lượng chế phẩm zeolit X; và

(b) hàm lượng vật liệu kết dính chưa chuyển hóa, sau chuyển hóa thành zeolit X thứ hai hoàn tất, nằm trong khoảng từ 0 đến 3% trọng lượng chế phẩm zeolit X; trong đó chế phẩm zeolit X có:

(i) tỷ lệ mol khung Si/Al trung bình nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,5, trong đó tỷ lệ mol khung Si/Al của zeolit thứ nhất và zeolit thứ hai có thể giống hoặc khác nhau; và

(ii) cường độ LTA tương đối không lớn hơn 1,0, như được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng nguồn bức xạ $\text{CuK}\alpha$ để thu được các cường độ XRD nằm trong khoảng góc nhiễu xạ 2θ từ 5° đến 25° ,

trong đó cường độ LTA tương đối được tính là bội số 100 lần của thương số của

cường độ XRD LTA mẫu của zeolit X

cường độ XRD chuẩn của vật liệu chuẩn zeolit LTA gần như chỉ chứa zeolit LTA trong đó:

(1) cường độ XRD LTA mẫu của zeolit X là tổng các cường độ của mỗi đỉnh LTA với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) ở góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$, và

(2) cường độ XRD chuẩn của zeolit kiểu LTA chuẩn là tổng của các cường độ của mỗi đỉnh LTA với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) ở góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$,

trong đó, cường độ XRD LTA mẫu và cường độ XRD chuẩn

(a) lần lượt thu được đối với dạng được trao đổi Na của chế phẩm zeolit X và vật liệu zeolit kiểu LTA chuẩn, và

(b) được cân bằng ở độ ẩm tương đối là 50%.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là ảnh quét 3 XRD cung cấp ba đỉnh zeolit LTA với các chỉ số Miller và các giá trị 2θ tương ứng, có thể được sử dụng để xác định hàm lượng zeolit LTA của các vật liệu mẫu khác nhau, trong đó ảnh quét A là ảnh quét XRD của vật liệu chuẩn, zeolit A được trao đổi ion Na; ảnh quét B là ảnh quét XRD của vật liệu so sánh, được chuẩn bị theo Ví dụ tổng hợp (C-1) nhưng đã được trao đổi ion Na hoàn toàn trước khi phân tích XRD, và ảnh quét C là ảnh quét XRD của zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp chỉ rõ không có zeolit LTA có thể phát hiện, cũng được trao đổi ion Na hoàn toàn trước khi phân tích XRD.

Fig.2 minh họa các ảnh quét mẫu so sánh trên Fig.1, nhưng với ảnh quét chuẩn zeolit A đã được trao đổi ion Na không được thể hiện và ở độ khuếch đại 10x để ba đỉnh zeolit LTA chỉ thị rõ nhất sự có mặt của zeolit LTA, nếu có, có thể quan sát được dễ dàng hơn.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chủ đơn đã điều chế được chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit được tạo ra với zeolit có hàm lượng zeolit LTA rất thấp hoặc ở ngưỡng không phát hiện được.

Điều chế zeolit X

Cấu trúc của zeolit X được mô tả chi tiết trong bằng sáng chế Mỹ số US 2,882,244. Zeolit X chứa hàm lượng LTA rất thấp, như được xác định bằng phương pháp XRD bên dưới, có kích thước hạt không lớn hơn $2,7\mu\text{m}$, như được xác định bằng phương pháp phân tích biểu đồ sa lắng dưới đây, có thể được điều chế, ví dụ, bằng cách sử dụng hoặc vật liệu mầm zeolit hoặc vật liệu khởi tạo. Kích thước hạt zeolit trong lĩnh vực kỹ thuật đôi khi được gọi là kích thước mầm tinh thể, nhưng để nhất quán, kích thước hạt sẽ được sử dụng trong bản mô tả này.

Kích thước hạt zeolit nhỏ hơn có thể thu được sử dụng vật liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo cho quá trình phát triển tinh thể zeolit khởi tạo (đôi khi được mô tả như là sự tạo mầm). Vì vậy, vật liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo được điều chế trước và sau đó trộn vào chế phẩm gel theo tỷ lệ chế phẩm gel trên vật liệu khởi tạo để thu được kích thước hạt zeolit nằm trong phạm vi mong muốn. Tỷ lệ của chế phẩm gel trên vật

liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo chỉ phối số lượng hoặc nồng độ tương đối của các vị trí tạo mầm, cái mà sau đó lại tác động đến kích thước hạt thu được đối với zeolit X. Thông thường, nồng độ của vật liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo càng cao thì kích thước hạt càng giảm. Ví dụ, chế phẩm zeolit X có đường kính trung bình nằm trong khoảng từ 2,7 micrô mét đến 0,5 micrô mét có thể được tạo ra sử dụng tỷ lệ gel trên vật liệu mầm/vật liệu khởi tạo lần lượt nằm trong khoảng từ 7900 : 1 đến 85 : 1, theo trọng lượng. Theo quan điểm này, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật có thể dễ dàng thay đổi tỷ lệ trọng lượng của gel trên vật liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo để thu được hạt có kích thước zeolit trung bình không lớn hơn 2,7 μm .

Chế phẩm gel thông thường bao gồm Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , và nước. Chủ đơn phát hiện ra rằng, thông thường, khi lượng Na_2O được sử dụng liên quan đến thành phần gel hoặc thành phần khởi tạo khác (tức là, SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O) tăng lên, đường kính trung bình của zeolit X thu được giảm xuống. Tuy nhiên, khi lượng Na_2O trong chế phẩm gel hoặc vật liệu khởi tạo tăng lên, có xu hướng tạo ra nhiều zeolit LTA tạp chất. Tương tự, khi nồng độ Na_2O tăng lên được sử dụng tương đối so với SiO_2 và Al_2O_3 , tỷ lệ SiO_2 trên Al_2O_3 giảm đáng kể, mà nhờ đó thu được tỷ lệ khung Si/Al thấp hơn trong zeolit khi vật liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo được sử dụng để tạo ra zeolit X. Nhưng thông thường, tỷ lệ khung Si/Al càng thấp dẫn đến kích thước ô đơn vị (unit cell size - UCS) của khung zeolit càng lớn, mà từ đó có thể gây ra tác động bất lợi đến độ chọn lọc của zeolit đối với các loại chất được quan tâm. Theo đó, khi mà thu được kích thước hạt nhỏ hơn bằng cách tăng nồng độ Na_2O có thể có ích, tại cùng thời điểm nó có thể tạo ra các đặc tính không mong muốn khác, chẳng hạn như tạo ra zeolit LTA tạp chất và có UCS lớn hơn.

Điều thú vị là, nếu là vật liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo không được sử dụng để tạo ra zeolit X, thì đường kính trung bình nhỏ nhất có thể đạt được là 3 μm , thậm chí khi tỷ lệ mol Na_2O , SiO_2 và Al_2O_3 tổng số gần như giống hoặc tương tự như tỷ lệ mol để tổng hợp sử dụng vật liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo.

Chủ đơn tình cờ phát hiện ra cách để tạo ra Zeolit X có UCS giảm, trong khi chỉ tạo ra một lượng zeolit LTA rất ít đến không thể phát hiện được trong Zeolit X. Tổng tỷ lệ mol của các chất phản ứng chính so với Al_2O_3 , bao gồm các vật liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo, để tạo ra zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp, có kích thước nhỏ được trình bày bên dưới.

Zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp, có kích thước hạt nhỏ với phạm vi vật liệu khởi tạo	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O
Phạm vi rộng	3,94-4,05	2,96-3,34	1,00	200,1-202,8
Tốt nhất là	3,99-4,02	3,15-3,24	1,00	201,5-202,1
Ví dụ S-1 và S-2	4,02	3,24	1,00	202,1

Nhằm mục đích so sánh, tỷ lệ mol thông thường để tổng hợp zeolit X chứa hàm lượng LTA cao, kích thước hạt nhỏ thông thường đối với các chất phản ứng chính so với Al₂O₃, bao gồm vật liệu mầm hoặc vật liệu khởi tạo được trình bày bên dưới.

