



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00687**

(22) Data de depozit: **24/01/2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/12/2017** BOPI nr. **12/2017**

(30) Prioritate:

31/01/2008 CN 200810057262.6

(41) Data publicării cererii:

30/11/2011 BOPI nr. **11/2011**

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **CN 2009/000117 24/01/2009**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 2009/097747 13/08/2009**

(73) Titular:

• **CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION, 22 CHAOYANGMEN NORTH STREET, CHAOYANG DISTRICT, BEIJING, CN;**
• **RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC, 18 XUEYUAN ROAD, HAIDIAN DISTRICT, BEIJING, CN**

(72) Inventatori:

• **WANG HUIGUO, 18 XUEYUAN ROAD, HAIDIAN DISTRICT, BEIJING, CN;**
• **MA JIANFENG, 18 XUEYUAN ROAD, HAIDIAN DISTRICT, BEIJING, CN;**
• **WANG DEHUA, 18 XUEYUAN ROAD, HAIDIAN DISTRICT, BEIJING, CN;**
• **YU ZHUO, 18 XUEYUAN ROAD, HAIDIAN DISTRICT, BEIJING, CN**

(74) Mandatar:

INVENTA - AGENȚIE DE PROPRIETATE INTELLECTUALĂ S.R.L.,
BD. CORNELIU COPOSU NR.7, BL.104,
SC.2, AP.31, SECTOR 3, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:

CN 1358566 (A); FR 2789914; US 3960774;
US 6410815 (B1)

(54)

ADSORBANȚI DIN ZEOLIT AGLOMERAT ȘI PROCEDEU DE PRODUCERE A ACESTORA



RO 126851 B1

1 Prezenta invenție se referă la un adsorbant din zeolit aglomerat și la un procedeu de
obținere a acestuia, în particular, la un adsorbant pentru separarea prin adsorbție a izomerilor
3 hidrocarburilor aromatice și la un procedeu de producere a acestuia.

La obținerea compușilor de tip hidrocarburi aromatice având substituenți multipli, se
5 obțin în general produși amestecați în care sunt prezenți, simultan, diferiți izomeri, datorită
limitelor procesului de reacție și echilibrului termodinamic al reacției. Acești produși amestecați
7 trebuie apoi separați, pentru a se obține izomerii cei mai valoroși pentru aplicația respectivă.
Totuși, acești izomeri au de obicei puncte de fierbere foarte apropiate, astfel încât este dificil
9 să fie separați utilizând procedeul convențional de rafinare. În acest caz, adsorbția selectivă
este utilizată pe larg în industrie, pentru a se obține separarea acestor izomeri.

11 Principiul tehnicii de separare prin adsorbție este acela că un anumit produs este
separat din amestecul de materiale, și purificat cu ajutorul anumitor adsorbanți având carac-
13 teristici de adsorbție preferențială, sau de nonadsorbție preferențială a produsului respectiv, în
combinație cu procedee corespunzătoare. Adsorbantul reprezintă baza și centrul metodei de
15 separare prin adsorbție. În prezent, se cunoaște că zeolitul X, supus schimbului de ioni cu
cationi de bariu, sau cationi de potasiu, singur sau în combinație, are caracteristica de a adsorbi
17 în mod preferențial izomerii *para*- ai hidrocarburilor aromatice. Zeoliții BaX sau BaKX sunt astfel
utilizați, pe larg, ca adsorbanți în industrie pentru a adsorbi *p*-xilen, astfel încât să îl separe de
19 izomerii hidrocarburi aromatice C₈, în combinație cu pat mobil de simulare a contracurentului
continuu. *P*-xilenul este obținut la o puritate înaltă, după cum urmează: *p*-xilenul este adsorbit
21 de către un adsorbant în coloana de adsorbție prin schimb repetat, în contracurent, cu transfer
de masă, utilizând caracteristica adsorbantului de adsorbție preferențială a *p*-xilenului, astfel
23 încât concentrația acesteia crește treptat; *p*-xilenul adsorbit este desorbit cu un desorbant după
obținerea purității dorite a produsului, și soluția de extracție este rafinată pentru a se recupera
25 desorbantul. *P*-xilenul produs prin acest procedeu are o puritate de până la 99,8% (procent de
masă) și randamentul de până la 98% (procent de masă). În plus, brevetele **US 4940548** și
27 **US 5149887** arată că astfel de adsorbanti sunt utilizați pentru separarea izomerilor de
dietiltoluen, metilfenol și alții asemenea.

29 Un adsorbant excelent trebuie să aibă trei proprietăți, incluzând o capacitate înaltă de
adsorbție, o bună abilitate de adsorbție selectivă și o viteză mare a transferului de masă. Este
31 evident că parametrul capacitate de adsorbție al adsorbantului este proporțional cu conținutul
de zeolit din acesta, respectiv, cu cât este mai mare conținutul de zeolit, cu atât este mai mare
33 capacitatea de adsorbție a adsorbantului. Deoarece zeolitul sintetic este de obicei sub formă
de pulbere, este necesar să fie aglomerat prin adăugarea unei anumite cantități de liant, în
35 scopul de a îndeplini cerințele din industrie, acest proces conducând la o pierdere parțială a
capacității de adsorbție. În consecință, reducerea cantității de liant inert utilizat în adsorbant, și
37 conversia acestuia în zeolit într-o măsură cât mai mare posibilă reprezintă o modalitate eficace
de a ameliora performanța de adsorbție. Brevetul **US 3960774** arată mai întâi că un precursor
39 de adsorbant conținând zeolit X sau Y și liant este tratat cu o soluție apoasă de hidroxid de
sodiu, în scopul de a îmbunătăți cristalinitatea adsorbantului, după care este supus schimbului
41 de ioni cu cationi de bariu sau de potasiu.

Selectivitatea adsorbantului este îmbunătățită cel mai mult prin alegerea speciilor de ioni
43 schimbați și a proprietăților zeolitului. În brevetul **US 3997620**, adsorbantul SrBaX este preparat
prin schimb cu ioni bimetalici de stronțiu și bariu, pentru a ameliora selectivitatea pentru
45 *para*-xilen. În brevetul **US 4283587**, zeolitul X sau Y cu ioni schimbați este tratat cu alchil amină,
sau alchil amoniu clorhidrat, pentru a se ameliora selectivitatea pentru izomeri *para*-. Brevetul
47 **CN 1275926A** descrie un adsorbant din zeolit aglomerat, în care zeolitul X, având un raport
atomic Si/Al de 1...1,5 și un conținut redus de dioxid de siliciu, este utilizat ca materie primă

RO 126851 B1

pentru prepararea adsorbantului, și este schimbat cu ioni de bariu și de potasiu. Siturile de schimb ale adsorbantului sunt ocupate în proporție de cel puțin 70% cu ioni de bariu, și în proporție de până la 30% cu ioni de potasiu. Pentru respectivul adsorbant se utilizează caolin drept liant, și acest adsorbant este tratat cu o soluție alcalină, pentru a fi cristalizat în zeolit X, *in situ*, îmbunătățind prin aceasta calitățile adsorbantului.

Pentru a îmbunătăți performanța adsorbantului, pe lângă ameliorarea capabilității de adsorbție și a selectivității adsorbantului, trebuie să se amelioreze, de asemenea, și rata de transfer de masă a adsorbantului. În brevetele **CN 1448213 A** și **CN 1565718 A**, zeoliții X cu cristalite mici, având o dimensiune a particulelor cristaline de 0,5-1,0 μm sau 0,1...0,4 μm, sunt utilizați drept componente active ale adsorbantilor, în scopul de a îmbunătăți rata de transfer de masă în cristalele de zeolit ale adsorbantilor.

