(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4524338号
(P4524338)
(45)発行日　平成22年8月18日(2010.8.18)　(24)登録日　平成22年6月11日(2010.6.11)

(51)Int.Cl.　F I
B01D 15/00 (2006.01)　B01D 15/00　Z
B01J 19/30 (2006.01)　B01J 19/30

請求項の数 13　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平8-234650
(22)出願日　平成8年8月19日(1996.8.19)
(65)公開番号　特開平9-103605
(43)公開日　平成9年4月22日(1997.4.22)
審査請求日　平成15年4月3日(2003.4.3)
(31)優先権主張番号　1000997
(32)優先日　平成7年8月17日(1995.8.17)
(33)優先権主張国　オランダ(NL)

(73)特許権者　509105400
オーティーブイ　エスエー
フランス国，９４４１０　サン―モーリス，プラス　モンゴルフィエ，１，イモーブル　ラクアレーヌ
(74)代理人　100085545
弁理士　松井　光夫
(72)発明者　エルウィン　ショーマーケル
オランダ国，６８８２　エヌエックス　ヴェルプ，トウインストラート　２
(72)発明者　ヨハネス　ボス
オランダ国，６９３２　ビージー　ベステルホールト，シェイスプロング　２２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プロセス流から液体状、気体状及び／又は溶解した成分を除去するために合成粒状物又は粉末を使用する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
プロセス流から液体状、気体状及び／又は溶解された成分を除去するために充填物として０．１～１０ｍｍの粒子寸法を持つ合成粒状物又は粉末を使用する方法であって、該充填物が、５０～９５体積％の全多孔度を持つ多孔性のポリマーから作られており、抽出媒体として使用される時に抽出液体がその中に固定されるところの０．０１～５０μｍの直径の孔を持ち、かつ該充填物が、上方臨界相分離温度Ｔｃ を超える温度で一つ又はそれ以上の液状かつ混和性の化合物中にポリマーを溶解し、続いて温度を下げ、そして液体状化合物で充填されたポリマーを機械的に小さくすることにより得られることができるところの方法において、ポリマー溶液が全固体含有量に基いて計算して５～６０体積％のフィラーを含むことを特徴とする方法。
【請求項２】
プロセス流から液体状、気体状及び／又は溶解された成分を除去するために充填物として０．１～１０ｍｍの粒子寸法を持つ合成粒状物又は粉末を使用する方法であって、該充填物が、５０～９５体積％の全多孔度を持つ多孔性のポリマーから作られており、コアレッセンス媒体として使用される時に本体の５０体積％より多くの直径が１００～７００μｍの範囲にあるところの細胞状の本体／窓構造を持ち、かつ該充填物が、上方臨界相分離温度Ｔｃ を超える温度で一つ又はそれ以上の液状かつ混和性の化合物中にポリマーを溶解し、続いて温度を下げ、そして液体状化合物で充填されたポリマーを機械的に小さくすることにより得られることができるところの方法において、ポリマー溶液が全固体含有量に