Zeolit X chứa hàm lượng LTA cao, có kích thước hạt nhỏ với phạm vi vật liệu khởi tạo	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O
Phạm vi rộng	3,86-3,93	2,70-2,95	1,00	198,3-200,1
Ví dụ C-1	3,93	2,95	1,00	200,1

Nhằm mục đích so sánh, tỷ lệ mol thông thường để tổng hợp zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp, kích thước hạt lớn thông thường (tức là đường kính trung bình lớn hơn 3μm) mà không có vật liệu khởi tạo đối với Al₂O₃ được trình bày dưới đây.

Zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp, hạt lớn không có vật liệu khởi tạo	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O
Phạm vi rộng	2,50-4,26	2,77-3,01	1,00	65-240
Ví dụ C-2	2,63	2,83	1,00	79,9

Như được lưu ý ở trên, đường kính trung bình nhỏ nhất có thể thu được đối với zeolit X được tạo ra mà không cần vật liệu khởi tạo hoặc vật liệu mầm là 3μm. Và mặc dù zeolit X có kích thước hạt lớn này có xu hướng có hàm lượng LTA thấp, nhưng không thể thu được hạt có đường kính trung bình dưới 3μm mà không cần vật liệu khởi tạo hoặc vật liệu mầm, cái mà chắc chắn dẫn đến tạo ra hàm lượng LTA cao không mong muốn, không có quy trình mới phát hiện của chủ đơn để tạo ra zeolit X

chứa hàm lượng LTA thấp với đường kính trung bình không lớn hơn 2,7 μ m.

Chế phẩm gel

Chế phẩm gel có thể được điều chế bằng cách kết hợp dung dịch tạo gel với dung dịch tạo aluminat chứa, ví dụ khoảng 12% trọng lượng là nhôm ôxit. Dung dịch tạo gel được điều chế bằng cách trộn nước, dung dịch kiềm và natri silicat, và để nguội hỗn hợp xuống 38°C (100°F). Dung dịch tạo aluminat được điều chế bằng cách hòa tan nhôm ôxit trihydrat trong dung dịch kiềm, cùng với việc đun nóng nếu cần để hòa tan, sau đó để nguội và già hóa ở nhiệt độ 38°C (100°F) trước khi kết hợp với dung dịch tạo gel. Dung dịch tạo gel và dung dịch tạo aluminat sau đó được trộn bằng cách khuấy trộn mạnh trong thời gian ngắn (ví dụ, 30 phút), trước khi bổ sung lượng vật liệu mầm yêu cầu.

Chuẩn bị vật liệu mầm

Vật liệu mầm được điều chế theo cách tương tự như chế phẩm gel. Theo đó, chế phẩm mầm thông thường cũng bao gồm Na₂O, SiO₂, Al₂O₃, và nước. Đối với mỗi mol Al₂O₃, khoảng 10-20 mol Na₂O và SiO₂, và khoảng 150-500 mol nước có thể được sử dụng. Dung dịch aluminat được sử dụng để điều chế vật liệu mầm có thể chứa, ví dụ, khoảng 18% trọng lượng là nhôm ôxit. Sau khi kết hợp chế phẩm gel và vật liệu mầm, hỗn hợp được nung nóng trong khi vẫn khuấy trộn, và sau đó được già hóa dưới các điều kiện khuấy trộn trong thời gian từ 5 đến 50 giờ và ở nhiệt độ từ khoảng 25°C (75°F) đến khoảng 150°C (300°F) để tạo ra tinh thể mong muốn từ hạt nhân tạo mầm. Vật liệu rắn thu được sau đó có thể được lọc, rửa và sấy khô để thu được zeolit X có kích thước hạt nhỏ. Kích thước hạt của zeolit X được xác định nhờ phân tích biểu đồ sa lắng, như được mô tả đầy đủ hơn trong phần ví dụ thực hiện sáng chế bên dưới.

Chất kết dính

Zeolit X có thể được sử dụng trong tổng hợp chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính bằng cách kết hợp zeolit X “được điều chế” đầu tiên hoặc đã được tạo ra rồi với tiền chất zeolit X. Tiền chất zeolit X thích hợp bao gồm đất sét sẽ thu được tỷ lệ khung Si/Al nằm trong khoảng từ 1 đến 1,5 và tốt hơn nếu, tỷ lệ khung Si/Al gần như bằng với tỷ lệ Si/Al được ưu tiên nằm trong khoảng từ 1,15 đến 1,35 đối với zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp ban đầu trước khi chuyển hóa đất sét. Tốt hơn là, tiền chất zeolit X là đất sét chẳng hạn như cao lanh, caolinit, và halosit. Các tiền chất zeolit

X được sử dụng để tạo ra zeolit X thứ hai trong chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính.

Tốt hơn nữa, đường kính hạt trung bình của vật liệu kết dính nằm trong khoảng từ 0,4 đến 4,6 μm .

Quy trình tạo bao gồm kết hợp tiền chất zeolit X, ví dụ đất sét cao lanh, với bột zeolit X của zeolit X điều chế được đầu tiên và tùy ý các chất phụ gia khác chẳng hạn như các vật liệu tạo ra mao quản (ví dụ, tinh bột ngô để tạo ra lỗ xốp lớn) và nước nếu cần để thu được sự nhất quán thích hợp để tạo hình. Việc tạo hình hoặc tạo ra các hạt lớn, hạt cầu, hạt, v.v..., có thể được thực hiện sử dụng các phương pháp thông thường bao gồm các quy trình tạo hạt chẳng hạn như trộn Nauta, nhào trộn hoặc trồng lẫn để tạo ra các hạt có kích thước lớn (ví dụ, nằm trong khoảng 16-60 theo tiêu chuẩn kích thước Standard U.S. Mesh). Các hạt được tạo ra bao gồm zeolit X được điều chế thứ nhất và tiền chất zeolit X sau đó được kích hoạt ở nhiệt độ nằm trong khoảng 500°C đến khoảng 700°C (từ 930°F đến 1300°F). Trong trường hợp tiền chất zeolit X chứa đất sét cao lanh, việc kích hoạt khiến cho vật liệu này trải qua quá trình dehydroxyl hóa thu nhiệt, nhờ đó tạo ra pha meta-caolanh hỗn loạn.

Sau khi kích hoạt, việc phân hủy kiềm của các hạt được tạo ra (ví dụ, sử dụng NaOH), sau đó chuyển hóa các tiền chất zeolit X hoạt hóa thành zeolit X thứ hai, dẫn đến tạo ra chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính có thể bao gồm hoặc gần như chỉ bao gồm zeolit X, với hàm lượng zeolit LTA thấp hoặc không phát hiện được.

Tỷ lệ khung Si/Al của phần zeolit X được chuyển hóa, cũng như sự đóng góp của vật liệu này trong sự hình thành cuối cùng, có thể thay đổi tùy theo loại và hàm lượng tiền chất zeolit X được kết hợp vào các hạt đã được tạo ra. Thông thường, tỷ lệ khung Si/Al của tiền chất zeolit X gần như sẽ được giữ nguyên khi chuyển hóa thành zeolit X. Do đó, đất sét cao lanh thông thường có tỷ lệ Si/Al nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,1 sẽ chuyển hóa thành phần zeolit X có tỷ lệ khung zeolit nằm trong khoảng này. Do đó, có thể điều chế chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính bao gồm phần zeolit X (được điều chế) thứ nhất và (được chuyển đổi) thứ hai với các tỷ lệ Si/Al khác nhau.

