



(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 201936261 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：107146388

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 21 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/18 (2006.01)** **C07C7/13 (2006.01)**

(30)優先權：2017/12/22 法國 1763036

(71)申請人：法商艾克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

法商 I F P 能源新創公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

法國

(72)發明人：鮑菲爾 路迪維 BOUVIER, LUDIVINE (FR)；佩雷斯帕爾多 哈維爾 PEREZ-PELLITERO, JAVIER (FR)；拉貝德 瑪莉勞倫斯 LABEDE, MARIE-LAURENCE (FR)；布蘭克 吉羅姆 BLANCKE, GUILLAUME (FR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

含有鋇的沸石吸附劑

(57)摘要

本發明係關於以包含鋇及鋇之沸石的黏聚晶體為主之沸石吸附劑。該等吸附劑可應用於分離芳族 C8 異構物及特別是二甲苯餾分。

The present invention relates to zeolite adsorbents based on agglomerated crystals of zeolite(s) comprising barium and strontium. These adsorbents have applications in the separation of fractions of aromatic C8 isomers and in particular xylene.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有鋇的沸石吸附劑

【英文發明名稱】

ZEOLITE ADSORBENTS CONTAINING STRONTIUM

【技術領域】

【0001】本發明係關於以包含鋇及鋇之沸石X的黏聚晶體為主之吸附劑。

【0002】該等吸附劑可更特別用於自含有包含8個碳原子之異構物的芳族烴原料液相或以氣體為主製造極純之對二甲苯。

【先前技術】

【0003】高純度對二甲苯市場被視為廣泛擴張的市場，其出口主要係藉由氧化對二甲苯獲得之對酞酸(PTA)之製造，以對酞酸(PTA)為主之聚酯纖維係用於衣料及聚對酞酸乙二酯(PET)樹脂及膜。

【0004】高純度對二甲苯現今通常藉由根據稱為「C8芳族循環(C8 aromatic loop)」之方法經由利用二甲苯製造而獲得，該C8芳族循環方法包括二甲苯類之分離(於「二甲苯塔」中消除重質化合物、萃取對二甲苯)及異構化步驟。此外，從先前技術中詳知藉由選擇性吸附萃取高純度

對二甲苯。

【0005】描述極高純度對二甲苯之製造的技術背景係說明於專利FR 2 681 066 (Institut Français du Pétrole [French Petroleum Institute])，且係以於適合的解吸溶劑(解吸劑)存在下藉由與沸石吸附劑床接觸而自吸附器內之基本上包含8個碳原子之芳族烴類原料分離對二甲苯為基礎。

【0006】先前技術中亦已知包含至少X型或Y型八面沸石(FAU)且除鈉陽離子以外包含單獨或呈混合物形式之鋇、鉀或鋇離子之沸石吸附劑能有效選擇性吸附芳族烴類混合物中之對二甲苯。

【0007】專利US 3 558 732及US 4 255 607顯示包含以鉀為主或以鋇為主、或者以鉀和鋇為主之鋁矽酸鹽類的沸石吸附劑有效分離存在於芳族C8餾分(含有包含8個碳原子之芳族烴類的餾分)中之對二甲苯。

【0008】專利US 3 997 620介紹其中黏聚黏合劑未沸石化之黏聚物，該等黏聚物係與鋇或與鋇交換，因此Ba/Sr重量比係介於1:1與15:1。

【0009】更具體而言，該文件教示於其可交換陽離子位置包含鋇和鋇且鋇/鋇重量比為大約1:1至大約15:1的以X型或Y型沸石為主之吸附劑可有利地用於回收對二甲苯之方法。在該比率的情況下，觀察到的優點係關於解吸劑對二乙苯之經改良對二甲苯選擇性，以及關於其他二甲苯異構物之經改良對二甲苯選擇性。

【0010】除了該文件顯示從選擇性觀點來看對於含有高比例鋇之黏聚物的特定優點以外，於科學文獻如於專利文件中，還有文件主要教示包含鋇陽離子或鋇和鉀陽離子之沸石證實在分離包含8個碳原子之芳族烴類的異構物之選擇性方面特別有效的情况。該等異構物分離應用中所使用之工業沸石以往係自包含鈉作為補償陽離子之沸石製備，然後再使鈉離子與鋇離子或鋇和鉀離子交換。

【0011】該等交換操作慣常係使用鹵化鋇之水溶液，特別是氯化鋇(BaCl_2)之水溶液進行。然而，由於如所述沸石之合成所需的極高純度氯化鋇昂貴，與該極純之鹽交換證實在大規模沸石製備日益缺乏競爭力。

【0012】此係因為氯化鋇經常自礦石諸如例如重晶石或菱鋇鎂礦獲得，而該等礦石通常包含其他鹼金屬或鹼土金屬，特別是包括鋇。因此，鋇離子之各種不同市售來源，例如呈氯化鋇形式，於其並非極高純度時，會含有不容忽視之量的呈鋇鹽形式雜質，例如約500重量ppm至數重量百分比之氯化鋇。

【0013】呈極高純度之氯化鋇形式的鋇來源成本以及純化氯化鋇之操作對環境的影響意味著必須發現於使用經鋇交換之黏聚物以回收芳族C8餾分中之對二甲苯時免除該等問題，同時使能維持特別是選擇性及生產力方面的最大有效性之替代方法。

【0014】此外，始終有利的是能具有數個鋇來源特別是氯化鋇之供應商，同時能免除嚴格的純度條件，以及具

有各種不同來源，因為有些已證明在鋇含量方面比含有不同氯化鋇量之其他者更不「純」。

【0015】現已發現憑藉以下描述中闡述的本發明可全部或至少部分獲致上述目的。其他進一步目的可於下文詳細描述中出現。

【發明內容】

【0016】因此，根據第一態樣，本發明係關於以沸石之黏聚晶體為主之吸附劑，該黏聚物包含：

- 至少FAU沸石之晶體，其中Si/Al莫耳比係介於1.00與1.50（包括端值），
- 鋇離子(Ba^{2+})之重量含量（以氧化鋇(BaO)之重量表示）相對於吸附劑的總重係嚴格大於30%，較佳係嚴格大於33%，更佳係含量介於34%與42%（包括端值），及最佳係介於34%與40%（包括端值），
- 鋇離子(Sr^{2+})之重量含量（以氧化鋇(SrO)之重量表示）相對於吸附劑的總重係嚴格大於0.1%及嚴格小於3%，較佳係介於0.15%與2.9%（包括端值），更佳係介於0.15%與2.5%及最佳係介於0.15%與2.4%（包括端值）。