基いて計算して５～６０体積％のフィラーを含むことを特徴とする方法。
【請求項３】
充填物が、５０～９０体積％の溶媒及び５０～１０体積％の固体より成るポリマー溶液から得られることを特徴とする請求項１又は２記載の方法。
【請求項４】
フィラーが、粒状の粉末及び／又は天然若しくは合成繊維から作られていることを特徴とする請求項１又は２記載の方法。
【請求項５】
フィラーが、セラミックス物質、ガラス、炭素、金属及び／又は合成物質から作られていることを特徴とする請求項１又は２記載の方法。
【請求項６】
フィラーの少なくとも一部が、繊維から作られていることを特徴とする請求項１又は２記載の方法。
【請求項７】
繊維が、ガラス繊維及び／又は炭素繊維であることを特徴とする請求項６記載の方法。
【請求項８】
繊維の直径が、＜５ｍｍの粉末又は粒状物における繊維長において＜５０μｍであり、かつ長さ：直径比（Ｌ／Ｄ）が≧５であることを特徴とする請求項６記載の方法。
【請求項９】
粉末又は粒状物における繊維長が、５～２０μｍの範囲の繊維直径において０．１～１．５ｍｍの範囲であることを特徴とする請求項６記載の方法。
【請求項１０】
粒状物又は粉末が、被覆されるべき粒状物又は粉末の軟化点又は融点より高い軟化点又は融点を持つ粉末状又は繊維状物質で該粒状物又は粉末を被覆することによる後処理を更に受けることを特徴とする請求項１又は２記載の方法。
【請求項１１】
被覆のために使用される粉末状又は繊維状物質が、プロセス流の液体又は気体構成部分によるより、被覆されるべき物質中の液体によってより一層十分に湿らされていることを特徴とする請求項１０記載の方法。
【請求項１２】
粒状物又は粉末がそれにより被覆される粉末状又は繊維状物質が、炭素、セラミックス物質、ガラス、金属又は合成物質から作られていることを特徴とする請求項１０記載の方法。
【請求項１３】
被覆のために使用される繊維状物質が、０．５～１０μｍの繊維直径寸法及び長さ：直径比（Ｌ／Ｄ）≦１０を持つ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭素、黒鉛及び／又は酸化アルミニウムの繊維から作られることを特徴とする請求項１０記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、プロセス流から液体状、気体状及び／又は溶解した成分を除去するために充填物として０．１～１０ｍｍの粒子寸法を持つ合成粒状物又は粉末を使用する方法に関し、充填物が、５０～９５体積％の全多孔度を持つ多孔性の、好ましくは寸法的に安定なポリマーから作られており、抽出媒体として使用される時に、それは、抽出液体が中に固定される０．０１～５０μｍ、好ましくは０．１～５０μｍの直径の孔を持ち、又はコアレッセンス(coalescence) 媒体として使用される時に、それは、５０体積％より多い本体(body)の直径が１００～７００μｍの範囲にある細胞状の本体／窓構造(cellular body/window structure)を持ち、該充填物は、上方臨界相分離温度Ｔｃ を超える温度で一つ又はそれ以上の液状かつ混和性の化合物中にポリマーを溶解し、続いて温度を下げ、そして液体状化合物で充填されたポリマーを機械的に小さくする(mechanical diminution) ことにより

、続いて任意的にそこから液体を除去し、そして任意的に抽出液体で孔体積の少なくとも１０％を再充填することにより得られうる。

【０００２】

【従来の技術】

液体状、気体状及び／又は溶解した成分を抽出するために合成粒状物又は粉末を使用する方法は、国際出願国際公開９４／３２４９号公報、欧州特許出願公開第６６２，３３８号公報及び欧州特許出願公開第６６２，３４４号公報から公知である。

【０００３】

これらの特許公報のうちの第一番目のものは、水中に溶解された疎水性の成分、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及び／又は塩素化された炭化水素の水からの抽出を開示している。第二番目の特許公報は、ガス混合物から気体状の不純物、例えば、H_2S、COS、CS_2及びSO_2の除去を開示している。この目的で、除去されるべき成分と結合する第二級アミンは、合成粒状物又は粉末の孔中に組込まれる。上記の特許公報のうちの最後のものは、可能性のある使用として、水性の溶液からの金属イオンの抽出を開示している。使用された抽出剤は、非加水分解型の高沸点溶媒、例えば、パラフィン油、ジベンジルトルエン、及び６００～１５００の分子量を持つポリプロピレングリコールエーテル中の有機リン化合物又はヒドロキシオキシムを含む。合成粒状物又は粉末が、抽出されるべき成分で飽和されるようになる危険にさらされる頃に、これらは、抽出される成分の性質に依存して、水蒸気又は酸若しくは塩の溶液を相当の時間カラムを通して通過することにより再生される。

【０００４】

コアレッセンスによる液体／気体分離及び／又は液体／液体分離において合成粒状物又は粉末を使用する方法は、非公開の欧州特許出願第９５２０１３１７．５号の一部分である。

