



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96767 (13) C2

(51) МПК (2011.01)

B01D 15/00

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/22 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) АГЛОМЕРОВАНІ ЦЕОЛІТОВІ АДСОРБЕНТИ, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

1

2

(21) а200901381

(22) 13.07.2007

(24) 12.12.2011

(86) PCT/FR2007/051661, 13.07.2007

(31) 0653033

(32) 19.07.2006

(33) FR

(31) 60/858,630

(32) 13.11.2006

(33) US

(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.

(72) БУВЬЄ ЛЮДІВІН, FR, КЬСЖЕ СТЕФАН, FR, ЛАРОШ КАТРІН, FR, ЛЕФЛЕВ ФІЛІБЕР, FR, ПЛЕ ДОМІНІК, FR

(73) СЕКА С.А., FR, ЕНСТІТЮ ФРАНСЕ ДЮ ПЕТРОЛЬ, FR

(56) WO 00/50166, 31.08.2000, A

EP 1105213, 06.05.2004, B1

EP 0323893, 12.07.1989, A2

(57) 1. Агломеровані цеолітові адсорбенти на основі кристалів цеоліту X із середнім діаметром, який менше або дорівнює 1,7мкм, і атомарним співвідношенням Si/Al, таким, що  $1,15 < \text{Si}/\text{Al} = 1,5$ , що містить щонайменше 90% катіонних обмінних центрів, які зайняті як іонами тільки барію, так і іонами барію та калію, причому обмінні центри, які зайняті калієм, можуть становити до 1/3 усіх обмінних центрів, зайнятих іонами барію і калію, та інертне зв'язуюче, причому для зазначених адсорбентів об'єм за Дубініним, виміряний за адсорбцією азоту при температурі 77 К після дегазації при розрідженні і температурі 300°C протягом 16 годин, більший або дорівнює  $0,245 \text{ см}^3/\text{г}$ , а механічна міцність, виміряна за методикою Shell серії SMS1471-74, адаптованою для агломератів розміром менше 1,6мм, більша або дорівнює 2МПа.

2. Адсорбенти за п.1, що містять вказані обмінні центри, які окрім барію та окрім барію та калію додатково заповнені іонами лужних або лужноземельних металів, відмінних від барію.

3. Адсорбенти за п.1, для яких об'єм за Дубініним більший або дорівнює  $0,250 \text{ см}^3/\text{г}$ .

4. Адсорбенти за п.1, для яких об'єм за Дубініним більший або дорівнює  $0,253 \text{ см}^3/\text{г}$ .

5. Адсорбенти за будь-яким з пп.1-4, в яких загальний ступінь обміну тільки на барій або на барій та калій більший або дорівнює 95%.

6. Адсорбенти за пп.1-4, для яких втрати при прожарюванні, визначені при 900°C, знаходяться в загальному випадку в інтервалі від 4,0 до 7,7% і переважно в інтервалі від 5,2 до 7,7%.

7. Адсорбенти за пп.1-6, в яких середній діаметр кристалів знаходиться в інтервалі від 0,1 до 1,7мкм.

8. Адсорбенти за пп.1-7, в яких середній діаметр кристалів знаходиться в інтервалі від 0,1 до 1,6мкм.

9. Адсорбенти за пп.1-8 з атомарним співвідношенням Si/Al, що знаходиться в інтервалі від 1,2 до 1,3.

10. Спосіб одержання адсорбентів за будь-яким з пп.1-8, що включає наступні стадії:

а) агломерація порошку цеоліту X із середнім діаметром, який менший або дорівнює 1,7мкм, і атомарним співвідношенням Si/Al, таким, що  $1,15 < \text{Si}/\text{Al} = 1,5$ , із зв'язуючим, яке містить щонайменше 80% мас. глини, здатної перетворюватися в цеоліт, формування, висушування і прожарювання;

б) перетворення зв'язуючого в цеоліт дією розчину гідроксиду лужного металу;

с) заміщення щонайменше 90% обмінних центрів цеоліту X барієм з подальшим промиванням і висушуванням продукту, обробленого таким чином;

д) можливе заміщення не більше 33% обмінних центрів цеоліту X калієм з подальшим промиванням і висушуванням продукту, обробленого таким чином;

е) термічна активація; причому стадія д) обміну на калій може бути здійснена до та/або після стадії с) обміну на барій та/або одночасно з нею.

11. Спосіб за п.10, в якому на стадії а) зв'язуюче містить джерело двооксиду кремнію.

(13) C2

(11) 96767

(19) UA

12. Спосіб за п.10, в якому середній діаметр кристалів знаходиться в інтервалі від 0,1 до 1,7мкм.
13. Спосіб одержання адсорбентів за п.11 або п.12, в якому середній діаметр кристалів знаходиться в інтервалі від 0,1 до 1,6мкм.
14. Спосіб за будь-яким з пп.11-13, в якому атомарне співвідношення Si/Al знаходиться в інтервалі від 1,2 до 1,3.
15. Спосіб за будь-яким з пп.10-14, в якому активація на стадії е) являє собою термічну активацію, яку здійснюють при температурі в інтервалі від 200 до 300°C.
16. Спосіб за будь-яким з пп.10-14, в якому лужний розчин на стадії б) має концентрацію щонайменше 0,5M.
17. Адсорбенти за пп.1-9, які одержані способом за пп.10-16.
18. Спосіб витягання пара-ксилолу з фракцій ізомерів ароматичних вуглеводнів  $C_8$  в рідкій фазі адсорбцією пара-ксилолу адсорбентом за будь-яким з пп.1-9 або 17 в присутності десорбуючого розчинника.
19. Спосіб витягання пара-ксилолу за п.18 за типом імітованого рухомого шару.

20. Спосіб витягання пара-ксилолу за п.19 за типом імітованої протитечії.
21. Спосіб витягання пара-ксилолу за п.19 за типом імітованої прямотечії.
22. Спосіб витягання пара-ксилолу з фракцій ізомерів ароматичних вуглеводнів  $C_8$  в газовій фазі адсорбцією пара-ксилолу адсорбентом за будь-яким з пп.1-9 або 17 в присутності десорбуючого розчинника.
23. Спосіб витягання пара-ксилолу за будь-яким з пп.18-22, в якому десорбуючий розчинник являє собою толуол або пара-діетилбензол.
24. Спосіб розділення цукрів, в якому використовують адсорбент за будь-яким з пп.1-9 або 17.
25. Спосіб розділення багатоатомних спиртів, в якому використовують адсорбент за будь-яким з пп.1-9 або 17.
26. Спосіб розділення ізомерів заміщеного толуолу, таких як нітротолуол, діетилтолуол, толуїлендіамін, в якому використовують адсорбент за будь-яким з пп.1-9 або 17.
27. Спосіб розділення крезолів, в якому використовують адсорбент за будь-яким з пп.1-9 або 17.

