



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201938264 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：108124183

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*B01J20/18 (2006.01)**C07C7/13 (2006.01)**C07C15/08 (2006.01)*

(30)優先權：2014/08/05

法國

1457624

(71)申請人：法商 IFP 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

法國

法商愛克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：拉若許 凱瑟琳 LAROCHE, CATHERINE (FR)；布佛 路迪凡 BOUVIER, LUDIVINE (FR)；路茲 席索 LUTZ, CECILE (FR)；布朵特 阿諾得 BAUDOT, ARNAUD (FR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 45 頁

(54)名稱

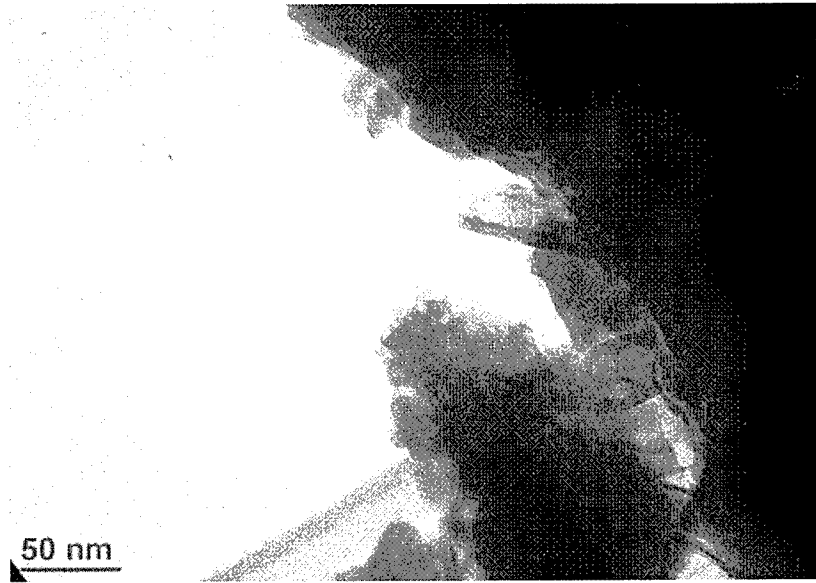
包含具階層式孔隙度沸石之沸石吸附劑及對二甲苯之分離方法

(57)摘要

本發明係關於含有鋇或鋇及鉀之基於具階層式孔隙度沸石之沸石吸附劑，其用於自含有 8 個碳原子之芳族溶離份分離對二甲苯之用途，以及自含有 8 個碳原子之芳族溶離份分離對二甲苯之方法。

The present invention relates to zeolite adsorbents based on zeolites with hierarchical porosity containing barium or barium and potassium, to uses thereof for the separation of para-xylene from aromatic fractions containing 8 carbon atoms, and also to the process for separating para-xylene from aromatic fractions containing 8 carbon atoms. 文件中有使用其他字體，請調整字體（中文字請設定為新細明體、英文字請設定為 Times New Roman）。

指定代表圖：



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含具階層式孔隙度沸石之沸石吸附劑及對二甲苯之分離方法

【英文發明名稱】

ZEOLITE ADSORBENTS COMPRISING A ZEOLITE WITH
HIERARCHICAL POROSITY AND PROCESS FOR SEPARATING
PARA-XYLENE

【技術領域】

本發明係關於包含具階層式孔隙度沸石之沸石吸附劑，其可用於分離二甲苯異構體，且尤其自主要含有鄰二甲苯、間二甲苯及對二甲苯、乙基苯及其類似物之C8芳族烴混合物分離對二甲苯之領域。

【先前技術】

對二甲苯為石油化學之主要中間物之一。其轉化為對苯二甲酸酐或對苯二甲酸或轉化為對苯二甲酸甲酯，接著隨後與例如二乙二醇縮聚。所獲得之聚酯PET接著轉化為尤其用於紡織行業、封裝飲料及類似用途之合成纖維或樹脂。

對二甲苯一般藉由結晶或藉由工業層析(亦稱為藉由模擬移動床吸附分離)與其他C8芳族異構體分離。結晶分離技術現今代表對二甲苯總產量之小於20%，而模擬移動床吸附分離法現今代表此對二甲苯產量之約80%至約85%。最後，對二甲苯總產量之約2%來源於兩種上述技術之組合，其中結晶用作精製步驟。

工業層析分離技術以液相或氣相執行，但工業層析分離最一般以液相執行。

模擬移動床分離在本文中從廣義上進行理解，亦即其可為模擬逆流或模擬並流或「Varicol」方法。此族方法之共同特徵為將固體吸附劑用於固定床中，且藉助於一組開關閥或藉助於稱為旋轉閥之複雜單一閥調節與吸附劑接觸之液體或視情況存在之氣體之流量。

當此等方法中用作吸附劑之固體吸附劑的活性成分為沸石時，其以粉末(結晶)形式獲得，且在工業規模上較佳以聚結物形式使用。以小片、珠粒或擠出物形式聚結之此等沸石吸附劑一般由以下組成：構成關於吸附之活性成分的沸石粉末，及由意欲確保呈珠粒或擠出物形式之結晶體(一般稱為晶粒)黏結之黏合劑。

此黏合劑亦使晶粒具有足夠機械強度以耐受在其用於單元期間所經受之機械應力。此等機械應力為形成細粒之原因，其使得在方法之操作時間中效能劣化。

用模擬移動床(SMB)分離二甲苯之方法近幾十年已經歷多次技術改良，尤其關於流體分佈平穩狀態，但關於固體吸附劑之粒度特徵之改變相對少。

描述用於分離對二甲苯之沸石吸附劑之化學及微觀特徵的先前技術文獻特別充足，且可提及例如專利US 3 558 730、US 3 663 638、US 3 960 774、US 7 820 869、US 7 812 208、US 8 283 274、US 8 530 367及US 8 735 643。

關於此等固體吸附劑之化學特徵之通用教示為必需使用八面沸石結構之沸石(沸石LSX、X或Y)，且其中補償離子為大量 Ba^{2+} 離子或大量 Ba^{2+} 離子及少量 K^{+} 離子。

此外，關於吸附劑之微觀特徵之通用教示為可使用尺寸較佳小

於1.6 μm (數均直徑)之沸石X結晶。一些最新文獻教示使用尺寸小於0.5 μm (US 2009/326 308)或尺寸在0.1 μm 與0.4 μm 之間(CN1267185C)的基於沸石X結晶之吸附劑，以改良歸因於與以上所提及習知吸附劑相比此等吸附劑之材料轉移增加之二甲苯異構體分離方法之效能。

此外，在催化領域中，尤其在加氫裂解方法中，當使用沸石載體時，常見做法為尋求藉由經合成後處理在沸石FAU(沸石Y)結晶中產生中孔以改良分子與該等沸石之微孔的可接近性。

Inayat等人之研究(Angew. Chem. Int. Ed., (2012), **51**, 1962-1965)教示可合成中孔性沸石X結晶。因此可預期與微孔之可接近性相對於習知X結晶有所改良。因此，熟習此項技術者將傾向於希望使用此類中孔性沸石X結晶以形成分離二甲苯異構體之有效吸附劑。

然而，此公開案(Inayat, 同上)展示合成之中孔性沸石NaX之微孔體積相對於習知沸石NaX減小23%。此與儘可能大之選擇性吸附體積完全矛盾，此情況為用於分離二甲苯異構體之吸附劑所需。

在材料轉移假設增加與微孔體積確定減小之間，此觀測結果不可避免，不可預測用於分離二甲苯異構體之用中孔性沸石X結晶製備之吸附劑之效能。

另一方面，關於吸附劑之宏觀特徵之通用教示為可藉由在含鹼鹼性溶液作用下使黏合劑轉變為沸石來增加活性物質之含量，以使得製成品含有降低量之非沸石相，其可參考呈粉末形式之僅由沸石構成之吸附劑自吸附量度或自XRD峰強度定量。此外，此為達到吸附目的使黏合劑轉變為活性物質有可能保持聚結物之機械強度(US 8 530 367)，其必需在其用於單元期間耐受機械應力。

與模擬移動床方法之分佈平穩狀態技術關聯明確描述沸石吸附劑之粒度及形態特徵之先前技術文獻十分罕見且明顯精確度小。目前，熟習此項技術者似乎並不會尤其具有教示如何根據用以形成吸附劑之沸石X結晶之特性選擇吸附劑之最佳粒度特徵之任何可獲得之文獻。

一些先前提及之文獻(例如US 3 960 774, US 7 812 208, US 2009/326 308)提及常見聚結技術(擠壓，視情況隨後壓碎，用截頭圓錐體混合器(例如Nautamix[®])、用造粒滾筒、滾圓機聚結)以獲得與用於吸附劑之沸石X結晶之直徑無關粒度類別在0.25 mm至1.2 mm範圍內(16-60標準US篩孔尺寸)之呈擠出物、球或珠粒形式之吸附劑。在文獻US 2011/105 301之實例1中，作者揭示藉由在造粒滾筒中聚結(「翻滾」)，隨後以0.35 mm至0.8 mm範圍內之粒度類別篩分獲得之呈聚結形式之吸附劑。

在此等文獻中，關於吸附劑粒度之數值指示實際上對應於用於選擇聚結物之兩種金屬網之篩孔孔徑，亦即其對應於分佈之最小及最大聚結物之下限及上限，但並不提及平均直徑值。

專利CN1267185強調狹窄粒度分佈對於改良工業單元中吸附劑填充之重要性：其揭示呈直徑在0.35 mm與0.8 mm之間的粒子形式之基於尺寸在0.1 μm 與0.4 μm 之間的X結晶之吸附劑，且符合以下分佈：粒度類別0.60 mm至0.80 mm為20重量%至25重量%，粒度類別0.46 mm至0.60 mm為50重量%至60重量%，且粒度類別0.35 mm至0.46 mm為20重量%至30重量%。