【０００５】

液状抽出媒体が固定されるところの粒子で充填されたカラムの効率を決定する主要なパラメーターは、抽出されるべき連続相及び固定された相に亘る抽出されるべき物質の分布の平衡定数、物質移動速度、及び抽出されるべき連続媒体がカラム中で軸方向の混合を受ける度合である。高い物質移動速度において、この最後の因子は、常により一層重要になる。軸方向の混合の度合は、直列のミキサーの数（N_{mix}）に関係されることができる。ここで、カラムは、いわゆる「直列の理想的なミキサーのカスケード」と考えられる。N_{mix}はいわゆる滞留時間分布測定により決定され、それは次の通りに行われる。短時間の間に、ｔ＝０において開始して、流入液にのみ溶解しかつ充填物と親和性のない成分の溶液が、カラムの流入液中に注入される。次に、留出液において、該成分の濃度が、時間の関数として測定される。グラフ中に時間に対して測定データをプロットすることにより、曲線が、次の式により表示され得るところの形で得られる。

【０００６】

【数１】

$$E(t) = N_{mix}^{N_{mix}} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{N_{mix}-1} e^{\left(-N_{mix}\frac{t}{\tau}\right)} \frac{1}{(N_{mix}-1)!}$$

ここで、$E(t) = C_{effl(t)} / C_{infl(t0)}$であり、ここで、$C_{effl(t)}$は、時間ｔでの留出液中の成分の濃度であり、$C_{infl(t0)}$は、時間ｔ＝０での流入液中の成分の濃度であり、$N_{mix}$は、理想的なミキサーの数であり、τは、平均滞留時間（秒）であり、そしてｔ

は、時間（秒）である。

【０００７】

τは、$\tau = \varepsilon_b V_c / \Phi_v$ （２）により計算され、ここで、ε_b は、ベッドの多孔度であり、V_c は、カラム体積（m^3）であり、そしてΦ_v は、流速（m^3／秒）である。上記の式に測定値を導入することは、直列のミキサーの数N_{mix} のための値を計算することを可能にする。

【０００８】

液体／気体分離及び／又は液体／液体分離のための空のカラムの効率は、類似した方法で計算され得る。ここで再び、N_{mix} は、不活性成分の滞留時間分布を測定することにより決定され得る。

【０００９】

特に、より大きな寸法のカラムを採用する工業的規模の使用の場合に、一回又は二回の再生の後に、既に充填の均一性の目立った劣化があることが分かった。その結果としてカラムはもはや多くの状態において所望の規格を満たさず、そしてより多くの及び／又はより大きいカラムへの交換が必須となる。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は今、公知の粒状物又は粉末が使用される時に発生する問題を全体的に又は殆ど除去するところの合成粒状物又は粉末の使用法を提供する。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明は、「発明の属する技術分野」の項において述べられた公知のタイプの合成粒状物又は粉末を使用する時、全固体含有量に基いて計算して５～６０体積％のフィラーを含むポリマー溶液をその調製において使用することより成る。

【００１２】

即ち、本発明は、

（１）プロセス流から液体状、気体状及び／又は溶解された成分を除去するために充填物として０．１～１０ｍｍの粒子寸法を持つ合成粒状物又は粉末を使用する方法であって、該充填物が、５０～９５体積％の全多孔度を持つ多孔性のポリマーから作られており、抽出媒体として使用される時に抽出液体がその中に固定されるところの０．０１～５０μｍの直径の孔を持ち、又はコアレッセンス媒体として使用される時に本体の５０体積％より多くの直径が１００～７００μｍの範囲にあるところの細胞状の本体／窓構造を持ち、かつ該充填物が上方臨界相分離温度Ｔｃ を超える温度で一つ又はそれ以上の液状かつ混和性の化合物中にポリマーを溶解し、続いて温度を下げ、そして液体状化合物で充填されたポリマーを機械的に小さくすることにより、続いて任意的にそこから液体を除去し、そして任意的に抽出液体で孔体積の少なくとも１０％を再充填することにより得られることができるところの方法において、ポリマー溶液が全固体含有量に基いて計算して５～６０体積％のフィラーを含むことを特徴とする方法である。