Brevetul **CN 1358566 A** descrie un adsorbant și un procedeu de preparare a acestuia, în care performanța adsorbantului este îmbunătățită prin ameliorarea distribuției secundare a porilor în adsorbant. Se amestecă zeolit X și zeolit Y cu un liant, și se adaugă în amestecul rezultat 0,5...6,0% (procent de masă) dintr-un agent de expandare a porilor, urmând o amestecare omogenă, formare prin adăugare de apă, uscare, activare, tratare cu soluție alcalină și schimb de ioni, pentru a se obține un adsorbant. Liantul respectiv este compus din unul sau mai mulți dintre caolin, bentonit, soluție coloidală de silice, soluție coloidală de aluminiu, și sticlă solubilă (silicat de sodiu). Agentul respectiv de expandare a porilor poate fi unul sau mai mulți, selectat dintre lignină, celuloză sodică și pulbere de *Sesbania*.

Obiectul prezentei invenții este de a furniza un adsorbant din zeolit aglomerat și un procedeu de producere a acestuia. Respectivul adsorbant are o capacitate de adsorbție mai mare, și o viteză mai mare de transfer de masă.

Zeolitul aglomerat adsorbant, conform prezentei invenții, conține 95...99,5% din masă zeolit X și 0,5...5,0% din masă liant. Siturile de schimb cationic ale respectivului zeolit X sunt ocupate cu metal din grupa sodiu și/sau potasiu. Volumul total al porilor respectivului adsorbant nu este mai mic de 0,26 ml/g, determinat prin porozimetrie cu mercur, din care volumul porilor având un diametru între 100 și 500 nm reprezintă cel puțin 60%.

Conform prezentei invenții, în amestecul de pulberi se adaugă un agent de formare a porilor în timpul preparării unui adsorbant, pentru a se produce un adsorbant aglomerat bogat în canale poroase intercristaline de împachetare, după transformarea în cristal. Proporția de macropori este mare, după cum arată porozimetria cu mercur. Volumul porilor este mare, iar performanța de transfer de masă este bună. Sunt îmbunătățite atât eficacitatea în utilizare a zeolitului în adsorbant, cât și gradul de reacție *in situ*, de cristalizare a argilei în timpul tratării cu substanța alcalină, și prin aceasta se mărește semnificativ capacitatea de adsorbție a adsorbantului, iar capacitatea de producție pe unitatea de masă de adsorbant este crescută, păstrând în același timp o rezistență mecanică bună.

Scurtă descriere a desenelor:

- fig. 1 este o reprezentare schematică a profilului de difuzie pentru evaluarea ratei de transfer de masă a adsorbantului conform prezentei invenții;

- fig. 2 este o reprezentare schematică a separării prin adsorbție, conform prezentei invenții.

Conform prezentei invenții, zeolitul X și o argilă care poate fi transformată în zeolit sunt amestecate, se adaugă agenți suplimentari de formare, și se adaugă un agent de formare a porilor, preferabil se pulverizează o soluție apoasă a unui agent de formare a porilor, în timpul formării granulelor, după care agentul de formare a porilor este eliminat prin calcinare și descompus în componente volatile. Ca rezultat, în interiorul granulelor de aglomerat se formează un sistem de canale bogate în pori, iar volumul de pori al adsorbantului final este mai mare de

RO 126851 B1

1 0,26 ml/g, măsurat prin porozimetrie cu mercur, în care volumul porilor având diametre între
100 nm și 500 nm reprezintă cel puțin 60%, și volumul porilor având diametre mai mari de
3 500 nm este între 5% și 15%, preferabil între 9% și 15%, în raport cu volumul total al porilor.
Adsorbantul respectiv prezintă o performanță bună în ceea ce privește transferul de masă, în
5 acest fel timpul necesar pentru atingerea echilibrului de adsorbție fiind redus semnificativ, și
eficacitatea utilizării zeolitului din particulele de adsorbant fiind mărită. În plus, structura
7 cristalină originală a argilei este distrusă și convertită în silicat de aluminiu amorf, prezentând
reactivitate datorită calcinării granulelor de aglomerat la temperatură înaltă. Cea mai mare parte
9 a silicatului de aluminiu amorf este apoi convertită în zeolit X prin tratament cu substanță
alcalină în condiții corespunzătoare, obținându-se astfel particule de adsorbant aglomerat
11 conținând cel puțin 95% din masă zeolit X. În același timp, transformarea prin tratament cu
substanță alcalină produce formarea unor legături mai compacte între cristalitele din granule,
13 obținându-se astfel un adsorbant ce are o rezistență mecanică bună.

Conform prezentei invenții, proporția dintre porii mari având anumite diametre ale porilor,
15 și volumul total al porilor adsorbantului este măsurată utilizând porozimetria cu mercur. După
cum se măsoară prin porozimetrie cu mercur, volumul total al porilor adsorbantului conform
17 prezentei invenții este preferabil mai mare de 0,28 ml/g, volumul porilor având diametre între
100 nm și 500 nm reprezentând de preferință cel puțin 70% în raport cu volumul total al porilor.

19 Siturile de schimb cationic ale zeolitului X din respectivul adsorbant sunt ocupate de
către metale din grupa IIA și/sau K, în care metalul din grupa IIA este de preferință bariu. Atunci
21 când cationii din zeolitul X al respectivului adsorbant sunt Ba și K, raportul molar dintre oxidul
de bariu și oxidul de potasiu din adsorbant este între 20 și 60, preferabil între 30 și 50.
23 Cantitatea de oxid de sodiu din adsorbant nu trebuie să fie mai mare de 1,0% din masă,
preferabil nu mai mare de 0,6% din masă. Cantitatea de apă din adsorbant este exprimată prin
25 pierdere la calcinare, după calcinarea la temperatura de 200°C, timp de 2 h. În general,
pierdere la calcinare a adsorbantului este controlată pentru a nu fi mai mare de 7,0% din
27 masă, preferabil între 4,0% și 6,0% din masă.

Pentru a îmbunătăți rata de transfer de masă a adsorbantului, respectivul adsorbant,
29 conform prezentei invenții, este selectat dintre zeoliții X având cristalite mici, care au o
dimensiune medie a particulelor între 0,1 și 2,0 μm, preferabil între 0,2 și 1,0 μm.

31 Liantul din adsorbantul respectiv este o matrice necristalizată de minerale din grupa
caolinului rămase după cristalizarea *in situ*, în care respectivele minerale din grupa caolinului
33 sunt caolinit, dickit, nacrit, burnonită sau un amestec al acestora.

Prezenta invenție furnizează un procedeu de producere a unui adsorbant, incluzând
35 următoarele etape:

(1) combinarea zeolitului NaX sau NaKX cu argilă care poate fi transformată în zeolit și
37 agenți auxiliari de formare, pentru a se obține un amestec de pulberi, în care raportul de masă
între zeolitul NaX sau NaKX și argila care poate fi transformată în zeolit este de 88...95:12...5,
39 adăugarea în amestecul de pulberi a unui carbonat solubil în apă, sau a unui compus polimeric
solubil în apă, ca agent de formare a porilor, pentru a permite amestecului să fie aglomerat în
41 granule prin rostogolire, urmată de uscare și calcinare;

(2) tratarea granulei calcinate rezultată după etapa (1) cu soluție de hidroxid de sodiu,
43 sau o soluție mixtă de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu la o temperatură de 90...100°C,
pentru a permite argilei din granulă să cristalizeze în zeolit X *in situ*, urmată de uscare și
45 calcinare;

(3) schimbarea de cationi în granula rezultată din etapa (2) cu soluție a unei sări solubile
47 a unui metal din grupa IIA, sau cu o soluție mixtă de sare de potasiu și sare solubilă a unui
metal din grupa IIA, urmată de activare.

