



(21)申請案號：102145660

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 11 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/18 (2006.01)**  
**B01J20/30 (2006.01)**  
**C07C29/76 (2006.01)**

**B01J20/04 (2006.01)**  
**C07C7/12 (2006.01)**

(30)優先權：2012/12/12 法國 1261964

(71)申請人：C E C A 公司 (法國) CECA S.A. (FR)

法國

I F P 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

法國

(72)發明人：布佛 路迪凡 BOUVIER, LUDIVINE (FR)；齊格 史戴芬尼 (FR)；拉若許 凱瑟琳 LAROCHE, CATHERINE (FR)；勒弗萊 菲利博 LEFLAIVE, PHILIBERT (FR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

沸石吸附劑，其製法及用途

ZEOLITIC ADSORBENTS, THEIR PROCESS OF PREPARATION AND THEIR USES

(57)摘要

本發明係關於基於包含鋇的小型聚結化沸石 X 晶體且兼具選擇性及機械強度之最佳性質的沸石吸附劑。此等吸附劑可應用於分離芳族 C<sub>8</sub> 異構物級分(及特定言之為二甲苯)、分離經取代之甲苯異構物(例如硝基甲苯、二乙基甲苯或甲苯二胺)、分離甲酚及分離多元醇(例如糖)。

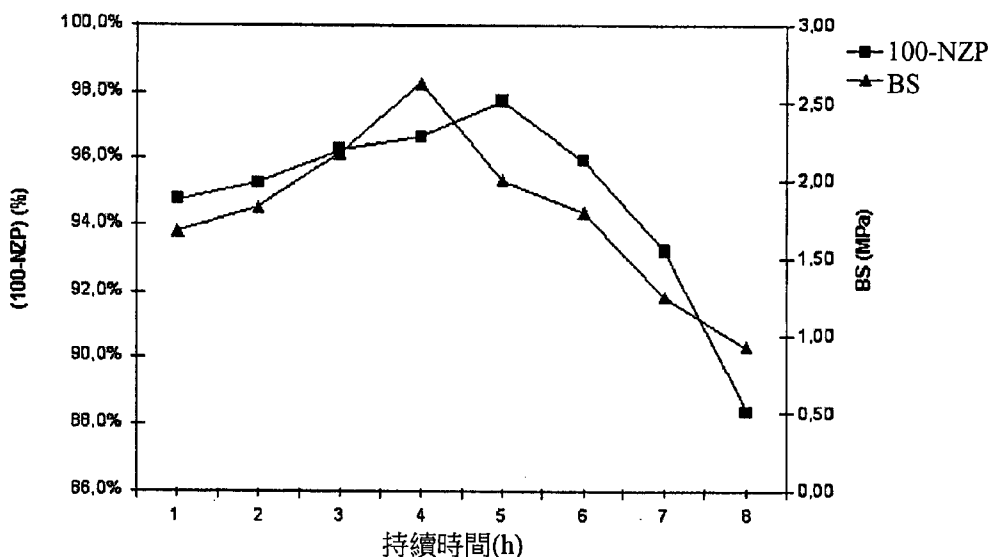


圖1



(21)申請案號：102145660

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 11 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/18 (2006.01)**  
**B01J20/30 (2006.01)**  
**C07C29/76 (2006.01)**

**B01J20/04 (2006.01)**  
**C07C7/12 (2006.01)**

(30)優先權：2012/12/12 法國 1261964

(71)申請人：C E C A 公司 (法國) CECA S.A. (FR)

法國

I F P 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

法國

(72)發明人：布佛 路迪凡 BOUVIER, LUDIVINE (FR)；齊格 史戴芬尼 (FR)；拉若許 凱瑟琳 LAROCHE, CATHERINE (FR)；勒弗萊 菲利博 LEFLAIVE, PHILIBERT (FR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

沸石吸附劑，其製法及用途

ZEOLITIC ADSORBENTS, THEIR PROCESS OF PREPARATION AND THEIR USES

(57)摘要

本發明係關於基於包含鋇的小型聚結化沸石 X 晶體且兼具選擇性及機械強度之最佳性質的沸石吸附劑。此等吸附劑可應用於分離芳族 C<sub>8</sub> 異構物級分(及特定言之為二甲苯)、分離經取代之甲苯異構物(例如硝基甲苯、二乙基甲苯或甲苯二胺)、分離甲酚及分離多元醇(例如糖)。

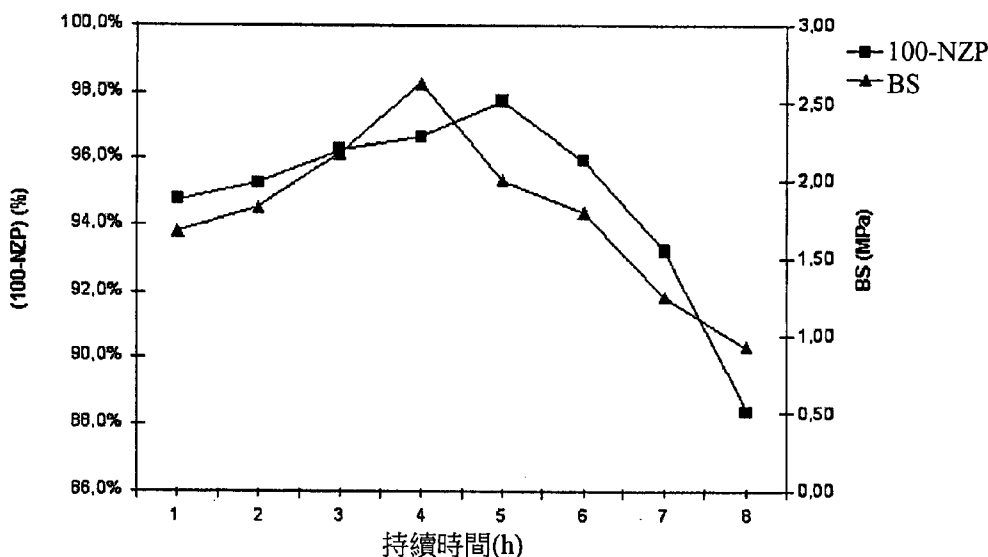


圖1

## 發明摘要

※ 申請案號：102145660

※ 申請日：102.12.11

※IPC 分類：B01J

20/18 2006.01)

