

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491701 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.08.12

(22) Дата подачи заявки
2022.12.12

(51) Int. Cl. *B01J 20/16* (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01)
B01D 53/00 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(54) СМЕСЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

(31) FR2114715

(32) 2021.12.31

(33) FR

(86) PCT/FR2022/052310

(87) WO 2023/126592 2023.07.06

(71) Заявитель:

АРКЕМА ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:

Бувье Людивин, Лутц Сесиль, Лабед
Мари-Лоранс (FR)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к смесям, содержащим по меньшей мере первую совокупность P1 неорганических твердых веществ со среднеобъемным диаметром VAD1 и вторую совокупность P2 неорганических твердых веществ со среднеобъемным диаметром VAD2, отношение VAD2/VAD1 которых составляет 0,10-0,60, включая граничные значения. Настоящее изобретение также относится к применению указанных смесей для каталитических реакций или операций разделения или сушки газов и/или жидкостей.

202491701
A1

202491701
A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-581590EA/042

СМЕСЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

[0001] Настоящее изобретение относится к области цеолитных агломератов и, более конкретно, к слоям цеолитных агломератов.

[0002] Сегодня промышленность широко использует цеолитные агломераты в различных областях, таких как, например, разделение, очистка, сушка, каталитические реакции, в газах или жидкостях. В различных методах разделения, очистки, сушки или других каталитических реакциях жидкость или газ приводятся в более или менее длительный контакт с указанными цеолитными агломератами. В широко распространенных на сегодняшний день методах используются слои агломератов, через которые проходят жидкости или газы, подлежащие обработке. Эти слои агломератов чаще всего загружают в колонны, трубы, картриджи или другие аналогичные емкости, обеспечивающие подачу жидкости или газа, подлежащих обработке, и удаление указанной жидкости или газа после обработки. Кроме того, эти емкости должны быть способны выдерживать более или менее значительные давления, которые присущи используемому технологическому процессу.

[0003] Цеолитные агломераты обычно представляют собой частицы размером от нескольких десятков нанометров до нескольких десятков и даже сотен миллиметров. Однако постоянно возникающая проблема заключается в способе и методах, используемых для заполнения емкостей, поскольку желательно уплотнить слои цеолитных агломератов, чтобы иметь возможность разместить на минимально возможном пространстве максимально возможное количество цеолитных агломератов, то есть уплотнить слои цеолитных агломератов с целью еще большего повышения эффективности и рентабельности промышленных установок.

[0004] На сегодняшний день уже известны различные процессы или способы, имеющие целью уплотнение таких слоев цеолитных агломератов. Общими задачами является лучшее заполнение объема, содержащего цеолитные агломераты для максимального увеличения количества твердого вещества, это должно осуществляться воспроизводимым образом и как можно более равномерно, без ущерба для времени загрузки. В большинстве случаев применяются «механические» устройства и способы, хорошо известные специалисту в данной области, такие как, например:

- равномерное распределение зерен в камере за счет «эффекта дождя» по всему поперечному сечению данной камеры, как указано в документе US 2655273,
- стационарные элементы оборудования, в которых частицы рассеиваются с помощью сжатого воздуха, как указано в документе FR 2288560 A1,
- вращающиеся устройства, которые непосредственно рассеивают частицы, как описано, в частности, в документах FR 2087890, FR 2153380 и FR 2319427 A1,
- мобильное устройство, которое содержит вал, приводимый во вращение с помощью привода, и несколько ступеней гибких отклоняющих элементов, таких как

полосы, как описано в документах EP 007854 A1 и EP 116246 A1.

[0005] В частности, среди этих устройств, известных специалисту в данной области, загрузка из носка заключается в ручной засыпке твердых частиц с помощью гибкого трубопровода, называемого «рукавом», или «носком». Так, в патентной заявке US 2020353434 A1 описана новая система загрузки из носка, которая может принимать спиралевидную форму для ограничения движения твердого материала и, соответственно, предотвращения его разрушения.

[0006] Другие методы загрузки с высокой плотностью описаны в следующих документах:

- FR 2721900, в котором подробно описан процесс Catarac[®], позволяющий достичь плотности загрузки, по меньшей мере, на 10% большей, чем при загрузке из носка, описанной выше,

- EP 0769462 A1 и WO 2006013240 A1, в которых представлен процесс плотной загрузки, известный сегодня под названием Densicat[®], объединяющий устройство и процесс для загрузки емкости разделенным твердым веществом и, в частности, для загрузки неподвижных слоев химического или электрохимического, нефтяного или нефтехимического типа твердыми веществами, которые могут быть представлены в виде шариков, зерен, цилиндров и тому подобного.

[0007] В последнее время все более сложные устройства позволяют загружать и выгружать цеолитные агломераты, как показано, например, в документах CN 111634681 A и US 2021146326 A1, в которых описаны устройства для загрузки и выгрузки адсорбентов с высокоспецифичными системами подачи.