【0017】本發明中，應瞭解以氧化物之重量表示的重量含量係相對於無水吸附劑之總重（關於燒失量校正的重量）表示。

【0018】根據本發明之吸附劑亦可包含非沸石相，

即，對於吸附基本上呈惰性之非晶相，如下文所解釋。於根據本發明之吸附劑包含此種非沸石相的情況下，前文所定義之氧化物含量考慮到包括於該非沸石相中的氧化物。

【0019】根據本發明之吸附劑為以X型FAU沸石之晶體為主之吸附劑。用語「X型FAU沸石」意欲意指Si/Al原子比係介於1.00與1.50（包括端值），較佳係介於1.00與1.45，更佳係介於1.05與1.45（包括端值），又更佳係介於1.10與1.45（包括端值）之沸石。

【0020】於沸石X當中，現在普遍認可兩種已知為LSX沸石及MSX沸石之子群。LSX沸石具有Si/Al原子比等於約1，以及MSX沸石具有Si/Al原子比介於約1.05與約1.15（包括端值）。

【0021】FAU沸石之定義亦包含前文定義之X型分級多孔FAU沸石，即，X型分級多孔沸石(HPX沸石)、MSX型分級多孔沸石(或HPMSX)及LSX型分級多孔沸石(或HPLSX)，更具體而言，具有Si/Al原子比介於1.00與1.50（包括端值），較佳係介於1.05與1.50，更佳係介於1.05與1.40（包括端值），又更佳係介於1.15與1.40（包括端值）之分級多孔FAU沸石。

【0022】用語「分級多孔沸石」意欲意指同時具有微孔及中孔之沸石，換言之同時為微孔及中孔的沸石。用語「中孔沸石」意欲意指其微孔沸石晶體連同微孔度具有奈米級內部孔(中孔度)之沸石，其藉由使用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察容易識別，如US 7 785 563中之實例所述：藉

由穿透式電子顯微術(TEM)觀察使得能驗證沸石晶體為實心沸石晶體(即，非中孔)或實心沸石晶體聚集體或中孔晶體或中孔晶體聚集體。

【0023】根據本發明之吸附劑亦包含包括二或更多種如剛才定義之FAU沸石的混合物之吸附劑，但亦包含一或多種FAU沸石與一或多種熟習本領域之人士熟知的其他沸石之混合物。然而，以如前文定義之X型FAU沸石的晶體為主之吸附劑為佳。

【0024】本發明之吸附劑中之沸石晶體的結構可容易藉由熟習本領域之人士已知的任何方法，特別是藉由X射線繞射(亦已知為「XRD分析」)識別。

【0025】根據一個較佳實施態樣，沸石吸附劑具有Si/Al原子比介於1.00與2.00，較佳係介於1.00與1.80(包括端值)，更佳係介於1.15與1.80(包括端值)，又更佳係介於1.15與1.60(包括端值)。

【0026】本發明中，用語「數量平均直徑」或者「大小」係用於沸石晶體以及用於根據本發明之吸附劑。該等參數之測量方法係於下文說明解釋。根據本發明一個較佳實施態樣，沸石晶體之數量平均直徑係小於或等於1.5 μm ，較佳係介於0.1 μm 與1.2 μm ，更佳係介於0.1 μm 與1.0 μm (包括端值)。

【0027】根據一個較佳實施態樣， Ba^{2+} 及 Sr^{2+} 以外之鹼金屬或鹼土金屬離子之總重量含量(分別以鹼金屬或鹼土金屬氧化物之重量表示)相對於該吸附劑的總重係小於

5%及較佳係介於0%與2%，及較有利係介於0%與1%（包括端值）。

【0028】於本發明內容中，以包含鈉離子(Na^+)之重量含量(以氧化鈉(Na_2O)之重量表示)相對於吸附劑的總重係嚴格小於0.3%，較佳係嚴格小於0.2%的吸附劑為佳。

【0029】根據本發明又另一較佳實施態樣，吸附劑包含鉀離子(K^+)之含量(以氧化鉀(K_2O)之重量表示)相對於吸附劑的總重係小於9%，較佳係小於8%，又更佳係小於5%，及更佳係介於0%與2%，有利地介於0%與1%（包括端值）。

【0030】較佳的， Ba^{2+} 、 K^+ 及 Sr^{2+} 以外之鹼金屬或鹼土金屬離子之總重量含量(分別以鹼金屬或鹼土金屬氧化物之重量表示)相對於吸附劑的總重係小於5%及較佳係介於0%與2%，及較有利係介於0%與1%（包括端值）。

【0031】根據本發明一個實施態樣，吸附劑中之鋁/鋇重量比係大於15:1，通常係介於15:1與400:1，較佳係介於16:1與300:1，更佳係介於16:1與200:1。

【0032】本發明之沸石吸附劑較佳係呈黏聚物形式，即，其係由沸石晶體及/或至少一種包含至少一種使晶體彼此黏結之黏聚黏合劑的非沸石相組成。

【0033】黏聚黏合劑可為可沸石化的。然後其含有至少80重量%，較佳為至少90重量%，更佳為至少95重量%，更特別為至少96重量%之可沸石化黏土，以及亦可含有其他礦物黏合劑，諸如膨土、鎂鋁海泡石等。用語「可

沸石化黏土」意欲意指通常藉由鹼性鹼溶液之作用而能轉化成沸石物質(即，就吸附意義而言為活性物質)之黏土或黏土的混合物。可沸石化黏土通常屬於高嶺土、高嶺石、珍珠陶土、狄克石(dickite)、多水高嶺土(hallyosite)及/或偏高嶺土。高嶺土較佳以及最常使用。