20/04 2006.01)

20/30 2006.01)

C07C2/2 2006.01)

2P/76 2006.01)

## 【發明名稱】

沸石吸附劑，其製法及用途

ZEOLITIC ADSORBENTS, THEIR PROCESS OF PREPARATION  
AND THEIR USES

## 【中文】

本發明係關於基於包含鋇的小型聚結化沸石X晶體且兼具選擇性及機械強度之最佳性質的沸石吸附劑。

此等吸附劑可應用於分離芳族C<sub>8</sub>異構物級分(及特定言之為二甲苯)、分離經取代之甲苯異構物(例如硝基甲苯、二乙基甲苯或甲苯二胺)、分離甲酚及分離多元醇(例如糖)。

## 【英文】

The present invention relates to zeolitic adsorbents based on small agglomerated crystals of zeolite X comprising barium, combining optimum properties in terms of selectivity and of mechanical strength.

These adsorbents have applications in the separation of fractions of aromatic C<sub>8</sub> isomers and in particular xylenes, in the separation of substituted toluene isomers, such as nitrotoluene, diethyltoluene or toluenediamine, in the separation of cresols and in the separation of polyhydric alcohols, such as sugars.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

沸石吸附劑，其製法及用途

ZEOLITIC ADSORBENTS, THEIR PROCESS OF PREPARATION  
AND THEIR USES

## 【技術領域】

本發明係關於基於包含鋇或鋇及鉀的小型沸石X晶體的呈聚結物形式的吸附劑(聚結化沸石吸附劑)，其製法及用途。

此等吸附劑顯示最佳吸附容量及最佳機械強度且可用於(更特定言之)自包含具有8個碳原子之異構物之芳族烴原料製造極純的對二甲苯。

## 【先前技術】

自先前技術中已熟知使用由除鈉陽離子以外亦單獨或混合地包含鋇、鉀或鋇離子之沸石X或Y組成的聚結化沸石吸附劑以選擇性吸附芳族烴混合物中的對二甲苯。

專利案US 3 558 730、US 3 558 732、US 3 626 020及US 3 663 638顯示包含基於鈉及鋇(US 3 960 774)或基於鈉、鋇及鉀之鋁矽酸鹽之沸石吸附劑可有效分離芳族C<sub>8</sub>級分(包含具有8個碳原子之芳族烴之級分)中存在的對二甲苯。

專利案US 3 878 127中所述的沸石吸附劑係用作液相方法(較佳為模擬逆流型)中之吸附劑，其等與彼等描述於專利案US 2 985 589中且尤其應用於芳族C<sub>8</sub>級分者類似。

在上述專利案中，該等沸石吸附劑係以粉末形式或聚結物形式提供，其主要由沸石及至多20重量%的惰性黏結劑組成。

通常藉由鋁矽酸鹽凝膠之成核及結晶作用進行合成沸石X。通常，自含鈉水溶液(例如，氫氧化鈉水溶液)製備沸石晶體且(若需要)可藉由其他陽離子(例如鋇或鋇及鉀)全部或部分地置換(交換)鈉陽離子。根據熟習此項技術者已知的習知技術，此等陽離子交換可在粉狀沸石與聚結黏結劑聚結之前及/或之後進行。

沸石X的合成產生晶體(通常呈粉末形式)，其用於工業規模係特別困難(在處理操作期間壓力顯著下降)。然則，以此等晶體之聚結形式(呈晶粒、紡絲產物及其他聚結物形式)較佳，可藉由擠壓、製粒及熟習此項技術者已知的其他聚結技術來獲得此等該等形式。此等聚結物在粉狀材料中不顯示固有缺點。

此等聚結物(不論呈結塊、珠粒、擠出物還是其他形式)通常由沸石晶體(其構成活性組分(就吸附意義而言))及黏結劑組成，該黏結劑的目的在於確保黏聚呈聚結物形式的晶體並賦予其足以耐受在自芳族C<sub>8</sub>級分分離異構物的操作期間經歷的振動及運動的機械強度。

然而，與由晶體形成的粉末相比，此等聚結物的吸附性質明顯降低，因為存在對於吸附呈現惰性的聚結黏結劑。

已提出各種方法以克服該聚結黏結劑對於吸附性能呈現惰性的此缺點，包括(自吸附角度)將全部或至少部分聚結黏結劑轉化成沸石活性。此操作現已(例如)以「沸石化作用」的名義為熟習此項技術者熟知。為容易進行此操作，利用通常歸屬高嶺石家族的可沸石化黏結劑，且較佳在通常為500°C至700°C之間的溫度下進行預先煅燒。

另一形式在於模塑高嶺土晶粒且隨後使高嶺土沸石化；其原理描述於D.W. Breck, John Wiley及Sons的「Zeolite Molecular Sieves」, New York (1973), 第313頁及以下中。此技術已成功地應用於製造沸石A或沸石X晶粒，至多95重量%係由沸石本身及殘餘的未轉化黏結劑組成(參見例如US 3 119 660，其中發現製造沸石X需要將矽石源添

加至反應介質中)。

專利申請案FR 2 789 914描述一種製造基於Si/Al比為1.15至1.5且經鋇及視需要經鉀交換的沸石X的聚結物的方法，該方法係使該沸石X粉末與黏結劑、矽石源及羧甲基纖維素聚結且隨後將該聚結物浸入鹼液中而使該黏結劑沸石化。在該沸石的離子與鋇離子(及視需要鉀離子)交換並活化後，與自相同量沸石X及黏結劑(但該黏結劑未經沸石化)製得的吸附劑相比，由此獲得的聚結物顯示(就吸附芳族C<sub>8</sub>級分中存在的對二甲苯的角度而言)改良之性質。