【００１３】

好ましい態様として、

（２）充填物が、５０～９０体積％の溶媒及び５０～１０体積％の固体より成るポリマー溶液から得られることを特徴とする上記（１）記載の使用法、

（３）フィラーが、特定の粉末及び／又は天然若しくは合成繊維から作られていることを特徴とする上記（１）記載の方法、

（４）フィラーが、セラミックス物質、ガラス、炭素、金属及び／又は合成物質から作られていることを特徴とする上記（１）記載の方法、

（５）フィラーの少なくとも一部が、繊維から作られていることを特徴とする上記（１）記載の方法、

（６）繊維が、ガラス繊維及び／又は炭素繊維であることを特徴とする上記（５）記載の方法、

（７）繊維の直径が、＜５ｍｍの粉末又は粒状物における繊維長において＜５０μｍであり、かつ長さ：直径比（Ｌ／Ｄ）が≧５であることを特徴とする上記　（５）記載の方法、
（８）粉末又は粒状物における繊維長が、５～２０μｍの範囲の繊維直径において０．１～１．５ｍｍの範囲であることを特徴とする上記（５）記載の方法、
（９）粒状物又は粉末が、被覆されるべき物質の軟化点又は融点より高い軟化点又は融点を持つ粉末状又は繊維状物質で被覆されることによる後処理を更に受けることを特徴とする上記（１）記載の方法、
（10）被覆のために使用される粉末状又は繊維状物質が、プロセス流の液体又は気体構成部分によるより、被覆されるべき物質中の液体によってより一層十分に湿らされていることを特徴とする上記（９）記載の方法、
（11）粒状物又は粉末がそれにより被覆される粉末状又は繊維状物質が、炭素、セラミックス物質、ガラス、金属又は合成物質から作られていることを特徴とする上記（９）記載の方法、
（12）被覆のために使用される繊維状物質が、０．５～１０μｍの繊維直径寸法及び長さ：直径比（Ｌ／Ｄ）≦１０を持つ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭素、黒鉛及び／又は酸化アルミニウムの繊維から作られることを特徴とする上記（９）記載の方法
を挙げることができる。

【００１４】

【発明の実施の形態】

好ましい結果は、５０～９０体積％の溶媒及び５０～１０体積％の固体より成るポリマー溶液から得られる充填物を使用して達成される。ここで、該固体の好ましくは６０～９５体積％がポリマーから成り、かつ５～４０体積％がフィラーからなっていた。

【００１５】

最適な結果は、６０～８０体積％が溶媒から成り、そして２０～４０体積％が固体から成るところの充填物を使用して達成され得る。ここで、該固体の７０～９０体積％がポリマーにより所有され、かつ１０～３０体積％がフィラーにより所有される。

【００１６】

フィラーは、粒状の粉末及び／又は天然若しくは合成繊維から成ってよい。適切なフィラーの例は、セラミックス物質、ガラス、炭素、金属及び／又は合成物質である。

【００１７】

非常に好ましい結果は、少なくとも１０体積％のフィラーが繊維、例えば、ガラス繊維及び／又は炭素繊維から作られている時に、達成され得る。繊維が作られ得るところの他の適切な物質の例は、ポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエステルアミド、ポリアミド、ビニルポリマー例えばポリオレフィンケトン、レーヨン、セルロース、ポリアラミド及び／又はシリカである。

【００１８】

フィラーのタイプ並びにポリマーのタイプの選択は、計画される適用に大いに依存する。また、ポリマー状マトリックス物質へのフィラーの接着は、一定の選択を選び出す時、関連し得る。ポリマーの特定のタイプの選択における主要な考慮は、ポリマーが疎水性又は親水性の特性を持つ度合である。通常、使用に適するポリマーは、米国特許第４，２４７，４９８号明細書中に開示されたような多孔性のポリマー状物質を作るために適することが公知のポリマーである。