RO 126851 B1

În cadrul respectivului procedeu, etapa (1) reprezintă formarea adsorbantului. Zeolitul NaX sau NaKX este amestecat cu o argilă care poate fi transformată în zeolit, într-un raport prestabilit, adăugându-se agenți auxiliari de formare, pentru a se obține un amestec de pulberi, iar acest amestec de pulberi preparat este rostogolit în tambur, pentru formare. Echipamentul utilizat pentru formarea prin rostogolire include disc turnant, oală de acoperire cu zahăr, sau tambur rotativ. În timpul formării, amestecul de pulberi este plasat în echipamentul de rostogolire, după care se pulverizează apă peste amestecul de pulberi în timpul rostogolirii, pentru a permite aglomerarea treptată a acestuia în granule, și creșterea acestora. Atunci când se formează granule având o anumită dimensiune a particulelor, acestea sunt extrase din echipamentul de formare. Se obțin apoi granule având diametrul de 0,2...1,5 mm, preferabil între 0,35 și 0,80 mm, prin cernere, apoi acestea sunt uscate și calcinate, pentru a se obține granulele formate.

Se preferă ca argila care poate fi transformată în zeolit din etapa (1) să fie un mineral din familia caolinului. Preferabil, respectivele minerale din grupa caolinului sunt caolinit, dickit, nacrit, burnonită sau un amestec al acestora.

Preferabil, respectivul agent auxiliar de formare este unul sau mai mulți compuși selecționați dintre lignină, pulbere de *Sesbania*, amidon anhidru pulverulent, carboximetil celuloză și carbon activat. Raportul dintre masa agentului auxiliar de formare adăugat și masa totală a zeolitelui NaX sau NaKX și a liantului este între 1% și 8%, preferabil între 2% și 5%.

Agentul de formare a porilor din etapa (1) este selectat dintre carbonații solubili în apă, sau compuși polimerici solubili în apă, aceștia fiind eliminați din adsorbant pe durata calcinării, fiind componente volatile. Preferabil, respectivii carbonați solubili în apă sunt carbonat de amoniu, carbonat de sodiu sau bicarbonat de sodiu. Preferabil, respectivii compuși polimerici solubili în apă sunt unul sau mai mulți compuși selecționați din grupul constând din poli(acrilamidă), alcool polivinilic și polietilen glicol. Preferabil, în etapa (1) este utilizată o soluție apoasă de agent de formare a porilor. Concentrația soluției apoase de agent de formare a porilor este între 0,5% din masă și 10,0% din masă, preferabil între 1,0% din masă și 8,0% din masă. Preferabil, în locul apei se pulverizează peste amestecul de pulberi, în timpul formării, o soluție apoasă formată din agentul de formare a porilor. Soluția apoasă de agent de formare a porilor adăugată reprezintă între 10 și 40%, preferabil între 20 și 30% din masa totală a amestecului de pulberi.

În cadrul procedurii descrise, etapa (2) reprezintă tratarea granulelor formate și calcinate, obținute în etapa (1), cu o soluție alcalină, pentru a permite argilei din acestea să cristalizeze *in situ* în zeolit X. În timpul tratamentului de cristalizare *in situ*, proporția dintre volumul de lichid și cel de solid este de 1,2 până la 2,0:1. Soluția alcalină utilizată pentru tratamentul de cristalizare *in situ* este selectată dintre soluție de hidroxid de sodiu și o soluție mixtă de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu. În cazul în care soluția alcalină utilizată este soluție de hidroxid de sodiu, concentrația acesteia este de preferință între 1,0 mol/l și 4,0 mol/l. În cazul în care soluția alcalină utilizată este soluție mixtă de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu, conținutul de oxid de sodiu din această soluție mixtă este între 3,0% din masă și 8,0% din masă, iar conținutul de dioxid de siliciu este între 1,0% din masă și 7,0% din masă. Timpul de tratament pentru cristalizarea *in situ* este de preferință între 3 și 10 h. După cristalizarea *in situ*, granulele rezultate sunt uscate și calcinate.

Temperatura de uscare din etapele (1) și (2) este de preferință între 60 și 120°C, iar timpul de uscare este preferabil între 4 și 12 h. Temperatura de calcinare este de preferință între 500 și 700°C, iar timpul de calcinare este preferabil între 2 și 6 h.

În cadrul procedurii descrise, etapa (3) reprezintă schimbarea de cationi în granulele cristalizate *in situ* astfel încât să se convertească situsurile cationice ale zeolitelui X în metal din grupa IIA și/sau K. Ca rezultat, proprietățile câmpului electrostatic din interiorul interstițiilor cristalelor zeolitelui sunt reglate, și se mărește selectivitatea adsorbției. Respectiva schimbare

RO 126851 B1

1 de cationi poate fi efectuată în vas de tip rezervor sau de tip coloană, preferabil într-o coloană
de schimb în mod continuu. Temperatura de schimb este de preferință între 60 și 160°C, mai
3 preferabil între 90 și 100°C. Viteza soluției de schimb în spațiul coloanei este între 1,0 h⁻¹ și
12,0 h⁻¹, preferabil între 2,0 h⁻¹ și 6,0 h⁻¹. Timpul de schimb este între 5 și 40 h, preferabil între
5 10 și 20 h. Raportul molar între cationii din soluția de schimb și ionii de sodiu din zeolit,
respectiv, raportul de schimb este între 1,5 și 5,0. Atunci când se dorește ca adsorbantul să
7 conțină atât metal din grupa IIA, cât și potasiu, se poate folosi pentru schimbul de cationi o
soluție mixtă de sare de potasiu și sare solubilă a unui metal din grupa IIA. Alternativ, se
9 folosește mai întâi o soluție de sare solubilă a unui metal din grupa IIA, pentru schimb, după
care se utilizează o soluție de sare de potasiu, pentru schimbul de potasiu. Granulele în care
11 a avut loc schimbul de cationi necesită spălare înainte de activare, pentru a elimina ionii metalici
liberi. Respectiva activare este efectuată de preferință sub curent de aer sau de azot gazos,
13 pentru a se elimina apa din adsorbant. Temperatura de activare este de preferință între 180 și
250°C, iar timpul de activare este de preferință între 2 și 12 h.

15 Respectiva sare solubilă a unui metal din grupa IIA, utilizată pentru schimbul de ioni,
este de preferință o sare solubilă de bariu, cum ar fi azotat de bariu sau clorură de bariu.
17 Respectiva sare de potasiu, utilizată pentru schimbul de ioni, este de preferință clorură de
potasiu sau azotat de potasiu.

19 Raportul silice/alumină din zeolitul X al respectivului adsorbant, adică raportul molar între
dioxidul de siliciu și oxidul de aluminiu în zeolit trebuie să aibă o valoare redusă, astfel încât să
21 se îmbunătățească selectivitatea de adsorbție a adsorbantului. Raportul silice/alumină din
zeolitul X utilizat este de preferință între 2,0 și 2,4.

23 Zeolitul X utilizat pentru prepararea adsorbantului conform prezentei invenții este de
preferință zeolit X cu cristalite mici, în care dimensiunea medie a cristalitelor este de
25 0,1...1,0 μm. Există multe metode de preparare a zeolitului X cu cristalite mici, cum ar fi cele
descrise în brevetele **CN 1448338 A** și **EP 960854 A1**.

27 Adsorbantii preparați conform prezentei invenții sunt potriviți pentru procesele de
adsorbție în fază lichidă, pentru separarea izomerilor hidrocarburilor aromatice. Mai specific,
29 adsorbantii sunt potriviți pentru separarea din amestecul de izomeri a izomerilor hidrocarburilor
aromatice având di-substituenți în poziții *para*-, de exemplu, pentru separarea prin adsorbție a
31 *para*-xilenului dintr-un amestec de *orto*-xilen, *meta*-xilen, *para*-xilen și etilbenzen. Aceștia pot
fi utilizați, de asemenea, în separarea prin adsorbție a izomerilor dietilbenzenului, izomerilor
33 dietiltoluenului, sau izomerilor metil-fenolului. Respectiva separare prin adsorbție în fază lichidă
poate fi operată în coloane multiple în serie, sau poate fi operată într-un pat mobil, simulat,
35 realizat cu un ventil rotativ, sau cu o serie de ventile electromagnetice. Presiunea de operare
la separarea prin adsorbție este de preferință între 0,5 MPa și 1,6 MPa, iar temperatura este
37 de preferință între 120 și 200°C.