新近，專利案US 7 820 869描述一種藉由使用「無黏結劑」型(即，缺乏非晶態材料或非晶態材料含量佔沸石X之小於2重量%)吸附劑(其燒失量在3%至5%之間)分離芳族級分中存在的對二甲苯的方法。此等吸附劑係在黏結劑之沸石化階段後獲得且不包含或僅包含小於2重量%及通常小於0.5重量%含量的非晶態或非沸石材料。其等對具有短循環時間的低溫分離方法而言顯示改良之吸附容量及改良之轉移性質。另一方面，未提供有關該等「無黏結劑」顆粒之機械強度之資訊。

為確保諸多理論塔板足以進行有效分離混合物中的實體，除對欲自該反應混合物分離的實體具有良好選擇性以外，該吸附劑必須顯示良好材料轉移性質，如Ruthven在標題為「Principles of Adsorption and Adsorption Processes」的著作，John Wiley & Sons (1984)，第326頁及第407頁中所示。Ruthven顯示(同前，第243頁)：在呈聚結物形式的吸附劑(聚結化沸石吸附劑)的情況下，總體材料轉移取決於晶體內擴散阻力與晶體間擴散阻力的相加。晶體內擴散阻力係與該等晶體的半徑的平方成正比且與晶體內分子的擴散率成反比。

就晶體間的擴散阻力(亦稱作大孔阻力)而言，其與聚結物的半徑的平方成正比且與分子在大孔中的擴散率成反比。就既定沸石結構、

既定聚結物尺寸及既定操作溫度而言，擴散率係經修正且提高材料轉移的唯一方式在於減小晶體的直徑。因此，藉由減小晶體尺寸，將獲得總體轉移的提高。

為估算轉移動力學中的此提高，可利用Ruthven在「Principles of Adsorption and Adsorption Processes」，同前，第248-250頁中描述的塔板理論。此途徑係基於藉由有限數量的理想上經攪拌的假想反應器表示管柱(理論階段)。理論塔板的等效高度係該系統的軸向分散及材料轉移阻力的直接測量。

專利案US 7 812 208描述一種使用平均晶體尺寸小於 $1.8 \mu\text{m}$ 的「無黏結劑」型(即，不含非晶態材料或非晶態材料含量佔沸石X之小於2重量%)吸附劑分離芳族級分中存在的對二甲苯的方法。此等吸附劑係在黏結劑之沸石化階段後獲得。此等吸附劑顯示改良之轉移及吸附性質且不包含或僅包含小於2重量%及通常小於0.5重量%含量的非晶態或非沸石材料。另一方面，未提供有關該等「無黏結劑」顆粒之機械強度之資訊。

為確保模擬逆流型液相分離方法的良好性能，該吸附劑所必需的第三性質係具有良好機械強度。原因在於：在此類方法的標準操作條件下，對位於工業裝置內的吸附劑施加顯著機械應力會導致形成細顆粒而使性能變差(參見例如「Primary Analysis on State of Xylene Adsorption Unit」，Li等人，Jingxi Shiyou Huagong，2004 (4)，54-55)，此隨吸附劑的機械強度降低而相應地增加。

因此，專利申請案FR 2 903 978描述一種製造基於具有小晶體(其具有小於 $1.7 \mu\text{m}$ 的尺寸及 $1.15 < \text{Si}/\text{Al} \leq 1.5$ 的Si/Al莫耳比)且經鉍及視需要經鉀交換的沸石X的聚結物之方法，該方法係使沸石X粉末與黏結劑、矽石源聚結並隨後藉由將該等聚結物浸入鹼液中而使該黏結劑沸石化。在該沸石的離子與鉍離子(及視需要鉀離子)交換並活化後，由

此獲得的聚結物在分離芳族級分中存在的對二甲苯的方法中顯示改良之轉移性質且同時增強之機械強度。

因此，已知基於經鋇(或鋇及鉀)交換的沸石X的聚結化沸石吸附劑在液相中顯示良好的二甲苯吸附性質及對芳族C<sub>8</sub>級分中存在的對二甲苯之良好選擇性。

此外，自WO 2008/009845已知：與具有更大尺寸之相同沸石晶體相比，小型沸石晶體通常貢獻更佳材料轉移但更差機械強度。

熟習此項技術者因此預期基於具有小晶體且包含鋇(或鋇及鉀)的沸石X的聚結化沸石吸附劑將顯示良好對二甲苯吸附性質、良好選擇性及良好材料轉移且因此預期該等吸附劑在液相方法((例如)模擬逆流型)中顯示分離芳族C<sub>8</sub>級分中存在的對二甲苯的良好初始性能。

先前技術教示聚結化吸附劑的沸石化作用可提高吸附容量。根據先前技術，熟習此項技術者明白其可進行黏結劑完全轉化成沸石以獲得最大吸附容量而無先前所述般影響該等聚結化吸附劑的機械性質。

事實上，發明人現已發現：在黏結劑完全轉化成沸石後，機械性質並非始終保持不變或最佳化。因此，(特定言之)就自芳族C<sub>8</sub>級分分離二甲苯異構物的角度而言，仍需要顯示極佳機械性質及良好選擇性的聚結化沸石吸附劑。因此，發明人已發現最佳吸附及最佳機械強度之間存在折衷結果。

因此，本發明之目標係提供基於具有小晶體且包含鋇或鋇及鉀的沸石X的聚結化沸石吸附劑，該等吸附劑兼具：

- 良好選擇性；
- 改良之材料轉移；
- 最佳吸附容量；及
- 良好機械強度，

該等吸附劑用於在液相方法(例如模擬逆流型)中分離芳族C<sub>8</sub>級分中存在的對二甲苯。

發明人已發現基於具有小晶體(其與可沸石化黏結劑聚結，該黏結劑已經歷完全或實質上完全沸石化反應以使該黏結劑分別完全或實質上完全地轉化成活性材料)的沸石X的沸石吸附劑不顯示最大吸附容量或良好機械強度。

發明人已發現：最大吸附容量與高機械強度之間的最佳折衷結果並非出現在最大沸石化程度下，而是出現在使得吸附劑的非沸石相含量相對於該吸附劑之總重量而言在2重量%至5重量%之間的沸石化程度下。