Tuy nhiên, việc tăng tỷ lệ khung Si/Al của zeolit X, từ trong khoảng từ 1,0 đến 1,1 đến khoảng từ 1,05 đến 1,35, có thể làm tăng năng lực giải hấp phụ (ví dụ, với chất giải hấp phụ para-diethylbenzen (pDEB)) trong quá trình phân tách hấp phụ pX. Khi

zeolit X có tỷ lệ khung Si/Al 1,0 được thay thế bằng zeolit X có tỷ lệ khung cao hơn trong quá trình tạo ra chất hấp phụ, năng lực giải hấp phụ pDEB bị giảm đi đáng kể (tức là, giá trị nghịch đảo của năng lực giải hấp phụ tương đối tăng lên). Việc giảm năng lực giải hấp phụ, ảnh hưởng tới khả năng di dời các sản phẩm pX mong muốn vào dòng tách của chất giải hấp, có thể có tác động xấu trong việc thu được pX với độ tinh khiết và thu hồi cao, đặc biệt là trong quá trình thương mại hóa đối với quá trình phân tách hấp phụ của hoạt động pX trong chế độ lớp di chuyển mô phỏng.

Các kết quả này minh họa cho hiệu quả quá trình có thể đạt được từ việc sử dụng các chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính trong đó phần zeolit X được chuyển hóa có tỷ lệ khung Si/Al nằm trong khoảng từ 1,05 đến 1,35, mà có thể giống hoặc gần như giống với phần zeolit X được điều chế. Tuy nhiên, các tiền chất zeolit X như đất sét cao lanh thường có tỷ lệ Si/Al thấp hơn, ví dụ 1,0, và do đó thường không chuyển hóa thành zeolit X mong muốn có tỷ lệ cao hơn.

Tuy nhiên, có thể thay đổi tiến trình trong đó tiền chất zeolit X được chuyển hóa thành zeolit X, trong quá trình tổng hợp chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính, để tăng tỷ lệ mol silic điôxit trên nhôm ôxit của phần zeolit X được chuyển hóa. Điều này có thể đạt được bằng cách thêm nguồn silic điôxit, ví dụ như silic điôxit keo lỏng, axit silicic, natri silicat, gel silic điôxit, hoặc hạt silic điôxit hoạt động (ví dụ, đất diatome, Hi-Sil, v.v.). Nguồn silic điôxit có thể thêm vào trong suốt quá trình thực hiện bước tạo ra hạt hấp phụ, bước phân hủy kiềm, hoặc cả hai. Lượng silic điôxit được thêm vào sao cho toàn bộ hỗn hợp phản ứng của tiền chất zeolit X (ví dụ, meta-caolanh) và nguồn silic điôxit được điều chỉnh sao cho chế phẩm phản ứng nằm trong khoảng sau đây: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,8-1,5$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,5-5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=25-60$.

Việc sử dụng nguồn silic điôxit riêng biệt do đó cho phép điều chế chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính trong đó tỷ lệ Si/Al của cả phần được điều chế và phần được chuyển hóa của zeolit X gần bằng nhau (ví dụ, cả hai nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,5, và thường nằm trong khoảng từ 1,05 đến 1,35), nhờ đó khắc phục được các nhược điểm nêu ở trên đối với việc sử dụng zeolit X tỷ lệ thấp hơn trong quá trình phân tách hấp phụ đối với pX. Điều thuận lợi là, việc tăng tỷ lệ mol silic điôxit trên nhôm ôxit của phần zeolit X được chuyển hóa cũng có thể cải thiện độ ổn định nhiệt của chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính thu được.

Có thể thay đổi lượng tương đối của các phần được điều chế thứ nhất và được chuyển hóa thứ hai của zeolit X trong chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính. Theo một số phương án, lượng tiền chất zeolit X được sử dụng để điều chế hạt được tạo ra sẽ nằm trong khoảng từ 5% đến 40% trọng lượng, và tốt hơn là từ 10% đến 30% trọng lượng. Các khoảng giá trị này do đó cũng tương ứng với lượng zeolit X được chuyển hóa có mặt trong các chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính tương ứng được mô tả ở đây.

Tốt hơn nữa, hàm lượng vật liệu kết dính, sau khi chuyển hóa thành zeolit thứ hai nằm trong khoảng từ 0 đến 3% trọng lượng. Trong các chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính được lấy làm ví dụ, gần như không có vật liệu không phải zeolit (ví dụ, có mặt trong chế phẩm thường với lượng dưới 2% trọng lượng, thường là dưới 1% trọng lượng, và thường xuyên là 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 định bằng cách phân tích chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính sử dụng nhiễu xạ tia X và/hoặc soi dưới kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (high resolution scanning electron microscopy (HR-SEM)) để xác định cấu trúc tinh thể. Cấu trúc mao quản lớn và mao quản nhỏ và sự phân bố có thể được đặc trưng và xác nhận nhờ sử dụng dụng cụ đo xâm nhập bằng thủy ngân hoặc hấp phụ oxy lỏng.

Xác định hàm lượng zeolit LTA trong Zeolit X bằng phương pháp XRD

Như được đề cập ở trên, sáng chế đòi hỏi zeolit X có đường kính trung bình không lớn hơn 2,7 μ m. Ngoài ra, sáng chế cũng yêu cầu zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp. Mức zeolit LTA phải ở mức hoặc là không thể phát hiện được hoặc là cường độ tương đối không lớn hơn 0,35, như được xác định bởi phương pháp XRD được mô tả trong phần ví dụ bên dưới. Như được thảo luận đầy đủ hơn dưới đây, cường độ tương đối của zeolit LTA (“cường độ LTA” tương đối) của mẫu được xác định từ tổng của các vùng hợp nhất dưới ba đỉnh zeolit kiểu LTA với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) ở góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$, so với tổng của các đỉnh như thế đối với zeolit NaA chuẩn có độ kết tinh cao.

Ngoài ba đỉnh này, có các đỉnh khác có trong ảnh quét XRD của zeolit kiểu LTA. Tuy nhiên, ba đỉnh này, với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) ở góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$, có xu hướng ít nhất là

chồng lên hoặc giao với vật liệu zeolit không phải kiểu LTA khác và vẫn tạo ra cường độ tổng số tương đối lớn so với tổng của ba cường độ đỉnh từ ảnh quét của zeolit LTA đã được trao đổi ion Na. Ngoài ra, đặc tính XRD của mẫu zeolit X đối với hàm lượng zeolit LTA của nó phải đạt được sử dụng dạng đã trao đổi natri của zeolit X và vật liệu chuẩn zeolit LTA (tức là, zeolit NaA), tương ứng.

Theo đó, cường độ LTA tương đối được tính toán là gấp 100 lần thương số của

$$\frac{\text{cường độ XRD LTA mẫu của zeolit X}}{\text{cường độ XRD chuẩn của vật liệu zeolit LTA chuẩn gần như chỉ chứa zeolit LTA}}$$

trong đó cường độ XRD LTA mẫu của zeolit X là tổng các vùng hợp nhất dưới ba đỉnh zeolit LTA với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) ở góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$, và cường độ XRD chuẩn của zeolit kiểu LTA chuẩn là tổng của các vùng hợp nhất dưới ba đỉnh zeolit LTA với các chỉ số Miller như trên và các giá trị 2θ liên quan.