Deși exemplele de realizare a prezentei invenții sunt descrise în legătură cu exemplele
39 de mai sus și cu textul și figurile corespunzătoare, nu se intenționează limitarea invenției la
aceste exemple. Dimpotrivă, intenția este de a acoperi toate alternativele, modificările și
41 echivalentele incluse în spiritul și domeniul de acoperire al exemplelor de realizare a prezentei
invenții.

43 Prezenta invenție va fi ilustrată în continuare cu referire la următoarele exemple, dar fără
a fi limitată de către acestea.

45 Metodele de măsurare a conținutului de zeolit X în adsorbantii din exemple, și datele
pentru evaluarea performanțelor sunt după cum urmează:

47 Conținutul de zeolit X din adsorbantii este calculat prin măsurarea capacității de
adsorbție a toluenului în probă, în anumite condiții. Condițiile de măsurare sunt după cum
49 urmează: în baie de apă termostată la temperatura de 35°C, un curent de azot gazos
antrenând vaporii de toluen la presiune normală trece prin adsorbantii până la atingerea

RO 126851 B1

saturației de absorbție, în care presiunea relativă a vaporilor de toluen (raportul dintre presiunea parțială a toluenului și presiunea de saturație a vaporilor la temperatura de test) este de 0,5; conținutul de zeolit X este prestabilit la 100% din masă atunci când capacitatea de adsorbție a toluenului este de 0,235 g pentru un gram de probă.

Rezistența mecanică a adsorbantilor este caracterizată prin procentul de sfărâmare, iar metoda de măsurare este următoarea: o anumită cantitate de adsorbant saturat natural în aer este cântărită și plasată într-un cartuș din oțel inoxidabil, având baza închisă. O tijă cilindrică împerecheată cu cartușul din oțel inoxidabil este plasată peste adsorbant, după care ansamblul este plasat într-un dispozitiv de măsurare a duriității particulelor, și presat până la 250 N. Adsorbantul este extras după oprirea aplicării presiunii, și cernut printr-o sită având mărimea ochiurilor de 0,3 mm. Granulele care nu pot trece prin sită sunt cântărite. Procentul de reducere a masei probei după cernere, în raport cu masa probei înainte de comprimare, este definit ca procent de sfărâmare sub presiune a probei de măsurat. Cu cât este mai mic procentul de sfărâmare, cu atât este mai bună rezistența probei respective.

Volumul porilor și distribuția dimensională a porilor din proba de adsorbant sunt măsurate utilizând un porozimetru cu mercur Autopore II-9220 de la Micromeritics Company din SUA, conform ASTM D4382-03.

Metoda de măsurare a ratei de transfer de masă pentru difuzia internă a adsorbantului este următoarea: 3...4 g de probă de adsorbant, care a fost uscată și răcită sub azot gazos, după activarea prin deshidratare, sunt introduse într-un vas de echilibru cu agitare magnetică și, în același timp, se adaugă 15 ml de *orto*-xilen. Vasul este închis și lăsat timp de 4 h la o temperatură de 120°C, astfel încât adsorbantul să fie suficient de saturat cu *orto*-xilen. Se pornește apoi agitarea magnetică, și se injectează rapid 15 ml de *para*-xilen. În același timp se pornește cronometrarea și se prelevează imediat o cantitate mică de probă de lichid din vasul de echilibru. Compoziția acesteia este analizată prin cromatografie în gaz, pentru calculul concentrației inițiale C_0 de *para*-xilen din soluția mixtă. La intervale de timp se prelevează mici cantități de lichid a cărui compoziție este analizată pentru calculul concentrației corespunzătoare C_t de *para*-xilen. Se continuă prelevarea de probe până când compoziția lichidului din vasul de echilibru nu se mai modifică, adică la atingerea echilibrului de difuzie, și în acest moment concentrația de *para*-xilen din soluție este înregistrată ca C_∞ . Folosind timpul de eșantionare t ca axă de coordonate orizontală, și $(C_0 - C_t)/(C_0 - C_\infty)$ ca axă de coordonate verticală, se obține profilul de difuzie prezentat în fig. 1. După cum se poate observa din fig. 1, difuzia internă a *para*-xilenui este împărțită într-un stadiu rapid și un stadiu lent, iar rata inițială de difuzie este mare, în timp ce rata de difuzie scade semnificativ la apropierea de echilibru. Ca rezultat, apare un punct de inflexiune aproximativ la $(C_0 - C_t)/(C_0 - C_\infty) = 0,9$ pe curbă. În scopul comparării diferențelor dintre ratele de transfer de masă ale diferitelor probe de adsorbant, se utilizează timpul de difuzie corespunzător până la $(C_0 - C_t)/(C_0 - C_\infty) = 0,9$, ca indice pentru evaluarea ratei de transfer de masă a adsorbantului, acesta fiind definit ca rată de transfer de masă pentru difuzie internă. Cu cât este mai scurtă perioada de timp în care raportul $(C_0 - C_t)/(C_0 - C_\infty)$ ajunge la valoarea 0,9, cu atât este mai bună performanța de transfer de masă a probei respective. De exemplu, ratele de transfer de masă pentru difuzie internă a adsorbantilor A și B pot fi calculate ca t_A și t_B din profilurile de difuzie ale adsorbantilor A și B prezentate în fig. 1. Deoarece t_A este mai mic decât t_B , aceasta arată că performanța de transfer de masă a adsorbantului A este mai bună decât cea a adsorbantului B.

Exemplul 1

S-a preparat adsorbantul conform prezentei invenții, și s-a măsurat performanța de adsorbție a acestuia.

(1) Producerea Zeoliților X cu cristalite mici

RO 126851 B1

1 S-au introdus 16,4 kg de soluție de *meta*-aluminat de sodiu (conținutul de Al_2O_3 este de
17,3% din masă, iar conținutul de Na_2O este de 21,0% din masă), 11,0 kg de apă deionizată
3 și 2,9 kg de hidroxid de sodiu într-un vas de sinteză de 100 l. După dizolvarea completă a bazei
solide cu agitare, s-au adăugat 11,8 kg de soluție de silicat de sodiu (conținutul de SiO_2 este
5 de 28,3% din masă, iar conținutul de Na_2O este de 8,8% din masă). Amestecul a fost agitat
7 până la uniformizare, apoi lăsat la temperatura de 25°C timp de 20 h, pentru a se obține un
agent de ghidare.

Într-un tanc de 2000 l s-au adăugat, la temperatura de 25°C, 225 kg de soluție de silicat
9 de sodiu, 1001 kg de apă deionizată și 37 kg de hidroxid de sodiu, și acestea au fost mixate în
suficientă măsură prin agitare. S-au adăugat 227 kg de *meta*-aluminat de sodiu cu agitare, după
11 care s-au adăugat 15 kg de agent de ghidare. S-a continuat agitarea până la obținerea unui
amestec uniform. Amestecul a fost încălzit la 100°C și a fost lăsat timp de 4 h să cristalizeze.
13 Produsul a fost spălat cu apă până când valoarea pH a soluției de spălare a scăzut sub 10.
Produsul a fost filtrat și apoi uscat timp de 12 h la temperatura de 80°C, pentru a se obține
15 zeolitul NaX. Raportul molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ al zeolitului a fost 2,19, calculat pe baza constantelor
celulei unitate, iar dimensiunea medie de particule a cristalitelor a fost de 0,7 μm, măsurată prin
17 microscopie electronică cu scanare.