【００１９】

本発明の使用法のために多かれ少なかれ適していると思われる疎水性ポリマーの例は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル‐ブタジエン‐スチレンターポリマー、スチレン‐アクリロニトリルコポリマー、スチレン‐ブタジエンコポリマー、ポリ（４‐メチル‐ペンテン‐１）、及びポリブテンである。ポリオレフィン、特にポリプロピレンに基くポリマーがこの場合に特に好ましい。適切な親水性ポリマーの例は、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルとビニルアルコールとのコポ

リマー、ポリアミド‐２，２、ポリアミド‐４，６、ポリオキシメチレン、ポリオレフィンケトン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、及びポリスルホンである。

【００２０】

本発明に従って、抽出材としての使用に適している多孔性の合成粒状物又は粉末を調製するとき、通常使用される方法は、まず５～９０重量％のポリマーが、一つ又はそれ以上の液状かつ混和性の化合物Ａ、Ｂ、Ｃ等の１０～９５重量％中に上方臨界相分離温度Ｔｃ を超える温度で、加熱により溶解されるものであり、ここで、これらの化合物の互いに対する選ばれる混合比は、冷却すると相分離を与え、結果としてポリマーに富む相及びポリマーに乏しい相をもたらすであろうようなものである。フィラーが未だポリマー中に組入れられていない限りにおいては、フィラーが全固体含有量の５～６０体積％の割合を占めるであろうような量が、調製の間にまた加えられる。温度を更に低下させると、該相分離構造は次に、ポリマーがガラス化又は結晶化するために相分離の完了に先だって固定され、結果として、孔が、化合物Ａ、Ｂ、Ｃ等の一以上により充填されている多孔性ポリマー物質をもたらす。所望する粒子寸法へ小さくした後、粒状物又は粉末は一般に、抽出カラム中での使用のためにすぐに使用できる。もし所望なら、粒状物は抽出されることができ、そして次に、例えば、プロセス条件により一層耐性のある異なったタイプの油で充填され得る。

【００２１】

本発明に従って、液体／気体分離及び／又は液体／液体分離のための充填されたフィルターベッドにおける使用に適している多孔性の合成粒状物又は粉末を調製するとき、通常採用される方法は、まず１０～４０重量％のポリマーが、液状かつ混和性の化合物Ａ、Ｂ、Ｃ等の一以上の６０～９０重量％中に、上方臨界相分離温度Ｔｃ を超える温度で、加熱により溶解されるものであり、ここで、これらの化合物の互いに対する選ばれる混合比は、結晶性ポリマーの場合にはポリマーの融点より少なくとも２０℃上、又は無定形ポリマーの場合にはガラス転移Ｔｇ より少なくとも２０℃上である温度で冷却すると相分離を与え、結果としてポリマーに富む相及びポリマーに乏しい相をもたらすであろうようなものである。フィラーが未だポリマー中に組入れられていない限りにおいては、フィラーが全固体含有量の５～６０体積％の割合を占めるであろうような量が調製の間にまた加えられる。３℃／分より遅い冷却速度で温度を更に下げると、該相分離構造は次に、ポリマーがガラス化又は結晶化するために相分離の完了に先だって固定される。一般に、相分離温度の上昇は、本体及び窓の寸法の増加を伴う。この効果は、冷却速度及び／又はポリマー含有量を低下させることにより更に増大されることが分かった。

【００２２】

融点は、２０℃／分の加熱速度を持つＴＡ機器装置を使用してＤＳＣにより測定された。相分離温度は、位相差技術と組合わされて又は組合わされずして、光学顕微鏡により測定された。この目的で、混合物はまず、相分離温度を超える温度で均一化され、そして次に、１０℃／分で冷却された。ここで、相分離温度は、視覚的に確立された。僅かに異なる屈折率を持つポリマー／溶媒系を使用する時、光散乱技術が使用され得る。