### 【發明內容】

因此，本發明之第一標的物係用於(特定言之)自芳族C<sub>8</sub>級分分離對二甲苯之具有最佳性質之聚結化沸石吸附劑。該聚結化沸石吸附劑顯示針對對二甲苯的最大選擇性及最大材料轉移性質，且同時顯示最大機械強度及最佳吸附容量，且特別適用於在液相中分離對二甲苯的方法(較佳為模擬逆流型)。

因此，本發明係關於基於沸石X晶體及至少一種非沸石相的聚結化沸石吸附劑，在該吸附劑中：

- 沸石X晶體顯示：

i. 小於或等於1.7 μm(較佳小於或等於1.5 μm及更佳小於或等於1.2 μm)的數量平均直徑；

ii. 在1.00至1.50之間(較佳在1.05至1.50之間及更佳在1.10至1.50之間的)的Si/Al原子比(包括限值)；

- 非沸石相(NZP)的含量(以重量計)係為佔該吸附劑總重量之2.0重量%<NZP<5.0重量%，較佳3.0重量%<NZP<5.0重量%，更佳3.0重量%<NZP<4.0重量%，有利為3.2重量%<NZP<3.7重量%；

- 氧化鋇(BaO)的含量(以重量計)相對於該吸附劑之總重量而言係大於23%，較佳大於32%及更佳大於33%；

- 氧化鉀K<sub>2</sub>O的含量(以重量計)相對於該吸附劑之總重量而言係小於9%，較佳小於8%及更佳在0%至2%之間，宜在0%至1%之間(包括限值)；及

- 除BaO及K<sub>2</sub>O以外的鹼金屬或鹼土金屬離子的氧化物的總含量(以重量計)相對於該吸附劑總重量而言係小於5%且較佳在0%至2%之間且有利在0%至1%之間(包括限值)。

本發明聚結化沸石吸附劑係基於八面沸石型沸石晶體的吸附劑，一般參考稱作X型。應理解：術語「沸石X」意指其中Si/Al原子比在1.00至1.50之間(包括限值)，較佳在1.05至1.50之間(包括限值)及更佳在1.10至1.50之間(包括限值)的沸石。

在沸石X中，現普遍接受區分成表示沸石LSX及沸石MSX的兩個子群。沸石LSX顯示等於約為1的Si/Al原子比及沸石MSX顯示在約1.05至約1.15之間(包括限值)的Si/Al原子比。

根據本發明之一較佳實施例，沸石X晶體顯示位於1.10至1.50之間(包括限值)的Si/Al原子比。根據另一較佳實施例，沸石X晶體係Si/Al原子比等於約為1的的沸石LSX晶體。然而，本發明不排除該吸附劑包含兩種或若干種剛才所定義的沸石X的混合物。

根據本發明之又一較佳實施例，沸石X晶體的數量平均直徑有利在0.1 μm至1.5 μm之間，更有利在0.1 μm至1.2 μm之間(包括限值)。

本發明沸石吸附劑因此包含沸石X晶體及至少一種非沸石相(NZP)(即，對於吸附而言基本上呈現惰性的非結晶相)。藉由熟習此項技術者已知的縮寫詞為XRD的X射線繞射分析測量本發明吸附劑之結晶度。

本發明沸石吸附劑較佳係呈聚結物形式，即，其由沸石晶體及

至少一種非沸石相組成，該非沸石相包含至少一種可將該等晶體彼此黏聚的聚結黏結劑。在本發明下文中，以聚結化沸石吸附劑、沸石吸附劑或更簡單而言聚結物表示本發明聚結化沸石吸附劑而不作區別。

根據本發明之又一實施例，該沸石吸附劑顯示氧化鋇(BaO)含量(以重量計)相對於該吸附劑之總重量而言在33%至42%之間(包括限值)及通常在35%至38%之間(包括限值)。

根據一較佳實施例，本發明沸石吸附劑顯示在4.0%至7.7%之間，較佳在4.5%至6.5%之間及有利在4.8%至6%之間(包括限值)的燒失量(根據標準NF EN 196-2於950°C下測得)。

如上所示，本發明沸石吸附劑令人驚訝地顯示吸附容量與機械強度之間的最佳折衷結果。此機械強度係藉由適合於尺寸小於1.6 mm的聚結物的Shell法系列SMS1471-74測得且係通常大於或等於1.8 MPa，更通常大於或等於2 MPa且典型大於或等於2.1 MPa。

於300°C真空下除氣16小時後，藉由測量該吸附劑的微孔容積來定量吸附容量，該容積係於77K溫度下藉由氮氣(N<sub>2</sub>)吸附以Dubinin-Raduskevitch方程式來估算。因此，測得本發明沸石吸附劑的微孔容積係大於0.250 cm<sup>3</sup>/g，典型位於0.256 cm<sup>3</sup>/g至0.288 cm<sup>3</sup>/g的範圍內。

根據另一態樣，本發明係關於一種製備如剛才所定義之聚結化沸石吸附劑之方法，該方法包括至少以下階段：

a)使數量平均直徑小於或等於1.7 μm(較佳小於或等於1.5 μm及更佳小於或等於1.2 μm)且Si/Al原子比在1.00至1.50之間(較佳在1.05至1.50之間及更佳在1.10至1.50之間)(包括限值)的沸石X晶體與包含至少80重量%(較佳至少90重量%及更佳至少95重量%)的可沸石化黏土的黏結劑及矽石源聚結，隨後使聚結物成形，且最後，乾燥並煅燒該等聚結物；

b)藉由使在階段a)中獲得的聚結物與鹼性溶液接觸，使該可沸石

化黏結劑沸石化：

c)藉由使階段b)中的聚結物與銀離子或鉍離子及鉀離子溶液接觸，使該等聚結物進行陽離子交換；

d)藉由使階段c)中的聚結物與鉀離子溶液接觸進行可選陽離子交換；

e)隨後沖洗並乾燥由此獲得的聚結物；及

f)藉由活化在階段e)中獲得的聚結物製造沸石吸附劑。

藉由使用掃描電子顯微鏡(SEM)觀察測量用於階段a)的沸石X晶體及該等聚結物中的沸石X晶體的尺寸。此SEM觀察亦可確認包含(例如)殘餘黏結劑(在沸石化階段期間未轉化的黏結劑)或任何其他非晶相的非沸石相於該等聚結物中的存在性。