Винахід стосується агрегованих цеолітових адсорбентів на основі дрібнокристалічного цеоліту X, заміщеного барієм, або на основі дрібнокристалічного цеоліту X, заміщеного барієм і калієм.

Такі адсорбенти можуть застосовуватися, більш переважно, для одержання пара-ксилолу високої чистоти виходячи із суміші ароматичних вуглеводнів, яка містить ізомери з 8 атомами вуглецю.

Застосування цеолітових адсорбентів, які складаються з цеолітів X або Y, заміщених такими іонами, як барій, калій або стронцій, окремо або в суміші, для селективної адсорбції пара-ксилолу із суміші ароматичних вуглеводнів добре відоме з попереднього рівня техніки.

У US 3558730, US 3558732, US 3626020 та US 3663638 показано, що адсорбенти, які містять алюмосилікати, заміщені барієм і калієм або тільки барієм (US 3960774), ефективні для виділення пара-ксилолу з фракції ароматичних вуглеводнів  $C_8$ .

Спосіб одержання таких адсорбентів описаний, наприклад, в US 3878127 і полягає в обробці у гарячому розчині гідроксиду натрію агрегатів (цеоліт X + зв'язуюче) із співвідношенням  $Na_2O/Al_2O_3$  строго менше 0,7 з метою попередньої заміни здатних до обміну катіонів цеоліту (таких як протони або катіони групи ПА) натрієм перед обміном на барій або суміш (барій + калій), причому попередній обмін на натрій дозволяє впроваджувати в структуру цеоліту найбільшу кількість іонів барію або суміші (барій + калій).

Такі адсорбенти використовуються як адсорбуючі агенти в рідкофазних способах, переважно, за типом імітованої протитечії, аналогічних способам, описаним в US 2985589, і які застосовуються,

зокрема, відносно фракцій ароматичних вуглеводнів  $C_8$  (фракція, яка містить ароматичні вуглеводні з 8 атомами вуглецю).

Згідно з наведеними раніше посиланнями цеолітові адсорбенти являють собою речовини у вигляді порошків або у вигляді агрегатів, які складаються в основному з цеоліту та інертних зв'язуючих в кількості від 15 до 20 % мас.

Синтезом цеолітів X, який здійснюється найчастіше за допомогою утворення центрів кристалізації і кристалізацією гелів алюмосилікатів, одержують порошки, застосування яких в промисловому масштабі особливо ускладнене (значні втрати натиску при експлуатації), тому переважними є агреговані форми у вигляді гранул або зерен, які не мають недоліків, властивих порошкоподібним речовинам.

Такі агрегати у вигляді пластинок, кульок або екструдованих елементів в загальному випадку складаються з порошку цеоліту, який являє собою активний елемент (відносно адсорбції), і зв'язуючого, призначеного для забезпечення зчеплення кристалів у вигляді зерен і надання зернам механічної міцності, достатньої для опору вібрації і переміщенням, яких вони зазнають при експлуатації.

Одержання таких агрегатів здійснюють, наприклад, змішуванням порошку цеоліту з глинистою пастою в співвідношенні приблизно від 80 до 85 % мас. порошку цеоліту і від 20 до 15 % мас. зв'язуючого з подальшим формуванням кульок, пластинок або екструдованих елементів і термічною обробкою при високій температурі для прожарювання глини і реактивації цеоліту, при цьому обмін на барій може бути здійснений до і/або після

агломерації порошкоподібного цеоліту із зв'язуючим.

При цьому одержують частинки цеоліту, розмір яких становить декілька міліметрів і які, якщо вибір зв'язуючого і грануляція здійснені відповідно до вимог технології, мають сукупність задовільних властивостей, зокрема, відносно пористості, механічної міцності і зносостійкості. Однак адсорбційні властивості таких агрегатів помітно менші в порівнянні з вихідним активним порошком внаслідок присутності інертного зв'язуючого, що використовується для агломерації.

Для згладжування такого недоліку зв'язуючого, що зумовлюється інертністю відносно адсорбційних властивостей, були запропоновані різні засоби, в ряд яких входить трансформація зв'язуючого повністю або частково в цеоліт або перетворення в цеоліт. Для легкого здійснення такої операції використовують зв'язуючі, здатні до перетворення в цеоліт, які належать до групи каолінітів і заздалегідь прожарені при температурі в інтервалі від 500 до 700 °C.

Один з варіантів полягає у формуванні зерен каоліну з подальшим перетворенням каоліну в цеоліт; принцип викладений у виданні "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES", D.W. BRECK, John Wiley and Sons, NEW YORK, с.320 і далі. Така технологія з успіхом була застосована для одержання зерен цеоліту А або цеоліту Х, які складаються до 95 % мас. з власне цеоліту і в іншому з неперетвореного зв'язуючого (наприклад, див. US 3119660, в якому зазначено, що одержання цеоліту Х вимагає додавання до реакційної суміші джерела діоксиду кремнію).

У US 4818508 описане одержання агрегатів на основі цеоліту А, Х або Y розкладанням напівпродукту реакційноздатної глини (одержаної термічною обробкою нереакційноздатної глини, такої як галуазит або каолініт, яка щонайменше на 50 % мас. складається з частинок розміром в інтервалі від 1,5 до 15мкм), переважно, в присутності пороутворюючого агента та оксиду лужного металу. Приклади, що стосуються синтезу агрегатів на основі цеоліту Х, також показують, що необхідно додавати джерело діоксиду кремнію, що не потребується у випадку одержання агрегатів на основі цеоліту А. Однак даний спосіб не дозволяє априорно регулювати розмір кристалів цеоліту, що утворюються після розкладання реакційноздатної глини.

У JP 05163015 показано, що можливо утворювати зерна цеоліту Х з низьким співвідношенням Si/Al, меншим 1,25, змішуючи порошок цеоліту LSX з співвідношенням Si/Al, меншим 1,25, з каоліном, гідроксидом калію, натрію і карбоксиметилцелюлозою з подальшим формуванням екструзією. Одержані таким чином зерна сушать, прожарюють при 600 °C протягом 2 годин і потім витримують у розчині гідроксиду натрію та гідроксиду калію при 400 °C протягом 2 днів.