【0034】亦可使用其他黏土，諸如特別是海泡石或鎂鋁海泡石。在任何事件中，黏土可以其原態形式使用或可事先接受一或多種處理，例如選自煅燒、酸處理、化學改質等。

【0035】如此，根據本發明之吸附劑包含沸石晶體及至少一種非沸石相(NZP)，即，對於吸附基本上呈惰性之非晶相。根據本發明之吸附劑的結晶度程度係藉由如下表明之熟習本領域之人士已知為縮寫XRD的X射線繞射測量。通常，其為大於80%，即，NZP小於20%。

【0036】於本發明之一個較佳實施態樣中，非沸石相(NZP)之重量含量係小於15%，較佳係小於10%，更佳係小於5%。根據一個完全較佳態樣，吸附劑之NZP相對於無水吸附劑之總重(關於燒失量校正的重量)係介於0%與15%，較佳係介於0%與10%，更佳係介於0%與5% (包括端值)，完全較佳係介於0.1%與5%，又更佳係介於0.5%與5%，以及最特佳係介於2%與5% (包括端值)。

【0037】根據本發明之吸附劑的數量平均直徑有利地且通常介於0.2 mm與2 mm，特別是介於0.2 mm與0.8 mm，及較佳係介於0.2 mm與0.65 mm (包括端值)。

【0038】根據本發明一個較佳實施態樣，根據本發明之吸附劑根據標準NF EN 196-2於950°C所測量具有燒失量介於4.0%與7.7%，較佳係介於4.5%與6.5%及有利地介於4.8%與6%（包括端值）。

【0039】根據本發明之吸附劑較優具有機械強度通常大於等於1.8 MPa，一般係大於或等於2.1 MPa。該機械強度藉由適用於尺寸小於1.6 mm之黏聚物的Shell系列SMS 1471-74方法測量。

【0040】根據本發明之吸附劑的吸附能力本身係藉由根據Dubinin-Raduskevitch方程式，藉由測量在300°C下於真空之下除氣16小時之後於77K溫度下的氮(N₂)吸附所評估之吸附劑的微孔體積所測量。本發明之吸附劑的微孔體積因而測得為通常嚴格大於0.245 cm³.g⁻¹，較佳係嚴格大於0.250 cm³.g⁻¹，更佳係介於0.250 cm³.g⁻¹與0.300 cm³.g⁻¹（包括端值）。

【0041】有利地包含減少含量或甚至極減少含量之非沸石相（即，對於吸附基本上呈惰性之相）的根據本發明之吸附劑為完全有效分離二甲苯類以及其製造成本比吸附方面等效且從先前技術已知之吸附劑相比降低的吸附劑。

【0042】該等吸附劑之製造成本降低主要係經由使用純度低於進行陽離子交換常用純度的鋇鹽而獲得。

【0043】根據本發明之吸附劑事實上可根據熟習本領域之人士詳知的任何技術獲得，例如於專利申請案WO 2014/090771中所述。合成吸附劑特別是意欲用於分離二

甲苯類之吸附劑的方法通常包含以經常為黏土之黏合劑黏聚沸石晶體的步驟、成形然後乾燥和煅燒的步驟，以及使黏聚物與鹼金屬及/或鹼土金屬離子之溶液接觸的最終步驟。

【0044】於較佳實施態樣中，於陽離子交換之前及/或之後，對該黏聚物進行一或多個熟習本領域之人士已詳知之沸石化步驟，例如於WO 2014/090771中所述，即，將全部或至少部分黏聚黏合劑轉化成於吸附方面為活性之沸石晶體部分。

【0045】於二甲苯分離之情況下，該技術領域中公認的最佳陽離子交換在於使全部或至少大部分存在於起始沸石晶體中之鈉離子與鋇離子或與鋇離子和鉀離子交換。該離子交換可無分別地於沸石晶體上或於具有黏聚黏合劑之沸石晶體之黏聚物上，在黏合劑之視情況的沸石化之前及/或之後，較佳係在沸石化之後進行。

【0046】沸石部分陽離子之交換步驟係根據熟習本領域之人士已知的慣用方法進行，以及經常藉由於溶液中，經常於水溶液中，於介於周圍溫度與100℃，及較佳係介於80℃與100℃之溫度下，使視情況用黏合劑黏聚之沸石晶體(於黏合劑之視情況沸石化之前及/或之後，較佳係於沸石化之後)與待交換之陽離子鹽接觸，諸如與氯化鋇(BaCl_2)接觸以與鋇交換，及/或與氯化鉀(KCl)接觸以與鉀交換。

【0047】為了迅速獲得如上述之低氧化鈉含量，該方

法較佳係以鋇及/或鉀離子相對於需要交換之沸石的陽離子大量過量進行，通常過量約10至12，有利地藉由連續交換進行。

【0048】如前文表示，該陽離子交換經常以包含鋇離子之水性、有機或水性-有機溶液，較佳係水溶液進行。所使用之鋇離子溶液通常具有範圍可介於0.2 M與2 M之 Ba^{2+} 離子濃度。

【0049】現已發現，完全出人意料的，可含有呈鋇鹽形式之一定雜質含量(其可高達4重量%)之鋇離子的溶液使能獲得特別是於二甲苯分離應用中之吸附性能完全媲美自先前技術已知且其陽離子交換係用遠較高純度之鋇離子之溶液因而更昂貴的吸附劑之吸附性能的吸附劑。

【0050】更具體而言，已觀察到可使用鋇鹽，特別是氯化鋇，尤其是氯化鋇之水溶液，其相對於所談論之鋇鹽的總重可含有高達4重量%，較佳係介於0.2重量%與3重量%，較佳係介於0.2重量%與2.5重量% (包括端值)之呈鋇鹽形式的雜質。