倘若經由標準形成技術獲得之聚結物之粒度分佈一般遵循對數

常態定律，則分佈在0.25 mm與1.2 mm之間(例如在US 7 820 869及US 2009/326 308中)或0.35 mm與0.8 mm之間(例如在US 2011/105 301中)的粒度對應於自聚結物篩分獲得之分佈的重均直徑，其為大約中值，亦即根據分佈之標準差為約0.55 mm至0.65 mm。

文獻US 8 530 367僅揭示藉由擠壓、壓實或聚結獲得之呈珠粒或擠出物形式之吸附劑之數均直徑，亦即0.4 mm至2 mm且尤其0.4 mm至0.8 mm範圍內之數均直徑，但並未提及分佈之最小及最大聚結物之下限及上限。簡單陳述為最細聚結粒子可藉由旋風分離及/或篩分移除，及/或過粗糙之粒子藉由例如篩分或壓碎(例如在擠出物之情況下)移除。

應注意，0.4 mm之數均直徑視分佈之標準差而定對應於較高體積平均直徑，通常為0.45 mm至0.55 mm，且類似地，0.8 mm之數均直徑將對應於約0.9 mm至1.0 mm之體積平均直徑。US 7 452 840及US 8 530 367之文獻之實例揭示藉由擠壓獲得之當量直徑等於0.7 mm之聚結物，對於自2.1 μm 之習知沸石X結晶製備之聚結物與自直徑低至1.6 μm 之沸石X結晶製備之聚結物，其經歷壓碎及篩分。

因此，先前技術展示與用於吸附劑之沸石X結晶之特性無關，吸附劑之粒度保持不變。

若提及如 Ruthven 在 Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 第243頁中所述對材料轉移阻力之理論表述，則吸附劑之尺寸為視情況設法降低以促進材料轉移之參數，因為結晶(亦稱為「大孔阻力」)之間的擴散阻力與吸附劑直徑之平方成正比。然而，吸附劑尺寸之降低受接著將吸附劑用於工業應用期間具有之衝擊限

制，因為吸附劑之粒度會決定工業單元中之壓力損失及填充之均一性。

此外，與混凝土顆粒相關之文獻中已知，對於由寬粒度分佈之不規則形狀之粒子組成之混合物，若粒子之形狀背離球度，則密實度降低。此外，密實度隨粒度分佈之擴展而增加，因為小粒子可進入較大粒子之間所產生之間隙中(Cumberland及Crawford, *The Packing of particles*, Elsevier, Amsterdam, (1987)；German, *Introduction to particle packing in Powder packing characteristics*, (1989) 第1-20頁)。

最大化以在既定吸附劑下獲得最大產率所需之吸附劑床之密實度亦視填充模式而定。必須儘可能緻密地在工業單元中填充吸附劑，以便儘可能降低珠粒之間所留之空隙分數(床孔隙度： ε_b)。

不採取特定照護之「疏鬆」裝載與「緻密」裝載之間的差異容易達整體填充密度之10% (每立方公尺床中吸附劑之公克數)。進行緻密裝載之所選方法在於在整個床表面上產生均質吸附劑「雨」，且使層面足夠緩慢地升高(若干小時)。實現此目的存在各種商業裝置(Densicat[®]、Catapac[®]、Calipac[®])。原理在於經由一系列水平條帶或旋轉之滾輪(以明確確定之角速度)使吸附劑恢復以控制之速率垂直接動，以便將吸附劑自中間噴塗於周邊。

專利申請案WO 2008/152 319描述經由尤其有利之形成技術，亦即霧化獲得之具有控制尺寸及形態且具有極高球度之聚結物。該文獻展示可藉由霧化獲得足夠緻密且機械強度高且具有極優良球度之尺寸範圍(平均直徑)在50 μm 至600 μm 且較佳50 μm 至500 μm 之珠粒。然

而，該文獻並不教示如何根據沸石結晶之特性選擇吸附劑之最佳特徵(尤其尺寸及形態)。

此外，旨在不斷尋求以改良自含有8個碳原子之芳族溶離份分離對二甲苯之製造效率。為實現此目的，上述先前技術教示一種解決方法可改良吸附劑內之顆粒間材料轉移，且增加每床體積中吸附劑之量且降低床之孔隙度，亦即具有可獲得之更為密實且更緻密之吸附劑床。

根據如 Ruthven 在 Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 第243頁中所述之材料轉移阻力之理論表述，實現此目的之一種解決方法亦為減小沸石吸附劑珠粒之尺寸。然而，與珠粒之尺寸大大減小直接有關之一個缺點為隨之而來的壓力損失增加。為抵消壓力損失之增加，必需增加必須施用於吸附劑床之壓力，且因此有使床中之沸石吸附劑破裂之風險。

因此，先前技術更佳建議以下解決方法，進一步減小珠粒尺寸(體積平均直徑)值不小於約0.5 mm之沸石吸附劑內之沸石結晶之尺寸。

因此，此處仍需要呈包含X型沸石FAU之結晶的聚結物形式之沸石吸附劑，其中補償離子主要為鋇離子或鋇及鉀離子，可進一步增加對二甲苯之製造效率，而不會增加模擬移動床中用於分離對二甲苯之單元中之壓力損失。

上文用以描述存在於X型沸石中補償離子特徵之術語「主要」意謂相對於該X型沸石之陽離子位點中存在之離子之總莫耳量離子之莫耳量大於50%。應瞭解，所有該沸石X之陽離子位點均佔有帶電補償

陽離子，所用沸石在其使用期間為電中性的。

對在應用於上述模擬移動床中分離對二甲苯甚至更有效之沸石吸附劑之需要亦可藉由對組合以下特性之沸石吸附劑之需要表示：

- 每單元床體積中儘可能大之沸石吸附劑之選擇性吸附體積，亦即：

α) 最大之可能沸石含量，內部發生選擇性吸附之沸石構成微孔隙度；

β) 最小之可能晶粒孔隙度(高晶粒密度)

γ) 最小之可能吸附劑床孔隙度(高密實度)

- 在沸石吸附劑內最快之可能材料轉移，亦即烴分子由吸附劑之外部到達沸石吸附劑之沸石結晶之核心的時間最小。

換言之，仍需要具有如下特徵之沸石吸附劑：組合最佳微孔傳遞與改良之大孔傳遞，而同時每單元床體積中保存足夠選擇性吸附體積，以便其用於使用模擬移動床技術分離分離單元中之對二甲苯方法期間之產率增加達到最大。

【發明內容】

目前已發現以上所提及之目的可藉助於以下描述中所述之本發明之沸石吸附劑全部或至少部分實現。

特定言之，本發明人已出乎意料地發現在本發明中使用獲自具階層式孔隙度沸石或「中孔性」沸石之沸石吸附劑可進一步降低沸石吸附劑之尺寸(體積平均直徑)，而不會導致壓力損失有實質增加，且此情況可能與該等吸附劑內沸石結晶之尺寸，且尤其等於或大於習知結晶之尺寸的結晶尺寸(亦即通常為微測尺寸，亦即約微米之量級)無

關。

換言之，已發現藉由實施使用本發明之沸石吸附劑分離對二甲苯之方法可克服所有或至少一些先前技術中所提到之缺點，該等沸石吸附劑之粒度特徵(體積平均直徑、粒度分佈及形態)使床密實度可達到最大。此等粒度特徵引起適合且最佳之大孔傳遞。

因此，且根據第一態樣，本發明係關於一種沸石吸附劑，其中：

- 呈具階層式孔隙度X型沸石FAU形式之結晶相之含量相對於吸附劑之總質量在50重量%與99重量%之間，且較佳為80重量%至98重量%；

- 表示為氧化鋇(BaO)之鋇離子(Ba^{2+})之含量相對於吸附劑之總質量大於10重量%，較佳大於15重量%，極佳大於20重量%，甚至更佳大於23重量%，或甚至大於33重量%，氧化鋇含量相對於吸附劑之總重量宜在23重量%與42重量%之間，且通常在30重量%與40重量%之間；

- 表示為氧化鉀(K_2O)之鉀離子(K^+)之含量相對於吸附劑之總質量小於25重量%，較佳在0重量%與20重量%之間，甚至更佳在0重量%與15重量%之間，且極佳為0重量%至10重量%；且

- 體積平均直徑在0.2 mm與0.6 mm之間，且較佳在0.3 mm與0.6 mm之間。

在一較佳實施例中，本發明之沸石吸附劑之藉由氮吸附量測(隨後所述之t-線法)之外表面積大於 $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，較佳大於 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，更佳在 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且更佳在 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間。

根據另一較佳實施例，本發明之沸石吸附劑之藉由氮吸附(隨後所述之t-線法)量測之外表面積大於 $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，較佳大於 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，更佳在 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且更佳 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，該外表面積與平均直徑在 2 nm 與 50 nm 之間的中孔群體相關。先前句子中之術語「相關」指示中孔群體對除沸石結晶之外表面積外之外表面積之測量值有貢獻。

在下文中且除非另有指示，否則值範圍之界限包括於彼範圍中，表述「在……之間」及「由……至……」中尤其如此。

術語「具階層式孔隙度沸石」意謂沸石含有微孔與中孔，換言之，沸石具微孔性與中孔性。術語「中孔性沸石」意謂微孔沸石結晶具有組合微孔隙度、奈米尺寸之內部空穴(中孔隙度)且如例如US 7 785 563中所述藉由使用透射電子顯微鏡(TEM)觀察可易於鑑別之沸石。

在本發明中，較佳使用由藉由隨後所述之t-線法定義之外表面積在 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，較佳在 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且更佳在 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間的「具階層式孔隙度沸石」或「中孔性沸石」。

在本發明中，沸石吸附劑或具階層式孔隙度沸石之外表面積係經由t-線法由在真空($P < 6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)下，在 300°C 與 450°C 之間的溫度下脫氣在9小時與16小時範圍內之時間，且較佳在 400°C 下脫氣10小時後在 77 K 溫度下之氮吸附等溫線來計算。

中孔之平均直徑係經由巴雷特-喬伊納-哈倫達方法(Barrett-Joyner-Halenda method) (BJH方法, E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P.

