



УКРАЇНА

(19) UA (11) 88137 (13) C2
(51) МПК (2009)
B01D 15/00
B01D 53/26
B01D 53/28
B01J 20/18 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) АГЛОМЕРОВАНІ МОЛЕКУЛЯРНІ СИТА, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ ТА СПОСОБИ СУШІННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК З ЇХ ЗАСТОСУВАННЯМ

1

(21) a200508631
(22) 10.02.2004
(24) 25.09.2009
(86) PCT/FR2004/000298, 10.02.2004
(31) 03/01596
(32) 11.02.2003
(33) FR
(46) 25.09.2009, Бюл.№ 18, 2009 р.
(72) ПЛЕ ДОМІНІК, FR
(73) СЕКА С.А., FR
(56) US 3634331 A, 11.01.1972
WO 0034217 A, 15.06.2000
US 5045295 A, 03.09.1991
WO 9603199 A, 08.02.1996
JP 05317700 A, 03.12.1993
JP 06048728 A, 22.02.1994
JP 55092120 A, 12.07.1980
(57) 1. Агломеровані молекулярні сита на основі цеоліту 3А і одного або декількох інертних зв'язуючих для агломерації, які **відрізняються** тим, що вміст в них заліза, виражений через Fe_2O_3 , менший або дорівнює 0,5% від загальної маси безводних сит, а вміст в них титану, виражений через TiO_2 , менший або дорівнює 0,2% від загальної маси безводних сит.
2. Сита за п. 1, які **відрізняються** тим, що вміст в них заліза менший або дорівнює 0,3 мас. %, а вміст в них титану менший або дорівнює 0,1 мас. %.
3. Сита за п. 1 або 2, які **відрізняються** тим, що їх середній гранулометричний розмір складає від 1,6мм до 5мм.
4. Сита за будь-яким з пп. 1-3, які **відрізняються** тим, що також містять лужний(і) метал(и), вміст яких, виражений в M_2O , причому М переважно є натрієм і/або калієм, в надлишку над іонообмінною ємністю цеоліту, більший або дорівнює 0,5% від повної маси безводних сит і менший або дорівнює 1,4%, і переважно більший або дорівнює 0,7% і менший або дорівнює 1,1%.
5. Сита за будь-яким з пп. 1-3, які **відрізняються** тим, що інертне зв'язуюче складає не більше за 25% від загальної маси агломерованого молеку-

2

лярного сита, переважно не більше 20%, переважно не більше 10% і ще більш переважно близько 5%.

6. Спосіб одержання сит, таких, як визначені за будь-яким з пп. 1-4, шляхом агломерації порошку цеоліту 3А або 4А з інертним зв'язуючим для агломерації з подальшим прожарюванням, причому інертне зв'язуюче вибирають зі звичайних зв'язуючих для агломерації, вміст заліза та титану в яких дозволить одержати указані агломеровані сита.

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що він додатково включає обробку, яка полягає у введенні щонайменше одної основної сполуки:

або шляхом просочення агломерованих і випалених сит 3А у водній фазі гідроксидом(ами) лужного металу(ів) при температурі навколишнього середовища,

або шляхом просочення агломерованих і випалених сит 4А у водній фазі гідроксидом(ами) лужного металу(ів) при температурі, що складає від 70°C і до температури кипіння, з подальшим промиванням, за необхідності з обміном калію і потім сушінням, або, переважно, введенням гідроксиду(ів) і/або карбонату(ів), і/або солі(ей) лужного металу(ів) та органічної кислоти(кислот), на етапі агломерації 3А і формування.

8. Спосіб сушіння органічних сполук в газовій фазі або в рідкій фазі шляхом пропускання через шар адсорбенту на основі агломерованих сит, таких, як визначені за будь-яким з пп. 1-4.

9. Спосіб сушіння спиртів в газовій фазі або в рідкій фазі шляхом пропускання через шар адсорбенту на основі агломерованих сит, таких, як визначені в будь-якому з пп. 1-4.

10. Спосіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що спиртом є етанол.

11. Спосіб сушіння складного ефіру в газовій фазі або в рідкій фазі шляхом пропускання через шар адсорбенту на основі агломерованих сит, таких, як визначені за будь-яким з пп. з 1-4.