【0051】該呈鋇鹽形式之雜質經常為氯化鋇(SrCl_2)。

【0052】根據其他態樣，使用包含前文所指示之比例的鋇之鋇鹽形成根據本發明之吸附劑，其鋇交換程度至多等於11%，較佳係至多等於10%，更佳係至多等於9%，及最特佳係介於0.5%與8%。該交換程度對應於氧化鋇對氧化鋇、氧化鋇、氧化鉀和氧化鈉之總和的莫耳比。

【0053】因此，本發明提出使用在純度方面之規格降

低的鋇鹽，同時容許維持鋇交換之吸附劑於所談論應用中之性質。

【0054】因而，借助本發明可提出可含有鋇之有效吸附劑，鋇之含量(以氧化物(SrO)表示)相對於吸附劑之總重嚴格少於3重量%，從而對應於鋇交換程度為大約至多11%以及對應於用於離子交換之鋇溶液中的雜質(鋇鹽)含量為大約3重量%。

【0055】該等吸附劑可更特別用於自含有包含8個碳原子之異構物的芳族烴原料液相或氣相製造極純之對二甲苯。

【0056】因而，根據本發明其他態樣，本發明提出使用如上述之吸附劑分離二甲苯類的方法，容許在最佳化生產力的情況下自含有包含8個碳原子之異構物的芳族烴類原料製造高純度對二甲苯。

【0057】更具體而言，本發明係關於自包含8個碳原子之芳族異構物的餾分回收高純度對二甲苯之方法，其在於使用根據本發明之吸附劑，於較佳選自甲苯及對二乙苯之解吸劑存在下用於液相方法亦用於氣相方法中作為對二甲苯之吸附劑。

【0058】用語「高純度對二甲苯」意欲意指適用於製造對酞酸或對酞酸二甲酯之產物，即，純度為至少99.5重量%，較佳為至少99.7重量%，較佳為至少99.8重量%以及更佳為至少99.9重量%。對二甲苯之純度可藉由層析方法測定。可用於測定對二甲苯及特定量雜質二者之氣相層析

術方法為 ASTM D-3798 方法。

【0059】因此可藉由(批次)製備吸附液相層析術分離所希望的產物(對二甲苯)，以及有利地係於模擬移動床中連續進行，即，以模擬逆流或模擬同向流模式進行，及更特別係以模擬逆流模式進行。

【0060】使用根據本發明所述之吸附劑的根據本發明之回收對二甲苯之方法具有生產力最大化，即，使待處理原料流最大化的優點。於下列模擬逆流型工業吸附單元用之操作條件之下尤其如此：

- 床數：6至30個，
- 區數：至少4個操作區，各自位於進料點與排出點之間，
- 溫度介於100℃與250℃，較佳係介於150℃與190℃，
- 工業單元之壓力介於該方法之溫度下的二甲苯泡點壓力與3 MPa，
- 就單一(獨立)吸附單元而言，解吸劑/原料流率之比率介於0.7與2.5，例如介於0.9與1.8，以及就與結晶單元組合之吸附單元而言，解吸劑/原料流率之比率介於0.7與1.4，
- 再循環比率(即，平均再循環流率(針對每區之床數加權的數區之平均流率)對原料流率之比率)介於2.5與12，較佳係介於3.5與6。

【0061】在這方面，可參考專利US 2 985 589、US 5

284 992與US 5 629 467之教示。工業模擬同向流吸附單元之操作條件通常與模擬逆流模式中操作的操作條件相同，惟再循環比率除外，其通常介於0.8與7。在這方面，可參考專利US 4 402 832與US 4 498 991之教示。

【0062】解吸溶劑可為熟習本領域之人士已知的任何解吸劑，且其沸點係低於原料之沸點，諸如甲苯，還有沸點高於原料之沸點的解吸劑，諸如對二乙苯(PDEB)。根據本發明之吸附劑對於吸附C8芳族餾分中所含的對二甲苯之選擇性於其在950℃下測量之燒失量通常介於4.0%與7.7%，較佳係介於4.5%與6.5%，及極佳係介於4.8%與6.0% (包括端值)時最佳。

【0063】除了上述分離二甲苯異構物之用途以外，本發明亦關於使用上述吸附劑作為能有利地替代先前技術吸附劑用於下列用途之吸附劑：

- 分離經取代之甲苯之異構物，諸如硝基甲苯、二乙基甲苯、甲苯二胺等，
- 分離甲酚類，以及
- 分離多元醇類，諸如糖類。

最後，本發明係關於用於自包含8個碳原子之芳族異構物的餾分回收高純度對二甲苯之方法，其包括下列連續步驟：

- a) 使原料與包含至少一種如申請專利範圍第1至8項中任一項所界定的沸石吸附劑之吸附劑床接觸的步驟，

- b) 使該吸附劑床與解吸劑接觸之步驟，該解吸劑較佳係選自液相或氣相甲苯及對二乙苯。

特性分析技術

晶體粒度：

【0064】步驟a)中所使用之沸石X晶體的數量平均直徑大小以及黏聚物中所含之沸石X晶體的數量平均直徑係藉由用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察或藉由用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察估計。

【0065】為了估計樣本上之沸石晶體的大小，拍攝一組放大倍率至少5000倍之影像。然後使用專用軟體，例如LoGraMi出版的Smile View軟體測量至少200個晶體的直徑。精確度為約3%。

沸石吸附劑之化學分析-Si/Al比、氧化物重量含量及交換程度：

【0066】於上述本發明方法步驟結束時所獲得之最終產物的元素化學分析可根據熟習本領域之人士已知的各種分析技術進行。於該等技術當中，可提及藉由如標準NF EN ISO 12677: 2011中所述於波長分散分析儀(例如得自Bruker公司之Tiger S8機器)上之X射線螢光(WDXRF)進行的化學分析技術。

【0067】X射線螢光為利用於X射線範圍中之原子的光致發光之非破壞性光譜技術，以建立樣本之元素組成。

原子之激發，通常用X射線束或藉由電子撞擊，於返回該原子之基態後產生特定輻射。X射線螢光光譜具有與元素之化學組合之相依性極低的優點，其於定量與定性二者方面均提供精確測定。於針對各種氧化物進行校正之後慣常獲得低於0.4重量%之測量不確定性。本發明中，鋇、鋇、矽及鋁含量較佳係藉由上述X射線螢光方法測量。