Однак способи, пов'язані із способами, описаними в попередніх патентах, є обтяжливими і небездоганними як відносно зайвої тривалості реакції, так і відносно значної кількості задіяних стадій. Крім того, на думку авторів даного винаходу, мож-

на побоюватися, що термічна обробка, яка проводиться відповідно до описаного і заявленого в JP 05163015 після стадії формування, не сприяє аморфізації частинок, а подальше лужне розкладання має на меті їх перекристалізацію, що, ймовірно, пояснює сповільненість способу.

У FR 2789914 описаний спосіб виготовлення агрегатів цеоліту Х із співвідношенням Si/Al, таким, що  $1, 15 < \text{Si/Al} = 1,5$ , з протиіонами, заміщеними на барій і, за необхідності, на калій, шляхом агломерації порошку цеоліту Х із зв'язуючим, джерелом діоксиду кремнію і карбоксиметилцелюлозою і подальшим перетворенням зв'язуючого в цеоліт зануренням агрегату в лужний розчин. Після обміну іонів цеоліту на іони барію (і калію) та активації одержані таким чином агрегати мають адсорбційні властивості у відношенні параксилолу, який міститься у фракціях ароматичних вуглеводнів, кращі в порівнянні з адсорбентами, які одержуються виходячи з такої самої кількості цеоліту Х і зв'язуючого, але в яких зв'язуюче не перетворене в цеоліт.

Крім хороших властивостей селективності відносно речовини, що підлягає відділенню від реакційної суміші, адсорбент повинен мати хороші властивості з масоперенесення для забезпечення кількості тарілок, достатньої для здійснення ефективного розділення суміші речовин, як вказано RUTHVEN в "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" ("Принципи адсорбції і процесів адсорбції"), с.326 та 407. RUTHVEN на с.243 вказує, що у випадку агрегатованого адсорбенту загальне масоперенесення залежить від суми внутрішньокристалічного дифузійного опору і міжкристалічного дифузійного опору. Внутрішньокристалічний дифузійний опір прямо пропорційний квадрату радіусів кристалів і зворотно пропорційний коефіцієнту внутрішньокристалічної дифузії молекул. Що стосується міжкристалічного дифузійного опору (який називається також макропористим опором), то він прямо пропорційний квадрату радіусів агрегатів і зворотно пропорційний коефіцієнту дифузії молекул в макропорах. Для структури цеоліту при заданих розмірах агрегату і робочій температурі коефіцієнти дифузії є постійними, тому єдиний засіб для поліпшення масоперенесення полягає в зменшенні діаметра кристалів. Таким чином, збільшення загального масоперенесення може бути одержане за рахунок зменшення розміру кристалів.

Для оцінки такого поліпшення кінетики перенесення можна використовувати теорію тарілок, описану RUTHVEN в "Principles of Adsorption and Adsorption processes", розділ 8, с.248-250. Такий підхід оснований на уявленні про колону з кінцевою кількістю гіпотетичних реакторів ідеального змішування (теоретичних ступенів). Еквівалентна висота теоретичної тарілки є прямою мірою осьової дисперсії та опору системи масоперенесення.

В особливому випадку очищення газу на попередньому рівні техніки (EP 1105213) виявлено, що зменшення розміру кристалів збільшувало адсорбційну здатність в динамічному режимі і зменшувало опір внутрішньокристалічної дифузії. В EP 1105213 відносно такого ефекту описаний спосіб

виготовлення молекулярного сита для видалення  $\text{CO}_2$ . Таке молекулярне сито утворене шляхом агломерації порошку фожазиту X з низьким співвідношенням  $\text{Si}/\text{Al}$  (LSX), в якому більше 97 % катіонних вузлів зайняті іонами натрію, з інертним зв'язуючим, пластифікатором і пороутворюючим агентом. Зокрема, більше 80 % згаданого порошку LSX повинно складатися з кристалів з розмірами в інтервалі від 1 до 2 мкм для поліпшення адсорбційної здатності за  $\text{CO}_2$  в динамічному режимі і зменшення опору внутрішньокристалічному перенесенню.

Третьою властивістю, яку повинен мати адсорбент для забезпечення хороших показників рідкофазного способу розділення за типом імітованої протитечії, є хороша механічна міцність. Насправді, в стандартних робочих умовах процесу такого типу на адсорбент всередині установки діє механічне напруження, що спричиняє утворення дрібних частинок, які обумовлюють погіршення експлуатаційних характеристик ("Primary analysis on state of xylene adsorption unit", Li et al., Jingxi Shiyong Huang, 2004, (4), 54-55) і тим більшою мірою, чим нижча механічна міцність адсорбенту.

Механічну міцність адсорбентів визначають приладом "BCS Tester", що реалізовується компанією Vinci Technologies, за методикою (яка поставляється з приладом) Shell серії "SMS1471-74 (Shell Method Series SMS 1471-74 Determination of BULK CRUSHING STRENGTH OF CATALYSTS". Compression-Sieve Method (Визначення опору каталізаторів руйнуванню в наслідному стані. Компресійно-ситовий спосіб)), яка дозволяє визначати опір руйнуванню шару твердих частинок (кульок або екструдованих елементів довжиною, яка менша або дорівнює 6 мм).

Відомо, що агломеровані цеолітові адсорбенти на основі цеоліту X, заміщеного барієм або сумішшю (барій + калій), мають хороші адсорбційні властивості у відношенні ксилолів і хорошу селективність до пара-ксилолу в суміші ароматичних вуглеводнів  $\text{C}_8$  в рідкій фазі.

Також відомо, що дрібні кристали цеоліту забезпечують в загальному випадку краще масоперенесення, ніж кристали того самого цеоліту з більшими гранулами, переважно, в силу поліпшеного масоперенесення.

Таким чином, фахівці в даній галузі техніки можуть розраховувати на те, що агломеровані цеолітові адсорбенти на основі дрібнокристалічного цеоліту X, заміщеного барієм або сумішшю (барій + калій), мають хороші адсорбційні властивості у відношенні пара-ксилолу, хорошу селективність і хороше масоперенесення, і, таким чином, можуть розраховувати на те, що такі адсорбенти мають хороші початкові показники з виділення пара-ксилолу, що міститься в суміші ароматичних вуглеводнів  $\text{C}_8$ , рідкофазним способом, наприклад, за типом імітованої протитечії.