【００２３】

本発明によれば、好ましい結果は、＜５ｍｍの粒状物における繊維長において＜５０μｍの直径を持ち、かつ長さ：直径比（Ｌ／Ｄ）＞５を持つ繊維で得られた。

【００２４】

非常に好ましい結果は、０．１～１．５ｍｍの範囲の粒状物における繊維長を持ち、５～２０μｍの範囲の直径を持つ繊維を使用して得られうる。

【００２５】

粒状物又は粉末が、被覆されるべき物質の軟化点又は融点より高い軟化点又は融点を持つ粉末状又は繊維状物質で被覆されことによる後処理を更に受ける時、合成粒状物又は粉末中にフィラーを使用するときの好ましい結果は、より一層改善され得ることが分かった。この場合に、プロセス流の液体又は気体構成部分によるより、被覆されるべき物質中の液体によってより一層十分に湿らされているところの粉末又は繊維状物質の使用が好ましい

。
【００２６】
今までのところでは、好ましい結果は、セラミックス物質、ガラス、金属又は合成物質、好ましくは炭素に基く粉末から成る粉末を使用して達成された。
【００２７】
繊維状物質が使用される場合に、０．５～１０μｍの繊維直径寸法を持つ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭素、黒鉛及び／又は酸化アルミニウムから作られた繊維が好ましい。
【００２８】
本発明は更に、続く実施例に関して説明され、もちろん、それは、単に説明を目的としており、そして本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきものではない。
【００２９】
【実施例】
【００３０】
【実施例１】
（比較例）
２５重量部（ｐｂｗ）のポリプロピレン（タイプ　Ｋｌｏｅｃｋｎｅｒ　Ｃ１０　ＢＢ、融点１６６℃）が、２５０℃においてピンタイプミキサー中で５６ｐｂｗの大豆油（Ｖａｎｄｅｒｍｏｏｒｔｅｌｅ社製）及び１９ｐｂｗのひまし油（Ｃａｓｔｒｏｌ社製）と混合された。溶液はステンレス鋼製容器中に排出され、そして次に、２５５～７５℃の範囲において、３～０．５℃／分（平均して１．５℃／分）の冷却速度で空気中で冷却された。
【００３１】
得られた多孔性ポリマーは、７５％の多孔度及び１５±５μｍの平均細胞直径（走査電子顕微鏡で測定）を持つ細胞状の本体／窓構造を持っていた。該物質は次に、（Ｍａｌｖｅｒｎ粒径測定器２６００Ｃを使用して測定された）０．４ｍｍの平均直径（$d_{0.5,v,v}$）を持つ粒子にすり砕かれた。
【００３２】
このようにして得られた細粒は抽出され、そして次に、アルキル基中に平均８個の炭素原子を持つトリアルキルメリテート（Ｅｍｋａｒａｔｅ　７９３０、ＩＣＩ社製）、及びひまし油（Ｃａｓｔｒｏｌ社製）の８０／２０混合物により充填された。
【００３３】
【実施例２】
（比較例）
実施例１で述べられたと類似の方法で、２５ｐｂｗのポリプロピレン（タイプＫｌｏｅｃｋｎｅｒ　Ｃ１０　ＢＢ、融点１６６℃）が、押し出し及び続く切断により、１ｍｍの直径及び長さ、及び０．２～０．５μｍの範囲の平均孔寸法を持つ多孔性の粒状物へと変えられた。該粒状物は抽出された後にアルキル基中に平均８個の炭素原子を持つトリアルキルメリテート（Ｅｍｋａｒａｔｅ　７９３０、ＩＣＩ社製）の６０ｐｂｗ、及びひまし油（Ｃａｓｔｒｏｌ社製）の１５ｐｂｗの６０／１５の混合物で充填された。
【００３４】
細粒は次に、少量の活性炭（タイプ　ＳＡ　Ｓｕｐｅｒ、Ｎｏｒｉｔ社製；ＢＥＴ　９００ｍ^2／ｇ；３％＞１５０μｍ、４０％＜１０μｍ）と混合された。このようにして処理された細粒は、０．０６重量％の活性炭を含んでいた。
【００３５】
【実施例３】
実施例１で述べられたと類似の方法で、３０重量％のガラス繊維（平均直径１２μｍ）で充填された３８ｐｂｗのポリプロピレン（タイプ　Ｇ３　ＮＯ１、Ｈｏｅｃｈｓｔ社製）が、アルキル基中に平均８個の炭素原子を持つトリアルキルメリテートの５０ｐｂｗ、及びひまし油の１２．５ｐｂｗと混合された。糸状物が押し出しにより製造され、該糸状物は次に、０．２～０．５μｍの範囲の平均孔寸法を持つ、１ｍｍ長さ及び１ｍｍ太さの細