Như thấy trong Fig.1, vật liệu chuẩn, zeolit A đã được trao đổi ion Na, (được xác định như là ảnh quét A), cho ba đỉnh zeolit LTA với các chỉ số Miller tương ứng và các giá trị 2θ được chỉ rõ ở trên, có thể được sử dụng để xác định hàm lượng zeolit LTA của các vật liệu mẫu khác nhau ví dụ như, trong trường hợp này là zeolit X. Ảnh quét B của vật liệu so sánh, được chuẩn bị theo ví dụ tổng hợp (C-1) được mô tả dưới đây nhưng đã được trao đổi ion Na hoàn toàn trước khi phân tích XRD, cho thấy sự có mặt của zeolit LTA ở mức phát hiện được trong zeolit X có đường kính trung bình không lớn hơn $2,7\mu\text{m}$, trong khi ảnh quét C của zeolit X chứa hàm lượng LTA thấp cho thấy không có zeolit LTA có thể phát hiện được, cũng đã được trao đổi ion Na hoàn toàn trước khi phân tích XRD.

Fig.2 minh họa các ảnh quét so sánh tương tự như các ảnh quét trên Fig.1, nhưng với ảnh quét zeolit A chuẩn đã được trao đổi ion Na không được thể hiện và ở độ khuếch đại 10x để ba đỉnh zeolit LTA chỉ rõ sự có mặt của zeolit LTA, nếu có, được quan sát dễ dàng hơn.

Với ảnh quét B, liên quan đến ví dụ so sánh C-1, các vùng hợp nhất dưới ba đỉnh zeolit LTA với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) ở các góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$ là 5,9, 2,3 và 5,1. Vì thế tổng của ba vùng đỉnh này là 13,3. Với ảnh quét A, liên quan đến vật liệu chuẩn zeolit A đã được

trao đổi ion Na, các vùng hợp nhất dưới các đỉnh của nó với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) ở các góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$ là 641,5, 243,1 và 607,4. Vì thể tích tổng của ba vùng đỉnh này là 1492. Theo đó, cường độ LTA tương ứng trong mẫu là $(13,3/1492) \times 100 = 0,89$.

Trao đổi ion

Các phần của zeolit X được điều chế thứ nhất và zeolit X được chuyển hóa thứ hai trong chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính có thể ban đầu ở dạng natri của chúng và các cation natri có thể được trao đổi một phần hoặc hoàn toàn với các cation khác nhau, ví dụ như bari, kali, stronti, và/hoặc canxi, sử dụng các kỹ thuật đã biết. Ví dụ, chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính, được tổng hợp với zeolit X có ít nhất một số vị trí có thể trao đổi ion ở dạng ion natri, có thể được nhúng vào dung dịch chứa ion bari, hoặc dung dịch chứa ion bari và kali, ở các điều kiện thời gian và nhiệt độ (ví dụ, từ 0,5 đến 10 giờ ở nhiệt độ từ 20 đến 125°C) có thể ảnh hưởng đến sự trao đổi ion hoặc thay thế các ion natri bằng các ion bari và/hoặc kali. Việc trao đổi ion cũng có thể được diễn ra ở trong cột theo các kỹ thuật đã biết, ví dụ bằng cách bơm các dung dịch bari clorua/kali clorua đã được nung nóng sơ bộ qua cột chứa các hạt chất hấp phụ để thay thế hoàn toàn các cation natri của zeolit X. Lọc chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính, lấy ra khỏi dung dịch và ngâm lại vào trong dung dịch sạch mới (ví dụ, có các tỷ lệ hoặc các cation hoặc các loại cation khác giống nhau hoặc khác nhau) có thể được lặp lại đến khi đạt được mức trao đổi mong muốn, với các loại và tỷ lệ các cation mong muốn.

Điều thuận lợi là, chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính sẽ có ít nhất 95% hoặc gần như là tất cả (ví dụ, ít nhất là 99%) các vị trí có thể trao đổi ion của zeolit X được thay thế bằng bari hoặc tổ hợp của bari và kali. Thông thường, không có ion kim loại khác chiếm giữ các vị trí có thể trao đổi ion của zeolit X được điều chế thứ nhất hoặc phần zeolit X được chuyển hóa thứ hai ở lượng có tác dụng để thay đổi đặc tính hấp phụ của chế phẩm. Theo một phương án, zeolit X của chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính sẽ có từ 60% đến khoảng 100% vị trí có thể trao đổi ion của nó được thay thế bằng bari và từ 0% đến 40% vị trí có thể trao đổi ion của nó được thay thế bằng kali.

Số lượng các vị trí có thể trao đổi ion giảm đi khi tỷ lệ mol Si/Al tổng thể của

zeolit X tăng lên. Tỷ lệ tổng thể này có thể bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi tỷ lệ của hoặc là zeolit X được điều chế thứ nhất hoặc là các phần zeolit X được chuyển hóa thứ hai hoặc là cả hai. Tương tự, tổng số các cation trên một ô đơn vị giảm đi khi các cation hóa trị một (ví dụ, K^+) được thay thế bởi các cation hóa trị hai (ví dụ, Ba^{+2}). Trong cấu trúc tinh thể của zeolit X, tồn tại nhiều vị trí có thể trao đổi ion, một trong số chúng là các vị trí bên ngoài bộ khung. Tóm lại, số lượng và vị trí của các cation trong cấu trúc tinh thể zeolit sẽ phụ thuộc vào kích thước và số lượng của các cation có mặt, cũng như tỷ lệ mol Si/Al của zeolit.

Phân tách Para-Xylen

Việc phân tách pX được thực hiện bằng cách cho hỗn hợp chứa pX và ít nhất một hydrocarbon alkyl thơm C_8 khác tiếp xúc với chất hấp phụ. Ví dụ, dòng nguyên liệu bao gồm hỗn hợp các hydrocarbon alkyl thơm C_8 có thể được tiếp xúc với lớp chất hấp phụ để hấp phụ chọn lọc, trong pha được hấp phụ, pX, ưu tiên hơn đối với ortho-xylen (oX), meta-xylen (mX), và etylbenzen (EB). Các thành phần alkyl thơm C_8 khác của dòng nguyên liệu có thể đi qua khu vực hấp phụ một cách chọn lọc như là pha không được hấp phụ.

Các dòng nguyên liệu bao gồm các hỗn hợp của các hydrocarbon alkyl thơm C_8 có thể được phân tách từ các dòng xử lý tinh chế khác nhau (ví dụ, chế phẩm pha xăng) và cũng có thể chứa các thành phần khác, chẳng hạn như các hydrocarbon alkyl thơm C_9 . Theo một quy trình phân tách, sau khi đến khoang hấp phụ của chất hấp phụ, dòng nguyên liệu chảy vào chất hấp phụ dừng lại, và khu vực hấp phụ sau đó được làm cân bằng để loại bỏ pha không được hấp phụ, xung quanh chất hấp phụ ban đầu, để không tiếp xúc với chất hấp phụ. Pha được hấp phụ, được làm giàu pX mong muốn, sau đó có thể được giải hấp phụ từ các mao quản của chất hấp phụ bằng cách xử lý chất hấp phụ với chất giải hấp phụ, thường bao gồm hydrocarbon mạch vòng (ví dụ, hydrocarbon chứa vòng thơm) chẳng hạn như toluen, benzen, indan, para-diethylbenzen, 1,4-diisopropylbenzen, hoặc hỗn hợp của chúng. Chất giải hấp phụ tương tự thường được sử dụng cho cả (i) rút pha không được hấp phụ vào dòng tinh chế bao gồm chất giải hấp phụ và (ii) giải hấp phụ pha được hấp phụ vào dòng chiết tách, cũng bao gồm chất giải hấp phụ. Vì dòng chiết tách chứa pha được hấp phụ, mà pha này đã được làm giàu pX, dòng chiết tách cũng sẽ được làm giàu pX, tương đối so với dòng nguyên liệu, khi xem xét trên cơ sở không có chất giải hấp phụ.