【0068】另一方面，就較輕之元素(相對於其原子量，諸如存在於吸附劑中之鈉或鉀)而言，以根據標準UOP 961-12之感應耦合電漿-光發射光譜法(ICP-OES)將較佳以獲得更高精確度。

【0069】ICP為藉由原子發射光譜法分析之方法，其來源為藉由感應耦合所產生之電漿。該方法亦常用以測定各種不同元素之含量，諸如矽、鋁、鉀、鈉、鋇及鋇。本發明中，鈉含量(及相對於氧化物總質量為少於0.5重量%之氧化物的低含量視情況存在之鉀含量)較佳係藉由根據標準UOP 961-12之ICP方法測量。於該情況下，獲得該鈉之測量不確性定低於吸附劑中之氧化鈉的重量含量之0.01%，以及該鉀之測量不確性定低於吸附劑中之氧化鉀的重量含量之0.02%。

【0070】該等元素化學分析使得能兼而驗證黏聚物內之沸石的Si/Al原子比，以及驗證上述方法中進行之離子交換品質。於本發明說明中，Si/Al原子比之測量不確定性為0.05。

【0071】離子交換品質與交換之後留在黏聚沸石吸附

劑中之氧化鈉(Na_2O)的莫耳數有關。更具體而言，與鋇離子交換程度係藉由評估氧化鋇 BaO 之莫耳數與組合物之莫耳數($\text{BaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{Na}_2\text{O}$)之間的比率估算。同樣的，與鋇離子交換程度係藉由評估氧化鋇(SrO)之莫耳數與組合物之莫耳數($\text{BaO} + \text{SrO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)之間的比率估算。應注意的是，各種不同氧化物之含量係以相對於無水吸附劑之總重(關於燒失量校正的重量)計的重量百分比。

沸石吸附劑粒度：

【0072】於黏聚及成形步驟結束時所獲得之沸石吸附劑的數量平均直徑係使用使樣本通過相機鏡頭前面的輸送帶，根據標準 ISO 13322-2:2006 成像分析黏聚物之樣本的粒度分布而測定。

【0073】然後藉由應用標準 ISO 9276-2:2001 自粒度分布計算數量平均直徑。於本文件中，用語「數量平均直徑」或者「大小」係用於根據本發明之吸附劑，其精確度為約 0.01 mm。

沸石吸附劑機械強度：

【0074】用以特性分析代表壓碎床或反應器中之吸附劑的機械強度之技術為整體機械強度特性分析技術，如 Shell 方法系列 SMS 1471-74 (Shell 方法系列 SMS1471-74 測定觸媒之整體壓碎強度。壓縮-過篩法 (Shell Method Series SMS1471-74 Determination of Bulk Crushing Strength of

Catalysts. Compression-Sieve Method)) 中所述，與 Vinci Technologies 公司所售之「BCS 試驗」機有關。該方法最初意欲用於 3 至 6 mm 觸媒之特性分析，其係以使用 425 μm 之篩為基準，此使得特別能分離壓碎期間所產生的細料。

【0075】使用 425 μm 之篩亦適用於具有直徑大於 1.6 mm 之粒子，但必須根據希望特性分析之吸附劑的粒度調整。亦描述測量觸媒之整體壓碎強度的方法(「觸媒及觸媒載體之整體壓碎強度的測定(Determination of Bulk Crush Strength of Catalysts and Catalyst Carriers)」)之標準 ASTM D7084-04 定義待使用之篩的通過(passing through)係等於待特性分析之觸媒粒子的直徑的一半。

【0076】該方法提供篩分待特性分析之觸媒或吸附劑的樣本之初步步驟。若等於樣本 10 重量 % 之量通過篩網(screen)，則將使用更小通過大小之篩(sieve)。

【0077】本發明之吸附劑通常呈球或擠出物形式，通常具有數量平均直徑或長度(即，在非球體黏聚物之情況下的最大尺寸)介於 0.4 mm 與 2 mm，特別是介於 0.4 mm 與 0.8 mm，及較佳係介於 0.4 mm 與 0.65 mm。因此，使用經調整以使於先前篩分步驟期間少於 10 重量 % 之樣本通過篩網之篩代替 Shell SMS1471-74 標準方法中所提的 425 μm 之篩。

【0078】測量方案如下：將以適當之篩(200 μm)預先篩分並於烘箱中於 250°C 下預先乾燥至少 2 小時(代替 Shell SMS1471-74 標準方法中所提之 300°C)之 20 cm^3 黏聚物樣本

置於具有已知內部橫斷面之金屬圓筒中。利用活塞通過 5 cm³之不鏽鋼球床逐步增加施加至樣本的力，以提供藉由活塞所施加於吸附劑上的力之更佳分布(對於直徑完全小於 1.6 mm之球形粒子而言使用直徑 2 mm之球)。於各不同壓力步驟所獲得之細料係藉由篩分(200 μm之適當之篩)分離並予以秤重。

【0079】整體壓碎強度係藉由通過篩之累積細料的量到達樣本的 0.5 重量 % 之以百萬帕(MPa)計的壓力測定。該值係藉由於圖上繪製隨著施加至吸附劑床之力所獲得之細料質量以及藉由內插關於 0.5 質量 % 之累積細料而獲得。機械整體壓碎強度一般係介於數百 kPa 與數十 MPa，以及通常係介於 0.3 MPa 與 4 MPa。精確度慣常低於 0.1 MPa。

沸石吸附劑之非沸石相：

【0080】根據下列方程式計算沸石化之後非沸石相例如非沸石化殘餘黏合劑或任何其他非晶形相之量：

$$NZP = 100 - \Sigma (ZP),$$

其中於本發明意義中 ZP 代表沸石 X 部分之量的總和。

【0081】沸石 X 部分之量係藉由熟習本領域之人士已知為縮寫 XRD 的 X 射線繞射分析測量。該分析係於 Brūker 牌機器上進行，然後使用得自 Brūker 公司之 TOPAS 軟體評估沸石 X 部分的量。該方法亦使能測定存在於本發明吸附劑中之各種不同沸石部分的性質。