Однак авторами винаходу було встановлено, що цеолітові адсорбенти на основі цеоліту X з дрібними кристалами, агломерованими зв'язуючим традиційним чином, не мають хорошої механічної міцності, а їх показники з розділення ізомерів ароматичних вуглеводнів  $\text{C}_8$ , переважно, ксилолів,

погіршуються протягом часу і тим швидше, чим менший розмір кристалів цеоліту X.

Об'єктом даного винаходу є цеолітові адсорбенти з поліпшеними властивостями з виділення пара-ксилолу із суміші ароматичних вуглеводнів  $\text{C}_8$ , які дозволяють вирішити проблему втрати механічної міцності. Агломеровані цеолітові адсорбенти мають хороші властивості селективності до пара-ксилолу, масоперенесення і механічної міцності і, зокрема, пристосовані для застосування в способі виділення пара-ксилолу в рідкій фазі, переважно, за типом імітованої протитечії.

Агломеровані цеолітові адсорбенти за даним винаходом містять кристали цеоліту X з діаметром, який менше або дорівнює 1,7 мкм, переважно, в інтервалі від 0,1 до 1,7 мкм і, переважно, в інтервалі від 0,1 до 1,6 мкм, з атомним співвідношенням  $\text{Si}/\text{Al}$ , таким, що  $1, 15 < \text{Si}/\text{Al} \leq 5$ , переважно, в інтервалі від 1,2 до 1,3, заміщені щонайменше на 90 % як іонами тільки барію, так і іонами барію та іонами калію, причому обмінні центри, здатні до обміну і зайняті калієм, можуть становити до 1/3 обмінних центрів, здатних до обміну і зайнятих іонами барію + калію (причому доповнення в загальному випадку може бути забезпечене іонами лужних або лужноземельних металів, відмінних від барію і калію), та інертне зв'язуюче

і характеризуються тим, що для них об'єм за Дубініним, виміряний за адсорбцією азоту при температурі 77° K після видалення газів при розрідженні і температурі 300 °C протягом 16 годин, більший або дорівнює  $0,245 \text{ см}^3/\text{г}$ , переважно, більший або дорівнює  $0,250 \text{ см}^3/\text{г}$  і, переважно, більший або дорівнює  $0,253 \text{ см}^3/\text{г}$ , а їх механічна міцність, виміряна приладом "BCS Tester", що реалізовується компанією Vinci Technologies, за методикою Shell серії SMS1471-74, адаптованою для цеолітових агломератів розміром менше 1,6 мм, більша або дорівнює 2 МПа.

Винахід стосується також способу одержання агломератів за даним винаходом, в який входять наступні стадії:

- а) агломерація порошку цеоліту X з діаметром, який менше або дорівнює 1,7 мкм, переважно, в інтервалі від 0,1 до 1,7 мкм і, переважно, в інтервалі від 0,6 до 1,6 мкм, із зв'язуючим, яке містить щонайменше 80 % мас. глини, здатної перетворюватися в цеоліт, і, при необхідності, джерело діоксиду кремнію, формування, висушування і прожарювання;

- б) перетворення зв'язуючого в цеоліт дією розчину гідроксиду лужного металу;

- с) заміщення щонайменше 90 % обмінних центрів цеоліту X барієм з подальшим промиванням і висушуванням продукту, обробленого таким чином;

- д) можливе заміщення не більше 33 % обмінних центрів цеоліту X калієм з подальшим промиванням і висушуванням продукту, обробленого таким чином;

- е) активація.

Розміри кристалів цеоліту X, використаних на стадії а), і кристалів цеоліту X, які містяться в агломератах, виміряні за допомогою скануючого електронного мікроскопа (МЕБ).

Спостереження за допомогою МЕВ дозволяє також підтвердити присутність інертного зв'язуючого в тілі агломератів.

Кристали цеоліту Х з діаметром менше 1,7мкм, використані в рамках даного винаходу, вважаються дрібними кристалами; кристали цеоліту Х, що найчастіше реалізуються в продажу, в загальному випадку мають діаметр більше 2мкм.

Агломерація і формування (стадія а)) можуть бути здійснені будь-якими способами, відомими фахівцям в даній галузі техніки, такими як екструзія, спресовування та агломерація. Співвідношення зв'язуючого і цеоліту, що використовуються, як правило, відповідають прийнятим в рівні техніки, тобто від 5 до 99 масових частин зв'язуючого і від 95 до 1 масової частини цеоліту. Агломерати, що одержуються на стадії а) у формі кульок або екструдованих елементів, мають в загальному випадку середній діаметр в інтервалі від 0,4 до 2мм, зокрема, в інтервалі від 0,4 до 0,8мм.

У даному описі визначення "середній діаметр" або також "розмір" використовується як відносно кристалів цеоліту, так і відносно цеолітових агломератів. Точність становить близько 3 %.

На виході із стадії а) найбільш дрібні частинки агломератів можуть бути відділені уловлюванням в циклоні і/або просіюванням, і/або надмірно великі частинки можуть бути відділені просіюванням і/або подрібнені, наприклад у випадку екструдованих елементів.

Зв'язуюче, що використовується для агломерації на стадії а), містить щонайменше 80 % мас. глини, здатної перетворюватися в цеоліт, і також може містити інші мінеральні зв'язуючі, такі як бентоніт та атапульгіт. Під глиною, здатною перетворюватися в цеоліт, розуміють глину або суміш декількох видів глини, які здатні трансформуватися в цеолітовий матеріал під дією розчину гідроксиду лужного металу. Глина, здатна перетворюватися в цеоліт, відноситься в загальному випадку до групи, в яку входять каоліни, каолініти, накрити, дікіти, галуазит і/або метакаоліни. Традиційно використовують каолін.

Порошок цеоліту Х, що використовується на стадії а), може бути одержаний синтезом кристалів цеоліту Х з протіонами, заміщеними натрієм, що називається також цеолітом NaX або 13 X, при цьому застосування порошку, підданого одному або декільком катіонним обмінам між синтезом у вигляді NaX та його використанням на стадії а), не виходить за рамки даного винаходу.

Можливим джерелом діоксиду кремнію може бути колоїдальний діоксид кремнію, силікат, діатоміт, перліт, зольний пил, пісок або будь-які інші типи твердого діоксиду кремнію.

На стадії а), крім порошку цеоліту Х і зв'язуючого, можуть бути використані також домішки, наприклад домішки, призначені для полегшення агломерації або поліпшення тверднення сформованих агломератів.

Прожарювання, що здійснюється після висушування, здійснюють у загальному випадку при температурі в інтервалі від 500 до 600 °С.