最常見的商業沸石X晶體通常顯示大於或等於1.8  $\mu\text{m}$ 的直徑。本發明文中所用的晶體較佳顯示小於或等於1.7  $\mu\text{m}$ (較佳嚴格小於1.5  $\mu\text{m}$ 及更佳小於或等於1.2  $\mu\text{m}$ )的數量平均直徑。數量平均直徑嚴格小於1.2  $\mu\text{m}$ 的晶體係視作極小晶體。在本文中，術語「數量平均直徑」抑或「尺寸」係用於沸石晶體及聚結物。測量此等定量的方法係稍後闡釋於內容中。

可根據熟習此項技術者已知的任何技術(例如擠壓、壓縮、聚結作用及其他技術)進行聚結作用及成形(階段a)。聚結黏結劑(參見下文定義)及所用沸石的比例通常係彼等先前技術者，即，5重量份至20重量份的黏結劑/95重量份至80重量份的沸石。產自階段a)的聚結物(不論呈珠粒、擠出物形式或其他形式)通常具有0.4 mm至2 mm(特定言之0.4 mm至0.8 mm及較佳0.4 mm至0.65 mm)(包括限值)的數量平均直徑或長度(當其等為非球形時具有更大尺寸)。

就階段a)的結果而言，可藉由氣旋及/或篩分移除最細聚結物顆粒及/或可藉由篩分或粉碎(例如在擠出物的情況下)移除過大顆粒。

用於階段a)的聚結黏結劑包含至少80重量%(較佳至少90重量%，更佳至少95重量%及更特定言之至少96重量%)的可沸石化黏土且亦可包含其他無機黏結劑(例如膨潤土、矽鎂土及其他)。應理解：術語「可沸石化黏土」意指可通常藉由鹼性溶液作用而轉化成沸石材料的黏土或黏土混合物。該可沸石化黏土通常歸屬高嶺土、高嶺石、珍珠陶土、地開石、敘永石及/或偏高嶺土家族。以高嶺土較佳且最常用。

用於階段a)的由沸石X形成的粉末可源自主要(實際上甚至僅)包含鈉陽離子的沸石X晶體(例如沸石NaX(或13X))的合成，但使用在合成NaX形式至其用於階段a)之間已經歷一或多種陽離子交換的粉末將不違背本發明之範圍。在此情況下，陽離子交換階段c)及d)因此變得不必要。

可選的矽石源可係熟習此項技術者(其係合成沸石領域的專業技師)已知的任何類型，例如膠態矽石、矽藻、珍珠岩、飛塵、砂或任何其他形式的固體矽石。

在階段a)期間，除由沸石X形成的粉末及黏結劑以外，亦可添加添加劑，例如用於促進聚結作用或改良所形成的聚結物的硬化的添加劑(例如木質素、澱粉、羧甲基纖維素)及熟習此項技術者已知的其他添加劑。

在階段a)中乾燥後，在通常500°C至600°C之間的溫度下進行煨燒且使可沸石化黏土(通常為高嶺土)可轉化成偏高嶺土，其可在沸石化階段(階段b))期間進一步轉化成沸石。其原理描述於D.W. Breck、John Wiley及Sons的「Zeolite Molecular Sieves」，New York (1973)，第314-315頁中。

該聚結黏結劑的沸石化作用係根據現為熟習此項技術者所熟知的任何方法進行且可(例如)藉由將階段a)的產物浸入鹼性溶液(通常為

水溶液(例如，氫氧化鈉及/或氫氧化鉀水溶液))中來進行。

發明人已發現：就上述沸石吸附劑類型而言，最小量(以重量計)的非沸石相並非完全對應最佳床強度(BS)機械性質，通常BS大於或等於1.8 MPa，較佳大於或等於2 MPa。因此，必須精確地控制該沸石化作用以獲得非沸石相(NZP)含量(以重量計)與機械強度(特定言之BS)之間的最佳折衷結果。如上所示，本發明聚結化沸石吸附劑顯示非沸石相(NZP)含量(以重量計)為 $2.0\% < \text{NZP} < 5.0\%$ 。

可影響在合成本發明沸石吸附劑期間待施加的最佳沸石化程度的參數係(特定言之)所用鹼性溶液濃度、進行沸石化作用的溫度及沸石化反應的持續時間(即，沸石吸附劑於所用的該鹼性溶液中之滯留時間)。

因此，本發明方法之沸石化階段可獲得實現吸附容量與機械強度(特定言之BS)之間的最佳折衷結果的沸石吸附劑。稍後以說明本發明的方式所呈現的實例顯示可藉由調整鹼性溶液濃度、沸石化作用溫度及沸石化作用持續時間而獲得此最佳折衷結果。

通常，鹼性沸石化溶液的濃度較佳在0.5 M至5 M之間。該沸石化作用較佳在熱條件(在大於周圍溫度的溫度，及通常在80°C至100°C級別的溫度，例如在周圍溫度(即，約20°C)與該鹼性沸石化溶液的沸點之間的溫度)下進行。該沸石化作用方法的持續時間通常在幾十分鐘至幾個小時之間，較佳在約1小時至8小時之間，更佳在約2小時至6小時之間。

沸石的陽離子與鋇交換的階段c)係根據熟習此項技術者已知的習知方法進行且一般藉由在周圍溫度至100°C及較佳在80°C至100°C之間的溫度下使產自階段b)(或階段d)的聚結物與鋇鹽(例如氯化鋇( $\text{BaCl}_2$ ))於水溶液中接觸。為快速獲得高含量的氧化鋇(即，相對於該聚結物總重量而言較佳大於32重量%，及相對於該聚結物總重量而言

較佳為33%至42重量%及有利為35%至38重量%，較佳地，使用相對於希望交換的沸石的陽離子而言過量很多的鋇離子(通常過量10至12的級別)進行操作，宜藉由進行成功交換。