[0008] В дополнение или в качестве альтернативы этим устройствам или процессам механической загрузки существуют также способы с использованием смазочных веществ в твердой форме. Эти методы, в частности, применяются в фармацевтической, косметической, пищевой и нефтехимической промышленности для улучшения сыпучести смесей кристаллов цеолитов или цеолитных агломератов. Это обусловлено тем, что сыпучесть является критическим параметром для многих технологических процессов, когда эти кристаллы или агломераты должны проходить, например, через загрузочный бункер. Так, для обеспечения максимально текучего потока и получения таблеток однородной массы, большинство современных фармацевтических процессов на сегодняшний день предусматривают предварительную стадию смешивания со смазочным веществом. Последнее распределяется на поверхности указанных кристаллов или агломератов и, таким образом, улучшает их сыпучесть.

[0009] Для иллюстрации этого способа можно упомянуть, например, заявку WO 2019120938 A1, в которой описывается процесс заполнения камеры твердыми частицами, которые до этого были подвергнуты предварительной обработке. Эта предварительная обработка заключается в смешивании указанных твердых частиц перед загрузкой в камеру с по меньшей мере одним твердым смазочным веществом, выбранным из насыщенных жирных кислот, имеющих 14 или более атомов углерода, их солей металлов, сложных

эфиров, жирных спиртов, имеющих 14 или более атомов углерода, линейных n-алканов, имеющих 16 или более атомов углерода в твердой форме, фумаровой кислоты, талька и стеарилфумарата натрия. Смазочное вещество вводят при температуре окружающей среды в количестве 0,01-1% масс. по отношению к общей массе смеси твердых частиц и смазочного вещества.

[0010] В патенте US 7927555 B2 описан, в частности, способ загрузки частиц катализаторов, содержащих определенную жидкость, такую как вода или органические соединения, имеющие температуру кипения выше 100°C при 1 атм (0,10 МПа).

[0011] Однако эти технологии, использующие твердое или жидкое смазочное вещество, обладают недостатком, заключающимся в том, что требуется стадия удаления указанного смазочного вещества после загрузки частиц. Это связано с тем, что смазочное вещество может ухудшать эксплуатационные характеристики или снижать эффективность адсорбентов или катализаторов. Кроме того, данная технология может вызывать опасения в связи с присутствием остаточных органических соединений, которые могут приводить к закоксовыванию, образованию отложений, засорению и другим последствиям.

[0012] Другие способы загрузки частиц были представлены, в частности, в документе WO 2015107322, где частицы катализатора загружаются в колонну, с одной стороны, в радиальном направлении, а, с другой стороны, частицы меньшего размера загружаются в эту колонну в осевом направлении. В патенте EP 0891802 B1 представлен загрузчик частиц, который предназначен для загрузки частиц в емкость с образованием слоя частиц, имеющего внешний и внутренний концентрические слои, причем частицы внутреннего и внешнего слоев различаются как по размеру, так и по составу.

[0013] Эти методы, которые можно охарактеризовать как «механические», имеют тот недостаток, что требуют относительно сложных устройств для загрузки отдельных совокупностей частиц, одни из которых расположены в одном определенном порядке, а другие - в другом.

[0014] Настоящее изобретение направлено на преодоление указанных выше проблем, возникающих при использовании способов загрузки известного уровня техники.

[0015] Таким образом, первая задача заключается в предложении средства, обеспечивающего возможность плотной и оптимизированной загрузки твердых частиц в емкость, например в колонну, предназначенную для приема твердых частиц, таких как цеолитные агломераты или частицы катализатора. Другая задача заключается в предотвращении заполнения передних скатов или, по меньшей мере, в предотвращении заполнения передних скатов более чем на 10%.

[0016] Другая задача состоит в увеличении количества активной фазы в слоях цеолитных агломератов или катализатора до заданного объема, для дальнейшего повышения эффективности указанного цеолитного агломерата или указанного катализатора, соответственно.

[0017] Указанные выше задачи решаются, полностью или, по меньшей мере, частично, благодаря нижеследующему изобретению. Другие задачи станут очевидны из

описания изобретения, которое приводится ниже.

[0018] Это связано с тем, что авторы изобретения обнаружили простое, экономичное и эффективное средство, позволяющее уплотнять, то есть делать более плотной, совокупность частиц, загружаемую в емкость, в частности, уплотнять слои цеолитных агломератов (также называемые молекулярными ситами), как неподвижные слои, так и псевдодвижущиеся слои, обычно используемые в каталитических процессах или процессах адсорбции или разделения, и предпочтительно в процессах адсорбции-разделения, но также и в слоях частиц катализаторов.

[0019] Таким образом, в соответствии с первым аспектом, настоящее изобретение относится к смеси, содержащей, по меньшей мере, первую совокупность P1 неорганических твердых веществ со среднеобъемным диаметром VAD1 и вторую совокупность P2 неорганических твердых веществ со среднеобъемным диаметром VAD2, где отношение $VAD2/VAD1$ составляет 0,10-0,60, включая граничные значения, предпочтительно 0,15-0,55, включая граничные значения, преимущественно 0,20-0,50, включая граничные значения, и более конкретно 0,25-0,50, включая граничные значения.