(2) Formarea prin rostogolire

19 88 kg (greutate uscată, de asemenea, în cele ce urmează) de zeolit NaX produs în
etapa (1) au fost amestecate omogen cu 9 kg de caolin (produs din Linfen, Shanxi, China,
21 conținutul de caolinit este de 90% din masă) și 3,4 kg de pulbere de *Sesbania*, pentru a se
obține amestecul de pulberi. Amestecul de pulberi a fost plasat pe o placă turnantă. Pe durata
23 rostogolirii, peste pulbere s-a pulverizat o cantitate corespunzătoare de soluție apoasă de
carbonat de sodiu, având o concentrație de 5,0% din masă, astfel încât amestecul solid de
25 pulberi a fost aglomerat în granule. Cantitatea de soluție apoasă de carbonat de sodiu
pulverizată pe durata rostogolirii a reprezentat 25% din masa amestecului solid de pulberi.
27 Granulele cu diametre de 0,35...0,80 mm au fost obținute prin cernere, acestea fiind uscate la
temperatura de 80°C timp de 10 h și calcinate la temperatura de 540°C timp de 4 h, sub curent
29 de aer.

(3) Cristalizarea *in situ*

31 Granulele calcinate menționate mai sus au fost tratate cu soluție de hidroxid de sodiu
1,5 moli/l la un raport de volume lichid/solid de 2,0:1, și au fost lăstate timp de 4 h la temperatura
33 de 96°C, pentru a permite caolinului din compoziție să cristalizeze *in situ* în zeolit X. Granulele
obținute după cristalizarea *in situ* au fost spălate cu apă deionizată până când valoarea pH a
35 soluției de spălare a ajuns la 9,0. După 12 h de uscare la o temperatură de 80°C, și 2 h de
calcinare la temperatura de 500°C, capacitatea de adsorbție a toluenului a fost de 0,225 g/g,
37 care a fost echivalentă cu 95,7% din masă conținut de zeolit X în granulele aglomerate.

(4) Schimbul de ioni

39 După cristalizarea *in situ* și calcinare, granulele au fost supuse schimbului de ioni în mod
continuu, într-o coloană convențională, cu soluție 0,18 moli/l de azotat de bariu ca soluție de
41 schimb. Schimbul cu ioni de bariu a fost efectuat la presiune normală și la temperatura de 92°C,
timp de 10 h, iar viteza soluției de schimb în spațiul coloanei a fost de 4,0 h⁻¹. Raportul de
43 volume dintre soluția de azotat de bariu utilizată și granule a fost de 40 : 1. După schimb,
granulele au fost spălate cu apă deionizată al cărei volum a fost de zece ori mai mare decât
45 volumul granulelor, după care au fost uscate sub curent de azot gazos la temperatura de 220°C,
timp de 6 h, pentru a se obține adsorbantul A-1. Pierderea la calcinare a acestuia a fost de 4,3%
47 din masă, măsurat după calcinarea la temperatura de 600°C, timp de 2 h. Compoziția adsorb-
bantului, volumul și distribuția dimensională a porilor, măsurată prin porozimetrie cu mercur, și
49 alte proprietăți fizice au fost înregistrate în tabel.

Exemplul 2

Adsorbantul a fost produs conform procedurii descrise în exemplul 1, cu următoarele excepții: în etapa (2) de formare prin rostogolire, s-a pulverizat soluție apoasă 5% (procent de masă) de carbonat de amoniu, într-o cantitate de 28% din masa amestecului solid de pulberi; în etapa (3), granulele calcinate au fost tratate cu soluție mixtă de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu, pentru cristalizarea *in situ*, în care soluția mixtă respectivă conține 4,3% din masă Na_2O și 2,1% din masă SiO_2 , și capacitatea de adsorbție a toluenului a granulelor aglomerate obținute după cristalizarea *in situ* a fost de 0,230 g/g, care a fost echivalentă cu 97,9% din masă conținut de zeolit X în granulele aglomerate. Adsorbantul A-2 a fost obținut după schimbul de ioni și activare, și a fost calcinat la temperatura de 600°C, timp de 2 h, iar pierderea la calcinare a fost de 4,5% din masă. Compoziția adsorbantului, volumul și distribuția dimensională a porilor, măsurată prin porozimetrie cu mercur, și alte proprietăți fizice au fost înregistrate în tabel.

Exemplul 3

Adsorbantul a fost produs conform procedurii descrise în exemplul 1, cu următoarele excepții: în etapa (2) s-au amestecat omogen 63 kg de zeolit NaX produs în etapa (1) cu 5,4 kg de caolin și cu 2,7 kg de carboximetil celuloză (disponibilă de la fabrica de celuloză Qingquan din Qingzhou, Shandong, China). Amestecul a fost plasat pe placa turnantă, și pulverizat pe durata rostogolirii cu o cantitate corespunzătoare de soluție apoasă de poli(acrilamidă) (disponibilă de la Henghao Innovation Amide Ltd., Shanghai, China), având o concentrație de 2,0% din masă, pentru a permite aglomerarea în granule a amestecului solid de pulberi. Cantitatea de soluție apoasă de poli(acrilamidă) pulverizată pe durata rostogolirii a fost de 20% din masa amestecului solid de pulberi. Uscarea, calcinarea și cristalizarea *in situ* au fost efectuate conform etapelor ulterioare, descrise în exemplul 1. Capacitatea de adsorbție a toluenului a granulelor aglomerate, obținute după cristalizarea *in situ*, a fost măsurată ca fiind de 0,226 g/g, care a fost echivalentă cu 96,2% din masă conținut de zeolit X în granulele aglomerate.

După cristalizarea *in situ*, granulele au fost supuse schimbului de ioni cu soluție de azotat de bariu, conform procedurii descrise în etapa (4) din exemplul 1, cu excepția faptului că granulele spălate cu apă după schimbul de ioni au fost uscate timp de 6 h sub curent de azot gazos la o temperatură de 200°C, pentru a se obține adsorbantul A-3, a cărui pierdere la calcinare a fost de 5,6% din masă, măsurată după 2 h de calcinare la temperatura de 600°C. Compoziția adsorbantului, volumul și distribuția dimensională a porilor, măsurată prin porozimetrie cu mercur, și alte proprietăți fizice au fost înregistrate în tabel.

Exemplul 4

Adsorbantul a fost produs conform procedurii descrise în exemplul 1, cu următoarele excepții: în etapa (2) s-au amestecat omogen 63 kg de zeolit NaX produs ca în exemplul 1, cu 5,4 kg de caolin și cu 2,7 kg de carboximetil celuloză. Amestecul a fost plasat pe placa turnantă, și pulverizat pe durata rostogolirii cu o cantitate corespunzătoare de soluție apoasă de polivinil alcool (disponibil de la Shaorong Trade Ltd., Shanghai, China), având o concentrație de 2,0% din masă, pentru a permite aglomerarea în granule a amestecului solid de pulberi. Cantitatea de soluție apoasă de polivinil alcool pulverizată pe durata rostogolirii a fost de 22% din masa amestecului solid de pulberi. Uscarea, calcinarea și cristalizarea *in situ* au fost efectuate conform etapelor ulterioare, descrise în exemplul 1. Capacitatea de adsorbție a toluenului a granulelor aglomerate obținute după cristalizarea *in situ* a fost măsurată ca fiind de 0,224 g/g, care a fost echivalentă cu 95,3% din masă conținut de zeolit X în granulele aglomerate.

După cristalizarea *in situ*, granulele au fost supuse schimbului de ioni cu soluție de azotat de bariu, conform procedurii descrise în etapa (4) din exemplul 1, cu excepția faptului că granulele spălate cu apă după schimbul de ioni au fost uscate timp de 6 h sub curent de azot gazos la o temperatură de 200°C, pentru a se obține adsorbantul A-4, a cărui pierdere la calcinare a fost de 5,3% din masă, măsurată după 2 h de calcinare la temperatura de 600°C.