與鉀之可選交換(階段d)可在與鋇之交換(階段c)之前及/或之後進行。如上所示，亦可使由已包含鉀離子(初始沸石X中存在的陽離子(通常為鈉陽離子)與鉀離子在階段a)之前的預交換並利用階段d分配(或不分配))的沸石X形成的粉末在階段a)中聚結。

隨後進行沖洗操作(通常且較佳使用水)，接著對由此獲得之聚結物進行乾燥操作。

在乾燥操作後，通常根據熟習此項技術者已知的方法(例如，通常在100°C至400°C之間(較佳在200°C至300°C)之間的溫度下)進行活化。此活化階段e)旨在以最適合預期用途的方式調整該吸附劑的水含量及燒失量。該活化作用通常係藉由熱活化(其較佳在200°C至300°C之間實施)進行經確定為所需水含量及所需燒失量之函數的一段時間(通常為1至6個小時)。

本發明亦關於上述沸石吸附劑作為可有利地代替文獻資料中所述吸附劑的吸附劑(基於包含氧化鋇的沸石X或基於包含氧化鋇及氧化鉀的沸石X)之用途及特定言之下列用途：

- 分離芳族C<sub>8</sub>異構物級分及特定言之二甲苯；
- 分離經取代之甲苯異構物，例如硝基甲苯、二乙基甲苯、甲苯二胺及其他；
- 分離甲酚；
- 分離多元醇，例如糖。

本發明係關於對用於(特定言之)自具有8個碳原子的芳族異構物級分回收對二甲苯的方法之改良，該方法在於在液相方法及氣相方法中使用本發明聚結化沸石吸附劑作為吸附對二甲苯的試劑，該方法較

佳在解吸劑之存在下進行。

因此，可藉由(批料)製備型吸附液相層析且宜在模擬移動床(即，在模擬逆流條件下或在模擬並流條件下(更特定言之在模擬逆流條件下))中連續分離該所需產物(對二甲苯)。

模擬逆流型工業吸附裝置之操作條件係通常如下：

- 床數為6至30；
- 區域數量：至少4個操作區，各位於進料點與抽取點之間；
- 在100°C至250°C之間(較佳在150°C至190°C之間)的溫度；
- 位於二甲苯在該方法溫度下的泡壓至3 MPa之間之工業裝置壓力；
- 對僅有吸附裝置而言(獨立)解吸劑對原料流動速率的比值在0.7至2.5之間(例如在0.9至1.8之間)及對吸附裝置組合結晶裝置而言在0.7至1.4之間；
- 在2.5至12之間(較佳在3.5至6之間)的回收程度。

有關此主題，可參考專利案US 2 985 589、US 5 284 992及US 5 629 467之教示。

除回收程度通常在0.8至7之間以外，模擬並流工業吸附裝置之操作條件通常與彼等於模擬逆流條件下操作者相同。有關此態樣，可參考專利案US 4 402 832及US 4 498 991。

解吸附溶劑可係熟習此項技術者已知的沸點低於原料沸點的任何解吸劑(例如甲苯)及沸點大於原料沸點的解吸劑(例如對二乙基苯(PDEB))。當本發明吸附劑之燒失量(於900°C下測得)通常在4.0%至7.7%之間且較佳在4.7%至6.7%之間時，其對吸附芳族C<sub>8</sub>級分中存在的對二甲苯的選擇性係最佳。

### 【圖式簡單說明】

圖1顯示作為可控制沸石化作用之因素中之一者(在此例中為沸石

化反應的持續時間)之函數的床機械強度(BS)及非沸石相(NZP)含量之變化。出乎意料地，此圖顯示延長沸石化作用時間(其旨在降低非沸石相含量)反而導致沸石吸附劑的結晶相且同時床機械強度顯著降低。因此，必須精確地控制該沸石化反應以獲得顯示最佳吸附容量及機械性質(最佳床機械強度)的沸石吸附劑。

### 【實施方式】

#### 特徵化技術

##### 晶體粒度測量：

藉由使用掃描電子顯微鏡(SEM)進行觀察來估算用於階段a)的沸石X晶體及該等聚結物中存在的沸石X晶體的數量平均直徑。

為估算該等樣品的沸石晶體的尺寸，以至少5000的放大倍數拍攝一組照片。隨後使用專用軟體(例如editor LoGraMi的Smile View軟體)測量至少200個晶體的直徑。精度係3%的級別。

##### 沸石吸附劑的化學分析-Si/Al比及交換度：

可根據熟習此項技術者已知的不同分析技術進行根據上述階段a)至f)獲得的最終產物的元素化學分析。在此等技術中，可提及於波長色散分光計(WDXRF)(例如Bruker的Tiger S8)上藉由X射線螢光進行的化學分析技術(例如描述於標準NF EN ISO 12677: 2011中)。

X射線螢光係利用原子在X射線區域中的光致發光以建立樣品的元素組成的無損光譜技術。原子激發(通常藉由一束X射線或藉由電子轟擊)在恢復至原子基態後產生比輻射。該X射線螢光光譜具有不過分依賴元素之化學組合的優點，此提供精確測量(定量及定性)。在校準後，各氧化物通常獲得小於0.4重量%的測量不確定度。

此等元素化學分析可確定該聚結物內的沸石的Si/Al原子比並確定階段c)及可選階段d)中所述的離子交換的品質。在本發明之描述內容中，Si/Al原子比的測量不確定度係±5%。

離子交換的品質係與聚結化沸石吸附劑在交換後所剩餘的氧化鈉( $\text{Na}_2\text{O}$ )的莫耳數有關。更明確言之，藉由評估氧化鋇( $\text{BaO}$ )的莫耳數對 $\text{BaO}+\text{Na}_2\text{O}$ 組合的莫耳數的比值來估算與鋇離子的交換度。同樣地，藉由評估氧化鋇+氧化鉀( $\text{BaO}+\text{K}_2\text{O}$ )組合的莫耳數對 $\text{BaO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 組合的莫耳數的比值來估算與鋇及鉀離子的交換度。應注意：不同氧化物的含量係以重量百分比(相對於無水沸石吸附劑的總重量而言)表示。