[0020] В одном варианте осуществления изобретения неорганические твердые вещества совокупности P1 имеют среднеобъемный диаметр VAD1 от 0,4 мм до 5 мм, предпочтительно от 0,4 мм до 2,5 мм, более предпочтительно от 0,4 мм до 1 мм и особенно предпочтительно от 0,4 мм до 0,8 мм, включая граничные значения.

[0021] Смесь в соответствии с настоящим изобретением обычно и предпочтительно содержит совокупность P2 неорганических твердых веществ в таком количестве, которое не приводит к значительной вариабельности среднеобъемного диаметра смеси (VADm) в сравнении с VAD1. В частности, смесь в соответствии с изобретением имеет отношение $VADm/VAD1$ более 0,85, предпочтительно более 0,88 и более предпочтительно более 0,90.

[0022] В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения количество неорганических твердых веществ второй совокупности P2 составляет до 25%, предпочтительно до 15%, например, от 0,5% до 25%, лучше от 1% до 15%, по массе, включая граничные значения, относительно объединенных неорганических твердых веществ P1+P2.

[0023] Как правило, и при соблюдении вышеупомянутого отношения $VAD2/VAD1$, неорганические твердые вещества совокупности P2 имеют среднеобъемный диаметр VAD2 менее 2 мм, предпочтительно менее 1 мм, более предпочтительно менее 0,5 мм, более конкретно менее 0,4 мм и обычно менее 0,3 мм. Среднеобъемный диаметр VAD2, в соответствии с предпочтительным аспектом, превышает 0,05 мм и более предпочтительно превышает 0,1 мм. Таким образом, и в соответствии с еще одним предпочтительным аспектом, среднеобъемный диаметр VAD2 составляет от 0,05 мм до 2 мм, предпочтительно от 0,05 мм до 1 мм, более предпочтительно от 0,05 мм до 0,5 мм, более конкретно от 0,1 мм до 0,4 мм, и обычно от 0,1 мм до 0,3 мм, включая граничные значения.

[0024] В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения последнее относится к смеси неорганических твердых веществ, состоящей по меньшей мере из двух совокупностей P1 и P2, только что определенных.

[0025] Неорганические твердые вещества совокупностей P1 и P2 могут быть любой природы. Однако, изобретение особенно подходит для неорганических твердых веществ, выбранных из адсорбентов в целом, таких как цеолиты, оксиды алюминия, силикагели и катализаторы, и более конкретно из цеолитных агломератов, также называемых молекулярными ситами, и твердых катализаторов, будь то в виде порошков, шариков, измельченных материалов, экструдатов, крученой пряжи, формованных изделий или любых других форм, хорошо известных специалисту в данной области техники, и предпочтительно в виде шариков. Предпочтение отдается цеолитным агломератам, также называемым молекулярными ситами, и среди них - агломератам кристаллов цеолита (цеолитов) с по меньшей мере одним связующим, которое является органическим или неорганическим, предпочтительно неорганическим, например, глиной или смесью глин.

[0026] В предпочтительном варианте осуществления смеси изобретения неорганические твердые вещества из совокупностей P1 и P2 имеют идентичную химическую природу или, по меньшей мере, достаточно близкую, в частности, для того, чтобы эти две совокупности способствовали достижению одной и той же желаемой цели при использовании смеси. В соответствии с полностью предпочтительным аспектом, неорганические твердые вещества совокупностей P1 и P2 имеют одинаковую химическую природу.

[0027] Вне связи с какой-либо теорией, можно считать, что неорганические твердые вещества совокупностей P1 и P2 действуют как «смазочное вещество» по отношению друг к другу, что приводит к уменьшению свободного пространства между частицами неорганических твердых веществ и, таким образом, к уплотнению смеси, находящейся в емкости, другими словами, к выигрышу в объеме по сравнению с тем, что наблюдается при наличии одной совокупности неорганических твердых веществ P1 или одной совокупности неорганических твердых веществ P2.

[0028] Изобретение особенно подходит для цеолитных агломератов и твердых частиц катализаторов.

[0029] Согласно еще одному предпочтительному аспекту настоящего изобретения неорганические твердые вещества из совокупности P2 имеют среднюю округлость более 60%, более предпочтительно более 80% и наиболее предпочтительно более 90%.

[0030] Средняя округлость, выраженная в процентах, рассчитывается, как указано в документе WO 2008152319, из моментов распределения окружностей, вписанных в частицу, и касательных к точкам контура частицы, в соответствии со сложной фильтрацией. Она характеризует изменение радиуса кривизны частиц и отражает степень зрелости твердого вещества в процессе истирания. Небольшие неровности имеют большее значение, чем сильно выраженные. Чем ближе форма частиц к идеальной сферичности, тем ближе округлость к 100%.

[0031] В одном варианте осуществления смесь по изобретению преимущественно обладает прочностью слоя на раздавливание, обычно составляющей от нескольких сотен кПа до нескольких десятков МПа, и, как правило, от 0,3 МПа до 3,2 МПа, предпочтительно от 0,3 МПа до 2,5 МПа. Метод измерения прочности слоя на раздавливание, а также другие аналитические методы объясняются далее в описании.