Halenda, 「The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms」, J. Am. Chem. Soc., **73**(1), (1951), 373-380)由77 K下之氮物理吸附等溫線之吸收臂來確定。

由 dV/dD_m 或 $dV/d\log D_m$ 隨平均直徑 D_m 而變以圖形表示之針對本發明吸附劑之中孔如此確定之平均直徑體積分佈宜對應於狹窄單峰分佈。

術語「單峰分佈」意謂僅具有一個峰之分佈。平均直徑單峰分佈之特徵因此在於單一峰值，其峰頂之平均直徑值稱為「眾數(mode)」或者顯性值(dominant value)，且表示最常見之分佈值。當分佈具有兩個藉由波谷分離之峰時，該分佈稱為雙峰。本發明並非係關於雙峰或甚至多峰分佈之情形，亦即存在若干個藉由不連續處分離之值集中區的分佈。此類分佈之特徵為存在若干個具不同平均直徑之孔種群。

如隨後表徵技術中所述，用以表徵中孔之平均直徑分佈之術語「狹窄」指示接近眾數之分佈之中高寬度小於20 nm，較佳小於15 nm，較佳在10 nm與0.1 nm之間，且更佳在5 nm與0.5 nm之間。

包括於本發明之沸石吸附劑中之中孔性沸石之結晶單獨或以與其他相同或不同中孔性或非中孔性沸石結晶之混合物形式與黏合劑聚結。根據本發明之一較佳態樣，黏合劑含量儘可能低，以便使沸石吸附劑之沸石含量達最佳，但足以確保物質黏結。

包括於本發明沸石吸附劑中之黏合劑係選自熟習此項技術者已知之習知黏合劑，其可為可沸石化或不可沸石化的。此黏合劑包含且

較佳由黏土或黏土混合物組成。此等黏土較佳選自高嶺土、高嶺石、珍珠陶土、狄克石(dickite)、多水高嶺土、厄帖浦土(attapulgite)、海泡石、蒙脫石、膨潤土、伊利石(illite)及偏高嶺土以及各種比例之其兩種或兩種以上之混合物。

在本發明中，上述「黏合劑」為確保沸石結晶在本發明之沸石吸附劑(或聚結沸石材料)中黏結之聚結黏合劑。此黏合劑與沸石結晶之不同之處亦在於其在煅燒之後不具有沸石結晶結構，其為黏合劑通常稱為惰性黏合劑，且更精確地為對吸附及離子交換具有惰性之原因。

根據一尤其較佳態樣，存在於本發明之沸石吸附劑中之黏合劑僅由一或多種黏土，且較佳由僅一種黏土組成。

本發明之沸石吸附劑亦可包含量在0與5%之間，較佳在0與1%之間，且更佳在0與0.5%之間的一或多種其他組分，百分比以相對於沸石吸附劑之總重量之重基表示。此或此等其他組分一般為添加劑之殘餘物及該沸石吸附劑之其他合成助劑。

此類其他組分之實例尤其包含煅燒後之添加劑灰分、二氧化矽及類似物。應理解，此等其他組分一般以殘餘物或痕量形式存在且並不用以向本發明之包含至少一種中孔性沸石之沸石吸附劑提供任何黏合或黏結性質。

本發明之沸石吸附劑可呈各種形式，諸如熟習此項技術者(其為粉末或結晶、尤其沸石結晶聚結之專家)已熟知之彼等形式，且例如(且非限制性地)，本發明之沸石聚結物質可呈珠粒、紗線、擠出物或其類似物形式，且完全較佳呈珠粒形式。

根據本發明之一較佳實施例，沸石吸附劑呈包含具階層式孔隙度沸石X之沸石聚結物形式，且其中補償離子主要為鋇或鋇及鉀，該等吸附劑相對於習知吸附劑具有特定尺寸及形態特徵。

表述「主要為鋇或鋇及鉀」意謂沸石吸附劑具有：

- 表示為氧化鋇(BaO)之鋇含量相對於吸附劑之總質量大於10重量%，較佳大於15重量%，極佳大於20重量%，甚至更佳大於23重量%，或甚至大於33重量%；氧化鋇含量相對於吸附劑之總重量宜在23重量%與42重量%之間，且通常在30重量%與40重量%之間，且
- 表示為氧化鉀(K_2O)之鉀含量相對於吸附劑之總質量小於25重量%，較佳在0重量%與20重量%之間，甚至更佳在0重量%與15重量%之間，且極佳為0重量%至10重量%。

根據另一較佳實施例，除鋇及鉀外之鹼金屬或鹼土金屬離子之總含量，表示為除氧化鋇 BaO 及氧化鉀 K_2O 外之鹼金屬或鹼土金屬氧化物離子之總含量相對於吸附劑之總質量在0與5%之間。

【圖式簡單說明】

圖1係顯示中孔隙度清晰可見之TEM影像。

圖2係顯示填充結晶之TEM影像。

【實施方式】

如先前所示，本發明之用途宜包括相對於習知吸附劑具有特定尺寸及形態特徵之沸石吸附劑。

特定言之，已出乎意料地發現，相對於平均體積直徑為0.7 mm之包含具階層式孔隙度沸石X之聚結物，藉由選擇珠粒形式來改良產率，其中平均直徑可進一步降低，而不會使壓力損失明顯增加。

因此，除平均體積直徑在0.2 mm與0.6 mm之間且較佳在0.3 mm與0.6 mm之間以外，本發明之沸石吸附劑宜呈珠粒形式，且較佳呈球度特徵如下之珠粒形式：

- 平均鈍度在70%與100%間，較佳在80%與100%之間，較佳在85%與100%之間，且甚至更佳在90%與100%之間；

- 伸長率為0%之粒子百分比在5與100之間，較佳在10與100之間，且較佳在25與100之間。

根據一較佳實施例，本發明之沸石吸附劑亦具有以下球度特徵：伸長率小於10%之粒子之百分比在50與100之間，較佳在70與100之間，且較佳在80與100之間。

量測球度之方法已為熟習此項技術者所熟知且隨後描述於表徵技術中。

本發明之沸石吸附劑之藉由氮吸附量測之外表面積大於 $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，較佳大於 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，更佳在 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且更佳在 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間。

根據另一較佳實施例，本發明之沸石吸附劑之Si/Al原子比率在1.00與2.00之間，較佳在1.00與1.80之間，更佳在1.15與1.80之間且甚至更佳在1.15與1.60之間。

本發明之沸石吸附劑較佳具有 1.0 g.cm^{-3} 與 1.4 g.cm^{-3} 之間且較佳在 1.1 g.cm^{-3} 與 1.3 g.cm^{-3} 之間的晶粒密度(相對於沸石吸附劑之乾質量表示)，如藉由汞注入法所量測；及 $0.20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 與 $0.40 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 之間且較佳在 $0.20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 與 $0.35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 之間的大孔及中孔所含總體積(大孔體積及中孔體積之總和)(相對於沸石吸附劑之無水當量質量表示)，如

藉由汞注入法所量測。

在本發明之上下文中亦較佳之沸石吸附劑為其中經由t-線法、根據77 K溫度下之氮氣(N₂)吸附等溫線所評估之微孔體積在0.180 cm³.g⁻¹與0.290 cm³.g⁻¹之間，較佳在0.180 cm³.g⁻¹與0.270 cm³.g⁻¹之間。微孔體積之該量測係在真空(P < 6.7×10⁻⁴ Pa)下，在300°C與450°C之間的溫度下脫氣9小時至16小時範圍內之時間，較佳在400°C下脫氣10小時之後計算。

此外，本發明之沸石吸附劑之比率(大孔體積)/(大孔體積+中孔體積)宜在0.2與1之間，較佳在0.4與0.8之間，且甚至更佳在0.45與0.65之間。

在本發明之上下文中，機械強度經由適用於尺寸小於1.6 mm之聚結物的Shell方法系列SMS1471-74量測。先前定義之沸石吸附劑所量測之此機械強度一般在1 MPa與4 MPa之間，較佳在1.5 MPa與4 MPa之間，更佳在1.8 MPa與4 MPa之間，且完全較佳在2 MPa與4 MPa之間。

本發明之另一標的係關於製備如上文所定義之沸石吸附劑之方法，該方法包含至少以下步驟：

a) 使外表面積在40 m².g⁻¹與400 m².g⁻¹之間，較佳在40 m².g⁻¹與200 m².g⁻¹之間，且更佳在40 m².g⁻¹與150 m².g⁻¹之間的至少一種具階層式孔隙度之FAU型沸石之結晶與包含至少80%視情況可沸石化之黏土或黏土混合物及視情況至多5%之添加劑以及一定量之水之黏合劑聚結，由此形成聚結物質；在50°C與150°C之間的溫度下乾燥聚結物；在氧化及/或惰性氣體流，尤其諸如氧氣、氮氣、空氣、無水及/