Завдяки стадії b) перетворення в цеоліт досягають трансформації щонайменше 50 % інертного

зв'язуючого, здатного перетворюватися в цеоліт, в цеолітовий матеріал; зазначено, що перетворення в цеоліт, переважно, має на меті підвищення механічної міцності агломерованих цеолітових адсорбентів. Перетворення в цеоліт може бути здійснене зануренням агломерату в розчин гідроксиду лужного металу, в загальному випадку у водний розчин, наприклад у водний розчин гідроксиду натрію і/або гідроксиду калію, концентрація якого, переважно, більша 0,5М. Операцію, переважно, здійснюють гарячим способом (при температурі вище кімнатної), як правило при температурі порядку 80-100 °С, для поліпшення кінетики процесу і зменшення тривалості занурення щонайменше до 8 годин, при цьому здійснення операції при більш низькій температурі і більшій тривалості занурення не виходить за рамки даного винаходу. Згідно з такою технологією легко досягають перетворення в цеоліт (тобто трансформації зв'язуючого, інертного відносно адсорбції, в матеріал, активний відносно адсорбції) щонайменше 50 % мас. зв'язуючого. Потім здійснюють промивання водою з подальшим висушуванням.

Стадію c) обміну катіонів цеоліту на барій здійснюють, приводячи в контакт агломерати, що одержуються на стадії b) (або d)) з сіллю барію, такою як BaCl<sub>2</sub>, у водному розчині при температурі в інтервалі від кімнатної температури до 100 °С, переважно, в інтервалі від 80 до 100 °С. Для швидкого досягнення високого ступеня обміну на барій, тобто такого, що перевищує 90 %, переважно, застосовують значний надлишок барію в порівнянні з катіонами цеоліту, що підлягають обміну, як правило, застосовують такий надлишок, при якому співвідношення BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить приблизно від 10 до 12, і здійснюють послідовні обміни таким чином, щоб досягнути мінімально заданого ступеня обміну щонайменше 90 % і, переважно, щонайменше 95 %. У даному описі ступінь обміну розраховують в еквівалентах, а не в молярності.

Можливий обмін на калій (стадія d)) може бути здійснений до і/або після обміну на барій (стадія c)) і/або одночасно з ним за рахунок використання розчину, який містить іони барію і калію. Як було вказано раніше, на стадії а) також можливо агломерувати порошок цеоліту Х, що вже містить іони калію (попередній обмін протіонів цеоліту NaX на іони калію перед стадією а)), і не здійснювати (або здійснювати) стадію d).

Активация (стадія e)), яка є останньою стадією процесу одержання адсорбентів за даним винаходом, призначена для фіксації вмісту води, а також втрат при прожарюванні адсорбенту в оптимальних межах. У загальному випадку здійснюють термічну активацію, яку проводять, переважно, в інтервалі від 200 до 300 °С протягом деякого часу залежно від необхідних вмісту води і втрат при прожарюванні, як правило протягом від 1 до 6 годин.

Агломерати, що одержуються на стадії e) у формі кульок або екструдованих елементів, в загальному випадку мають середній діаметр в інтервалі від 0,4 до 2мм, зокрема, в інтервалі від 0,4 до 0,8мм.

Винахід стосується також використання описаних раніше цеолітових адсорбентів як адсорбуючих агентів, здатних, переважно, замінювати описані в літературних джерелах адсорбуючі агенти на основі цеоліту X з протиіонами, заміщеними на барій, або на основі цеоліту X з протиіонами, заміщеними на барій і калій, і, переважно, у випадках використання, перелічених далі:

- розділення ізомерів ароматичних вуглеводнів  $C_8$ , переважно, ксилолів;
- розділення цукрів;
- розділення багатоатомних спиртів;
- розділення ізомерів заміщеного толуолу, таких як нітротолуол, діетилтолуол, толуїлєндіамін;
- розділення крезолів.

Винахід стосується, переважно, удосконалення способу витягання пара-ксилолу з фракції ізомерів ароматичних вуглеводнів  $C_8$ , який полягає у застосуванні як агента, що адсорбує пара-ксилол, цеолітового адсорбенту за даним винаходом, що використовується в рідкофазних, а також в газофазних способах.

Таким чином, можна виділяти необхідну сполуку препаративною адсорбційною рідинною хроматографією (в періодичному режимі), переважно, з імітованим рухомих шаром, тобто в імітованій протитечії або в імітованій прямиотечії і, більш переважно, в імітованій протитечії.

У загальному випадку робочими умовами промислової адсорбційної установки за типом імітованої протитечії є наступні умови:

- кількість шарів: від 6 до 30;
- кількість зон: щонайменше 4;
- температура: від 100 до 250 °C, переважно, від 150 до 190 °C;
- тиск: в інтервалі від значення тиску початку кипіння ксилолів при технологічній температурі до 3МПа;

співвідношення витрат десорбенту і вихідної суміші: від 0,7 до 2,5 (наприклад, від 0,9 до 1,8 у випадку однієї тільки адсорбційної установки і від 0,7 до 1,4 у випадку адсорбційної установки, комбінованої з кристалізаційною установкою);

ступінь рециркуляції: від 2,5 до 12, переважно, від 3,5 до 6.

При цьому можна послатися на рекомендації в патентах US 2985589, US 5284992 та US 5629467.

Робочі умови промислової адсорбційної установки з імітованою прямиотечією в загальному випадку ті самі, що і для установки, яка працює за принципом імітованої протитечії, за винятком ступеня рециркуляції, який в загальному випадку знаходиться в інтервалі від 0,8 до 7. При цьому можна послатися на патенти US 4402832 та US 4498991.

Десорбуючий розчинник може являти собою десорбент, температура кипіння якого менша температури кипіння вихідної суміші, наприклад, такої, як толуол, але також може являти собою і десорбент, температура кипіння якого більша температури кипіння вихідної суміші, наприклад, такої, як пара-діетилбензол (PDEB). Селективність адсорбентів за даним винаходом для адсорбції пара-ксилолу, який міститься у фракціях ароматичних вуглеводнів  $C_8$ , є оптимальною у випадку, коли їх втрати при прожарюванні, визначені при 900 °C,

знаходяться в загальному випадку в інтервалі від 4,0 до 7,7 % і, переважно, в інтервалі від 4,7 до 6,7 %. Вода і невелика кількість діоксиду вуглецю входять у втрати при прожарюванні.

Однією з кращих методик для характеристики адсорбції молекул в рідкій фазі твердою пористою речовиною є здійснення випробування на проскакування. У

своїй роботі "Principles of Adsorption and Adsorption processes" ("Principes de l'Adsorption et des precedes d'adsorption") Ruthven визначає методику кривих проскакування ("breakthrough curves") як вивчення градієнтного введення компонентів, що адсорбуються.