[0032] Смесь по изобретению особенно хорошо подходит для адсорбирующих цеолитных агломератов, будь то молекулярные сита или частицы катализаторов. Смесь изобретения особенно хорошо подходит для твердых частиц цеолитных агломератов.

[0033] В соответствии с предпочтительным аспектом смесь по изобретению содержит или состоит из неорганических твердых веществ, которые представляют собой агломераты кристаллов цеолитов, хорошо известных специалисту в данной области и уже широко описанных в научной и патентной литературе.

[0034] В качестве не ограничивающих примеров, цеолитные агломераты, включенные в смесь настоящего изобретения, представляют собой агломераты кристаллов цеолитов, где цеолиты выбраны из цеолитов типа LTA, предпочтительно цеолитов 3A, 4A и 5A, цеолитов типа FAU, предпочтительно типа X, LSX, MSX или Y, цеолитов типа MFI, предпочтительно типа ZSM-5 и силикалитов, цеолитов P, цеолитов типа SOD (таких как содалиты), цеолитов типа MOR, цеолитов типа CHA (таких как шабазиты), цеолитов типа HEU (таких как клиноптилолиты), а также гомологов, обладающих иерархической пористостью, и смесей двух или более из них во всех соотношениях.

[0035] В соответствии с требованиями настоящего изобретения предпочтение отдается агломератам цеолитов, выбранных из цеолитов типа LTA, предпочтительно цеолитов 3A, 4A и 5A, цеолитов типа FAU, предпочтительно типа X, LSX, MSX или Y, цеолитов P, цеолитов типа SOD (таких как содалиты), цеолитов типа MOR, цеолитов типа CHA (таких как шабазиты), цеолитов типа HEU (таких как клиноптилолиты), а также гомологов, обладающих иерархической пористостью, и смесей двух или более из них во всех соотношениях.

[0036] Вышеупомянутые цеолиты могут быть природными, искусственными или синтетическими, иными словами, природными, модифицированными или синтезированными. Цеолиты обычно содержат один или более типов катионов для обеспечения их электронейтральности. Катионы, присутствующие в цеолитах в естественном виде или после одного или нескольких катионных обменов, хорошо известны специалистам в данной области. Неограничивающие примеры таких катионов включают катионы водорода, щелочных металлов, щелочноземельных металлов, металлов из групп VIII, IB и IIB, и смеси двух или более из них, и обычно примеры катионов включают катионы лития, калия, натрия, бария, кальция, серебра, меди, цинка и смеси двух или более из них во всех соотношениях.

[0037] Особенно предпочтительные смеси по изобретению содержат, в качестве неограничивающих примеров, по меньшей мере первую совокупность P1 цеолитных агломератов и по меньшей мере вторую совокупность P2 цеолитных агломератов, где

цеолитные агломераты являются одинаковыми или разными и выбраны из агломератов цеолитов LTA (таких как 3A, 4A или 5A), X, LSX, MSX и Y.

[0038] Конкретные примеры смесей по изобретению включают смесь агломератов цеолита LTA, например цеолита 3A и цеолита 4A, или смесь агломератов цеолита 4A и агломератов цеолита 5A, смесь агломератов цеолита LSX и агломератов цеолита X, смесь агломератов цеолита MSX и агломератов цеолита X, смесь агломератов цеолита LSX и агломератов цеолита MSX, смесь агломератов цеолита X и агломератов цеолита Y, смесь агломератов цеолита 4A и агломератов цеолита X, и это только некоторые из них.

[0039] Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения неорганические твердые вещества совокупностей P1 и P2 имеют одинаковую природу, то есть, в качестве неограничивающих примеров, образуют смесь, выбранную из группы, состоящей из смесей цеолитных агломератов на основе цеолита LTA (например, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита 3A, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита 4A), смесей цеолитных агломератов на основе цеолита LSX, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита MSX, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита X, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита Y, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита MFI, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита EMT, и других.

[0040] В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения неорганические твердые вещества совокупностей P1 и P2 имеют разную природу, то есть, в качестве неограничивающих примеров, образуют смесь, выбранную из группы, состоящей из смесей цеолитных агломератов на основе цеолита X и агломератов на основе цеолита LSX, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита X и агломератов на основе цеолита MSX, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита MSX и агломератов на основе цеолита LSX, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита X и агломератов на основе цеолита Y, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита X и агломератов на основе цеолита 4A, смесей цеолитных агломератов на основе цеолита 4A и агломератов на основе цеолита 5A, и других, и это только некоторые из них.

[0041] Смесь по изобретению может быть получена любым способом, хорошо известным специалисту в данной области техники, например, путем простого механического смешивания неорганических твердых веществ совокупностей P1 и P2 с помощью обычной мешалки, например, лопастной мешалки, или посредством загрузочного бункера с общим загрузочным каналом, во время загрузки указанной смеси непосредственно в желаемую емкость.