Thể tích của chất hấp phụ để hấp phụ một thể tích pX nhất định từ hỗn hợp các alkyl thơm C₈, ví dụ như hỗn hợp các xylen (oX, mX và pX) và EB là đặc điểm quan trọng, do thể tích tăng khiến cho nó có thể giảm lượng chất hấp phụ cần để phân tách pX tại tốc độ nguyên liệu nạp vào cụ thể. Vì thể tích chất giải hấp phụ tăng đối với pX giúp cho quy trình phân tách hiệu quả hơn được cấp cho thể tích ban đầu tốt đối với thành phần cần tách (trong trường hợp này là pX), cũng như thể tích hấp phụ tổng, cần được duy trì trong suốt quá trình sử dụng thực tế trong quy trình phân tách hấp phụ trên một số ứng dụng mong muốn có tính thương mại.

Tốc độ trao đổi của pX với chất giải hấp phụ thường được đặc trưng bởi độ rộng của các đường bao đỉnh tại nửa cường độ thu được từ việc lập đồ thị chế phẩm của các loại khác nhau trong dòng thải từ khu vực hấp phụ thu được trong thời gian thử nghiệm xung. Độ rộng đỉnh càng hẹp thì tốc độ giải hấp phụ càng nhanh. Tốc độ giải hấp phụ cũng có thể được đặc trưng bằng khoảng cách giữa tâm của đường bao đỉnh của chất đánh dấu và sự biến mất của thành phần chiết đã được giải hấp phụ. Khoảng cách này phụ thuộc vào thời gian và do đó phép đo thể tích chất giải hấp phụ được sử dụng trong khoảng thời gian này. Chất đánh dấu thường là hợp chất không được hấp phụ di chuyển qua cột chất hấp phụ nhanh hơn các vật liệu cần được tách.

Độ chọn lọc (β), đối với pX so với thành phần tinh chế có thể được đặc trưng bởi tỷ lệ khoảng cách giữa tâm của đường bao đỉnh pX và đường bao đỉnh chất đánh dấu (hoặc điểm tham chiếu khác) so với khoảng cách tương ứng giữa tâm của đường bao đỉnh thành phần tinh chế và đường bao đỉnh chất đánh dấu (hoặc điểm tham chiếu). Độ chọn lọc tương ứng với tỷ lệ của hai thành phần trong pha được hấp phụ chia cho tỷ lệ của hai thành phần tương tự trong pha không được hấp phụ tại các điều kiện cân bằng. Độ chọn lọc do đó có thể được tính bằng công thức:

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

trong đó C và D là hai thành phần trong dòng nguyên liệu được biểu diễn ở phần trăm trọng lượng và các chỉ số A và U lần lượt đại diện cho các pha được hấp phụ và không được hấp phụ, tương ứng. Các điều kiện cân bằng được xác định khi dòng nguyên liệu đi qua lớp chất hấp phụ không thay đổi thành phần, nói cách khác, khi không có sự chuyển khối vật liệu xảy ra giữa pha không được hấp phụ và pha được hấp phụ. Trong

công thức trên, độ chọn lọc lớn hơn 1,0 cho thấy ưu tiên hấp phụ đối với thành phần C trong chất hấp phụ. Ngược lại, độ chọn lọc nhỏ hơn cho thấy ưu tiên hấp phụ thành phần D hơn dẫn đến pha không được hấp phụ giàu thành phần C hơn và pha được hấp phụ giàu thành phần D hơn.

Đối với độ chọn lọc của hai thành phần gần bằng 1,0, không có sự ưu tiên hấp phụ cho thành phần nào trong chất hấp phụ hơn so với thành phần còn lại (tức là, chúng được hấp phụ ở mức độ tương đương nhau). Khi độ chọn lọc khác 1,0 sẽ có sự hấp phụ ưu tiên bởi chất hấp phụ đối với một thành phần so với thành phần còn lại. Độ hấp phụ có thể được biểu diễn không chỉ đối với một hợp chất trong dòng nguyên liệu so với hợp chất khác (ví dụ, độ chọn lọc pX so với mX) mà còn có thể được biểu diễn giữa hợp chất bất kỳ của dòng nguyên liệu và chất giải hấp phụ (ví dụ, độ chọn lọc pX so với para-diethylbenzen).

Khi phân tách thành phần chiết từ thành phần của sản phẩm tinh chế về lý thuyết là có thể khi độ chọn lọc đối với pX so với thành phần sản phẩm tinh chế chỉ lớn hơn 1 một chút, tốt hơn nếu độ chọn lọc này ít nhất bằng 2 khi xem xét đến tính kinh tế của quy trình. Thông thường, độ chọn lọc càng cao, thì việc phân tách càng dễ thực hiện. Độ chọn lọc càng cao cho phép sử dụng càng ít chất hấp phụ để đạt được hiệu quả tương tự (ví dụ, thu hồi pX) với chất hấp phụ có độ chọn lọc thấp hơn đối với thành phần tương tự trong hỗn hợp (ví dụ, pX so với oX, mX và EB).

Chất giải hấp phụ dùng cho quy trình phân tách hấp phụ phải được lựa chọn thận trọng để thỏa mãn được một số tiêu chuẩn. Chất giải hấp phụ lý tưởng cần có đủ độ bền (ví dụ, được hấp phụ đủ mạnh) để thay thế pX từ chất hấp phụ ở tốc độ chuyển khối hợp lý, mà không bị hấp phụ quá mạnh để ngăn không cho pX bị thay thế chất giải hấp phụ trong chu trình hấp phụ sau đó. Theo quan điểm về mức độ hấp phụ, tốt nhất là chất hấp phụ chọn lọc đối với pX so với thành phần tinh chế hơn là đối với chất giải hấp phụ so với thành phần tinh chế.

Tham số hiệu suất được xem xét đối với chất giải hấp phụ do đó là tốc độ trao đổi đối với pX trong nguyên liệu hoặc nói cách khác, là tốc độ hấp phụ pX tương đối. Tham số này liên quan trực tiếp đến lượng chất giải hấp phụ cần được sử dụng trong quy trình phân tách hấp phụ để giải hấp phụ pX từ chất hấp phụ. Tốc độ trao đổi càng nhanh cần dùng càng ít chất giải hấp phụ và do đó cải thiện hiệu quả hoạt động với các

dòng chứa chất giải hấp phụ của quy trình, bao gồm phân tách và thu hồi chất giải hấp phụ từ các dòng này. Độ chọn lọc giải hấp phụ bằng 1 hoặc nhỏ hơn đối với thành phần cần tách giúp đảm bảo rằng tất cả pX được giải hấp phụ với tốc độ chảy hợp lý của chất giải hấp phụ, và cũng đảm bảo rằng các thành phần cần tách có thể thay thế chất giải hấp phụ trong bước hấp phụ sau đó. Một cách để đo độ chọn lọc có thể là phương pháp “thử nghiệm xung” được mô tả dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả chi tiết hơn trong các ví dụ dưới đây, các ví dụ này minh họa hoặc mô phỏng các khía cạnh khác nhau liên quan trong khi thực hiện của sáng chế. Cần hiểu rằng tất cả các thay đổi có thể xảy ra theo sáng chế cũng cần được bảo hộ và do đó sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này.

Các ví dụ tổng hợp

Ví dụ S-1 – Tinh thể mầm

Dung dịch aluminat được điều chế bằng cách trộn 755g natri hydroxit (NaOH 50%), 425g nhôm ôxit trihydrat và 320g nước. Hỗn hợp được đun nóng đến nhiệt độ 230°F và được giữ ở nhiệt độ đó trong thời gian 15 phút, sau đó được để nguội đến 120°F.

225g dung dịch aluminat được trộn với 1035g nước, 643g natri hydroxit (NaOH 50%) và 1298g natri silicat. Sau khi trộn, hỗn hợp được để già hóa trong thời gian 72 giờ để tạo ra tinh thể mầm zeolit.

Ví dụ S-2 – Zeolit X

Dung dịch aluminat được điều chế bằng cách trộn 970g natri hydroxit (NaOH 50%), 313g nhôm ôxit trihydrat và 418g nước. Hỗn hợp được đun nóng đến nhiệt độ 230°F.