(19) UA (11) 88137 (13) C2

Даний винахід відноситься до способу дегідратації органічних сполук, зокрема, спиртів або складних ефірів, за допомогою агломерованих адсорбентів на основі молекулярних сит з розміром пор приблизно 3Å.

Попередній рівень техніки

Багато які органічні молекули отримують в середовищі, що містить воду, або синтезують гідролізом. Наприклад, спирти, отримані гідратацією олефіну, наприклад, етанолу з етилену або також ізопропанолу з пропілену, містять воду після закінчення реакції.

Спирти, отримані ферментацією сільськогосподарських матеріалів, таких як буряк, кукурудза або цукрова тростина, також виявляють великий вміст води.

Складні ефіри, синтезовані зі спирту і карбонової кислоти, також можуть бути забруднені слідовими кількостями води після закінчення синтезу.

Однак, в багатьох галузях застосування органічних сполук, таких як застосування в фармацевтичній галузі, потрібно, щоб вони зовсім не містили води або, в гіршому випадку, містили тільки досить малі слідові кількості води; необхідно знайти ефективні способи максимального усунення води.

Існують способи дегідратації шляхом пропускання органічної сполуки, що дегідратується, через шар адсорбенту (сикативу).

Відомо, що для сушіння органічних молекул згідно з цими способами як адсорбенти використовують цеоліти, розмір пор яких складає близько 3Å, куди теоретично може проникати вода, на відміну від органічних молекул більшого розміру. Серед цеолітів, розмір пор яких приблизно 3Å, можна назвати, наприклад, цеоліти типу А, які також називаються також цеолітами 3А, у яких від 28 до 60% (з розрахунку на еквіваленти) катіонообмінних центрів зайняті іонами калію, а інші центри зайняті в основному Na^+ .

Оскільки цеоліти знаходяться у вигляді кристалів дуже малих розмірів, звичайно менше 10мкм, їх застосування частіше за все вимагає надання їм форми у вигляді таких об'єктів, як кульки, нитки або екструдати, з основним гранулометричним розміром, що звичайно складає від 0,5мм до 5мм, щоб, зокрема, уникнути втрат завантаження при роботі з таким ситами, зокрема, при роботах по завантаженню і розвантаженню адсорбційних колон. Формування цих об'єктів, які далі називаються агломерованими, звичайно здійснюється за допомогою зв'язуючих, зокрема, глин, з яких можна назвати сепіоліт, атапульгіт, монтморилоніт або глини сімейства каолінів.

У документах FR 2495007 або GB 2088739 описується спосіб дегідратації органічних розчинників шляхом повільного (поверхнева швидкість розчинника в колоні нижче за 15см/хв.) пропускання через колону, що містить дегідратовані молекулярні сита на основі цеоліту 3А, в якій відношення довжини колони до зони масоперенесення більше або дорівнює 4.

У документі US 4407662 описується спосіб адсорбції води типу VPSA (від Vacuum Swing Adsorption, що перекладається як адсорбція із змінним вакуумом), який включає етап адсорбції в газовій фазі на виході з перегонки на колоні з молекулярними ситами 3А, з подальшим етапом регенерації при тиску нижче за тиск адсорбції з видаленням частини безводного етанолу. Цей спосіб адсорбції цікавий, оскільки він дозволяє здійснити набагато більш швидкі цикли, оскільки процес загалом звичайно ізотермічний, за винятком теплоти адсорбції і десорбції, що спричиняє зміну температури, яку заявник оцінює менш ніж в 14°C, але застосована адсорбційна здатність набагато нижча за ємності насичення.

Один з недоліків, встановлених при застосуванні класичних комерційних агломерованих молекулярних сит 3А для дегідратації органічних сполук в газовій фазі або в рідкій фазі, полягає в утворенні небажаних молекул, що каталізуються молекулярними ситами. У випадку дегідратації етанолу спостерігається утворення ацетальдегіду, етилену, діетилового ефіру і навіть більш складних молекул, як паральдегід, утворений циклічною конденсацією ацетальдегіду, як ацеталі і напівацеталі, утворені реакцією етанолу з ацетальдегідом.

Ці побічні реакції залежать також від температури і отже, тиску адсорбції, який прикладається в процесі PSA або VPSA (треба уникати конденсації рідини).