RO 126851 B1

1 Compoziția adsorbantului, volumul și distribuția dimensională a porilor, măsurată prin porozimetrică cu mercur, și alte proprietăți fizice au fost înregistrate în tabel.

3 Exemplul 5

5 Zeolitul X a fost produs conform procedurii descris în **EP 0960854 A1**. Într-un tanc de
sinteză de 100 l s-au adăugat 5,5 kg de soluție de *meta*-aluminat de sodiu (conținutul de Al_2O_3
7 a fost de 17,3% din masă, și conținutul de Na_2O a fost de 21% din masă), 12,6 kg de apă
deionizată și 7,4 kg de hidroxid de sodiu. După dizolvarea completă a bazei solide cu agitare,
9 s-au adăugat 19,6 kg de soluție de silicat de sodiu (conținutul de SiO_2 este de 28,3% din masă,
și conținutul de Na_2O este de 8,8% din masă). Amestecul a fost agitat până la uniformizare,
după care a fost îmbătrânit timp de 1 h la temperatura de 40°C , pentru a se obține un agent de
11 ghidare. Într-un tanc de 2000 l s-au introdus, la temperatura de 40°C , 198 kg de soluție de silicat
de sodiu, 660 kg de apă deionizată, 90 kg de hidroxid de sodiu și 105 kg de hidroxid de potasiu,
13 iar acestea au fost amestecate în suficientă măsură prin agitare. S-au adăugat cu agitare
288 kg de *meta*-aluminat de sodiu, după care s-au adăugat 3 kg de agent de ghidare. Prin
15 agitare s-a obținut un amestec uniform. Amestecul a fost agitat la temperatura de 40°C , pentru
îmbătrânire, timp de 4 h, la 250 U/min. Amestecul a fost apoi încălzit până la 70°C și lăsat să
17 cristalizeze timp de 4 h. S-a spălat produsul cu apă până când valoarea pH a soluției de spălare
a scăzut sub 10. Produsul a fost filtrat și uscat la temperatura de 70°C , timp de 12 h, pentru a
19 se obține zeolit NaKX. Raportul molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ în zeolit a fost de 2,03, calculat pe baza
constantelor celulei unitate, iar dimensiunea medie de particule a cristalitelor a fost de $0,4\ \mu\text{m}$,
21 măsurată prin microscopie electronică cu scanare.

23 75 kg de zeolit NaKX, 8,3 kg de caolin și 3,0 kg de carboximetil celuloză au fost
amestecate omogen, pentru a se obține un amestec de pulberi. Amestecul de pulberi a fost
25 plasat pe placa turnantă, și pulverizat pe durata rostogolirii cu soluție apoasă de carbonat de
amoniu având o concentrație de 5,0% din masă, pentru a permite aglomerarea în granule a
amestecului solid de pulberi. Cantitatea de soluție apoasă de carbonat de amoniu pulverizată
27 pe durata rostogolirii a fost de 27% din masa amestecului solid de pulberi. Uscarea, calcinarea
și cristalizarea *in situ* au fost efectuate conform etapelor ulterioare, descrise în exemplul 1.
29 Capacitatea de adsorbție a toluenului a granulelor aglomerate, obținute după cristalizarea
in situ, a fost măsurată ca fiind de $0,228\ \text{g/g}$, care a fost echivalentă cu 97,0% din masă conținut
31 de zeolit X în granulele aglomerate.

După cristalizarea *in situ*, granulele au fost supuse schimbului de ioni cu soluție de
33 azotat de bariu, conform procedurii descris în etapa (4) din exemplul 1, cu excepția faptului
că granulele spălate cu apă după schimbul de ioni au fost uscate timp de 4 h sub curent de azot
35 gazos la o temperatură de 230°C , pentru a se obține adsorbantul A-5, a cărui pierdere la calci-
nare a fost de 4,2% din masă, măsurată după 2 h de calcinare la temperatura de 600°C . Com-
37 poziția adsorbantului, volumul și distribuția dimensională a porilor, măsurată prin porozimetrică
cu mercur, și alte proprietăți fizice au fost înregistrate în tabel.

39 Exemplul 6

41 Adsorbantul a fost produs conform procedurii descris în exemplul 5, cu excepția
faptului că granulele obținute după cristalizarea *in situ* au fost supuse schimbului de ioni cu
soluție mixtă de clorură de potasiu și azotat de bariu, ca soluție de schimb, în care concentrația
43 ionilor K^+ a fost de $0,1\ \text{moli/l}$ și concentrația ionilor Ba^{2+} a fost de $0,20\ \text{moli/l}$. La schimbul de ioni,
raportul dintre volumul de soluție de schimb consumată și cel al granulelor solide a fost de
45 $40 : 1$. Adsorbantul A-6 astfel produs conține 0,75% din masă oxid de potasiu și 45% din masă
oxid de bariu. Raportul molar dintre oxidul de bariu și oxidul de potasiu în adsorbantul A-6 astfel
47 produs a fost de 36,8. Pierderea la calcinare pentru adsorbantul A-6 a fost de 4,8% din masă,
măsurată după 2 h de calcinare la temperatura de 600°C . Compoziția adsorbantului, volumul
49 și distribuția dimensională a porilor, măsurată prin porozimetrică cu mercur, și alte proprietăți
fizice au fost înregistrate în tabel.

Exemplul comparativ 1

70 kg de zeolit NaX produs ca în exemplul 1 au fost amestecate omogen cu 7 kg de caolin. Amestecul a fost plasat pe placa turnantă și pulverizat cu o cantitate corespunzătoare de apă deionizată pe durata rostogolirii, pentru a permite aglomerarea în granule a amestecului solid de pulberi. Cantitatea de apă pulverizată pe durata rostogolirii a fost de 30% din masa pulberii solide. Granulele având o dimensiune de 0,35...0,80 mm, au fost obținute prin cernere. Aceste granule au fost uscate timp de 10 h la o temperatură de 80°C, și calcinate timp de 4 h la o temperatură de 540°C, sub curent de aer. Granulele calcinate au fost tratate cu soluție mixtă de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu, pentru cristalizarea *in situ*, în care această soluție mixtă conține 4,3% din masă Na₂O și 2,1% din masă SiO₂. După cristalizarea *in situ*, granulele obținute au fost spălate cu apă deionizată până când valoarea pH a soluției de spălare a ajuns la 9,0. Ulterior, granulele au fost uscate la temperatura de 80°C timp de 12 h, și calcinate la temperatura de 500°C timp de 2 h. Capacitatea de adsorbție a toluenului a granulelor aglomerate a fost măsurată ca fiind de 0,219 g/g, care a fost echivalentă cu 93,2% din masă conținut de zeolit X în granulele aglomerate.

Granulele obținute după tratamentul de cristalizare *in situ* au fost supuse schimbului de ioni, și uscate pentru deshidratare, conform etapei (4) din exemplul 1, pentru a se obține adsorbantul comparativ B-1, a cărui pierdere la calcinare a fost de 4,7% din masă, măsurată după 2 h de calcinare la temperatura de 600°C. Compoziția adsorbantului, volumul și distribuția dimensională a porilor, măsurată prin porozimetrie cu mercur, și alte proprietăți fizice au fost înregistrate în tabel.