微孔體積：

【0082】黏聚物之結晶度亦藉由測量其微孔體積同時比較其與適用參考(於相同陽離子處理條件下為100%結晶之沸石或理論沸石)之微孔體積而評估。該微孔體積係自氣體(氮)於其液化溫度下之吸附等溫線測量而測定。於吸附之前，以沸石為主之吸附劑係於真空之下($P < 6.7 \times 10^{-4}$ Pa)介於300℃至450℃進行除氣，時間為9小時至16小時。然後於得自Micromeritics之機械ASAP 2010 M型上進行於77K之氮吸附等溫線的測量，於相對壓力比 P/P_0 係介於0.002與1下取至少35個測量點。微孔體積係藉由應用標準ISO 15901-3 (2007)根據Dubinin及Raduskevitch自所獲得之等溫線測定。根據Dubinin及Raduskevitch所評估之微孔體積係以每克無水吸附劑多少 cm^3 液態被吸附物表示。測量不確定性為 $\pm 0.003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

沸石吸附劑之燒失量：

【0083】燒失量係如標準NF EN 196-2 (2006年4月)所述，於氧化氣氛下，藉由在空氣中於 $950^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ 之溫度下煅燒測定。測量標準差少於0.1%。

以貫穿進行液相吸附之特性分析：

【0084】用以特性分析液相分子吸附於多孔固體上之技術為「貫穿」技術，由Ruthven描述於「吸附原理及吸附方法(Principles of Adsorption and Adsorption Processes)

」，第8章及第9章，John Wiley & Sons (1984)，其將貫穿曲線技術定義為對注入可吸附成分之比例的反應之研究。貫穿曲線之平均排出時間(一次矩)分析提供關於所吸附之量的資訊，以及使能評估選擇性，即，介於兩種可吸附成分之間的分離因子。建議注入非可吸附成分作為示蹤劑以估計非選擇性體積。貫穿曲線之分散(二次矩)使得能基於以理想地攪拌之假定反應器的有限數目(理論階)表示管柱而評估理論板之等值高度，其為軸向分散和系統之材料轉移的阻力之直接測量。

【實施方式】

實施例

【0085】以下實例說明本發明，然而不以任何方式限制本發明，本發明之保護範圍係由附錄申請專利範圍指明。

以具有Si/Al莫耳比=1.25之沸石X為基礎的製備根據本發明之吸附劑的一般方法

【0086】製備均勻混合物且根據專利申請案WO 2014/090771 (實施例B之合成)中所述之製程，用105 g之高嶺土(以經煅燒當量表示)和45 g之以商標名Klebosol®30 (含有30重量%之SiO₂和0.5%之Na₂O)銷售的膠態矽石以及使能擠製混合物的水量將800 g之沸石NaX晶體黏聚。

【0087】將擠出物乾燥，以能回收數量平均直徑等於

0.5 mm之顆粒的方式壓碎，然後於氮流之下於550℃下煅燒2小時。

【0088】將所獲得之黏聚物(200 g)置於配備有調節於溫度為100℃±1℃之套管的玻璃反應器中。然後添加1.5 l具有濃度2.5 M之水性氫氧化鈉溶液，並將反應介質攪拌4小時期間。

【0089】然後以3個相繼的清洗操作清洗黏聚物，之後排空反應器。清洗已知於所測量之清洗水的最終pH係介於10.0與10.5時有效。

【0090】所獲得之黏聚物之鈉陽離子係於95℃下與鋇離子和鋇離子交換。為此，將各種不同量之式 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之鋇鹽添加至式 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之鋇鹽(純，含有至多0.2重量%之氯化鋇)，以使 SrCl_2 鹽之質量百分比等於下表1中所顯示的百分比。

【0091】例如，交換溶液係藉由將150 g之 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 鹽與1.4 g之 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 鹽溶解於於1 l之水中而製備。鋇鹽之量對應於相對於鹽之總質量為0.9重量%。其次，使10 g如上述製備之黏聚物與該溶液接觸以進行陽離子交換。

【0092】交換係以4個步驟進行。於每一步驟，溶液體積對固體質量比率為25 ml.g⁻¹，且交換係每次持續4小時。於每次交換期間，將固體清洗數次以自其去除過量的鹽。然後於80℃下乾燥黏聚物2小時，最後於氮流之下於250℃下活化2小時。

【0093】每一種樣本如上述測得之燒失量為 $5.5\% \pm 0.1\%$ 。吸附劑之鋇+鋇交換程度係自特徵分析技術中所述之藉由氧化鋇、氧化鋇及氧化鈉的X射線螢光的元素分析計算。

【0094】於前文給定之實例中，鋇交換程度為 95.1% ，以及鋇交換程度為 4.0% 。

【0095】其他實例係自 150 g 之鋇鹽開始進行，於其中添加之 SrCl_2 鹽的量使能獲得根據本發明之實施例及比較例所指示的重量%值。

參考例 A

【0096】該實例對應於申請案 WO 2014/090771之實施例1以及對應於單獨經鋇交換其中鈉含量極低的吸附劑(參照表1)。

【0097】根據該黏聚物之X射線螢光分析計算之鋇交換程度為 99.1% 以及燒失量為 5.4% 。

參考例 B

【0098】該第二參考例係以與申請案 WO 2014/090771之實施例1相同的方式進行，但於第二次交換時停止。黏聚物係於 95°C 下僅於2步驟中經由 0.5 M 氯化鋇水溶液之作用涉入陽離子交換反應。於每一步驟，溶液體積對固體質量比率為 20 ml.g^{-1} ，且交換係每次持續4小時。於每次交換期間，將固體清洗數次以自其去除過量的鹽。然後於80