#### 沸石吸附劑粒度測量：

使用可使樣品通過相機透鏡前方的傳送帶，藉由根據標準ISO 13322-2:2006的成像來分析聚結物樣品的粒度分佈而確定根據階段a)的聚結及成形所獲得的沸石吸附劑的數量平均直徑。

隨後，藉由應用標準ISO 9276-2:2001，自該粒度分佈計算數量平均直徑。在本文中，術語「數量平均直徑」抑或「尺寸」係用於聚結化沸石吸附劑。精度係針對本發明聚結物的尺寸範圍為0.01 mm的級別。

#### 沸石吸附劑之機械強度：

根據Shell方法系列SMS1471-74(Shell方法系列SMS1471-74「Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-Sieve Method)並結合Vinci Technologies出售的「BCS測試儀」裝置分析如本發明中所述的沸石吸附劑床之粉碎強度。此方法(最初用於分析具有3 mm至6 mm的觸媒)係基於使用425  $\mu\text{m}$ 篩子，其可(特定言之)分離在粉碎期間產生的細粉。使用425  $\mu\text{m}$ 篩子仍適合直徑大於1.6 mm的顆粒但根據需要分析的聚結物的粒度測量必須有所調整。

本發明聚結物(通常呈珠粒或擠出物形式)通常具有在0.4 mm至2 mm之間(特定言之在0.4 mm至0.8 mm之間及較佳在0.4 mm至0.65 mm之間)的數量平均直徑或長度(即，在非球形聚結物的情況下具有更大

尺寸)。因此，使用200  $\mu\text{m}$ 篩子代替標準Shell方法SMS1471-74中提及的425  $\mu\text{m}$ 篩子。

該測量方案係如下：將20  $\text{cm}^3$ 聚結物樣品(其經適當篩子(200  $\mu\text{m}$ )預先篩分並於250°C(代替標準Shell方法SMS1471-74中提及的300°C)的烘箱中預先乾燥至少2小時)放置於具有已知內部區段的金屬圓筒中。經由活塞對此樣品逐步施加遞增力，通過5  $\text{cm}^3$ 鋼珠床，以實現使該活塞所施加的力更好地分佈於該等聚結物(針對直徑嚴格小於1.6 mm的球形顆粒而言，使用具有2 mm直徑的珠粒)。藉由篩分(200  $\mu\text{m}$ 的適宜篩子)分離在各種壓力步驟下獲得的細粉並稱重。

藉由以兆帕(MPa)為單位的壓力測量床粉碎強度，其中通過該篩子的累積細粉的量總計為該樣品的0.5重量%。藉由在圖表上繪製作為施加至該沸石吸附劑床之力的函數獲得的細粉重量並藉由內插至0.5重量%的累積細粉來獲得此值。床粉碎機械強度通常在幾百kPa至幾十MPa之間及通常在0.3 MPa至3.2 MPa之間。精度通常小於0.1 MPa。

#### 沸石吸附劑的非沸石相：

根據以下方程式計算非沸石相(例如未經沸石化的殘留黏結劑或任何其他非晶相)在沸石化作用後的含量：

$$\text{NZP}=100-\Sigma(\text{ZP})，$$

其中ZP表示位於本發明定義內的沸石X級分的總量。

藉由熟習此項技術者已知的縮寫詞為XRD的X射線繞射分析測量沸石X級分的含量。此分析係在具有Bruker商標的裝置上進行且隨後藉由Bruker的TOPAS軟體評估沸石X級分的含量。

#### 微孔容積：

該等聚結物的結晶度亦係藉由測量其微孔容積來評估，將後者與適當參照物(在陽離子處理條件下為100%結晶的沸石，其係相同或理論沸石)比較。自測量氣體(例如氮氣)在其液化溫度下的吸附等溫線

來確定此微孔容積。在吸附之前，於真空( $P < 6.7 \times 10^{-4}$  Pa)及 $300^{\circ}\text{C}$ 至 $450^{\circ}\text{C}$ 下除氣該沸石吸附劑達9小時至16小時的時段。隨後，於Micromeritics的ASAP 2010 M型裝置上測量於77K下的氮氣吸附等溫線，在 $P/P_0$ 比值為0.002至1的相對壓力下拍攝至少35個測量點。應用標準ISO 15901-3:2007，自獲得的等溫線根據Dubinin及Raduskevitch測定微孔容積。根據Dubinin及Raduskevitch評估的微孔容積係以 $\text{cm}^3$ 液體吸附質/公克吸附劑表示。測量不確定度係 $\pm 0.003 \text{ g/cm}^3$ 。

#### 沸石吸附劑的燒失量：

於氧化氣氛中，藉由於 $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 的溫度下在空氣中煅燒該樣品來測量燒失量，如標準NF EN 196-2 (2006年4月)中所述。該測量標準偏差係小於0.1%。

#### 藉由貫穿法分析液相吸附：

用於分析多孔固體於液相中吸附分子的技術係Ruthven於「Principles of Adsorption and Adsorption Processes」(第8及9章，John Wiley & Sons, 1984)中所述之「貫穿」技術，其將貫穿曲線技術定義為對噴射一類可吸附成分的反應的研究。貫穿曲線之平均流出時間(第一時刻)之分析提供有關吸附量的資訊且亦可評估選擇性，即，兩種可吸附成分之間的分離因素。建議噴射用作示蹤物的不可吸附成分以估算非選擇性容積。貫穿曲線之分散(第二時刻)之分析可評估理論塔板的等效高度，此係基於藉由有限數量的理想上經攪拌的假想反應器表示管柱(理論階段)，此係該系統之軸向分散及材料轉移阻力之直接測量。

#### 實例

**實例A：**沸石X晶體(Si/Al原子比為1.25、數量平均直徑為 $1.0 \mu\text{m}$ 及Na/Al原子比為1)之合成

藉由混合以下反應物製備莫耳組成 $3.5 \text{ Na}_2\text{O}$ 、 $2.8 \text{ SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