Exemplul comparativ 2

70 kg de zeolit NaX, produs ca în exemplul 1, au fost amestecate omogen cu 7 kg de caolin și cu 2,8 kg de carboximetil celuloză, pentru a se obține un amestec de pulberi. Amestecul de pulberi a fost plasat pe placa turnantă și pulverizat cu o cantitate corespunzătoare de apă deionizată, pe durata rostogolirii, pentru a permite aglomerarea în granule a amestecului solid de pulberi. Cantitatea de apă pulverizată pe durata rostogolirii a fost de 32% din masa pulberii solide. Granulele având o dimensiune de 0,35...0,80 mm, au fost obținute prin cernere. Aceste granule au fost uscate timp de 10 h la o temperatură de 80°C, și calcinate timp de 4 h la o temperatură de 540°C, sub curent de aer. Granulele calcinate au fost tratate cu soluție mixtă de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu, pentru cristalizarea *in situ*, în care această soluție mixtă conține 4,3% din masă Na₂O și 2,1% din masă SiO₂. După cristalizarea *in situ*, granulele obținute au fost spălate cu apă deionizată până când valoarea pH a soluției de spălare a ajuns la 9,0. Ulterior, granulele au fost uscate la temperatura de 80°C timp de 12 h, și calcinate la temperatura de 500°C timp de 2 h. Capacitatea de adsorbție a toluenului a granulelor aglomerate a fost măsurată ca fiind de 0,223 g/g, care a fost echivalentă cu 95,7% din masă conținut de zeolit X în granulele aglomerate.

Granulele obținute după tratamentul de cristalizare *in situ* au fost supuse schimbului de ioni, și uscate pentru deshidratare, conform etapei (4) din exemplul 1, pentru a se obține adsorbantul comparativ B-2, a cărui pierdere la calcinare a fost de 5,1% din masă, măsurată după 2 h de calcinare la temperatura de 600°C. Compoziția adsorbantului, volumul și distribuția dimensională a porilor, măsurată prin porozimetrie cu mercur, și alte proprietăți fizice au fost înregistrate în tabel.

Exemplul 7

Separarea prin adsorbție a *para*-xilenului utilizând adsorbantul A-2 a fost efectuată într-un mic pat mobil, simulat cu contracurent continuu.

Respectivul pat mobil mic simulat constă din 24 de coloane de adsorbție în serie, în care fiecare coloană are o lungime de 195 mm și un diametru intern de 30 mm. Cantitatea totală de adsorbant încărcat a fost de 3300 ml. După cum se arată în fig. 2, prima și ultima dintre cele 24 de coloane în serie au fost conectate împreună printr-o pompă circulatorie, pentru a forma

RO 126851 B1

1 un circuit închis. În fig. 2, cele 24 de coloane au fost separate în patru zone prin patru benzi de
introducere și de extracție, pentru materialul brut pentru adsorbție, desorbant, soluția de
3 extracție și rafinat. Astfel, șapte coloane de adsorbție între materialul brut pentru adsorbție
(coloana 15) și rafinat (coloana 21) constituie zona de adsorbție, nouă coloane de adsorbție
5 între soluția de extracție (coloana 6) și materialul brut pentru adsorbție (coloana 14) constituie
zona de purificare, cinci coloane de adsorbție între desorbant (coloana 1) și soluția de extracție
7 (coloana 5) constituie zona de desorbție, și trei coloane de adsorbție între rafinat (coloana 22)
și desorbant (coloana 24) constituie zona tampon. Temperatura în întreg complexul adsorbant
9 a fost controlată la 177°C, iar presiunea a fost controlată la 0,8 MPa.

În timpul operării, desorbantul *para*-dietilbenzen cu un debit de 1420 ml/h și, respectiv,
11 materialul brut pentru adsorbție cu un debit de 1190 ml/h au fost introduse continuu în patul
mobil simulat menționat mai sus, iar soluția de extracție cu un debit de 710 ml/h și, respectiv,
13 rafinatul cu un debit de 1900 ml/h au fost extrase din dispozitiv. Respectivul material brut pentru
adsorbție constă din 9,3% din masă etil-benzen, 18,5% din masă *para*-xilen, 45,4% din masă
15 *meta*-xilen, 17,4% din masă *orto*-xilen și 9,4% din masă componentă formată din hidrocarburi
nearomate. Conform principiului cromatografiei cu contracurent simulat, atunci când debitul
17 pompei circulatoare a fost reglat la 4580 ml/h, pozițiile celor patru benzi se deplasează înainte
cu câte o coloană de adsorbție la fiecare 70 s, în aceeași direcție cu cea a curgerii lichidului.
19 În condiții de operare stabile, puritatea *para*-xilenului obținut a fost de 99,75% din masă, și
gradul de recuperare a fost de 99% din masă. Productivitatea *para*-xilenului a fost calculată ca
21 fiind de 0,066 m³ de *para*-xilen separat prin adsorbție la un metru cub de adsorbant pe oră.

Exemplul 8

23 Adsorbantul A-6 a fost introdus într-un mic pat mobil, iar separarea prin adsorbție a *para*-
xilenului s-a efectuat conform procedurii descris în exemplul 7. În condiții de operare stabile,
25 puritatea *para*-xilenului obținut a fost de 99,80% din masă, și gradul de recuperare a fost de
98,4% din masă. Productivitatea *para*-xilenului a fost calculată ca fiind de 0,0656 m³ de
27 *para*-xilen separat prin adsorbție la un metru cub de adsorbant pe oră.

Exemplul comparativ 3

29 Adsorbantul B-2 a fost introdus într-un mic pat mobil, iar separarea prin adsorbție a
para-xilenului s-a efectuat conform procedurii descris în exemplul 7. În condiții de operare
31 stabile, puritatea *para*-xilenului obținut a fost de 99,71% din masă, și gradul de recuperare a fost
de 90,5% din masă. Productivitatea *para*-xilenului a fost calculată ca fiind de 0,0604 m³ de
33 *para*-xilen separat prin adsorbție la un metru cub de adsorbant pe oră.

| 35 | Exemplu | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Ex. comp.1 | Ex. comp.2 |
|----|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|---------------|
| 37 | Adsorbant | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | B-1 | B-2 |
| | Conținut de zeolit X, % din masă | 95,7 | 97,9 | 96,2 | 95,3 | 97,0 | 97,0 | 93,2 | 94,9 |
| 39 | Conținut de Na ₂ O, % din masă | 0,58 | 0,55 | 0,63 | 0,57 | 0,52 | 0,44 | 0,61 | 0,57 |
| 41 | Procent de sfărâmare la presare, % din masă | 10,2 | 11,0 | 9,5 | 9,2 | 10,7 | 10,8 | 9,8 | 10,0 |
| 43 | Volumul total al porilor măsurat prin porozimetrie cu mercur, ml/g | 0,276 | 0,315 | 0,270 | 0,268 | 0,293 | 0,297 | 0,195 | 0,227 |

RO 126851 B1

Tabel (continuare)

| Exemplu | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Ex. comp.1 | Ex. comp.2 | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|---------------|---|
| Volumul porilor cu diametre între 100 nm și 500 nm, ml/g | 0,180 | 0,228 | 0,178 | 0,181 | 0,219 | 0,222 | 0,107 | 0,131 | 1 |
| Raportul dintre volumul porilor cu diametre între 100 nm și 500 nm, și volumul total al porilor, % | 65,2 | 72,4 | 65,9 | 67,5 | 74,7 | 74,7 | 56,9 | 57,7 | 3 |
| Volumul porilor cu diametre mai mari de 500 nm, ml/g | 0,034 | 0,043 | 0,028 | 0,025 | 0,038 | 0,041 | 0,036 | 0,048 | 5 |
| Raportul dintre volumul porilor cu diametre mai mari de 500 nm și volumul total al porilor, % | 12,3 | 13,7 | 10,4 | 9,3 | 13,0 | 13,8 | 18,5 | 21,1 | 7 |
| Rata de transfer de masă pentru difuzia internă, min | 5,1 | 4,0 | 4,9 | 5,0 | 4,5 | 4,3 | 6,9 | 6,2 | 9 |

RO 126851 B1

Revendicări

1
3 1. Adsorbant din zeolit aglomerat, care cuprinde 95...99,5% din masă zeolit X și
5 0,5...5,0% din masă liant, **caracterizat prin aceea că** situsurile de schimb de cationi ale
7 zeolitului X sunt ocupate de un metal din grupa IIA sau un metal din grupa IIA și K, volumul total
9 al porilor respectivului adsorbant este mai mare de 0,26 ml/g determinat prin porozimetrie cu
11 mercur, și volumul porilor având diametre între 100 și 500 nm este de cel puțin 60% din volumul
13 total al porilor.