℃ 下乾燥黏聚物 2 小時，最後於氮流之下於 250℃ 下活化 2 小時。

【0099】該黏聚物之鋇交換程度為 92.6% 以及燒失量為 5.5%。

【0100】實例 1 至 5 及比較例係根據參考例 A 使用含有增加之氯化鋇含量的氯化鋇溶液進行，以模擬含有鋇作為雜質之氯化鋇溶液。

【0101】實例 1 至 5 及比較例各者之細節係重現於下表 1：

【0102】

-- 表 1 --

實例	% SrCl_2	% BaO	% SrO	% Na_2O	Ba/Sr
實例 A	0	37.6	0	< 0.1	0
實例 B	0	34.3	0	1.1	0
實例 1	0.4	35.8	0.5	< 0.2	75.8
實例 2	0.9	34.9	1.0	< 0.2	35.0
實例 3	1.7	34.8	1.7	< 0.2	21.1
實例 4	2.0	34.8	2.0	< 0.2	18.4
實例 5	2.5	34.2	2.4	< 0.2	15.1
比較例	4.8	33.8	3.7	< 0.2	9.7

【0103】於上表 1 中：

- % SrCl_2 表示用以進行陽離子交換之氯化鋇溶液 (包含鋇及雜質) 中的氯化鋇六水合物之重量百分比；
- % BaO 表示氧化鋇相對於無水吸附劑之總重的重量百分比；

- % SrO表示氧化鋇相對於無水吸附劑之總重的重量百分比；
- % Na₂O表示氧化鈉相對於無水吸附劑之總重的重量百分比；
- Ba/Sr表示無水吸附劑中之鋇/鋇重量比。

貫穿試驗(Breakthrough test)

【0104】然後對於實施例1中所獲得的黏聚物進行貫穿試驗(前沿層析術(frontal chromatography))以評估其效率。用於該試驗之吸附劑的量為大約30 g。

【0105】獲得貫穿曲線之製程如下：

- 以篩填充該管柱且置於試驗檯。
- 填充於周圍溫度之溶劑(甲苯)。
- 於溶劑流(2 cm³.min⁻¹)之下將吸附溫度逐漸提高。
- 當達到吸附溫度時以2 cm³.min⁻¹注入溶劑。
- 溶劑/原料置換以注入原料(2 cm³.min⁻¹)。
- 然後原料之注入維持足以達到熱力學平衡的時間。
- 將貫穿產物收集於單一燒瓶中然後藉由GC分析產物之組成。

【0106】壓力係足以使原料保持液相，即，1 Ma。吸附溫度為175℃。用於試驗之原料的組成如下：

- 對二甲苯：18重量%

- 間二甲苯：18重量%
- 鄰二甲苯：18重量%
- 乙苯：18重量%
- 對二乙苯：18重量%
- 異辛烷：10重量%（此係用作估計非選擇性體積之示蹤劑且不涉入分離作用）。

【0107】以二元選擇性 $\alpha_{i/k}$ 表示之成對之化合物的二元選擇性係自化合物i及k之被吸附量 q_i 及 q_k 計算，後者係藉由貫穿產物之組成分析及原料之組成分析（於該原料中，化合物i及k之質量分率為 y_i 及 y_k ）的材料平衡測定：

$$\alpha_{i/k} = \frac{q_i y_k}{q_k y_i}$$

【0108】於模擬逆流實施期間之吸附劑的潛力評估係基於應用於具有恆定選擇性之多組分系統的平衡理論進行，如Mazotti、Storti及Morbidelli於“Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation Processes: 2. Multicomponent Systems”，AIChE Journal, (November 1994), Vol. 40, No. 11中所述。

【0109】特別是，該情況係參考方程式8，其描述關於所引用之文件的圖1中圖解表示之逆流分離單元之4個部分（j=1至j=4）之降低流率 m_j 的待滿足條件，以獲得完全分離。

$$\begin{aligned}
 \text{部分 1: } & K_{ss} < m_1 \delta_1 < +\infty \\
 \text{部分 2: } & K_{wk} < m_2 \delta_2 < K_{sk} \\
 \text{部分 3: } & K_{wk} < m_3 \delta_3 < K_{sk} \\
 \text{部分 4: } & -\frac{\epsilon_p \delta_4}{\sigma(1-\epsilon_p)} < m_4 \delta_4 < K_{ww}
 \end{aligned} \tag{8}$$

【0110】方程式8係指各種不同成分之吸附性 K_i ，以及係指由方程式7所定義之各部分j之參數 δ_j ：

$$\delta_j = \sum_{l=1}^{NC} K_l y_l^j \quad (j=1, \dots, 4), \tag{7}$$

【0111】應注意的是，由定義來看，介於化合物i及k之間的二元選擇性 $\alpha_{i/k}$ 等於吸附性之比 K_i/K_k 。

【0112】該單元之各部分的降低流率「m」係定義為液相之流率對經吸附相之流率的比。方程式8指示各部分之降低流率端值。於4部分逆流分離單元中，原料流率對應於介於第3區中之降低流率與第2區中之降低流率之間的差。

【0113】因此，當需要評估以給定吸附劑可獲致之最大生產力時，尋求評估可能處理之原料的最大量，即，評估介於第3區中之最大降低流率與第2區中之最小降低流率之間的差。

【0114】根據以下關係式，將可藉由比較兩種吸附劑從第2區及第3區之降低流率(分別為 m_2 及 m_3)測定的原料之最大降低流率而比較兩種吸附劑之最大生產力方面的性能：

$$\max(m_{\text{原料}}) = \max(m_3) - \min(m_2) 。$$

【0115】若考慮恆定選擇性系統，則於第2區及於第3區中給予最大應力之液相的組成為於原料注入該單元之注入點的液相之組成。確實，從該點開始，被吸附最多之化合物對二甲苯的濃度於第2區中沿固體循環方向提高，以及於第3區中沿液體循環方向降低。於該點之組成接近待處理之原料的組成，且其為將用以評估方程式8之項 δ_2 及 δ_3 的組成。項 δ_2 及 δ_3 係由上述方程式7所定義。