[0042] Смесь по изобретению позволяет полностью или частично устранить недостатки, встречающиеся в известном уровне техники, и, в частности, позволяет повысить плотность заполнения емкости неорганическими твердыми частицами, в частности, такими, которые определены выше. Таким образом, смесь по изобретению позволяет уплотнять слой твердых неорганических частиц, не прибегая при этом к органическому смазочному веществу, которое может оказаться трудноудаляемым и/или оставаться, по меньшей мере, частично в указанной смеси. Как указано выше, в смеси по

изобретению смазывающий эффект наблюдается благодаря определенному соотношению среднеобъемных диаметров совокупностей P1 и P2.

[0043] В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления смесь по настоящему изобретению позволяет увеличить объемную плотность совокупности более чем на 2%, предпочтительно более чем на 5%, более предпочтительно более чем на 7%, преимущественно более чем на 10%, относительно объемной плотности совокупности P1.

[0044] Еще одно преимущество смеси по изобретению заключается в том, что стадия предварительного смешивания может быть исключена путем загрузки неорганических твердых веществ совокупностей P1 и P2 одновременно в емкость. Благодаря наблюдаемому смазочному эффекту неорганические твердые частицы плотно заполняют емкость, без необходимости прибегать к другим методам попеременного заполнения, радиальному/осевому или другому, а также к использованию сложных элементов оборудования, предназначенных для равномерного заполнения емкости, как это часто наблюдается в известном уровне техники.

[0045] Таким образом, загрузка в емкость смеси по изобретению может осуществляться, начиная со смеси неорганических твердых частиц совокупностей P1 и P2, непосредственно или также путем одновременной загрузки, как указано выше. В некоторых случаях и при необходимости можно использовать одно или более вспомогательных средств, способствующих более плотной загрузке смеси по изобретению, причем такие средства хорошо известны специалисту в данной области техники и могут быть выбраны, в качестве неограничивающих примеров, из вибрационного средства, гибкого рукава, средства с лопастью (лопастями) и других, для дальнейшего улучшения однородного распределения смеси по изобретению в желаемой емкости. Однако такие средства, как правило, не являются предпочтительными, поскольку смесь по изобретению обладает совершенно неожиданной сыпучестью, приводящей к простоте загрузки, в частности, в слой, чего еще не наблюдалось при использовании методов, описанных в известном уровне техники.

[0046] Кроме того, было замечено, что смесь по изобретению с совокупностями P1 и P2, соотношение $VAD2/VAD1$ в которой соответствует заявленному, оказывает положительное влияние на массообмен при применении (уменьшение зоны массообмена по сравнению с той, что наблюдалась для совокупности P1). В частности, в некоторых случаях можно было наблюдать уменьшение пористости слоя и без существенного увеличения перепада давления.

[0047] Смесь по настоящему изобретению особенно подходит для заполнения емкости оптимальным образом, то есть оптимальным количеством частиц неорганических твердых веществ на единицу объема. Этот эффект оптимизации количества на единицу объема, иными словами «уплотнения», обусловлен, в частности, очень хорошей сыпучестью смеси по изобретению. Это свойство можно наблюдать для совокупностей неорганических твердых веществ всех размеров, как указано выше.

[0048] Кроме того, было замечено, что улучшенная сыпучесть, благодаря

определенному соотношению VAD1/VAD2, описанному выше, предотвращает разрушение во время загрузки смеси по изобретению, разрушение, часто наблюдаемое за счет истирания, измельчения и других действий, в частности, во время прохождения через загрузочные бункеры.

[0049] Смесь по настоящему изобретению также обладает тем преимуществом, что она подходит для емкостей всех размеров, будь то колонна, труба, реактор или что-либо другое. Вышеупомянутые свойства хорошей сыпучести смеси по изобретению обеспечивают уплотнение во время заполнения и очень хорошую однородность заполнения, а также позволяют существенно оптимизировать гидродинамику потоков в целевых условиях применения.

[0050] Таким образом, смесь по изобретению находит применение во многих областях, как в статическом, так и в динамическом режиме, и например, без ограничения, для разделения газов и/или жидкостей, для операций сушки газов и/или жидкостей, разделения органических молекул, например, углеводов, в газовой и/или жидкой фазе, каталитических реакций в газовой и/или жидкой фазе, и других.

[0051] Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение, не ограничивая, однако, его объем, который определяется прилагаемой формулой изобретения. Физические свойства агломератов по изобретению оценивают с помощью методов, известных специалисту в данной области, основные из которых приведены ниже.

Метод измерения

Потеря при прокаливании (LOI):

[0052] Потерю при прокаливании определяют в окислительной атмосфере, путем прокалывания образца на воздухе при температуре $950^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$, как описано в стандарте NF EN 196-2 (апрель 2006). Стандартное отклонение измерения составляет менее 0,1%.

Плотность:

[0053] Насыпная плотность цеолитных агломератов по настоящему изобретению измеряется, как описано в стандарте DIN 8948/7.6 или стандарте ASTM D4164, в зависимости от размера тестируемого агломерированного материала.