Крім кількості води, яка повинна бути дуже малою, в деяких галузях застосування органічних сполук, зокрема, в галузі фармацевтики, потрібні органічні сполуки дуже високої чистоти, коли повна кількість небажаних органічних речовин не перевершує 10ч/млн.

У документі WO 00/34217 описаний спосіб сушіння органічних рідин, при якому цю рідину піддають дегідратації за допомогою молекулярного сита 3А, що було піддане попередній обробці, призначеної для зниження в ньому концентрації кислотних центрів до менше за 18ммоль/г, виміряне за TPD (від Temperature Programmed Desorption або, українською, десорбція при температурі, що програмується) NH_3 . Попередня обробка полягає в приведенні в контакт молекулярного сита з розчином солі лужного металу, переважно нітрату калію, з подальшими багаторазовими промиваннями. У WO 00/34217 показано, що завдяки цій попередній обробці, здійсненій на двох класичних комерційних агломерованих ситах 3А, вдалося знизити, з одного боку, утворення пропілену при сушінні ізопропанолу та, з іншого боку, утворення діетилового ефіру при сушінні етанолу. Крім того факту, що в цьому способі задіяно багато етапів контакту між твердою фазою і рідиною, що ускладнює його і збільшує вартість, він не здатний значно знизити вміст в молекулярних ситах кислотних центрів, відповідальних за кислі реакції, такі як внутрішньомолекулярна або міжмолекулярна дегідратація або також утворення ацеталю. У підтвердженні цього зауваження пошлемося, зокрема, на при-

клади, представлені в WO 00/34127, де зниження вмісту кислотних центрів в двох комерційних цеолітах було менше за 50%.

Опис винаходу

Даний винахід відноситься до нових агломерованих молекулярних сит на основі цеоліту 3A, які, коли вони застосовуються в процесі сушіння рідких або газоподібних органічних сполук шляхом пропускання сполук, що дегідратуються, через шар на основі вказаних агломерованих сит, мають перевагу обмежувати утворення небажаних сполук, отриманих частковою конверсією однієї або декількох органічних сполук, що осушуються.

Агломеровані сита згідно з винаходом із середнім гранулометричним складом, що складає звичайно від 1,6мм до 5мм, характеризуються:

- вмістом заліза, вираженим через Fe_2O_3 , від повної маси безводного агломерату, нижчим або рівним 0,5% і переважно нижчим або рівним 0,3%,
- вмістом титану, вираженим через TiO_2 , від повної маси безводного агломерату, нижчим або рівним 0,2%, переважно нижчим або рівним 0,1%.

Їх можна отримати агломерацією за відомими методами порошку цеоліту, отриманого, наприклад, гідротермальним синтезом, зі зв'язуючим для агломерації, вибраним з глини, таких як каоліни, з окислу кремнію і/або окислу алюмінію. Звичайно агломеровані сита містять менше 25% інертного (з точки зору адсорбції) зв'язуючого, переважно до 20ваг.%, переважно до 10ваг.% і ще більш переважно приблизно 5%.

Зв'язуючі, які придатні для даного винаходу, повинні вибиратися із звичайних зв'язуючих для агломерації; фахівець легко вибере такі, в яких вміст заліза і титану дозволить отримати агломеровані сита згідно з винаходом.

Агломерація може бути проведена, наприклад, шляхом змішування кристалічного порошку цеоліту (тут 3A або 4A) з водою, зв'язуючим (звичайно також у вигляді порошку) і, можливо, добавками, які сприяють агломерації, а потім шляхом екструзії або пресування отриманої таким чином суміші в форму ниток або розпиленням цієї суміші на агломерати цеолітів, що відіграють роль зародків агломерації. Під час розпилення агломерати цеоліту піддають постійному обертанню навколо себе. Це може бути здійснено шляхом вміщення агломератів в реактор, що обертається навколо своєї осі обертання, причому вказана вісь обертання переважно відхилена від вертикального напрямку. Цим способом, який називається в рівні техніки звичайно способом "сніжків", отримують агломерати в формі кульок.

Агломеровані сита, формовані таким чином, потім піддають прожарюванню при температурі, що складає приблизно від 400 до 700°C.

Один варіант, призначений для отримання агломерованих сит з низькою часткою інертного зв'язуючого, полягає в агломерації порошку цеоліту зі здатним до цеолітизації зв'язуючим, як вказано вище, потім в цеолітизації зв'язуючого, далі в промиванні і сушінні отриманого продукту і активуванні при температурі, що складає від 400 до 700°C.