粒から成る粒状物に切り刻まれた。

【００３６】

細粒は次に、少量の活性炭（タイプ　ＳＡ　Ｓｕｐｅｒ、Ｎｏｒｉｔ社製；ＢＥＴ　９００ｍ^2／ｇ；３％＞１５０μｍ、４０％＜１０μｍ）と混合された。このようにして処理された細粒は、０．０６重量％の活性炭を含んでいた。

【００３７】

【実施例４】

（比較例）

５ｃｍの直径を持つ４０ｃｍ長さのシリンダー状ガラスカラムが、抽出及びアルキル基中に平均８個の炭素原子を持つトリアルキルメリテート及びひまし油の８０／２０混合物での充填の前の実施例１の物質の０．４ｋｇで充填された。カラムは、１リットルの水／時間の流速で水でフラッシュされながら、１秒間、１００μｌの飽和されたＮａＣｌ溶液のパルスが与えられた。その後、留出液中の塩濃度が、伝導度測定により時間の関数として測定された。

【００３８】

直列の理想的ミキサーの数N_{mix}は、次式中に実験により得られた曲線からの多くの値を挿入することにより決定された。

【００３９】

【数２】

$$E(t) = N_{mix}^{N_{mix}} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{N_{mix}-1} e^{\left(-N_{mix}\frac{t}{\tau}\right)} \frac{1}{(N_{mix}-1)!}$$

ここで、$E(t) = C_{effl(t)} / C_{infl(t0)}$であり、ここで、$C_{effl(t)}$は、時間ｔでの留出液中の成分の濃度であり、$C_{infl(t0)}$は、時間ｔ＝０での流入液中の成分の濃度であり、$N_{mix}$は、理想的ミキサーの数であり、τは、平均滞留時間（秒）であり、そしてｔは、時間（秒）である。

【００４０】

τは、$\tau = \varepsilon_b V_c / \Phi_v$（２）により計算され、ここで、$\varepsilon_b$は、ベッドの多孔度であり、$V_c$は、カラム体積（$m^3$）であり、そして$\Phi_v$は、流速（$m^3$／秒）である。上記の式中に測定値を導入することは、直列のミキサーの数N_{mix}のための値を計算することを可能にする。

【００４１】

新しく充填されたカラムのために、直列のミキサーの数は５３８／ｍであると計算された。

【００４２】

次に、１．５時間に亘って、１０５～１１０℃の水蒸気が、０．７ｋｇ／時間の流速でカラムを通して通過され、その後、ミキサーの数が上記の手法に従って再度決定された。水蒸気を用いた再生の後に、ミキサーの数が７８／ｍに減少したことが分かった。

【００４３】

【実施例５】

（比較例）

抽出の後に、アルキル基中に平均８個の炭素原子を持つトリアルキルメリテート、及びひまし油の８０／２０混合物で充填された粒状物の０．４３５ｋｇがこの時に使用されたこ

とを除き、実施例４の実験が繰り返された。ミキサーの数は、新しく充填されたカラムのために４１３／ｍであり、１回の水蒸気再生後に５０／ｍであり、そして２回の水蒸気再生後に４７／ｍであると決定された。

【００４４】

【実施例６】

（比較例）

活性炭での処理後の実施例２の粒状物の０．４７７ｋｇがこの時に使用されたことを除き、実施例４の実験が繰り返された。ミキサーの数は、新しく充填されたカラムのために３８５／ｍであり、１回の水蒸気再生後に２３０／ｍであると決定された。

【００４５】

【実施例７】

活性炭での処理後の実施例３の粒状物の０．４３９ｋｇがこの時に使用されたことを除き、実施例４の実験が繰り返された。ミキサーの数は、新しく充填されたカラムのために３２５／ｍであり、そして１回、２回、３回及び４回の水蒸気再生後において、夫々３４３／ｍ、３５０／ｍ、３５３／ｍ及び３６８／ｍであると決定された。