【0116】就各吸附劑而言，該最大降低流率($m_{原料}$)係自實驗測量之二元選擇性值計算。表2使能比較各試驗之吸附劑的原料之最大降低流率「 $\max(m_{原料})$ 」。原料之最大降低流率「 $\max(m_{原料})$ 」代表生產力；其值愈高則生產力愈佳。

【0117】

-- 表 2 --

	$\alpha_{PX/MOX}$	$\alpha_{PX/EB}$	$\max(m_{原料})$
實例 A	3.10	2.30	1.17
實例 B	2.92	2.23	1.11
實例 2	3.26	2.26	1.18
比較例	2.85	2.19	1.08

【0118】注意到不論是已與「純」(即，無鋇雜質)氯化鋇溶液進行離子交換之吸附劑(實例A)或自亦含有氯化鋇之氯化鋇溶液所製備的吸附劑(實例2)， $\max(m_{原料})$ 降低流率保持實質上相同。

【0119】另一方面，當氯化鋇含有與鋇相當含量之鈉時(因與鋇部分交換所致)，注意到 $\max(m_{原料})$ 生產力降低。

該觀察有效地確認，除對於選擇性的影響外，還有熟習本領域之人士非常瞭解的鋇交換對分離二甲苯類之優點。

【0120】同樣的，已觀察到，當氯化鋇溶液中之鋇雜質含量太高時，特別是大於4%（參照比較例，氯化鋇含量 > 4.8%）， $\max(m_{\text{原料}})$ 生產力大幅降低。

【0121】該等實例在各方面證實本發明主題以及使能展示完全可預期可用於分離二甲苯類之鋇交換吸附劑中存在鋇離子，然而不影響對二甲苯生產力。此外，對於對二甲苯之選擇性獲得改善。



201936261

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有鋇的沸石吸附劑

【英文發明名稱】

ZEOLITE ADSORBENTS CONTAINING STRONTIUM

【中文】

本發明係關於以包含鋇及鋇之沸石的黏聚晶體為主之沸石吸附劑。該等吸附劑可應用於分離芳族C8異構物及特別是二甲苯餾分。

【英文】

The present invention relates to zeolite adsorbents based on agglomerated crystals of zeolite(s) comprising barium and strontium. These adsorbents have applications in the separation of fractions of aromatic C8 isomers and in particular xylene.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種以沸石之黏聚晶體為主之吸附劑，該黏聚物包含：

- 至少FAU沸石之晶體，其中Si/Al莫耳比係介於1.00與1.50（包括端值），
- 鋇離子(Ba^{2+})之重量含量（以氧化鋇(BaO)之重量表示）相對於該吸附劑的總重係嚴格大於30%，較佳係嚴格大於33%，更佳係含量介於34%與42%（包括端值），及最佳係介於34%與40%（包括端值），
- 鋇離子(Sr^{2+})之重量含量（以氧化鋇(SrO)之重量表示）相對於該吸附劑的總重係嚴格大於0.1%及嚴格小於3%，較佳係介於0.15%與2.9%（包括端值），更佳係介於0.15%與2.5%及最佳係介於0.15%與2.4%（包括端值）。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中用語「X型FAU沸石」表示其Si/Al原子比係介於1.00與1.50（包括端值），較佳係介於1.00與1.45，更佳係介於1.05與1.45（包括端值），又更佳係介於1.10與1.45（包括端值）之沸石。

【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之吸附劑，其Si/Al原子比係介於1.00與2.00，較佳係介於1.00與1.80（包括端值），更

佳係介於 1.15 與 1.80 (包括端值)，又更佳係介於 1.15 與 1.60 (包括端值)。

【第 4 項】

如前述申請專利範圍中任一項之吸附劑，其中 Ba^{2+} 及 Sr^{2+} 以外之鹼金屬或鹼土金屬離子之總重量含量(分別以鹼金屬或鹼土金屬氧化物之重量表示)相對於該吸附劑的總重係小於 5% 及較佳係介於 0% 與 2%，及較有利係介於 0% 與 1% (包括端值)。

【第 5 項】

如前述申請專利範圍中任一項之吸附劑，其中鈉離子 (Na^+) 之重量含量(以氧化鈉 (Na_2O) 之重量表示)相對於該吸附劑的總重係嚴格小於 0.3%，較佳係嚴格小於 0.2%。

【第 6 項】

如前述申請專利範圍中任一項之吸附劑，其中鉀離子 (K^+) 之含量(以氧化鉀 (K_2O) 之重量表示)相對於該吸附劑的總重係小於 9%，較佳係小於 8%，又更佳係小於 5%，及更佳係介於 0% 與 2%，有利地介於 0% 與 1% (包括端值)。

【第 7 項】

如前述申請專利範圍中任一項之吸附劑，其中該吸附劑中之鋇 / 鋇重量比係大於 15:1，通常係介於 15:1 與 400:1，較佳係介於 16:1 與 300:1，更佳係介於 16:1 與 200:1 (包括端值)。

【第 8 項】

如前述申請專利範圍中任一項之吸附劑，其中非沸石

相 (NZP) 之重量含量相對於無水吸附劑之總重係小於 15%，較佳係小於 10%，更佳係小於 5% 及通常係介於 0% 與 15%，較佳係介於 0% 與 10%，更佳係介於 0% 與 5% (不包括端值)，最佳係介於 0.1% 與 5%，又更佳係介於 0.5% 與 5% 及最特佳係介於 2% 與 5% (不包括端值)。

【第 9 項】

一種如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之吸附劑的用途，其係用於自含有包含 8 個碳原子之異構物的芳族烴類原料液相或以氣體為主製造非常純之對二甲苯。

【第 10 項】

一種用於自包含 8 個碳原子之芳族異構物的餾分回收高純度對二甲苯之方法，其包括下列連續步驟：

- a) 使原料與包含至少一種如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所界定的沸石吸附劑之吸附劑床接觸的步驟，
- b) 使該吸附劑床與解吸劑接觸之步驟，該解吸劑較佳係選自液相或氣相甲苯及對二甲苯。