或脫二氧化碳之空氣、視情況無水及/或脫二氧化碳之氧氣耗盡之空氣之氣體流下，在高於 150°C ，通常在 180°C 與 800°C 之間，較佳在 200°C 與 650°C 之間的溫度下煅燒乾燥聚結物幾小時，例如2至6小時；

b) 藉由使步驟a)中獲得之聚結物與含鹼鹼性溶液接觸視情況沸石化所有或部分黏合劑；

c) 來自步驟a)及/或來自步驟b)之聚結物藉由與鋇離子及/或鉀離子之溶液接觸進行陽離子交換；

d) 來自步驟c)之聚結物藉由與鉀離子之溶液接觸視情況進行另一陽離子交換；

e) 沖洗並在 50°C 與 150°C 之間的溫度下乾燥步驟c)或d)中獲得之聚結物；及

f) 藉由在氧化及/或惰性氣體流，尤其諸如氧氣、氮氣、空氣、無水及/或脫二氧化碳之空氣、視情況無水及/或脫二氧化碳之氧氣耗盡之空氣之氣體流下，在 100°C 與 400°C 之間，較佳在 200°C 與 300°C 之間的溫度下活化步驟e)中獲得之聚結物根據所需水含量及燒失量確定之時間，通常1至6小時來製造本發明之沸石吸附劑。

根據一較佳實施例，該至少一種沸石FAU之Si/Al原子比率較佳在1.00與1.50之間，較佳在1.05與1.40之間，且甚至更佳在1.10與1.40之間。如先前所示，用於上述方法之步驟a)之結晶之外表面積經由t-線法由在真空($P < 6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)下，在 300°C 與 450°C 之間的溫度下脫氣9小時與16小時範圍內之時間，且較佳在 400°C 下脫氣10小時後77 K溫度之氮吸附等溫線計算。

宜用於先前所定義方法之步驟a)中之本發明吸附劑之沸石FAU結

晶的數均直徑較佳在0.1 μm 與20 μm 之間，較佳在0.5 μm 與20 μm 之間，更佳在0.5 μm 與10 μm 之間，較佳在0.5 μm 與5 μm 之間。

用於步驟a)中之大外表面積的沸石FAU結晶可根據熟習此項技術者已知之各種方法，例如根據Inayat等人在Angew. Chem. Int. Ed., **51**, (2012), 1962-1965中所述之合成獲得。

亦可藉由接種及/或藉由調節合成操作條件，諸如 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率、鈉含量及合成混合物之鹼度合成或者根據後處理沸石FAU結晶之習知方法來製備該結晶。

後處理方法一般由以下組成：如例如D. Verboekend等人 (Adv. Funct. Mater., **22**, (2012), 第916-928頁)所述藉由一或多種使固體脫鋁之酸處理，此等處理之後用氫氧化鈉洗滌一或多次以便移除所形成之基於鋁之殘餘物，或者如例如專利申請案WO 2013/106 816所述藉由組合改良酸處理功效之酸作用及構造劑作用之處理自己形成之沸石網路去除原子。

直接合成此等沸石之方法(亦即除後處理外之合成方法)一般涉及一或多種構造劑或犧牲模板。

可用之犧牲模板可為熟習此項技術者已知之任何類型且尤其為專利申請案WO 2007/043 731中所描述之彼等犧牲模板。根據一較佳實施例，犧牲模板宜選自有機矽烷且更佳選自氯化[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]十八基二甲基銨、氯化[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]十六基二甲基銨、氯化[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]十二基二甲基銨、氯化[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]辛基銨、N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]苯胺、3-[2-(2-胺基乙胺基)乙胺基]丙基三甲氧基矽烷、N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]

基]-N'-(4-乙烯基苯甲基)乙二胺、三乙氧基-3-(2-咪唑啉-1-基)丙基矽烷、1-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]脲、N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]乙二胺、[3-(二乙胺基)丙基]三甲氧基矽烷、(3-縮水甘油基氧基丙基)三甲氧基矽烷、甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯、[2-(環己烯基)乙基]三乙氧基矽烷、十二烷基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷、(3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、(3-巰基丙基)三甲氧基矽烷、(3-氯丙基)三甲氧基矽烷以及各種比例之其兩種或兩種以上之混合物。

在上文所列之犧牲模板中，氯化[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]十八基二甲基銨或TPOAC最佳。

亦可使用具有更高莫耳質量之犧牲模板，例如PPDA（聚二烯丙基二甲基銨聚合物）、PVB（聚乙烯醇縮丁醛）及該領域中已知之用於增大中孔之直徑的其他寡聚化合物。

根據本發明方法之一較佳實施例，在步驟a)中進行在意欲移除之犧牲模板存在下製備之如先前所描述之至少一種具階層式孔隙度沸石FAU之結晶的聚結。

此移除可根據熟習此項技術者已知之方法進行，例如藉由煅燒，且非限制性地，包含犧牲模板之沸石結晶之煅燒可在氧化及/或惰性氣體流下，尤其諸如氧氣、氮氣、空氣、無水及/或脫二氧化碳之空氣、視情況無水及/或脫二氧化碳之氧氣耗盡之空氣之氣體流下，在一或多個高於150℃，通常在180℃與800℃之間，較佳在200℃與650℃之間的溫度下進行幾小時，例如2小時與6小時之間。將根據犧牲模板之性質調適氣體之性質、升溫速率及連續溫度穩定階段及其持續時間。

可在製備本發明之聚結沸石材料之方法中任何時刻進行移除視情況存在之犧牲模板之額外步驟。因此，該犧牲模板之移除宜可藉由在聚結步驟a)之前煅燒沸石結晶進行，或者在步驟a)期間與煅燒聚結物同時進行。

若步驟a)之聚結包含使根據不同模式獲得之若干具階層式孔隙度沸石聚結，則不會背離本發明之上下文。

FAU型沸石之合成一般在鈉培養基(Na陽離子)中進行。由此獲得之沸石FAU結晶主要或甚至獨佔地包含鈉陽離子。然而，若在視情況移除犧牲模板之前或之後，使用已在系統之間經歷一或多次Na形式陽離子交換之結晶的步驟在進行步驟a)及步驟a)中之其實施例之前進行，則不會背離本發明之上下文。在此情況下，步驟c)及視情況存在之交換步驟d)因此不必要。

藉由用掃描電子顯微鏡(SEM)觀測來量測用於步驟a)中之沸石FAU結晶及本發明之聚結物中之沸石FAU結晶之尺寸。如先前所示，成分之平均直徑較佳在0.1 μm 與20 μm 之間。此SEM觀測亦可確認聚結物中之包含例如剩餘黏合劑(在沸石化步驟期間未轉化)的非沸石相或任何其他非晶相之存在。

在本發明之文本中，術語「數均直徑」或「尺寸」尤其用於沸石結晶。隨後在說明書中解釋量測此等量值之方法。

聚結及形成(步驟a)可根據熟習此項技術者已知之任何技術進行，諸如擠壓、壓實、聚結於造粒位置上、造粒滾筒、霧化及其類似技術，且較佳藉由聚結於造粒盤上、造粒滾筒、霧化及其類似技術。

聚結黏合劑(參見隨後定義)與所用沸石之比例通常為先前技術之

比例，亦即為相對於總重量(黏合劑+沸石)1重量%至50重量%。呈珠粒、擠出物或其類似物形式之獲自步驟a)之聚結物之體積平均直徑較佳在0.2 mm與0.6 mm之間，較佳在0.3 mm與0.6 mm之間。

在步驟a)之後，最細聚結物可藉由旋風分離及/或篩分移除，及/或過度粗糙之聚結物藉由篩分或壓碎(例如在擠出物之情況下)移除。

本發明之沸石聚結物質中包括之黏合劑包含且較佳由黏土或黏土混合物組成。此等黏土較佳選自高嶺土、高嶺石、珍珠陶土、狄克石、多水高嶺土、厄帖浦土、海泡石、蒙脫石、膨潤土、伊利石及偏高嶺土以及各種比例之其兩種或兩種以上之混合物。

在視情況存在之沸石化步驟b)之情況下，用於步驟a)中之聚結黏合劑含有至少80重量%，較佳至少90重量%，更佳至少95重量%，更特定言之至少96重量%之至少一種可沸石化黏土，且亦可含有其他礦物質黏合劑，諸如膨潤土、綠坡縷石及其類似物。術語「可沸石化黏土」意謂通常經由含鹼鹼性溶液之作用可轉化為沸石材料之黏土或黏土混合物。可沸石化黏土一般屬於高嶺土、高嶺石、珍珠陶土、狄克石、多水高嶺石及/或偏高嶺土之家族。高嶺土較佳且最為常用。

視情況用於步驟a)中之添加劑中可有熟習此項技術者(其為沸石合成專家)已知之二氧化矽源，例如膠態二氧化矽、矽藻土、珍珠岩、煅燒灰分(飛灰)、沙或任何其他形式之固體二氧化矽。

在步驟a)期間，除沸石FAU結晶及黏合劑以外，亦可添加其他添加劑，例如有助於聚結或改良所形成之聚結物硬化的添加劑，諸如木質素、澱粉、羧甲基纖維素及熟習此項技術者已知之其他添加劑。

對於步驟a)中包括之煅燒，將根據待移除之犧牲模板之性質及根

據聚結步驟a)中所用之黏合劑之性質來調適氣體之性質、升溫速率及連續溫度穩定階段以及其對應的持續時間。

詳言之，若聚結黏合劑含有一或多種可沸石化黏土，則煅燒可使可沸石化黏土(通常高嶺土)轉化為偏高嶺土，此後在沸石化步驟(步驟b))期間其可轉化為沸石。此原理概述於D. W. Breck之Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, (1973), 第314-315頁中。

