

## 5.6. Кристаллизация

NaX. Цеолит CaX адсорбирует разветвленные алканы и спирты, бензол, циклогексан и их низшие гомологи с критическим диаметром  $\approx 0,8$  мк. На CaX сорбируются соединения ароматического характера с разветвленными радикалами или большой молекулярной массой, например 1,3,5-триэтилбензол, 1,3-дихлорбензол. Последние адсорбируются цеолитом NaX.

Процессы разделения углеводородов на цеолитах широко применяются в промышленности. Так, адсорбцией на цеолите CaA из керосин-газойлевых фракций выделяют нормальные алканы  $C_{10}$ - $C_{18}$ , которые далее используют для микробиологического получения белков, а также для производства биологически разлагаемых моющих веществ. Адсорбция проводится, как правило, в паровой фазе, так как в случае жидкофазного процесса трудно с достаточной полнотой отделить несорбируемые компоненты от слоя сорбента. При десорбции алканов в качестве вытеснителей используют пентан, гексан, аммиак.

В последние годы предложены и успешно применяются комбинированные методы облагораживания бензинов — повышения их октанового числа. В этих процессах адсорбционная депарафинизация бензиновых фракций на цеолитах сочетается с изомеризацией, риформингом и алкилированием.

Адсорбция на цеолитах применяется и для выделения неразветвленных алкенов  $C_{10}$ - $C_{18}$  из смесей с алканами. Процесс на калий-бариевой форме цеолитов X и Y в промышленности используется для извлечения п-ксилола из смеси аренов  $C_8$ , и степень извлечения п-ксилола значительно выше, чем при кристаллизации. Цеолиты являются прекрасными осушителями газов и жидкостей, а также хорошими поглотителями сернистых соединений.

Цеолиты используют и при анализе углеводородных смесей в качестве неподвижной фазы в газоадсорбционной хроматографии. В частности, использование цеолитов типа NaX и CaX позволяет решить сложную задачу анализа алкано-циклоалкановой части бензиновых фракций.

Метод кристаллизации применяется для выделения из смесей определенного компонента или группы компонентов, имеющих наиболее высокие температуры плавления. Кристаллизация получила промышленное применение как метод депарафинизации в производстве смазочных масел, а также для выделения индивидуальных углеводородов, в частности п-ксилола из смеси с другими изомерами ксилолов и этилбензолом. п-Ксилол образует эвтектические смеси с аренами  $C_8$ , и его температура плавления ( $13,26$  °C) на  $38,5$  °C превышает температуру плавления о-ксилола — ближайшего по этому показателю изомера — и на  $61$  °C температуру плавления наиболее близкого кипящего м-ксилола.

При понижении температуры смеси заданного состава А до  $0$  °C начнется выпадение кристаллов п-ксилола, а состав жидкой фазы постоянно смещается при дальнейшем снижении температуры вдоль кривой равновесия до приближения к эвтектической точке ( $-52,7$  °C). При этой температуре кристаллизуется эвтектическая смесь, и вся система затвердевает, поэтому для выделения п-ксилола охлаждение не доводят до эвтектической температуры и кристаллы п-ксилола отделяют фильтрованием или центрифугированием.

Присутствие в смеси кроме м-ксилола других изомеров приводит к снижению температуры кристаллизации эвтектической смеси до  $-101$  °C. При осуществлении процесса в промышленности смесь ксилолов охлаждают до  $60$ - $70$  °C и отделяют п-ксилол.

Полное разделение твердой и жидкой фаз практически невозможно: в кристаллах неизбежно остается некоторое количество маточного раствора за счёт адсорбции на поверхности, включений в порах и полостях кристаллов, проникновения в трещины под действием капиллярных сил. Поэтому п-ксилол приходится очищать перекристаллиза-