【００４６】

【実施例８】

活性炭での処理後の実施例３の物質の３８．０５ｋｇで充填された２２ｃｍの直径を持つ１．８８ｍ長さのカラムがこの時に使用されたことを除き、実施例４の実験が繰り返された。３００リットルの水／時間でフラッシュした後、２０ミリリットルの塩溶液のパルスが与えられた。再生が、４．４ｋｇ／時間の流速を持つ水蒸気を使用してなされた。

【００４７】

ミキサーの数は、新しく充填されたカラムのために６３／ｍであり、そして１回、２回、３回、４回及び５回の水蒸気再生後において、夫々６４／ｍ、５３／ｍ、５３／ｍ、４５／ｍ及び４４／ｍであると決定された。

【００４８】

【実施例９】

活性炭での処理後の実施例３の物質の８２４ｋｇで充填された１．６０ｍの直径を持つ０．８ｍ長さのカラムがこの時に使用されたことを除き、実施例４の実験が繰り返された。１６m^3の水／時間でフラッシュした後、１０秒間の塩溶液のパルスが、０．４m^3／時間の流速で与えられた。再生のために、３００ｋｇ／時間の流速を持つ水蒸気が３０分間使用され、続いて更に３０分間、１５０ｋｇ／時間の流速で水蒸気が使用された。

【００４９】

ミキサーの数は、新しく充填されたカラムのために４３／ｍであり、そして１回、２回、３回及び約３０回の水蒸気再生後において、夫々２９／ｍ、２９／ｍ、２９／ｍ及び３１／ｍであると決定された。ミキサーの数が、約３０回の再生の後でさえ一定のままであるという事実を与えるので、今提案された物質はなんらの明らかな問題なしに商業規模において使用され得ることが結論され得る。

【００５０】

【実施例１０】

粒状物中の細粒の長さが、１．０５ｍｍの直径において１．２ｍｍであったことを除いて、実施例３における組成の粒状物に匹敵する組成の粒状物が使用されて、実施例８の実験が繰り返された。カラムは、４０ｋｇの充填重量を持っていた。

【００５１】

ミキサーの数は、新しく充填されたカラムのために７３／ｍであり、そして５０回の水蒸気再生後において５０／ｍであり、そして２２０回の水蒸気再生後において４０／ｍであると決定された。

【００５２】

【実施例１１】

粒状物中の細粒の長さが、１ｍｍの直径において１．２ｍｍであったことを除いて、実施

例３における組成の粒状物に匹敵する組成の粒状物が使用されて、実施例９の実験が繰り返された。カラムは１５５０ｋｇの充填重量を持っていた。カラム高さは１．６ｍｍであり、流速は１６m^3／時間であった。

【００５３】

ミキサーの数は、新しく充填されたカラムのために４０／ｍであると決定された。３０回の水蒸気再生後に、１ｍ当りのミキサーの数は変化しないままであったことが分かった。これは、今提案された粒状物又は粉末が能力におけるならんの著しい劣化なしに工業規模において使用され得ることを示す。

【００５４】

【発明の効果】

本発明は、プロセス流から液体状、気体状及び／又は溶解した成分を除去するために、公知の粒状物又は粉末が使用される時に発生する問題を全体的に又は殆ど除去するところの合成粒状物又は粉末の使用法を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者　エリック　レオナルド　ミッドデルホーク
オランダ国，６８２４　ジーエイチ　アンヘム，ウイチャード　ファン　ポントラーン　１２３

審査官　中村　泰三

(56)参考文献　特開平０７－２５６０９６（ＪＰ，Ａ）
特表平０３－５０４４６７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２５８７５６（ＪＰ，Ａ）
特表平０７－５０９６５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭４７－０３４４８６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０２９３６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０１０６８０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１６４６２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１９７７４６（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－０２２３７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１２３６１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01D 15/00
B01J 19/30