Зв'язуюче, що цеолітизується, може бути вибрано з глини, що цеолітизуються, таких як каолін, метакаолін, галуазит, самостійно або в суміші.

Етап цеолітизації складається в перетворенні частини або всього здатного до цеолітизації зв'язуючого, з яким був попередньо агломерований порошок цеоліту, шляхом вимочування в лузі.

Сита згідно з винаходом переважно піддають обробці, яка полягає у введенні основної речовини шляхом:

або просочення агломерованих і випалених сит 3A у водній фазі гідроксидом(ами) лужного металу(ів) при температурі навколишнього середовища (15-30°C) або просочення агломерованих і випалених сит 4A, оброблених потім у водній фазі гідроксидом(ами) лужного металу(ів) при температурі, що складає від 70°C і до температури кипіння, з подальшим промиванням для усунення надмірних іонних сполук, далі в обміні калію і сушінні,

або введенням цього (цих) гідроксиду(ів), і/або карбонату(ів), і/або солі(ей) лужного металу(ів) і органічної кислоти (кислот), як ацетат, лактат, оксалат, цитрат, ..., на етапі агломерації і формування. Цей другий варіант, особливо переважний для фірми-заявника, не вимагає операцій повторного змочування і промивання сита після формування.

Сита згідно з винаходом, які були піддані цій останній обробці, переважно містять лужний метал (переважно натрій і/або калій), в кількості, вираженій через M_2O (M = переважно Na і/або K), що перевищує іонобмінну ємність цеоліту і більший або рівний 0,5% і менший або рівний 1,4% від повної маси безводного агломерату, переважно більший або рівний 0,7% і менший або рівний 1,1%.

Приклади

Опис експериментальної установки

Випробовують здатність полегшувати утворення ацетальдегіду при операції сушіння етанолу для агломерованих сит на основі цеоліту 3A (цеоліт типу A, в якого 46% CEC (ємності катіонного обміну) зайнято іонами калію, а залишок зайнятий іонами натрію), агломерованих з 20ваг.% (від повної маси агломерату) різних зв'язуючих, що знаходяться в формі екструдату із середньою гранулометриєю близько 1,6мм, за допомогою установки, що складається з наступних елементів:

- резервуар з етанолом концентрації 96ваг.% (4%, що залишилися, складає вода), сполучений з перистальтичним насосом,

- вертикальний циліндричний реактор (об'єм = 200мл), вміщений в піч, що живиться насосом; цей реактор перед реакціями, що розглядаються, завантажують на третину його висоти інертними скляними кульками, і вгорі він містить молекулярні сита, що підлягають тестуванню, наприклад, в кількості близько 70мл,

- подача азоту, що дозволяє звільнити реактор від повітря, яке він спочатку містить,

- конденсатор на виході з реактора.

У реактор завантажують сита, потім продувають азотом протягом 1 години; включають підвищення температури печі для досягнення 140°C. Потім закачують етанол у вигляді рідини, який випаровується в реакторі і знов конденсується на виході (температура = 14°C).

Потім за допомогою газової хроматографії (ГХ) аналізують отримані фракції для визначення утворених кількостей.

Приклад 1

Випробовують декілька агломерованих сит на їх здатність перетворювати етанол в ацетальдегід, в таблиці 1 приведені ваговий вміст другорядних елементів в цих ситах, а також міра перетворення в них етанолу в ацетальдегід.

Сито 1 містить 20 вагових частин зв'язуючого, яке містить кальцій, залізо, магній і титан в наступних пропорціях: $\text{CaO}=0,09\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=0,77\%$;

$\text{MgO}=1,15\%$; $\text{TiO}_2=0,1\%$; сито 2 містить 20 вагових частин зв'язуючого, яке містить кальцій, залізо, магній і титан в наступних пропорціях: $\text{CaO}=0,6\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=4,7\%$; $\text{MgO}=12,5\%$; $\text{TiO}_2=0,5\%$, і сито 3 містить 20 вагових частин зв'язуючого, яке містить кальцій, залізо, магній і титан в наступних пропорціях: $\text{CaO}=0\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=1,3\%$; $\text{MgO}=0,2\%$; $\text{TiO}_2=2\%$.