559g dung dịch aluminat được trộn với 0,35g tinh thể mầm điều chế được theo Ví dụ S-1, 1744g nước, và 439g natri silicat.

Sau đó dung dịch được già hóa trong thời gian 3,5 giờ. Các tinh thể thu được được lọc ra khỏi dung dịch và sấy khô. Các tinh thể được phân tích bằng phương pháp XRD và ICP và được xác định là zeolit X với tỷ lệ mol bộ khung Si/Al là 1,275. Kích thước hạt được xác định là 1,7µm nhờ phân tích biểu đồ sa lắng, theo phương pháp

được mô tả ở trên.

Ví dụ S-3 – Chế phẩm Zeolit X được chuyển hóa chất kết dính

860g phần zeolit X được điều chế theo Ví dụ S-2 được kết tụ với 140g cao lạnh (ASP 400™ thu được từ BASF), 20g tinh bột ngô và 20g carboxymetyl xenlulôzơ (thu được từ BASF) với lượng nước thích hợp. Hỗn hợp được ép đùn và chất ép ra được sấy khô và hoạt hóa ở nhiệt độ 650°C trong thời gian 4 giờ dưới không khí khô. Chất ép ra sau đó được dồn qua lưới đến kích thước trung bình là 0,5mm.

100g phần khối kết tụ sau đó được ngâm trong 580g dung dịch NaOH với nồng độ là 2,4% để chuyển hóa chất kết dính. Nhiệt độ chuyển hóa chất kết dính là từ 80-100°C và được để yên trong thời gian 6 giờ.

Các ví dụ so sánh

Ví dụ C-1 –Zeolit X so sánh

Zeolit X so sánh được điều chế theo Ví dụ S-2, nhưng sử dụng 825g natri silicat và 0,7g tinh thể mầm điều chế được theo Ví dụ S-1.

Các tinh thể được phân tích bằng XRD và ICP và được xác định là zeolit X với tỷ lệ mol bộ khung Si/Al là 1,225. Kích thước hạt được xác định là 1,7µm bằng phương pháp phân tích biểu đồ sa lắng, theo phương pháp được mô tả dưới đây.

Ví dụ C-2 – Zeolit X so sánh

Zeolit X so sánh khác được điều chế bằng cách trước hết tạo dung dịch aluminat bằng cách trộn 1058g natri aluminat lỏng, 160g natri hydroxit (NaOH 50%) và 432g nước. Sau đó, 523g dung dịch aluminat được trộn với 454g nước và 451g natri silicat.

Dung dịch được già hóa trong thời gian 2,3 giờ và sau đó được kết tinh trong thời gian 5 giờ. Các tinh thể được lọc. Các tinh thể được phân tích bằng XRD và ICP và được xác định là zeolit X với tỷ lệ mol bộ khung Si/Al là 1,25. Kích thước hạt được xác định là 3,8µm bằng phương pháp phân tích biểu đồ sa lắng, theo phương pháp được mô tả dưới đây.

Các ví dụ xử lý sau tổng hợp

Ví dụ T-1

Mẫu điều chế được theo ví dụ S-3 được trao đổi ion với hỗn hợp gồm dung dịch

BaCl 12% trọng lượng và KCl 1% trọng lượng. Tỷ lệ dung dịch trao đổi ion trên chất rắn theo khối lượng là 21:1. Trao đổi ion được thực hiện trong cột ở nhiệt độ 95°C trong thời gian 2 giờ. Sau khi sự trao đổi ion hoàn tất, cột được rút hết dung dịch và vật liệu rắn sau đó được rửa với nước cho đến khi mức clorua thấp hơn 0,05% trọng lượng. Mẫu đã rửa sau đó được sấy khô trong lò sấy Blue M ở nhiệt độ 250°C dưới dòng khí khô trong thời gian 1 giờ. Vật liệu thu được có hệ số tổn thất khi nung LOI là 5,7-5,8% trọng lượng.

Hàm lượng nước của chất hấp phụ được biểu diễn ở đây liên quan đến thử nghiệm LOI ở nhiệt độ 900°C. Thử nghiệm LOI được mô tả trong tài liệu Phương pháp thử nghiệm UOP số UOP954-03 (UOP Test Method No. UOP954-03) (có sẵn từ tổ chức ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA).

Ví dụ T-2

Mẫu so sánh được điều chế theo ví dụ C-1 được trao đổi ion theo cách tương tự như ở ví dụ T-1.

Các ví dụ mô tả đặc điểm

Ví dụ CH-1

Nhiều xạ tia X (X-Ray Diffraction (XRD)) để xác định lượng zeolit LTA tương đối

Lượng zeolit LTA tương đối trong zeolit theo sáng chế có thể được xác định bằng phương pháp phân tích XRD. Thu được biểu đồ tia x được biểu diễn trong các ví dụ dưới đây sử dụng các kỹ thuật XRD tiêu chuẩn.

Mẫu được nghiền nhỏ thành bột (thường có kích thước 150 mesh hoặc nhỏ hơn), sau đó được đặt trong buồng có độ ẩm tương đối 53% chứa dung dịch CaNO_3 bão hòa ít nhất là qua đêm (gần 15 giờ). Xấp xỉ 1g mẫu bột cân bằng được trải lên giá giữ mẫu XRD và được đặt vào dụng cụ XRD và được quét sử dụng các tham số của góc nhiễu xạ 2θ từ $5,0^\circ$ đến $25,0^\circ$ với kích thước bước là $0,02^\circ$ và thời gian đếm mỗi bước là 10 giây. Dụng cụ XRD là dụng cụ Scintag XDS2000 hoặc có chức năng tương đương được trang bị với ống phóng tia x bằng đồng. Dụng cụ XRD được chạy ở mức thiết lập là điện áp 45 kV và dòng điện là 35 mA. Độ ẩm trong dụng cụ được duy trì ở 53%.

Lượng zeolit LTA tương đối trong mẫu được xác định từ tổng các vùng hợp

nhất dưới ba đỉnh zeolit LTA với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) tại các góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$, tương ứng với tổng của một số đỉnh đối với zeolit NaA tiêu chuẩn có độ kết tinh cao. Các chỉ số Miller, (h k l), chỉ ra các đỉnh zeolit kiểu LTA là được bao gồm trong quá trình kết hợp và liên quan đến các vị trí đỉnh nhờ công thức

$$\lambda = (2 a_{\text{NaLTA}} \sin(\theta_{\text{hkl}})) / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

với λ là bước sóng của tia x ($1,54059\text{\AA}$ đối với bức xạ $\text{CuK}\alpha$), a_{NaLTA} là tham số mạng tinh thể của zeolit NaA nằm trong khoảng từ 23,8 đến 24,8 $\text{\AA}$ phụ thuộc vào tỷ lệ Si/Al, và θ_{hkl} là nửa góc nhiễu xạ đối với đỉnh với các chỉ số Miller, (h k l).

Ví dụ CH-2

Phân tích biểu đồ sa lắng

Kích thước hạt Zeolit được đo bằng hệ thống phân tích kích thước hạt Micromeritics Sedigraph 5120 (Micromeritics Sedigraph 5120 Particle Size Analysis System). Sedigraph 5120 hoàn toàn tự động và vận hành bộ phận này là theo hướng dẫn vận hành được cung cấp.

Đầu tiên, mẫu zeolit được phân tán trong nước đã trao đổi ion (nước D.I.) (2,8g zeolit/50g nước D.I.). Sau đó mẫu được chuyển vào bộ Sedigraph. Từ dụng cụ này, sự phân bố kích thước hạt của các hạt zeolit thu được trên cơ sở trọng lượng trung bình. Ví dụ, có thể đạt được sự phân bố kích thước hạt D50 hoặc D90. D50 dùng để chỉ đường kính để 50% số hạt theo trọng lượng là thấp hơn đường kính định trước, trong khi D90 dùng để chỉ đường kính để 90% số hạt theo trọng lượng thấp hơn đường kính định trước. Theo đó, D50 cũng được hiểu là đường kính trung bình.