聚結黏合劑之沸石化根據目前熟習此項技術者熟知之任何方法且可藉由例如將獲自步驟a)之產物浸沒於含鹼鹼性溶液及一般鹼性水溶液中來進行，例如氫氧化鈉水溶液及/或氫氧化鉀水溶液。

一般情況下，鹼性沸石化溶液之濃度較佳在0.5 M與5 M之間。沸石化較佳在高於室溫之溫度下，且通常在80°C至100°C，例如在室溫(亦即約20°C)與鹼性沸石化溶液之沸點之間的溫度下熱進行。沸石化沸石化之持續時間一般在幾十分鐘與幾小時之間，較佳在約1小時與8小時之間。

陽離子交換步驟c)及d)根據熟習此項技術者已知之標準方法且通常藉由以下步驟進行：在室溫與100°C之間，且較佳在80°C與100°C之間的溫度下使獲自步驟a)之聚結物與諸如氯化鋇(BaCl_2)及/或氯化鉀(KCl)之鋇及/或鉀鹽於水溶液中接觸，以快速獲得高氧化鋇含量，亦即相對於吸附劑之總質量較佳大於10重量%，較佳大於15重量%，極佳大於20重量%，甚至更佳大於23重量%，或甚至大於33重量%。

鋇(表示為氧化鋇 BaO)之含量相對於吸附劑之總重量宜在23重量%與42重量%之間，且通常在30重量%與40重量%之間。較佳在相對

於交換所需之沸石之陽離子大過量(通常過量約10至12)之鋇離子下宜藉由進行連續交換起作用。

視情況存在之鉀交換(步驟d)可在鋇交換(步驟c)之前及/或之後進行。如先前所示，亦可在步驟a)中聚結已經含有鋇或鉀或鋇及鉀離子之沸石FAU結晶，(在步驟a)之前用鋇或鉀或鋇及鉀離子預先交換存在於起始FAU型沸石中之陽離子，通常為鈉陽離子，且省掉步驟c)及/或d)(或不省掉)。

出乎意料地，本申請人已觀測到因沸石結晶之結構之相對脆性而可能困難之陽離子交換步驟並不影響該等沸石結晶之固有外表面積及微孔體積特性(相對於交換一次之吸附劑之質量)。

在陽離子交換步驟之後，接著一般較佳用水沖洗，隨後乾燥由此獲得之聚結物。

通常根據熟習此項技術者已知之方法進行乾燥後之活化，例如一般在100°C與400°C之間，較佳在200°C與300°C之間的溫度下維持根據所需水含量及燒失量確定之時間，通常1至6小時。

上述沸石吸附劑具有完全適合且有利於常用分子篩，且尤其在分離方法，且最尤其在分離異構體之工業方法中使用分子篩之應用的特性。

因此，且根據第三態樣，本發明係關於至少一種根據本發明且正好已定義之沸石吸附劑之用途，其係用於自含有8個碳原子之芳族溶離份分離對二甲苯。

包括包含至少Ba(K)XHP型沸石(對於具階層式孔隙度沸石X，用鋇或用鋇及鉀交換)之吸附劑的本發明之用途可提出一種自C8芳族烴

之混合物分離對二甲苯方法，其製造效率相對於先前技術進一步改良。

因此，且根據另一態樣，本發明係關於一種使用至少一種正好已定義之沸石吸附劑自C8芳族烴之混合物分離對二甲苯之方法。

已完全出乎意料地發現，使用至少一種包含至少一種沸石Ba(K)XHP之沸石吸附劑的本發明方法可獲得相對於先前技術進一步改良之朝向對二甲苯之製造效率。

更特定言之，本發明係關於一種自C8芳族烴之混合物分離對二甲苯之方法，其製造效率有所改良，該改良藉由使用先前定義且包含具階層式孔隙度沸石X之沸石吸附劑獲得，且其中補償離子主要為鋇或鋇及鉀，該等吸附劑相對於習知吸附劑具有特定尺寸及形態特徵。

更特定言之，本發明係關於一種自芳族C₈異構體溶離份分離對二甲苯之方法，其係使用如上文所定義之沸石吸附劑作為對二甲苯吸附藥劑，該方法以液相以及氣相過程進行。

在一較佳實施例中，本發明係關於一種自含有異構體之含有8個碳原子之芳族烴饋料製造高純度對二甲苯之方法，其包含至少以下步驟：

- a) 在適合之吸附條件下使饋料與如上文所定義之沸石吸附劑床接觸，以較佳吸附對二甲苯，
- b) 在解吸附條件下使吸附劑床與解吸附劑接觸，該解吸附劑較佳為甲苯或對二乙苯，
- c) 自吸附劑床移除含有解吸附劑及最小選擇性吸附之饋料產物之物流，

d) 自吸附劑床移除含有解吸附劑及對二甲苯之物流，

e) 將獲自步驟c)之物流分成含有解吸附劑之第一物流及含有最小選擇性吸附之饋料產物之第二物流，及

f) 將獲自步驟d)之物流分成含有解吸附劑之第一物流及純度水準大於或等於75%，且較佳大於或等於99.7%，且較佳為99.8%之含有對二甲苯之第二物流。

該方法亦可視情況包括以下步驟：

g) 由使獲自步驟f)之對二甲苯結晶組成之結晶器中之結晶步驟，其可首先獲得用其母液浸沒之對二甲苯之結晶，且其次獲得可在模擬移動床吸附單元之入口以與新鮮饋料之混合物形式部分或甚至全部回收之母液，及

h) 沖洗獲自步驟g)之結晶的步驟，其後回收純度為至少99.7%且較佳至少99.8%之對二甲苯。

所需產物因此可藉由製備型吸附液相層析宜用模擬移動床，亦即在模擬逆流或模擬並流下，且更特定言之在模擬逆流下(分批)分離出。

模擬逆流下之模擬移動床層析分離在先前技術中熟知。一般情況下，模擬移動床分離單元包含至少一個含有複數個以封閉迴路互連之吸附劑床之吸附管柱。模擬移動床分離單元包含至少三個層析區，且視情況包含四或五個，此等區中之每一者由包括在兩個連續饋料或抽取點之間的至少一個床或管柱部分組成。

通常，將至少一種待溶離之饋料及解吸附劑(間或稱為溶離劑)饋入且移除至少一鐘萃餘物及萃取物。饋料點及抽取點隨時間推移而改

變，通常以同步方式或視情況在「Varicol」類型溶離期間以異步方式向床底部移動。

藉由定義，由數目指代操作區中之每一者：

- 區1為注射解吸附劑與移除萃取物之間的使所需產物(包含於萃取物中)解吸附之區域；
- 區2為移除萃取物與注射待溶離饋料之間的使萃餘物之化合物解吸附之區域；
- 區3為注射饋料與移除萃餘物之間的吸附所需產物之區域；且
- 區4位於移除萃餘物與注射解吸附劑之間。

模擬逆流類型之工業吸附單元之操作條件一般如下：

- 床之數量：4至24個；
- 區之數量：至少4個；
- 溫度：100℃至250℃，較佳150℃至190℃；
- 壓力介於在製程溫度下二甲苯之氣泡壓力與3 MPa之間；
- 解吸附劑與至之流動速率比：0.7至2.5（例如對於單獨吸附單元為0.9至1.8，且對於與結晶單元組合之吸附單元為0.7至1.4）；
- 再循環程度：2至12次，較佳2.5至5次。
- 循環時間對應於既定床上之解吸附劑之兩次注射之間的時間，宜在4與18分鐘之間。

亦可參考專利US 2 985 589、US 5 284 992及US 5 629 467之教示。

工業模擬並流吸附單元之操作條件一般與模擬逆流下起作用之彼等操作條件相同，但其中改再循環程度為一般在0.8與7次之間。亦

可參考專利US 4 402 832及US 4 498 991。

解吸附溶劑可為沸點小於饋料沸點之解吸附劑，諸如甲苯，以及沸點大於饋料沸點之解吸附劑，諸如對二乙苯(PDEB)。當900℃下所量測之其燒失量一般在4.0%與8.0%之間且較佳在4.7%與6.7%之間時，用於吸附C₈芳族溶離份中所含有之對二甲苯之本發明吸附劑的選擇性最佳。水及少量二氧化碳包括於燒失量中。

較佳藉由將水添加至包含含有8個碳原子之芳族烴異構體溶離份之饋料及/或解吸附劑中對於165℃至185℃之製程溫度將基於烴之流出物中之水含量調節至為20 ppm與150 ppm之間，以便獲得最佳製造效率結果。

更精確而言，本發明之目的為使用於藉由模擬移動床吸附分離對二甲苯之方法的固體吸附劑達最佳以使此方法之效能達到最大。一般而言，分離含有二甲苯之饋料所需之效能為使萃取物流中所需產物之純度為至少等於99.7%，且甚至99.8%，或甚至99.9%，且所需產物之總產率至少等於90%，或甚至大於95%，且較佳大於97%，或甚至大於98%的最大製造效率。

本發明目前藉助於隨後之實例進行描述，其目的為說明本發明之某些實施例，而不限制如隨附申請專利範圍中主張之本發明之範疇。

表徵技術

沸石結晶之粒度 - 偵測中孔

藉由用掃描電子顯微鏡(SEM)觀測來估計含於本發明之沸石吸附劑中之沸石FAU結晶之數均直徑。

為估計吸附劑中沸石結晶之尺寸，在至少5000之放大率下獲取一組影像。使用專用軟體量測至少200個結晶之直徑。精確度為約3%。

如US 7 785 563中所示，TEM亦可檢查吸附劑中所含之沸石結晶為填充沸石結晶(亦即非中孔性的)或填充沸石結晶或中孔性結晶之聚集體(參見中孔隙度清晰可見之圖1與展示填充結晶之圖2中TEM影像之比較)。TEM觀測結果因此可觀察到存在或不存在中孔。本發明方法之吸附劑較佳極主要含有，亦即數量通常超過80%且較佳超過90%之中孔性沸石結晶，而非填充結晶。此統計分析宜為藉由分析至少50個TEM或SEM影像(藉由離子拋光獲得之樣品之剖面上之SEM)進行。