15 2. Adsorbant conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** metalul din grupa IIA
17 este bariu.

19 3. Adsorbant conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** volumul total al porilor
21 adsorbantului este mai mare de 0,28 ml/g, și volumul porilor cu diametre cuprinse între 100 și
23 500 nm este de cel puțin 70% din volumul total al porilor.

25 4. Adsorbant conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** volumul porilor cu
27 diametre mai mari de 500 nm este cuprins între 5 și 15% din volumul total al porilor.

29 5. Adsorbant conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul molar dintre
31 oxidul de bariu și oxidul de potasiu din adsorbant este între 20 și 60 atunci când cationii
33 zeolitului X din adsorbant sunt Ba și K.

35 6. Adsorbant conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectivul conținut de
37 oxid de sodiu din adsorbant reprezintă cel mult 1,0% din masă după schimbul de ioni, și
39 pierderea la calcinare a adsorbantului este de cel mult 7,0% din masă după calcinare la
41 temperatura de 600°C.

43 7. Adsorbant conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** dimensiunea medie a
45 particulelor cristalitelor zeolitului X este între 0,1 și 1,0 μm.

47 8. Adsorbant conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** liantul este o matrice
necristalizată de minerale din familia caolinului, după cristalizarea *in situ*.

9. Procedeu de obținere a adsorbantului definit în revendicarea 1, **caracterizat prin
aceea că** include următoarele etape:

(1) combinarea zeolitului NaX sau NaKX cu argilă care poate fi transformată în zeolit și
agenți auxiliari de formare, pentru a se obține un amestec de pulberi, în care raportul de masă
între zeolitul NaX sau NaKX, și argila care poate fi transformată în zeolit este de 88...95 : 12...5,
adăugarea în amestecul de pulberi a unui carbonat solubil în apă, sau a unui compus polimeric
solubil în apă, ca agent de formare a porilor, pentru a permite amestecului să fie aglomerat în
granule, prin rostogolire, urmată de uscare și calcinare;

(2) tratarea granulei calcinate rezultate după etapa (1) cu soluție de hidroxid de sodiu
sau cu o soluție mixtă de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu, la o temperatură de 90...100°C,
pentru a permite argilei din granulă să cristalizeze în zeolit X *in situ*, urmată de uscare și
calcinare;

(3) schimbarea de cationi în granula rezultată din etapa (2) cu o soluție a unei sări
solubile a unui metal din grupa IIA, sau cu o soluție mixtă de sare de potasiu și sare solubilă a
unui metal din grupa IIA, urmată de activare.

10. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** argila care poate fi
transformată în zeolit, din etapa (1), este un mineral din familia caolinului.

11. Procedeu conform revendicării 10, **caracterizat prin aceea că** mineralul din familia
caolinului este selectat dintre caolinit, dickit, nacrit, burnonită sau un amestec al acestora.

12. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** agentul auxiliar de
formare, din etapa (1), este un compus sau mai mulți compuși selectați dintre lignină, pulbere
de *Sesbania*, amidon anhidru, carboximetilceluloză, și carbon activat.

RO 126851 B1

13. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** raportul dintre masa agentului auxiliar de formare, adăugat în etapa (1), și masa totală a zeolitului NaX sau NaKX și a argilei este cuprins între 1 și 8%. 1
3
14. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** respectivul carbonat solubil în apă din etapa (1) este carbonat de amoniu, carbonat de sodiu sau bicarbonat de sodiu. 5
15. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** respectivul compus polimeric solubil în apă, din etapa (1), este un compus sau mai mulți compuși selectați dintre poliacrilamidă, alcool polivinilic și polietilen glicol. 7
9
16. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** în amestecul de pulberi se adaugă o soluție apoasă, formată din agentul de formare a porilor cu o concentrație între 0,5% din masă și 10,0% din masă, soluție apoasă de agent de formare a porilor care se adaugă într-o cantitate cuprinsă între 10 și 40% din masa totală a amestecului de pulberi. 11
13
17. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** respectiva concentrație a soluției de hidroxid de sodiu din etapa (2) este între 1,0 mol/l și 4,0 moli/l, conținutul de oxid de sodiu din soluția mixtă de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu este cuprins între 3,0% din masă și 8,0% din masă, și conținutul de dioxid de siliciu din soluția mixtă de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu este cuprins între 1,0% din masă și 7,0% din masă. 15
17
18. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** sarea solubilă a unui metal din grupa IIA, din etapa (3), este azotat de bariu sau clorură de bariu, iar sarea de potasiu este clorură de potasiu sau azotat de potasiu. 19
21
19. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** activarea din etapa (3) are loc sub curent de azot gazos sau curent de aer, și temperatura de activare este cuprinsă între 180 și 250°C. 23

(51) Int.Cl.

C01B 39/18 (2006.01);

B01J 20/12 (2006.01);

C07C 7/12 (2006.01);

C07C 15/08 (2006.01)

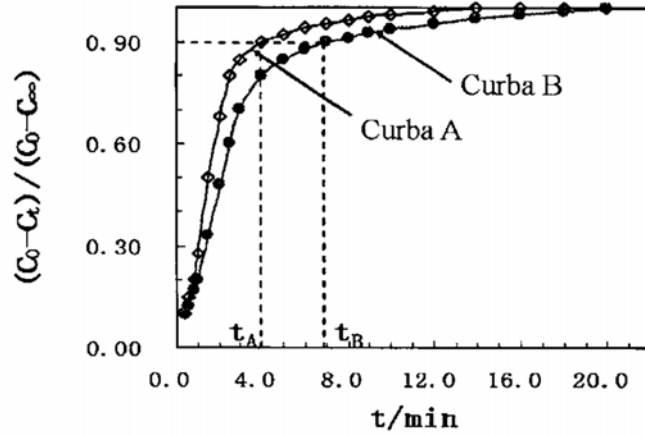


Fig. 1

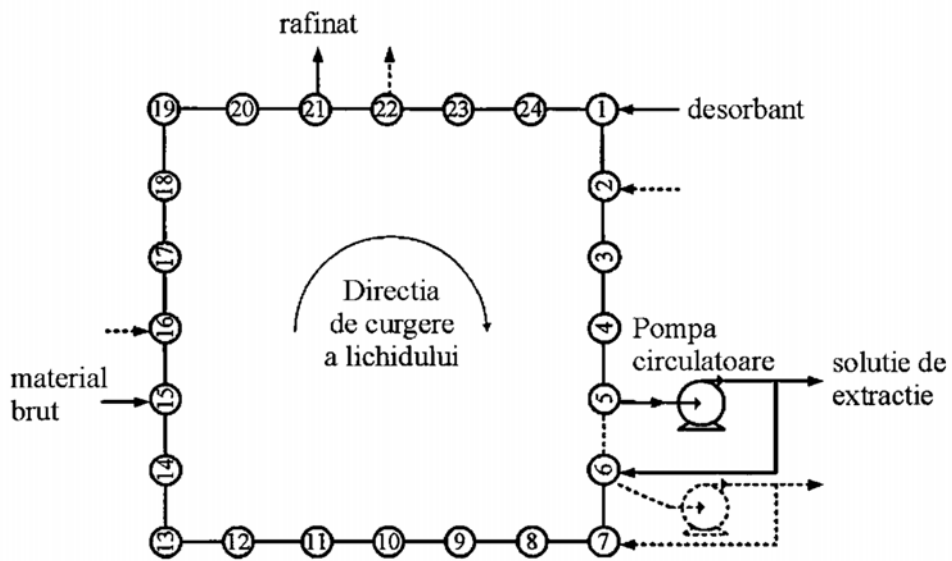


Fig. 2