Методика Shell серії "SMS1471-74 (Shell Method Series SMS 1471-74 Determination of BULK CRUSHING STRENGTH OF CATALYSTS)". Compression-Sieve Method), пов'язана з приладом "BCS Tester", що реалізовується компанією Vinci Technologies і дозволяє визначати опір руйнуванню шару твердих частинок, ґрунтується на наступному принципі: зразок агломерованого адсорбенту, заздалегідь висушеного в сушильній шафі протягом щонайменше 2 годин при 250 °C, в кількості 20см<sup>3</sup> вміщують в металевий циліндр з відомою площею внутрішнього перерізу. До даного зразка за допомогою циліндра прикладають ступінчасто зростаюче зусилля. Дрібні частинки, що утворилися при різних значеннях тиску, відділяють просіюванням і зважують. Сито, що використовується в стандартній методиці Shell, має розмір отворів в світлі 425мкм, що повинне бути адаптоване для агломератів розміром менше 1,6мм, для яких використовують сито з розміром отворів в світлі 200мкм. Опір руйнуванню в шарі визначають за тиском в мегапаскалях (МПа), при якому сумарна кількість дрібних частинок, що пройшли через сито, перевищує 0,5 % мас. зразка. Дане значення одержують, зазначаючи на графіку значення маси дрібних частинок, що утворюються залежно від зусилля, яке прикладається до шару адсорбенту, і інтерполюючи при значенні 0,5 % мас. від сумарної кількості дрібних частинок. Опір руйнуванню в шарі, як правило, знаходиться в інтервалі від декількох сотень кПа до декількох десятків МПа і в загальному випадку знаходиться в інтервалі від 0,3 до 3,2МПа.

A. Синтез кристалів цеоліту X із співвідношенням  $Si/Al=1$ ,  $25\pm0,03$ , діаметром 2,1мкм і співвідношенням  $Na/Al=1$

Готують гель з молярним складом  $2,72 Na_2O-2,8 SiO_2 - Al_2O_3-150 H_2O$

змішуванням силікату натрію, алюмінату натрію і води за допомогою турбінної мішалки; гелю дають дозрівати при 35 °C протягом 20 годин і здійснюють кристалізацію протягом 4 годин при 100 °C.

Одержані кристали після фільтрування і промивання ідентифікуються за результатами рентгеноструктурного аналізу як кристали фожазиту.

Хімічний аналіз твердої речовини дає співвідношення  $Si/Al=1,25\pm0,03$ .

Визначення розмірів кристалів цеоліту здійснюють скануючою електронною мікроскопією: середній розмір становить 2,1 мкм.

В. Синтез кристалів цеоліту X із співвідношенням  $\text{Si}/\text{Al}=1,25\pm 0,03$ , діаметром 1,6мкм і співвідношенням  $\text{Na}/\text{Al}=1$

Готують гель з молярним складом

$3,2 \text{ Na}_2\text{O}-2,8 \text{ SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3-130 \text{ H}_2\text{O}$

змішуванням силікату натрію, алюмінату натрію і води за допомогою турбінної мішалки; гелю дають дозрівати при  $35^\circ\text{C}$  протягом 20 годин і здійснюють кристалізацію протягом 4 годин при  $100^\circ\text{C}$ .

Одержані кристали після фільтрування і промивання ідентифікуються за результатами рентгеноструктурного аналізу як кристали фожазиту.

Хімічний аналіз твердої речовини дає співвідношення  $\text{Si}/\text{Al}=1, 25\pm 0,03$ .

Визначення розмірів кристалів цеоліту здійснюють скануючою електронною мікроскопією: середній розмір становить 1,6мкм.

Приклад 1 (порівняльний)

840г (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини) порошку цеоліту, одержаного за методикою, описаною в п.А, агломерують, добре перемішуючи його з 160г каолініту з родовища басейну Шаранти (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини) і водою в кількості, яка вимагається для забезпечення формування агломератів екструзією. Екструдовані елементи сушать, подрібнюють таким чином, щоб одержати частинки, еквівалентний діаметр яких би дорівнював 0,7мм, потім прожарюють при  $550^\circ\text{C}$  в потоці азоту протягом 2 годин.

В одержаних гранулах здійснюють обмін за допомогою 0,5 М розчину хлориду барію при  $95^\circ\text{C}$  в 4 стадії. На кожній стадії співвідношення об'єму розчину і маси адсорбенту становить 20мл/г, а обмін здійснюють кожний раз протягом 4 годин. Між кожним обміном адсорбент декілька разів промивають з метою видалення з нього надлишку солі. Потім активують при температурі  $250^\circ\text{C}$  протягом 2 годин в потоці азоту.

Ступінь обміну на барій становить 97 %, а втрати при прожарюванні (визначені при  $900^\circ\text{C}$ )

становлять 5,9 %. Об'єм мікропор, виміряний за способом Дубініна за адсорбцією азоту при температурі  $77^\circ\text{K}$  після видалення газів при розрідженні і температурі  $300^\circ\text{C}$  протягом 16 годин, становить  $0,23\text{см}^3/\text{г}$ .)

Потім здійснюють випробування даних адсорбентів на проскакування (способом фронтальної хроматографії) для оцінки їх ефективності. Кількість адсорбенту, використана для такого випробування, становить приблизно 81г.

Методика одержання кривих проскакування включає наступні операції:

- заповнення колонки через сито і розміщення на випробувальному стенді;

- заповнення розчинником при кімнатній температурі;

- поступовий підйом температури адсорбції при подачі розчинника ( $5\text{см}^3/\text{хв}...$ );

- подача розчинника з витратою  $10\text{см}^3/\text{хв}...$  після досягнення заданої температури адсорбції;

- перемикає подачі розчинник/вихідна суміш на подачу вихідної суміші ( $10\text{см}^3/\text{хв}...$ );

- здійснення подачі вихідної суміші протягом часу, достатнього для досягнення термодинамічної рівноваги;

- збір і аналіз ефлюента.

Тиск, достатній для підтримки рідкофазного стану вихідної суміші, становить 1МПа. Температура адсорбції становить  $175^\circ\text{C}$ .

Склад вихідної суміші:

пара-ксилол: 45 % мас;

мета-ксилол: 45 % мас;

ізооктан: 10 % мас. (ізооктан використовується як трасер для оцінки неселективного об'єму і не бере участі в розділенні).