沸石吸附劑之化學分析 - Si/Al比率及交換程度

可根據熟習此項技術者已知之各種分析型技術來進行沸石吸附劑之元素化學分析。在此等技術中，可提及如關於波長色散光譜儀(WDXRF) (例如來自Bruker公司之Tiger S8機器)之標準NF EN ISO 12677: 2011中所述之X射線螢光化學分析技術。

X射線螢光為利用在X射線範圍中原子之光致發光以確定樣品之元素組成的非破壞性光譜技術。在返回至原子之基態之後一般用一束X射線或藉由用電子轟擊激發原子產生特定放射線。X射線螢光光譜具有極少視元素之化學組合而定之優勢，其提供定量與定性上精確的測定。在各氧化物(通常BaO、Na₂O及K₂O)之校正之後習知地獲得小於0.4重量%之量測不確定度。

此等基本化學分析可檢查沸石吸附劑與製備該吸附劑期間所用沸石之Si/Al原子比率及檢查離子交換之品質。在本發明之描述中，

Si/Al原子比率之量測不確定度為 $\pm 5\%$ 。

離子交換之品質與在交換之後仍殘留於沸石聚結物中之氧化鈉 Na_2O 之莫耳數有關。更特定言之，與鋇離子之交換程度藉由評估氧化鋇 BaO 之莫耳數與組合 $(\text{BaO}+\text{Na}_2\text{O})$ 之莫耳數之間的比率來估計。類似地，與鋇及/或鉀離子之交換程度藉由評估組合氧化鋇+氧化鉀 $(\text{BaO}+\text{K}_2\text{O})$ 之莫耳數與組合 $(\text{BaO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ 之莫耳數之間的比率來估計。應注意，各種氧化物之含量以相對於無水沸石吸附劑之總重量之重量百分比給出。

沸石吸附劑之沸石溶離份之質量

藉由熟習此項技術者已知之縮寫為XRD的X射線繞射分析來量測沸石溶離份之質量(結晶相之含量)。此分析經Bruker牌機器進行，且沸石溶離份之量接著參考適合參考物之峰強度由繞射圖之峰強度來評估(在陽離子處理條件下相同化學性質之沸石假定為100%結晶，與考慮中之吸附劑一致)。可獲取結晶相含量之峰為 2θ 角區在 9° 與 37° 之間的最強峰，亦即觀測到 2θ 角範圍分別在 11° 與 13° 之間，在 22° 與 26° 之間且在 31° 與 33° 之間的峰。

沸石吸附劑之粒度

本發明方法之沸石吸附劑平均直徑體積平均直徑之測定藉由吸附劑樣品之粒度分佈分析使用使樣品傳送至相機物鏡前之傳送帶藉由根據標準ISO 13322-2:2006成像來進行。

接著體積平均直徑藉由應用標準ISO 9276-2:2001自粒度分佈計算。在本發明之文本中，名稱「體積平均直徑」或「尺寸」用於沸石吸附劑。適用於本發明之上下文的吸附劑尺寸範圍之精確度為約0.01

mm。

沸石吸附劑之形狀因子

掃描電子顯微法使得觀測並視覺上評估沸石吸附劑之形態。基於視頻獲取及影像分析之形態測定提供表徵粒子形態之可定量參數。存在各種商業裝置：例如可提及來自Malvern之機器Morphologi G2、來自Retsch之Camsizer、來自Occhio之Alpaga 500 Nano，網際網路頁www.malvern.com、www.retsch-technology.com或再一個www.occhio.be上所述。

使用Alpaga 500 Nano機器，擷取各測試樣品之10 000個粒子，且計算各粒子之伸長率及圓度參數。

在名稱為Euclidian morphometry of flat figures. Applications to the analysis of granular materials之E. Pirard之博士論文(1993, University of Liège, 253頁)中研發出用於其計算之數學工具。參考ISO/DIS 9276-6可獲得名稱為The descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology之文獻。

如例如專利申請案WO 2008/152 319所述，使用以下兩個參數評估球度：

- 圓度以百分比表示，且經由複雜過濾由與粒子之輪廓點相切之內接於粒子中圓之分佈力矩計算；其表示粒子之曲率半徑變化且反映磨損方法中晶粒之成熟度。平緩表面凸體比極凸表面凸體更明顯。粒子之形狀愈接近完全球度，圓度愈接近100%；

- 以百分比表示之伸長率在文獻中間或稱為「橢圓形狀因子」根據式 $A = 100 (1-a/b)$ 且由粒子之慣性橢圓大軸與小軸，a與b之間的比

率來計算。球形物品之伸長率等於0，其增加會使形狀背離球形，且諸如纖維之伸長粒子趨向100。

沸石吸附劑之機械強度

根據Shell方法系列SMS1471-74 (Shell Method Series SMS1471-74, Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-Sieve Method)與由Vinci Technologies公司銷售之BCS測試儀器關聯來表徵本發明所述之沸石吸附劑床之抗壓強度。此最初意欲表徵3 mm與6 mm之間的催化劑之方法基於使用尤其可分離壓碎期間所產生之細粒之425 μm 篩網。使用425 μm 篩網仍適於直徑大於1.6 mm之沸石吸附劑，但應根據需要表徵之吸附劑之粒度調適。

較佳呈珠粒形式之用於本發明方法之吸附劑之體積平均直徑在0.2 mm與0.6 mm之間，且尤其在0.3 mm與0.6 mm之間。因此，使用100 μm 篩網替代Shell方法標準SMS1471-74中提及之425 μm 篩網。

量測方案如下：將預先用適當篩網(100 μm)篩分且預先在烘箱中在250°C下乾燥對於2小時(替代Shell方法標準SMS1471-74中提及之300°C)之20 cm^3 沸石吸附劑之樣品置於已知內部橫截面之金屬圓筒中。藉助於活塞將逐漸增加之力按階段施加於此樣品上，經由5 cm^3 之鋼珠床，以較佳將藉由活塞施加之力分散於吸附劑聚結物上(將直徑2 mm之珠用於直徑精確地小於1.6 mm之球形粒子)。在不同壓力階段所獲得之細粒藉由篩分(適合之100 μm 篩網)及稱重分離。

整體抗壓強度藉由兆帕(MPa)下之壓力測定，為此通過篩網之累積細粒的數量上升至樣品之0.5重量%。繪製根據吸附劑之床上所施加之力獲得的細粒質量的圖表及藉由內插0.5質量%累積細粒獲得此值。

機械整體抗壓強度通常在幾百千帕與幾十兆帕之間且一般在0.3 MPa與3.2 MPa之間。精確度習知小於0.1 MPa。

中孔之微孔體積、外表面積及直徑

吸附劑之結晶度亦藉由量測其微孔體積且將其與適合參考物(具相同黏合劑含量之吸附劑、在相同陽離子處理條件下100%結晶沸石或理論沸石)比較來評估。由量測在其崩解溫度下諸如氮氣之氣體之吸附等溫線來確定此微孔體積。

在吸附之前，在真空($P < 6.7 \times 10^{-4}$ Pa)下在300°C與450°C之間的溫度下使沸石吸附劑脫氣9小時與16小時之間的時間。接著於來自Micromeritics之ASAP 2020 M機器上進行77 K氮吸附等溫線之量測，在0.002與1之間的 P/P_0 比率之相對壓力下獲取至少35個量測點。

微孔體積及外表面積由獲得之等溫線，經由t-線方法，藉由施用標準ISO 15901-3:2007且經由Harkins-Jura等式計算統計學厚度t來確定。微孔體積及外表面積藉由0.45與0.57 nm之間的t-線點的線性回歸分別由原點之y軸及線性進展之斜率獲得。所評估之微孔值以每公克無水吸附劑之液體吸附物的立方公分數表示。外表面積以每公克無水吸附劑之平方公尺數表示。

經由巴雷特-喬伊納-哈倫達方法(BJH方法，1951年提出)之77 K之氮吸附等溫線之互相滲透亦可獲得孔徑分佈，且尤其中孔分佈。以體積計之中孔尺寸分佈由隨平均孔直徑而變之曲線 $dV/d(d)$ 表示。

大孔及中孔體積及晶粒密度

大孔及中孔體積藉由汞注入孔隙率測定法量測。使用來自Micromeritics之Autopore[®]9500汞孔隙計分析大孔及中孔中所含之孔隙

體積之分佈。

機器操作手冊(係指標準ASTM D4284-83)中所述之實驗方法係將預先稱量之吸附劑樣品(待量測之沸石顆粒材料)(已知燒失量)置於孔隙計單元中，接著在第一次脫氣之後(真空壓力為30 μmHg ，維持至少10分鐘)，在既定壓力(0.0036 MPa)下用汞填充單元，接著施加按階段逐漸增至400 MPa之壓力，以便汞逐漸滲透至樣品之孔網路中。

藉由假定圓柱孔、汞與孔壁之間的接觸角為 140° 及汞表面張力為485達因/公分來確立所施加之壓力與明顯孔直徑之間的關係。根據所施加之壓力記錄所引入之汞的累積量。將汞填充所有顆粒間空隙所處及所高於之值設為0.2 MPa，認為超出此值，汞滲透至顆粒材料之孔中。接著藉由自孔隙計單元之體積減去此壓力(0.2 MPa)下汞之累積體積，且藉由此差異除以無水當量顆粒材料之質量(亦即針對燒失量進行校正之該物質之質量)來計算晶粒體積(V_g)。晶粒密度與晶粒體積(V_g)相反，且以每立方公分中無水吸附劑之公克數表示。