Сито 4 отримане з сита 1 шляхом просочення 50г сита 1 40мл водного розчину, що містить 12,64г нітрату заліза дев'ятиводного; ця кількість відповідає 2,5г Fe_2O_3 , утриманого на твердій фазі.

Таблиця 1

Агломеровані сита	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Конверсія (ч/млн)
1 згідно з винаходом	0,018	0,23	0,15	0,018	0
2 порівняльні	0,12	2,5	0,94	0,1	50
3 порівняльні	0	0,04	0,26	0,4	7
4 порівняльні	0,017	0,21	5	0,017	50

Приклад 2

Випробовують декілька сит на їх здатність утворювати етилен і діетиловий ефір при дегідратації етанолу, в таблиці 2 приведені ваговий вміст другорядних елементів в цих агломерованих ситах, а також результати каталітичних тестів.

Сито 5 містить 20 вагових частин зв'язуючого, яке містить кальцій, залізо, магній і титан в наступних пропорціях: $\text{CaO}=1\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=0,95\%$; $\text{MgO}=5,65\%$; $\text{TiO}_2=0,05\%$.

Сито 6 отримано просоченням 40г сита 5 40мл водного розчину гідроксиду калію, що містить 0,8г

КОН, без промивання водою. Залишкова кількість калію на ситі 6, виражена через кількість K_2O , дорівнює 0,8%.

Сито 7 отримано введенням на етапі агломерації 0,9г K_2CO_3 на 41г порошку цеоліту і 9г зв'язуючого. Залишкова кількість калію на ситі 7, виражена через кількість K_2O , дорівнює 1,16%.

Вимірюють також кількість ацетальдегіду, утвореного на ситах з 5 по 7, для цих трьох зразків вона складає близько 3ч/млн.

Таблиця 2

Сита	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Залишковий K_2O (%)	Конверсія ефір (ч/млн)	Конверсія етилен (ч/млн)
5 згідно з винаходом	0,2	1,13	0,19	0,01	0	15	15
6 згідно з винаходом	0,2	1,13	0,19	0,01	0,8	2	2
7 згідно з винаходом	0,2	1,13	0,19	0,01	1,13	3	<1

Приклад 3

Ситу надають форму екструдату діаметром 1,6мм, агломеруючи 80% порошку 4А із 20% здатного до цеолітизації зв'язуючого, що містить кальцій, залізо, магній і титан в наступних пропорціях: $\text{CaO}=0,09\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=0,77\%$; $\text{MgO}=1,15\%$; $\text{TiO}_2=0,1\%$.

Після прожарювання при 550°C протягом 2год. половину сит занурюють в гідроксид натрію при 100°C на 2год. ($\text{L/S}=4$; $\text{NaOH}=80\text{г/л}$), потім сита промивають водою до $\text{pH}=11$ і проводять обмін на кальцій, щоб отримати міру обміну, еквівалентну прикладу 1 (сито 8).

Вимірювання адсорбційної ємності по H_2O на цьому ситі при парціальному тиску 0,5 при температурі 25°C показує поліпшення приблизно на 20% в порівнянні з ситом, що не зазнавало обробки в основному середовищі при 100°C (інертне зв'язуюче становить 4% від повної маси кінцевого агломерату).

Каталітичний тест, описаний в попередніх прикладах, проводять на двох ситах, що пройшли чи ні обробку в розчині їдкого натру/калію, знайдені значення вказані в нижченаведеній таблиці.

Таблиця 3

Конверсія (ч/млн)	без обробки основами сито 1	з обробкою основами сито 8
Ацетальдегід (%)	0	0
Простий ефір (%)	7	3
Етилен (%)	20	8

Один варіант цього способу полягає в агломерації 80% порошку 3А із 20% здатного до цеолітизації зв'язуючого, прожарюванні, далі в зануренні твердої речовини в розчин NaOH (80г/л) + КОН (30г/л) на 2год. при 100°C, промиванні для видалення з твердої фази надмірних солей і в її сушінні

при 80°C. Місткість адсорбції для води, визначена в тих же умовах, що і раніше, збільшується на 13% в порівнянні з ситами, які не зазнали обробки основним середовищем при 100°C (інертне зв'язуюче становить 8% від повної маси кінцевого агломерату).