Результати випробувань на проскакування представлені в наведеній далі таблиці.

Селективність пара-ксилолу в порівнянні з мета-ксилолом розрахована за матеріальним балансом.

Вид адсорбенту	Пп.п. <sup>(1)</sup> при $900^\circ\text{C}$	Темп. <sup>(2)</sup>	Адсорбційна здатність <sup>(3)</sup>	Селективність <sup>(4)</sup> $a_{\text{PX/MX}}$	Висота теоретичної тарілки
BaX	5,9 %	$175^\circ\text{C}$	0,176	3,59	3,71

(1) п.п.п.(PAF): втрати при прожарюванні

(2) Темп.: температура адсорбції

(3) Адсорбційна здатність виражена в  $\text{см}^3$  ароматичних вуглеводнів  $\text{C}_8$ , адсорбованих одним грамом адсорбенту

(4) PX: пара-ксилол; MX: мета-ксилол

Також вимірюють механічну міцність за методикою, наведеною в описі даного винаходу. Тиск, необхідний для одержання 0,5 % дрібних частинок, становить 1,80МПа.

Приклад 2 (порівняльний)

840г (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини) порошку цеоліту NaX, одержаного за методикою, описаною в п.В, агломерують, добре перемішуючи його з 160г каоліну (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини) і водою в кількості, що потребується для формування агломератів екструзією. Екструд-

довані елементи сушать, подрібнюють таким чином, щоб одержати частинки, еквівалентний діаметр яких би дорівнював 0,7мм, потім прожарюють при  $550^\circ\text{C}$  в потоці азоту протягом 2 годин.

Обмін на барій здійснюють в умовах, ідентичних умовам прикладу 1 за винятком концентрації розчину  $\text{BaCl}_2$ , яка становить 0,7 М, з подальшим промиванням, висушуванням при  $80^\circ\text{C}$  протягом 2 годин і заключною активацією при  $250^\circ\text{C}$  протягом 2 годин в потоці азоту.

Ступінь обміну на барій становить 97 %, а втрати при прожарюванні (визначені при  $900^\circ\text{C}$ ) становлять 5,8 %. Об'єм мікропор, виміряний за способом Дубініна за адсорбцією азоту при температурі  $77^\circ\text{K}$  після видалення газів при розрідженні і температурі  $300^\circ\text{C}$  протягом 16 годин, становить  $0,235\text{см}^3/\text{г}$ .

Потім здійснюють випробування даних адсорбентів на проскакування (способом фронтальної хроматографії) для оцінки їх ефективності. Кількість адсорбенту, використана для даного випробування, становить приблизно 73г.

Методика випробування, а також склад вихідної суміші є такими самими, як і в прикладі 1.

Вид адсорбенту	Пп.п. <sup>(1)</sup> при 950 °C	Темп. <sup>(2)</sup>	Адсорбційна здатність <sup>(3)</sup>	Селективність <sup>(4)</sup> арх/мх	Висота теоретичної тарілки
ВаХ	5,8 %	175 °C	0,173	3,59	2,20

Також вимірюють механічну міцність за методикою, наведеною в описі даного винаходу. Тиск, необхідний для одержання 0,5 % дрібних частинок, становить 1,65МПа.

У порівнянні з результатами, одержаними з адсорбентом прикладу 1, відмічається чітке поліпшення масоперенесення, помітно менша еквівалентна висота теоретичної тарілки, але також було зазначено, що механічна міцність була значно меншою.

Приклад 3 (порівняльний)

У даному прикладі одержують і випробовують адсорбент попереднього рівня техніки (FR 2789914).

Агломерують цеоліт NaX із співвідношенням Si/Al=1, 25 і співвідношенням Na/Al=1, добре перемішуючи 800 г (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини) порошку цеоліту X, одержаного за методикою, описаною в п.А, 150г каоліну (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини) і 65г колоїдального діоксиду кремнію, що продається під торговою назвою Klebosol®30 (що продавався раніше під назвою Сесасол®30) (який містить 30 % мас. SiO<sub>2</sub> та 0,5 % Na<sub>2</sub>O) з водою в кількості, що вимагається для обробки екструзією. Екструдовані елементи сушать, подрібнюють таким чином, щоб одержати частинки, еквівалентний діаметр яких би дорівнював 0,7 мм, потім прожарюють при 550 °C в потоці азоту протягом 2 годин.

200г одержаних таким чином гранул вміщують в скляний реактор, обладнаний оболонкою, яка забезпечує підтримку температури 100±1 °C, потім

Результати випробувань на проскакування представлені в наведеній далі таблиці.

Селективність пара-ксилолу в порівнянні з мета-ксилолом розрахована за матеріальним балансом.

додають 1,5л водного розчину гідроксиду натрію з концентрацією 100г/л і реакційну суміш перемішують протягом 3 годин. Потім виконують промивання гранул, здійснюючи 3 послідовні операції промивання водою, з подальшим розвантаженням реактора. Ефективність промивання регулюють, вимірюючи кінцеве значення рН промивальної води, яке повинне знаходитися в інтервалі від 10 до 10,5.

Потім здійснюють обмін на бар'ї в умовах, ідентичних умовам прикладу 2, з подальшим промиванням, висушуванням при 80 °C протягом 2 годин і заключною активацією при 250 °C протягом 2 годин в потоці азоту. Ступінь обміну на бар'ї в даному адсорбенті становить 95 %, а втрати при прожарюванні становлять 6,0 %. Об'єм мікропор, виміряний за способом Дубініна за адсорбцією азоту при температурі 77°K після видалення газів при розрідженні і температурі 300 °C протягом 16 годин, становить 0,25см<sup>3</sup>/г.

Потім здійснюють випробування на проскакування (способом фронтальної хроматографії) для оцінки ефективності адсорбенту, одержаного відповідно до описаних раніше умов. Кількість просіяного матеріалу, використана для даного випробування, становить приблизно 77 г.

Методика випробування, а також склад вихідної суміші є такими самими, як і в прикладі 1.

Результати випробувань на проскакування представлені в наведеній далі таблиці.

Селективність пара-ксилолу в порівнянні з мета-ксилолом розрахована за матеріальним балансом.

Вид адсорбенту	Пп.п. <sup>(1)</sup> при 900 °C	Темп. <sup>(2)</sup>	Адсорбційна здатність <sup>(3)</sup>	Селективність <sup>(4)</sup> арх/мх	Висота теоретичної тарілки
ВаХ	6,0 %	175 °C	0,199	3,41	3,45

Тиск, необхідний для одержання 0,5 % дрібних частинок, становить 2,60МПа.