[0054] Для определения объемной плотности определенное количество смеси из агломерированных шариков помещают в мерный цилиндр объемом 250 мл. Тестируемый образец помещают в систему трамбовки (система встряхивания типа JEL STAV 2003 Stampf) и утрамбовывают в течение 10 мин, т.е. 2400 встряхиваний. Получение постоянного объема подтверждается добавлением дополнительных 2 мин утрамбовки. Плотность заполнения или объемная плотность рассчитывается путем измерения веса смеси в тестируемом образце и занимаемого объема. Перед проведением измерений агломераты оставляют для восстановления влажности, чтобы исключить колебания веса при измерении плотности.

[0055] Измерение потери при прокаливании, LOI, проводится для того, чтобы можно было привести результаты измерений плотности к безводному значению.

Среднеобъемный диаметр частиц:

[0056] Среднеобъемный диаметр неорганических твердых частиц определяется с помощью прибора CamSizer® компании Microtrac путем анализа гранулометрического состава образца адсорбирующего материала методом визуализации в соответствии со стандартом ISO 13322-2:2006, с использованием конвейерной ленты, позволяющей образцу проходить перед объективом камеры.

[0057] Среднеобъемный диаметр впоследствии рассчитывается по гранулометрическому составу с применением стандарта ISO 9276-2:2001. Точность составляет порядка 0,01 мм для диапазона среднеобъемных диаметров твердых частиц, которые могут быть использованы в контексте настоящего изобретения.

Измерение округлости:

[0058] Для каждого тестируемого образца с помощью аппарата Alpa 500 Nano отбираются 10000 частиц, и для каждой частицы рассчитываются параметры удлинения и округлости. Математические инструменты, используемые для их расчета, разработаны в докторской диссертации E. Pirard (1993, University of Liège, 253 p) под названием «Morphométrie euclidienne des figures planes. Applications à l'analyse des matériaux granulaires» («Евклидова морфометрия плоских фигур. Применение в анализе гранулированных материалов»). Документ, озаглавленный «The descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology» («Описательное и количественное представление формы и морфологии частиц»), доступен по ссылке ISO/DIS 9276-6.

[0059] Средняя округлость выражается в процентах и рассчитывается из моментов распределения окружностей, вписанных в частицу и касательных к точкам контура частицы, в соответствии со сложной фильтрацией, как уже указывалось выше. Она характеризует изменение радиуса кривизны частиц и отражает степень зрелости зерна в процессе истирания. Небольшие неровности имеют большее значение, чем сильно выраженные. Чем ближе форма частиц к идеальной сферичности, тем ближе округлость к 100%.

Механическая прочность:

[0060] Для характеристики механической прочности смеси неорганических твердых веществ по изобретению выбран метод, соответствующий стандарту ASTM D 7084-04, который позволяет определить прочность твердого слоя на раздавливание. Возрастающую силу прикладывали в стационарных фазах через поршень к образцу агломератов объемом 20 см³, помещенному в металлический цилиндр с известным внутренним сечением.

[0061] Мелкие фракции, полученные на различных фазах стационарного давления, отделяли с помощью просеивания и взвешивания. Используемые сита подходят для обработки агломератов размером менее 1000 мкм. Сита 200 мкм, 80 мкм и 40 мкм использовали для смесей со среднеобъемным диаметром соответственно от 500 мкм до 1000 мкм, от 180 мкм до 500 мкм и от 50 мкм до 180 мкм.

[0062] На графике, представляющем суммарную массу мелких частиц, полученную в зависимости от силы, приложенной к слою смеси твердых частиц, прочность слоя на

раздавливание (BCS) определяли путем интерполяции приложенной нагрузки, равной 0,5% масс. накопленных мелких частиц, и расчета соответствующего давления в МПа, причем интерполированная сила приводится относительно площади поверхности внутреннего сечения цилиндра.

Примеры

Пример 1 (по изобретению)

[0063] Два адсорбента получали из кристаллов фожазитового цеолита типа X, среднечисловой размер кристаллов которого составляет 0,6 мкм.

Получение адсорбента 1 (совокупность P1):

[0064] Готовили однородную смесь и агломерировали 800 г кристаллов цеолита со 160 г каолина (выражены в прокаленном эквиваленте) и 60 г коллоидного диоксида кремния, продаваемого под торговым названием Klebosol™ 30N50 (содержащего 30% масс. SiO₂ и 0,5% масс. Na₂O), в смесителе-грануляторе Eirich. Включали мешалку и постепенно вводили воду до тех пор, пока влажность смеси не достигала приблизительно 36%. Скорость вращения мешалки регулировали таким образом, чтобы получить шарики со средним размером приблизительно 0,7 мм. Агломераты размером более 1 мм и мелкие частицы размером менее 0,315 мм удаляли просеиванием. Полученные таким образом шарики сушили и затем прокаливали при температуре 550°C (обжиг глины) в токе азота в течение 2 ч. Среднеобъемный диаметр VAD1 полученных шариков (совокупность P1) составлял 0,662 мм, и объемная плотность (приведенная к безводному состоянию) составляла 0,613.