顆粒材料之大孔體積定義為在0.2 MPa與30 MPa之間的壓力下引入之汞的累積體積，與表觀直徑大於50 nm之孔中所含之體積對應。顆粒材料之中孔體積定義為在30 MPa與400 MPa之間的壓力下引入之汞的累積體積。

在本發明文本中，以 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ 表示之沸石吸附劑之大孔及中孔體積因此藉由汞注入法量測且涉及呈無水當量形式之樣品之質量，亦即針對燒失量進行校正之該物質之質量。

沸石吸附劑之燒失量

如標準NF EN 196-2 (2006年4月)中所描述，在氧化氛圍下藉由在

空氣中在 $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 之溫度下煅燒樣品來確定燒失量。量測值標準差小於0.1%。

實例A：自XHP結晶製備糊狀物

由1600 g無水當量之根據Inayat等人(Angew. Chem. Int. Ed., 51, (2012), 1962-1965)之程序合成之中孔性沸石X結晶、350 g無水當量之高嶺土、130 g以商標名Klebosol[®]30銷售之膠態二氧化矽(含有30重量%之 SiO_2 及0.5重量%之 Na_2O)及使得擠壓混合物之一定量之水組成之均質混合物。形成前糊狀物之燒失量為44%。

實例B：自直徑1.6 μm 之X結晶製備糊狀物

製備由1600 g無水當量之根據專利申請案WO 2008/009 845之程序B中所述之程序合成之沸石X結晶、300 g無水當量之高嶺土、130 g以商標名Klebosol[®] 30銷售之膠態二氧化矽(含有30重量% SiO_2 及0.5重量% Na_2O)及使得擠壓混合物之一定量之水組成之均質混合物。

實例C：藉由擠壓/壓碎/篩分製備聚結吸附劑

以根據以上程序A或B製備之糊狀物為起始物質，形成直徑1.6 mm於中之擠出物。在通風烘箱中在 80°C 下乾燥擠出物隔夜。接著在 550°C 下在氮氣流下煅燒其2小時，接著在 550°C 下在脫二氧化碳之無水空氣流下煅燒2小時，接著壓碎，以藉由以所需粒度篩分回收晶粒，亦即：粒度為0.4 mm之壓碎物質(藉由選擇當量直徑在0.3與0.5 mm之間的壓碎物質獲得，以使得體積平均直徑等於0.4 mm)。

實例D：藉由造粒/篩分製備聚結吸附劑

將根據程序A或B製備之糊狀物用於造粒盤上以便製造聚結吸附劑之珠粒。藉由以所需粒度篩分獲得之珠粒進行選擇，亦即：

- 粒度為0.4 mm之珠粒：選擇直徑在0.3與0.5 mm之間的珠粒，以使得體積平均直徑等於0.4 mm；
- 粒度為0.54 mm之珠粒：選擇直徑在0.3與0.8 mm之間的珠粒，以使得體積平均直徑等於0.54 mm；
- 粒度為0.7 mm之珠粒：選擇直徑在0.4與1.0 mm之間的珠粒，以使得體積平均直徑等於0.7 mm。

在通風烘箱中在80℃下乾燥珠粒隔夜。接著在550℃下在氮氣流下煅燒其2小時，接著在550℃下在脫二氧化碳之無水空氣流下煅燒2小時。

實例E：沸石化(視情況存在)

將實例C或D中獲得之顆粒或珠粒置於在100℃±1℃之溫度下調節之有夾套玻璃反應器中，且接著添加1.5 L濃度為100 g.L⁻¹之氫氧化鈉溶液水溶液且攪拌反應介質3小時。接著用水以3個連續沖洗操作洗滌顆粒，隨後使反應器排空。藉由量測沖洗水之最終pH值確保沖洗功效，其在10與10.5之間。

實例F：交換 - 活化

步驟C或D或視情況存在之E中獲得之顆粒或珠粒在95℃下以4個步驟藉助於0.7 M氯化鋇(BaCl₂)水溶液交換。在各步驟，溶液體積/固體質量比為20 mL.g⁻¹且每次持續交換4小時。在各次交換之間，洗滌固體若干次以便使其不含過量BaCl₂。接著在80℃下乾燥2小時且最終在氮氣流下在250℃之溫度下活化2小時。

實例1：(比較實例)

由實例A、C及E中所述之連續步驟製備粒度0.4 mm之呈壓碎物質

形式之吸附劑(亦即非球形成分)。此吸附劑根據所述技術進行表徵。

總銀交換程度為97%且燒失量(在900°C下量測)為5.5%。根據t-線法由在真空下在400°C下脫氣10小時之後77 K之氮吸附等溫線量測之微孔體積及外表面積分別為0.192 cm³.g⁻¹及70 m².g⁻¹。

藉由汞注入法量測之大孔及中孔中所含之總體積(大孔體積及中孔體積之總和)為0.33 cm³.g⁻¹。比率(大孔體積)/(大孔體積+中孔體積)等於0.6。吸附劑之晶粒密度(藉由無水當量樣品質量除以由在0.2 MPa之壓力下引入之汞體積評估之樣品體積計算)為1.10 g.cm⁻³無水當量。

吸附劑用以填充末端裝有過濾柵之內徑0.77 cm且長1 m之不鏽鋼管柱。用燒失量經量測為5.5%之吸附劑填充至少三次，以估計吸附劑之平均填充密度值：獲得0.730±0.010 g.cm⁻³，其可評估床孔隙度，亦即與管柱體積有關之吸附劑晶粒之間的空隙之比例，如37.3±0.8%。壓碎形式之吸附劑之圓度為57%，且伸長率為9%。

實例2：(本發明)

自實例A、D及E中所述之連續步驟製備粒度為0.4 mm之呈珠粒形式之吸收劑。根據所述技術表徵由此製備之吸附劑。

總銀交換度為96.4%且燒失量(在900°C下量測)為5.40%。在真空下在400°C下脫氣10小時之後，根據t-線法、利用77 K下之氮吸附等溫線所量測之微孔體積及外表面積分別為0.195 cm³.g⁻¹及63 m².g⁻¹。

藉由汞注入法量測之大孔及中孔所含總體積(大孔體積及中孔體積之總和)為0.31 cm³.g⁻¹。比率(大孔體積)/(大孔體積+中孔體積)等於0.65。吸附劑之晶粒密度(藉由無水當量樣品質量除以由在0.2 MPa之壓力下引入之汞體積評估之樣品體積計算)為1.14 g.cm⁻³無水當量。

由此製備之吸附劑用以填充末端裝有過濾柵之內徑0.77 cm且長1 m之不鏽鋼管柱。燒失量經量測為5.4%之吸附劑填充若干次，以估計吸附劑之平均填充密度值：獲得 $0.764 \pm 0.008 \text{ g.cm}^{-3}$ ，其可評估床孔隙度，亦即與管柱體積有關之吸附劑晶粒之間的空隙之比例，為 $33.0 \pm 0.7\%$ 。

珠粒形式之吸附劑之圓度為77%，且伸長率為3%。

實例1及實例2之吸附劑之比較展示用圓度77%(表明形態接近球形)之聚結物填充期間之床孔隙度絕對小於用圓度57%之壓碎聚結物填充期間獲得之床孔隙度4%以上。床孔隙度較低之床指示聚結物密實度較大，亦即每床體積具有較大量之吸附劑，因此在使用此等吸附劑分離對二甲苯期間具有較大製造效率。特定言之，製造效率對應於每單位時間及每床體積製造之對二甲苯的量。

實例3：填充測試及二甲苯分離效能

自以下連續步驟製備不同粒度之呈圓度等於80%之珠粒形式之吸附劑：0.4 mm-0.54 mm(本發明)及0.7 mm(比較)：

- 步驟A、D及F，對於吸附劑，以具階層式孔隙度X型沸石FAU(中孔性沸石FAU X)之結晶為起始物質
- 步驟B、D、E及F，對於吸附劑，以直徑 $1.6 \mu\text{m}$ 之X結晶為起始物質。

測試此等各種吸附劑以評估其經由12個直徑2 cm之管柱串聯組成之模擬逆流層析中試分離對二甲苯之效能。可使用若干管柱長度：0.5 m、1 m或2 m。最後管柱與第一管柱之間的循環藉助於再循環泵進行。在各管柱間連接，可注射任一待分離饋料或解吸附劑。亦可抽

出萃餘物或萃取物。

將一組管柱及饋料閥置於175℃之烘箱中且維持壓力高於15巴(1.5 MPa)。根據可調節之排列時間模擬多個注射或抽取點之偏移。根據以下組態將床分在4個層析區中：

- 2個床位於注射解吸附劑與抽取萃取物之間
- 5個床位於抽取萃取物與注射饋料之間
- 3個床位於注射饋料與抽取萃餘物之間
- 2個床位於抽取萃餘物與注射解吸附劑之間。

饋料由21.3%之對二甲苯、19.6%之鄰二甲苯、45.1%之間二甲苯及14.0%之乙基苯構成。所用解吸附劑為對二乙苯。以上百分比表示為重量百分比。

在第一階段中，使用下文中示為「A(比較)」之先前技術之吸附劑進行測試。A(比較)為由且以與專利WO 2008/009 845之實例4相同之方式(除形成步驟以外)製備的數均直徑為1.6 μm 之沸石X結晶所製備之粒度為0.7 mm的吸附劑，該吸附劑藉由造粒製備，以獲得球形珠粒(步驟D)，而非壓碎物質，其經由藉助於聚結物之球度(圓度80%)變小之床孔隙度可使管柱填充達最佳。此測試可測定所需饋料及解吸附劑之注射速率，以獲得純度為99.7%且產率為至少98%之對二甲苯。