Приклад 3 bis (порівняльний)

У даному прикладі одержують і випробовують адсорбент попереднього рівня техніки (в прикладі 2 патенту FR 2789914 відтворений такий самий адсорбент).

Агломерують цеоліт NaX із співвідношенням Si/Al=1, 25 і співвідношенням Na/Al=1, добре перемішуючи 800г (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини) порошку цеоліту X, одержаного за методикою, описаною в п.А, 150г каоліну (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини), 56г колоїдального діоксиду кремнію, що продається під торговою назвою Kle-

bosol®30 (що продавався раніше під назвою Сесасол®30) (який містить 30 % мас. SiO<sub>2</sub> та 0,5 % Na<sub>2</sub>O) і 6г карбоксиметилцелюлози з водою в кількості, що вимагається для обробки екструзією. Екструдовані елементи сушать, подрібнюють таким чином, щоб одержати частинки, еквівалентний діаметр яких би дорівнював 0,7мм, потім прожарюють при 550 °C в потоці азоту протягом 2 годин.

200г одержаних таким чином гранул вміщують в скляний реактор, обладнаний оболонкою, яка забезпечує підтримку температури 100±1 °C, потім додають 1,5л водного розчину гідроксиду натрію з концентрацією 100г/л і реакційну суміш перемішують протягом 3 годин. Потім виконують промивання гранул, здійснюючи 3 послідовні операції про-



мивання водою, з подальшим розвантаженням реактора. Ефективність промивання регулюють, вимірюючи кінцеве значення рН промивальної води, яке повинне знаходитися в інтервалі від 10 до 10,5.

Потім здійснюють обмін протиіонів на барій в умовах, ідентичних умовам прикладу 2, з подальшим промиванням, висушуванням при 80 °С протягом 2 годин і заключною активацією при 250 °С протягом 2 годин в потоці азоту. Ступінь обміну на барій в даному адсорбенті становить 97,4 %, а втрати при прожарюванні становлять 5,2 %. Об'єм мікропор, виміряний за способом Дубініна за адсорбцією азоту при температурі 77°К після видалення газів при розрідженні і температурі 300° протягом 16 годин, становить 0,244см<sup>3</sup>/г.

Вид адсорбенту	Пп.п. <sup>(1)</sup> при 900 °С	Темп. <sup>(2)</sup>	Адсорбційна здатність <sup>(3)</sup>	Селективність <sup>(4)</sup> а <sub>РХ/МХ</sub>	Висота теоретичної тарілки
ВаХ	5,2 %	175 °С	0,194	3,35	3,89

Тиск, необхідний для одержання 0,5 % дрібних частинок, становить 2,55МПа.

Приклад 4 (відповідно до даного винаходу)

Добре змішують та агломерують 800г (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини) порошку цеоліту NaX, одержаного за методикою, описаною в п.В, 150г каоліну (в перерахунку на еквівалентну кількість прожареної речовини) і 65г колоїдального діоксиду кремнію, що продається під торговою назвою Klebosol®30 (що продавався раніше під назвою Cecasol®30) (який містить 30 % мас. SiO<sub>2</sub> і 0,5 % Na<sub>2</sub>O) з водою в кількості, що вимагається для обробки екструзією. Екструдовані елементи сушать, подрібнюють таким чином, щоб одержати частинки, еквівалентний діаметр яких би дорівнював 0,7мм, потім прожарюють при 550 °С в потоці азоту протягом 2 годин.

200г одержаних таким чином гранул вміщують в скляний реактор, обладнаний оболонкою, яка забезпечує підтримку температури 100±1 °С, потім додають 1,5л водного розчину гідроксиду натрію з концентрацією 100г/л і реакційну суміш перемішують протягом 3 годин. Потім виконують промивання гранул, здійснюючи 3 послідовні операції промивання водою, з подальшим розвантаженням реактора. Ефективність промивання регулюють,

Вигляд адсорбенту	Пп.п. <sup>(1)</sup> при 900 °С	Темп. <sup>(2)</sup>	Адсорбційна здатність <sup>(3)</sup>	Селективність <sup>(4)</sup> а <sub>РХ/МХ</sub>	Висота теоретичної тарілки
ВаХ	6,0 %	175 °С	0,194	3,33	2,26

Також вимірюють механічну міцність за методикою, наведеною в описі даного винаходу. Тиск, необхідний для одержання 0,5 % дрібних частинок, становить 2,40МПа.

Потім здійснюють випробування на проскакування (способом фронтальної хроматографії) для оцінки ефективності адсорбенту, одержаного відповідно до описаних раніше умов. Кількість просіяного матеріалу, використана для даного випробування, становить приблизно 77г.

Методика випробування, а також склад вихідної суміші є такими самими, як і в прикладі 1.

Результати випробувань на проскакування представлені в наведеній далі таблиці.

Селективність пара-ксилолу в порівнянні з мета-ксилолом розрахована за матеріальним балансом. Одержані результати відрізняються від результатів, наведених в прикладі 2 патенту FR 2789914, при тому що спосіб випробування відрізняється.

вимірюючи кінцеве значення рН промивальної води, яке повинне знаходитися в інтервалі від 10 до 10,5.

Потім здійснюють обмін протиіонів на барій в умовах, ідентичних умовам прикладу 2, з подальшим промиванням, висушуванням при 80 °С протягом 2 годин і заключною активацією при 250 °С протягом 2 годин в потоці азоту.

Ступінь обміну на барій в даному адсорбенті становить 95 %, а втрати при прожарюванні становлять 6,0 %. Об'єм мікропор, виміряний за способом Дубініна за адсорбцією азоту при температурі 77°К після видалення газів при розрідженні і температурі 300 °С протягом 16 годин, становить 0,256см<sup>3</sup>/г.

Потім здійснюють випробування даних адсорбентів на проскакування (способом фронтальної хроматографії) для оцінки їх ефективності. Кількість адсорбенту, використана для такого випробування, становить приблизно 76г.

Методика випробування, а також склад вихідної суміші є такими самими, як і в прикладі 1.

Результати випробувань на проскакування представлені в наведеній далі таблиці.

Селективність пара-ксилолу в порівнянні з мета-ксилолом розрахована за матеріальним балансом.

Можна констатувати, що адсорбенти за даним винаходом одночасно поєднують селективність, масоперенесення і механічну міцність, поліпшені в порівнянні з адсорбентами попереднього рівня техніки.