Получение адсорбента 2 (совокупность P2):

[0065] Второй адсорбент получали согласно той же самой методике, но при увеличении скорости перемешивания, чтобы получить агломераты со средним размером, близким к 0,150 мм. Затем агломераты шлифовали в чашевом грануляторе, чтобы сформировать однородные шарики. Отбор с помощью просеивания осуществляли таким образом, чтобы получить шарики размером от 0,08 мм до 0,180 мм. Шарики сушили и затем прокаливали при 550°C (обжиг глины) в токе азота в течение 2 ч. Среднеобъемный диаметр VAD2 полученных шариков (совокупность P2) составлял 0,137 мм, и объемная плотность (приведенная к безводному состоянию) составляла 0,563.

Характеристика смеси совокупность P1+совокупность P2:

[0066] Смесь из совокупностей P1 и P2 в массовых соотношениях 90% P1 и 10% P2 получали далее в спиральном смесителе Turbula. Соотношение VAD2/VAD1 было равно 0,21.

[0067] Значение среднеобъемного диаметра смеси (VADm), согласно описанному выше способу, довольно близко к среднеобъемному диаметру совокупности 1 (VAD1=0,662 мм), более конкретно, VADm/VAD1=0,87.

[0068] Также измеряли объемную плотность смеси и отмечали прирост на 10,7% по сравнению с объемной плотностью, наблюдаемой для совокупности 1.

[0069] Данный пример наглядно показывает, что смесь по изобретению позволяет

существенно увеличить объемную плотность совокупности 1, сохраняя при этом практически неизменным среднеобъемный диаметр.

Пример 2 (по изобретению):

[0070] Адсорбент 3 получали согласно той же методике, что использовалась для адсорбента 2, в то же время изменяли скорость перемешивания, чтобы получить агломераты со средним размером, близким к 0,20 мм. Затем агломераты шлифовали в чашевом грануляторе, чтобы сформировать однородные шарики. Отбор с помощью просеивания осуществляли таким образом, чтобы получить шарики размером от 0,125 мм до 0,315 мм. Шарики сушили и затем прокаливали при 550°C (обжиг глины) в токе азота в течение 2 ч.

[0071] Среднеобъемные диаметры VAD2 полученных шариков (совокупность P2) и их объемная плотность (приведенная к безводному состоянию) составляли 0,210 мм и 0,574, соответственно.

Характеристика смеси совокупность P1+совокупность P2 (адсорбент 3):

[0072] Смесь из совокупностей P1 (примера 1) и P2 (адсорбент 3, полученный выше) в массовых соотношениях 90% P1 и 10% P2 далее получали в спиральном смесителе Turbula. Соотношение VAD2/VAD1 было равно 0,32.

[0073] Значение среднеобъемного диаметра смеси (VADm), согласно описанному выше способу, довольно близко к среднеобъемному диаметру совокупности 1 (VAD1=0,662 мм), более конкретно, VADm/VAD1=0,89.

[0074] Также измеряли объемную плотность смеси и отмечали прирост на 9,4% по сравнению с объемной плотностью, наблюдаемой для совокупности 1.

[0075] Данный пример наглядно показывает, что смесь по изобретению позволяет существенно увеличить объемную плотность совокупности 1, сохраняя при этом практически неизменным среднеобъемный диаметр.

Пример 3 (по изобретению):

[0076] Новый адсорбент, адсорбент 4, получали таким же образом, как и адсорбенты 2 и 3, описанные выше, в то же время изменяя скорость перемешивания, чтобы получить агломераты со средним размером, близким к 0,30 мм. После прохождения агломератов в барабанный гранулятор отбор с помощью просеивания осуществляли таким образом, чтобы получить шарики размером от 0,18 мм до 0,40 мм. Шарики сушили и затем прокаливали при 550°C (обжиг глины) в токе азота в течение 2 ч. Среднеобъемный диаметр VAD2 полученных шариков (совокупность P2) и их объемная плотность (приведенная к безводному состоянию) составляли 0,318 мм и 0,606, соответственно.

Характеристика смеси совокупность P1+совокупность P2 (адсорбент 4):

[0077] Смесь из совокупностей P1 (примера 1) и P2 (адсорбент 4) в массовых соотношениях 90% P1 и 20% P2 далее получали в спиральном смесителе Turbula. Соотношение VAD2/VAD1 было равно 0,48.

[0078] Значение среднеобъемного диаметра смеси (VADm), согласно описанному выше способу, довольно близко к среднеобъемному диаметру совокупности 1

($VAD1=0,662$ мм), более конкретно, $VADm/VAD1=0,89$.

[0079] Также измеряли объемную плотность смеси и отмечали прирост на 7,1% по сравнению с объемной плотностью, наблюдаемой для совокупности 1.

[0080] Данный пример наглядно показывает, что смесь по изобретению позволяет существенно увеличить объемную плотность совокупности 1, сохраняя при этом практически неизменным среднеобъемный диаметр.

Сравнительный пример 1:

[0081] Другой адсорбент получали согласно той же самой методике (в соответствии с методиками, описанными выше для адсорбентов 3 и 4), но при этом изменяли скорость перемешивания, чтобы получить агломераты со средним размером, близким к 0,45 мм.