藉由使用2 m長且填充參考吸附劑之管柱，藉由以40.8 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ 之速率注射饋料及48.7 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ 之速率注射解吸附劑獲得產率98.5%之呈萃取物形式之對二甲苯。第一與最後管柱之間所量測之壓力差為3.5巴(0.35 MPa)。

此後，藉由以下測試所有吸附劑：施用相同注射速率，亦即饋

料及解吸附劑之速率，且藉由調整吸附劑中之區流動速率以獲得99.7%之純度。產率報導於表1中，假定所需之最小產率水準為98%。

首先用與參考吸附劑相同粒度，亦即0.7 mm之由XHP結晶製備之吸附劑珠粒充填2 m長管柱。藉由施用饋料及解吸附劑之注射速率，實現98.5%之產率。在此等操作條件下，第一與最後管柱之間所量測之壓力差(ΔP)相對於參考情況有所增加，且升至3.7巴(0.37 MPa)。倘若此壓力增加，則熟習此項技術者將不傾向於降低由XHP結晶製備之吸附劑珠粒之直徑，假定線性壓力損失隨珠粒粒度減少而增加。

然而，使用降低粒度之基於具階層式孔隙度沸石X結晶(XHP)之吸附劑，亦即本發明之吸附劑(在本發明描述之剩餘部分中示為「A(本發明)」)之珠粒測試展示藉由注射流速與參考情況一致(分別40.8 g.min⁻¹及48.7 g.min⁻¹)之饋料及解吸附劑，而同時使用更短管柱，亦即使用較小量之吸附劑，且如此但不會逐漸增加單元中之壓力損失可獲得產率至少98%之對二甲苯(純度為99.7%)。在相同管柱長度及由直徑1.6 μm 之習知沸石X結晶製備之吸附劑之相同粒度之珠粒下進行之比較測試不可獲得具有所要效能之對二甲苯(產率小於98%)。

舉例而言，在粒度為0.54 mm之本發明吸附劑之情況下，可使用1 m管柱且可以98.5%之產率製造對二甲苯，或在粒度為0.4 mm之本發明吸附劑之情況下，可使用0.5 m管柱且可以98.7%之產率製造對二甲苯。對於此等測試，第一與最後管柱之間所量測之壓力差分別為3.4巴(0.34 MPa)及3.5巴(0.35 MPa)，其小於或與參考情況一致。

在此實例中，對於相同注射饋料流速及純度/產率效能，似乎使用本發明之沸石吸附劑，亦即兩種粒度(體積平均直徑)為0.4 mm及

0.54 mm之基於XHP型結晶之吸附劑可降低管柱長度，由此可相對於習知吸附劑(基於習知類型之X結晶)增加製造效率；特定言之，製造效率對應於每單位時間及每床體積中製造之對二甲苯之量。

-- 表1 --

吸附劑	A(比較)	A(比較)	A(比較)	A(比較)	A(本發明)	A(本發明)
結晶類型	X	X	X	XHP	XHP	XHP
吸附劑之體積平均直徑(mm)	0.4	0.54	0.7	0.7	0.4	0.54
管柱長度(m)	0.5	1	2	2	0.5	1
產率	64.6%	93.9%	98.5%	98.4%	98.7%	98.5%
最大速率(cm.sec ⁻¹)	1.6	1.5	1.3	1.4	1.8	1.5
ΔP (MPa)	0.31	0.34	0.35	0.37	0.35	0.34



【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含具階層式孔隙度沸石之沸石吸附劑及對二甲苯之分離方法

【英文發明名稱】

ZEOLITE ADSORBENTS COMPRISING A ZEOLITE WITH
HIERARCHICAL POROSITY AND PROCESS FOR SEPARATING
PARA-XYLENE

【中文】

本發明係關於含有鋇或鋇及鉀之基於具階層式孔隙度沸石之沸石吸附劑，其用於自含有8個碳原子之芳族溶離份分離對二甲苯之用途，以及自含有8個碳原子之芳族溶離份分離對二甲苯之方法。

【英文】

The present invention relates to zeolite adsorbents based on zeolites with hierarchical porosity containing barium or barium and potassium, to uses thereof for the separation of para-xylene from aromatic fractions containing 8 carbon atoms, and also to the process for separating para-xylene from aromatic fractions containing 8 carbon atoms.

【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種沸石吸附劑，其中：

呈具階層式孔隙度X型沸石FAU形式之結晶相之含量相對於該吸附劑之總質量在50重量%與99重量%之間，且較佳為80重量%至98重量%；

表示為氧化鋇(BaO)之鋇離子(Ba^{2+})之含量相對於該吸附劑之總質量大於10重量%，較佳大於15重量%，極佳大於20重量%，甚至更佳大於23重量%，或甚至大於33重量%，該氧化鋇含量相對於該吸附劑之總重量宜在23重量%與42重量%之間，且通常在30重量%與40重量%之間；

表示為氧化鉀(K_2O)之鉀離子(K^+)之含量相對於該吸附劑之總質量小於25重量%，較佳在0重量%與20重量%之間，甚至更佳在0重量%與15重量%之間，且極佳為0重量%至10重量%；

體積平均直徑在0.2 mm與0.6 mm之間，且較佳在0.3 mm與0.6 mm之間；且

其球度特徵如下：

平均圓度在70%與100%間，較佳在80%與100%之間，較佳在85%與100%之間，且甚至更佳在90%與100%之間；且

伸長率為0%之粒子之百分比在5與100之間，較佳在10與100之間，且較佳在25與100之間。

【第2項】

如請求項1之沸石吸附劑，其中藉由氮吸附量測之外表面積大於

$20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，較佳大於 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，且更佳在 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且更佳在 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間。

【第3項】

如請求項1或2之沸石吸附劑，其中藉由氮吸附量測之該外表面積大於 $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，較佳大於 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，更佳在 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且更佳在 $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且該外表面積與平均直徑在 2 nm 與 50 nm 之間的中孔群體相關。

【第4項】

如前述請求項中任一項之沸石吸附劑，其中該具階層式孔隙度X型沸石FAU在真空 ($P < 6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 下，在 300°C 與 450°C 之間的溫度下脫氣9小時至16小時範圍內之時間後，具有 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，較佳在 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且更佳在 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間的外表面積，如根據 77 K 溫度下之氮吸附等溫線、藉由t-線法所定義。

【第5項】

如前述請求項中任一項之沸石吸附劑，其包含黏合劑，該黏合劑包含選自以下之黏土或黏土混合物：高嶺土(kaolin)、高嶺石(kaolinite)、珍珠陶土(nacrite)、狄克石(dickite)、多水高嶺土(halloysite)、厄帖浦土(attapulgite)、海泡石、蒙脫石、膨潤土、伊利石(illite)及偏高嶺土以及其兩者或兩者以上之所有比例之混合物。

【第6項】

如前述請求項中任一項之沸石吸附劑，其中伸長率小於10%之粒子之百分比在50與100之間，且較佳在70與100之間，且較佳在80與

100之間。

【第7項】

如前述請求項中任一項之沸石吸附劑，其具有在 1.0 g.cm^{-3} 與 1.4 g.cm^{-3} 之間且較佳在 1.1 g.cm^{-3} 與 1.3 g.cm^{-3} 之間的晶粒密度(相對於該沸石吸附劑之乾質量表示)，如藉由汞注入法所量測；及藉由汞注入法所量測，在 $0.20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 與 $0.40 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 之間且較佳在 $0.20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 與 $0.35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 之間之大孔及中孔中所含總體積(大孔體積與中孔體積之總和)(相對於該沸石吸附劑之無水當量質量表示)。

【第8項】

如前述請求項中任一項之沸石吸附劑，其中比率(大孔體積)/(大孔體積+中孔體積)係在0.2與1之間，較佳在0.4與0.8之間，且甚至更佳在0.45與0.65之間。

【第9項】

一種至少一種如請求項1至8中任一項之沸石吸附劑之用途，其係用於自含有8個碳原子之芳族溶離份分離對二甲苯。

【第10項】

一種自C8芳族烴混合物分離對二甲苯之方法，其使用至少一種如請求項1至8中任一項之沸石吸附劑。

【第11項】

如請求項10之分離二甲苯之方法，其係在具有以下特徵之模擬移動床單元中進行：

床之數量：4至24個；及

區之數量：至少4個。

【第12項】

如請求項10及11中任一項之分離二甲苯之方法，其中對應於既定床上之解吸附劑之兩次注射之間隔時間的循環時間係在4與18分鐘之間。

【第13項】

如請求項10至12中任一項之分離二甲苯之方法，其係在100℃至250℃之溫度下且在該等二甲苯於該製程溫度下之氣泡壓力與3 MP之間的壓力下操作。

【第14項】

如請求項10至13中任一項之分離二甲苯之方法，其中解吸附劑與饋料之流速比率在0.7與2.5之間且再循環比率在2與12之間。

【第15項】

如請求項10至14中任一項之分離對二甲苯之方法，其係在165℃至185℃之溫度下進行，且其中藉由添加水至包含含有8個碳原子之芳族烴異構體之溶離份的該饋料及/或該解吸附劑中而將基於烴之流出物中之水含量調節至20 ppm與150 ppm之間。

【第16項】

如請求項10至15中任一項之分離對二甲苯之方法，其中該解吸附劑係選自甲苯及對二乙苯。