Ví dụ CH-3

Thử nghiệm xung đối với tính năng chọn lọc

“Thử nghiệm xung” được sử dụng để thử nghiệm khả năng hấp phụ, độ chọn lọc, độ phân giải, và tốc độ trao đổi. Thiết bị thử nghiệm xung bao gồm buồng hấp phụ hình ống có thể tích 70 xentimet khối (cc) và có các phần cửa vào và cửa ra ở các đầu đối diện của buồng. Buồng được trang bị để cho phép hoạt động ở các điều kiện nhiệt độ và áp suất định trước không đổi. Thiết bị phân tích định tính và định lượng như khúc xạ kế, phân cực kế và sắc ký có thể được lắp vào đường ra của buồng và được sử dụng để phát

hiện tính chất và/hoặc xác định số lượng một hoặc nhiều thành phần trong dòng thải đi ra khỏi buồng hấp phụ.

Trong quá trình thử nghiệm xung, đầu tiên chất hấp phụ được đổ đầy để cân bằng với chất giải hấp phụ cụ thể bằng các cho chất giải hấp phụ đi qua buồng hấp phụ. Thể tích nhỏ hoặc thay đổi của hỗn hợp nguyên liệu, cái mà được pha loãng với chất giải hấp phụ, được bơm vào bằng cách chuyển đổi dòng chất giải hấp phụ vào vòng lặp lấy mẫu nguyên liệu tại thời điểm ban đầu. Dòng chất giải hấp phụ được tiếp tục, và các thành hỗn hợp nguyên liệu được rửa giải do hoạt động sắc ký lỏng – rắn. Dịch rửa giải có thể được phân tích ngay hoặc các mẫu dịch rửa giải có thể được gom định kỳ và được phân tích riêng và các dấu hiệu của các đường bao của các đỉnh thành phần tương ứng được dựng đồ thị liên quan đến nồng độ thành phần so với lượng dịch rửa giải.

Thông tin thu được từ thử nghiệm xung có thể được sử dụng để xác định thể tích không hấp phụ, thể tích giữ đối với pX hoặc thành phần tinh chế, độ chọn lọc đối với một thành phần so với thành phần khác, giai đoạn và độ phân giải giữa các thành phần, và tốc độ giải hấp phụ pX bởi chất giải hấp phụ. Thể tích giữ của pX hoặc thành phần tinh chế có thể được xác định từ khoảng cách giữa tâm của đường bao đỉnh pX hoặc thành phần tinh chế và đường bao đỉnh của thành phần chất đánh dấu hoặc một số điểm tham chiếu đã biết khác. Nó được biểu diễn liên quan đến thể tích tính theo xentimét khối của chất giải hấp phụ được bơm trong khoảng thời gian tương ứng với khoảng cách giữa các đường bao đỉnh.

Mẫu được điều chế theo ví dụ S-3 và được trao đổi ion theo ví dụ T-1 được đánh giá trong phân tách hấp phụ pX. Mẫu so sánh được điều chế theo ví dụ C-1 và được trao đổi ion theo ví dụ T-2 cũng được đánh giá.

Thử nghiệm xung tiêu chuẩn mô tả ở trên được thực hiện bằng cách nạp chất hấp phụ vào cột 70 cm³ dưới chất giải hấp phụ para-dietylbenzen (pDEB). Xung nguyên liệu chứa các lượng EB bằng nhau và mỗi đồng phân trong số ba đồng phân xylen, cùng với chất đánh dấu nonan thường (n-C₉), được bơm vào. Các thử nghiệm xung được thực hiện tại các nhiệt độ cột khác nhau trong khoảng từ 121°C đến 177°C (từ 250°F đến 350°F) để xem xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chọn lọc. Độ chọn lọc pX được xác định từ các đỉnh thành phần thu được từ mỗi thử nghiệm, và kết quả ở nhiệt độ 150°C được thể hiện trong bảng CH-1 dưới đây.

Ví dụ CH-4

Thử nghiệm thể tích

Mẫu được điều chế theo ví dụ S-3 và được trao đổi ion theo ví dụ T-1 được đánh giá về khả năng của nó trong phân tách hấp phụ pX. Mẫu so sánh được điều chế theo ví dụ C-1 và được trao đổi theo ví dụ T-2 cũng được đánh giá.

Cột chứa 70 cm³ chất hấp phụ, đầu tiên được nạp pDEB, được nạp với hỗn hợp nguyên liệu mẫu chứa oX, mX, pX, và EB. Các thử nghiệm gián đoạn được thực hiện ở nhiệt độ cột là 150°C để xác định khả năng của chất hấp phụ (cm³) và độ chọn lọc pX/pDEB (như được định nghĩa ở trên) ở hệ số LOI=5,7-5,8%, và các kết quả được thể hiện trong bảng CH-1 dưới đây.

Bảng CH-1

Mẫu	P/E	P/M	P/O	Thể tích (cm ³)	pX/pDEB	F	D/F
S-3/T-1	1,8	5,4	4,8	12,5	1,24	101	0,97
C-1/T-2	1,8	5,4	5,0	12,0	1,39	100	1,06

Dựa vào độ chọn lọc và thể tích thu được, phân tích mô hình lớp di chuyển mô phỏng (simulated moving bed (SMB)) được sử dụng để ước lượng mức tiêu thụ nguyên liệu đưa vào và tỷ lệ chất hấp phụ/nguyên liệu (D/F) cần có trong quy trình phân tách pX thương mại. So sánh các kết quả cũng được thể hiện trong bảng CH-1. Tốc độ nguyên liệu tăng của S-3/T-1 so với C-1/T-2 là 1%, trong khi yêu cầu về chất giải hấp phụ được giảm xuống 92%. Điều này cho thấy có sự giảm đáng kể lượng chất giải hấp phụ cần có để hoạt động hiệu quả quy trình phân tách pX. Tỷ lệ D/F dựa trên tỷ lệ chuyển khối. Ở đây nhóm tác giả giả thiết rằng trường hợp C-1/T-2 là trường hợp cơ bản ở 100.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit bao gồm:

a. chế phẩm zeolit X có ít nhất một zeolit X thứ nhất có đường kính trung bình không lớn hơn 2,7 micrô mét, như được xác định bằng phương pháp phân tích biểu đồ sa lắng (sedigraph), và một zeolit X thứ hai, trong đó zeolit X thứ hai thu được bằng cách chuyển hóa vật liệu kết dính thành zeolit X thứ hai và vật liệu kết dính nằm trong khoảng từ 5 đến 30% trọng lượng chế phẩm zeolit X; và

b. hàm lượng vật liệu kết dính chưa chuyển hóa, sau khi hoàn tất chuyển hóa thành zeolit X thứ hai, nằm trong khoảng từ 0 đến 3% trọng lượng chế phẩm zeolit X;

trong đó chế phẩm zeolit X có:

i) tỷ lệ mol khung Si/Al trung bình nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,5, trong đó tỷ lệ mol khung Si/Al của zeolit thứ nhất và zeolit thứ hai là khác nhau; và

ii) cường độ LTA tương đối không lớn hơn 1,0, như được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (x-ray diffraction (XRD)) sử dụng nguồn bức xạ CuK α để thu được các cường độ XRD nằm trong khoảng góc nhiễu xạ 2θ từ 5° đến 25° , trong đó cường độ LTA tương đối được tính là gấp 100 lần thương số của

cường độ XRD LTA mẫu của zeolit X

cường độ XRD chuẩn của vật liệu zeolit LTA chuẩn có chứa phần lớn là zeolit LTA trong đó:

(1) cường độ XRD LTA mẫu của zeolit X là tổng các cường độ của mỗi đỉnh LTA với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) ở góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$, và

(2) cường độ XRD chuẩn của zeolit kiểu LTA chuẩn là tổng của các cường độ của mỗi đỉnh LTA với các chỉ số Miller là (2 0 0), (4 2 0), và (6 2 2) ở góc nhiễu xạ 2θ là $7,27 \pm 0,16^\circ$, $16,29 \pm 0,34^\circ$ và $24,27 \pm 0,50^\circ$,

trong đó, mỗi cường độ XRD LTA mẫu và cường độ XRD chuẩn

(a) lần lượt được thu đối với dạng được trao đổi Na của chế phẩm zeolit X và vật liệu zeolit kiểu LTA chuẩn, và

(b) được cân bằng tại độ ẩm tương đối là 50%.

2. Chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit theo điểm 1, trong đó hàm lượng vật liệu kết dính chưa chuyển hóa, sau khi hoàn tất quá trình chuyển hóa thành zeolit X thứ hai, nằm trong khoảng từ 0 đến 2% trọng lượng chế phẩm zeolit X.
3. Chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit theo điểm 1, trong đó kích thước ô đơn vị trung bình của chế phẩm zeolit X là nằm trong khoảng từ 24,99 Å đến 24,95 Å, như được xác định bằng XRD đối với dạng đã trao đổi ion Na của chế phẩm zeolit X được cân bằng ở độ ẩm tương đối là 50%.
4. Chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit theo điểm 1, trong đó kích thước ô đơn vị trung bình của chế phẩm zeolit X là nằm trong khoảng từ 24,985 Å đến 24,955 Å, như được xác định bằng XRD đối với dạng đã trao đổi ion Na của chế phẩm zeolit X được cân bằng ở độ ẩm tương đối là 50%.
5. Chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol khung Si/Al trung bình của chế phẩm zeolit X là nằm trong khoảng từ 1,15 đến 1,35.
6. Chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit theo điểm 1, trong đó cường độ LTA của chế phẩm zeolit X là không lớn hơn 0,8.
7. Chế phẩm được chuyển hóa chất kết dính zeolit theo điểm 1, trong đó zeolit X được trao đổi ion với bari, kali và hỗn hợp của chúng.

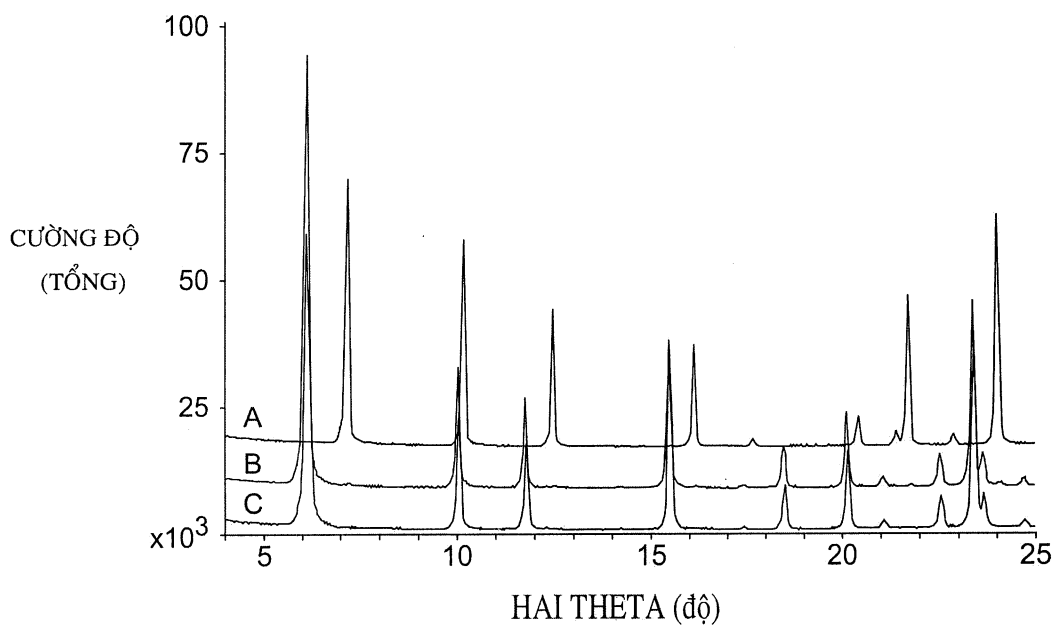


FIG. 1

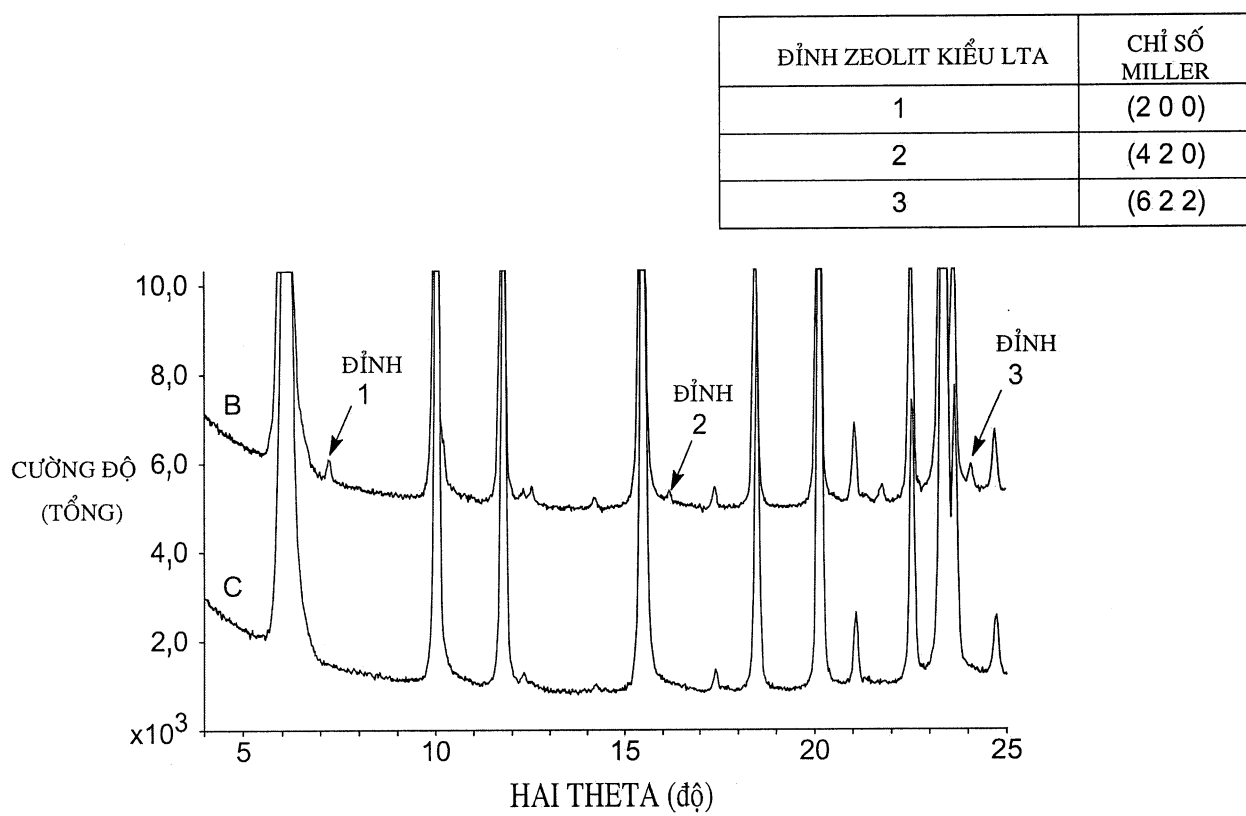


FIG. 2