[0082] Затем агломераты шлифовали в барабанном грануляторе, чтобы сформировать однородные шарики. Отбор с помощью просеивания осуществляли таким образом, чтобы получить шарики размером от 0,40 мм до 0,50 мм. Шарики сушили и затем прокаливали при 550°C (обжиг глины) в токе азота в течение 2 ч.

[0083] Среднеобъемный диаметр $VAD2$ полученных шариков (совокупность P2) и их объемная плотность (приведенная к безводному состоянию) составляли, соответственно, 0,441 мм и 0,607.

Характеристика смеси совокупность P1+совокупность P2 (сравн. адсорбент 1):

[0084] Смесь из совокупностей P1 и P2 (сравн. 1) в массовых соотношениях 90% P1 и 10% P2 получали далее в спиральном смесителе Turbula. Соотношение $VAD2/VAD1$ было равно 0,67.

[0085] Значение среднеобъемного диаметра смеси ($VADm$) согласно описанному выше способу было практически идентично значению среднеобъемного диаметра совокупности 1 ($VAD1=0,662$ мм), более конкретно, $VADm/VAD1=0,97$.

[0086] Также измеряли объемную плотность смеси, и отмечали, что нет никакого прироста, более того, были даже потери в плотности на -0,4% по сравнению с объемной плотностью, наблюдаемой для совокупности 1.

[0087] Значения, полученные в примерах 1, 2 и 3 и сравнительном примере 1, приведены в таблице 1 ниже.

Таблица 1

Пример	$VAD2/VAD1$	Прирост в DT (%)	$VADm/VAD1$	Отношение по массе P2/(P1+P2)
1	0,21	10,7	0,87	10%
2	0,32	9,4	0,89	10%
3	0,48	7,1	0,89	20%
Сравнительный пример 1	0,67	- 0,4	0,97	10%

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Смесь, содержащая по меньшей мере первую совокупность P1 неорганических твердых веществ со среднеобъемным диаметром VAD1 и вторую совокупность P2 неорганических твердых веществ со среднеобъемным диаметром VAD2, где отношение $VAD2/VAD1$ составляет 0,10-0,60, включая граничные значения, предпочтительно 0,15-0,55, включая граничные значения, преимущественно 0,20-0,50, включая граничные значения, и более конкретно 0,25-0,50, включая граничные значения.

2. Смесь по п.1, в которой неорганические твердые вещества совокупности P1 имеют среднеобъемный диаметр VAD1 от 0,4 мм до 5 мм, предпочтительно от 0,4 мм до 2,5 мм, более предпочтительно от 0,4 мм до 1 мм и особенно предпочтительно от 0,4 мм до 0,8 мм, включая граничные значения.

3. Смесь по п.1 или п.2, в которой отношение $VADm/VAD1$ составляет более 0,85, предпочтительно более 0,88 и более предпочтительно более 0,90, где VADm представляет собой среднеобъемный диаметр указанной смеси.

4. Смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой количество неорганических твердых веществ второй совокупности P2 составляет до 25%, предпочтительно до 15%, например, от 0,5% до 25%, лучше от 1% до 15%, по массе, включая граничные значения, относительно объединенных неорганических твердых веществ P1+P2.

5. Смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой среднеобъемный диаметр неорганических твердых веществ совокупности P2 составляет менее 2 мм, предпочтительно менее 1 мм, более предпочтительно менее 0,5 мм, более конкретно менее 0,4 мм и обычно менее 0,3 мм.

6. Смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой среднеобъемный диаметр неорганических твердых веществ совокупности P2 составляет более 0,05 мм и более предпочтительно более 0,1 мм.

7. Смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой неорганические твердые вещества выбраны из адсорбентов и катализаторов, и более конкретно из цеолитных агломератов, также называемых молекулярными ситами, и твердых катализаторов, будь то в виде порошков, измельченных материалов, экструдатов, крученой пряжи, формованных изделий или любой другой формы.

8. Смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой неорганические твердые вещества представляют собой агломераты кристаллов цеолитов, причем указанные цеолиты выбраны из цеолитов типа LTA, предпочтительно цеолитов 3A, 4A и 5A, цеолитов типа FAU, предпочтительно типа X, LSX, MSX или Y, цеолитов типа MFI, предпочтительно типа ZSM-5 и силикалитов, цеолитов P, цеолитов типа SOD, цеолитов типа MOR, цеолитов типа CHA, цеолитов типа HEU, а также гомологов, обладающих иерархической пористостью, и смесей двух или более из них во всех соотношениях.

9. Смесь по любому из предшествующих пунктов, выбранная из смесей из по меньшей мере первой совокупности P1 цеолитных агломератов и по меньшей мере второй

совокупности P2 цеолитных агломератов, где цеолитные агломераты являются одинаковыми или различными и выбраны из агломератов цеолитов LTA (таких как 3A, 4A или 5A), X, LSX, MSX и Y.

10. Применение смеси по любому из предшествующих пунктов, в статическом или динамическом режиме, для разделения газов и/или жидкостей, для операций сушки газов и/или жидкостей, разделения органических молекул в газовой и/или жидкой фазе, каталитических реакций в газовой и/или жидкой фазе, и других.

По доверенности