及130 H<sub>2</sub>O的凝膠：矽酸鈉、鋁酸鈉及水。於35°C下熟化該凝膠達20小時並於100°C下進行結晶作用達4小時。

藉由X射線繞射(XRD分析)辨識過濾及沖洗後獲得的晶體係八面沸石晶體。該固體的化學分析顯示Si/Al原子比為1.25。自如技術分析部分中所述的Dubinin-Raduskevitch方程式估算且以cm<sup>3</sup>/公克乾燥吸附劑表示的微孔容積係0.345±0.003 cm<sup>3</sup>/g。藉由掃描電子顯微術分析該等沸石晶體的尺寸並顯示其數量平均直徑為1.0 μm。

#### 實例B：沸石X晶體(Si/Al=1.20，直徑0.8 μm)的合成

藉由使用渦輪式混合機混合以下反應物製備莫耳組成為4 Na<sub>2</sub>O、2.8 SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及130 H<sub>2</sub>O的凝膠：矽酸鈉、鋁酸鈉及水。於35°C下熟化該凝膠達20小時並於100°C下進行結晶作用達4小時。

藉由X射線繞射(XRD分析)辨識過濾及沖洗後獲得的晶體係八面沸石晶體。該固體的化學分析顯示Si/Al原子比為1.20±0.03。自上述Dubinin-Raduskevitch方程式估算且以cm<sup>3</sup>/g乾燥吸附劑表示的微孔容積係0.344±0.003 cm<sup>3</sup>/g。藉由掃描電子顯微術分析該等沸石晶體的尺寸：其數量平均直徑為0.8 μm。

#### 沸石吸附劑的製法

製備均勻混合物並使800 g沸石NaX晶體(根據實例A或實例B中所述製程製得)與105 g高嶺土(以煅燒當量表示)及45 g膠態矽石(以商標Klebosol<sup>®</sup>30(包含30重量%的SiO<sub>2</sub>及0.5%的Na<sub>2</sub>O)出售)聚結，使用可擠壓該混合物的水含量。乾燥、粉碎該等擠出物，以回收數量平均直徑等於0.7 mm的晶粒，且隨後於550°C及氬氣流下煅燒2小時。

#### 實例1

將200 g自在實例A中合成的粉末獲得的聚結物放置於調整在100°C±1°C溫度的提供夾套的玻璃反應器中，隨後添加1.5 l 2.5 M氫氧化鈉水溶液並攪拌該反應介質一段時間(可在1小時至8小時之間變

化)，如下表中所示。

隨後連續進行3次水洗操作以沖洗該等聚結物，接著倒空反應器。藉由測量水性沖洗液的最終pH在10.0至10.5之間，則確定該沖洗係有效。

此等聚結物係用於陽離子交換反應，藉由0.5 M氯化鋇水溶液在4個階段中於95°C下作用。在各階段下，溶液容積對固體重量的比值係20 ml/g且每次持續交換達4小時。在各交換之間，沖洗該固體若干次，以使其自過量的鹽釋離。隨後於80°C下乾燥該等聚結物達2小時並最終於250°C及氮氣流下活化2小時。

分析各種產物之特徵以測定(藉由上述所有分析技術)：非沸石相(NZP)含量、根據Dubinin-Raduskevitch之微孔容積(DR容積)及床機械強度(BS)。結果顯示於表1中。

各樣品的燒失量(如上所測得)係 $5.4\% \pm 0.1\%$ 。該等聚結物的鋇交換度(自藉由分析技術中所述的ICP進行的氧化鋇及氧化鈉的元素分析算得)係 $99.7\% \pm 0.2\%$ 。

--表1--

持續時間(h)	BS(MPa)	DR容積(cm <sup>3</sup> /g)	NZP
1	1.67	0.250	6.4%
2	1.83	0.254	4.9%
3	2.17	0.257	3.7%
4	2.62	0.258	3.4%
5	2.00	0.261	2.2%
6	1.80	0.256	4.0%
7	1.25	0.249	6.7%
8	0.93	0.236	11.6%

表1中的值係在圖1中以曲線圖形式表示。發現無法獲得兼具最大吸附容量及最大機械強度的聚結化沸石吸附劑。當非沸石相(NZP)

含量(藉由XRD測得)在佔該聚結物重量之2重量%至5重量%之間時，獲得最佳吸附容量/最佳機械強度之折衷結果。

### 實例2：使用不同濃度的氫氧化鈉的測試

將200 g自在實例A中合成的粉末獲得的聚結物放置於調整在 $100^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 溫度的提供夾套的玻璃反應器中，隨後添加1.5 l濃度範圍為0.5 M至5.5 M的氫氧化鈉水溶液(如下表2中所示)並攪拌該反應介質達4至5小時的持續時間。

隨後連續進行3次水洗操作以沖洗該等聚結物，接著倒空反應器。藉由測量水性沖洗液的最終pH在10.0至10.5之間，則確定該沖洗係有效。

如實例1中所述，藉由0.5 M氯化鋇溶液在4個階段中於 $95^{\circ}\text{C}$ 下交換此等聚結物。在各階段下，溶液容積對固體重量的比值係20 ml/g且每次持續交換達4小時。在各交換之間，沖洗該固體若干次，以使其自過量的鹽釋離。隨後於 $80^{\circ}\text{C}$ 下乾燥該等聚結物達2小時並最終於 $250^{\circ}\text{C}$ 及氮氣流下活化2小時。

分析各種產物之特徵以測定(藉由上述所有分析技術)：燒失量、非沸石相含量、微孔容積及床機械強度。結果顯示於下表2中。

該等聚結物的鋇交換度(自藉由分析技術中所述的ICP進行的氧化鋇及氧化鈉的元素分析算得)係 $99.6\pm 0.2\%$ 。各樣品的燒失量(如上所測量)係 $5.3\%\pm 0.1\%$ 。

--表2--

濃度(M)	BS (MPa)	DR容積( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	NZP
0.5	1.20	0.242	9.7%
2.5	2.62	0.258	3.4%
5.5	0.80	0.230	14.2%

發現無法獲得兼具最大吸附容量及最大機械強度的聚結化沸石

吸附劑。當非沸石相含量(藉由根據上述方法之XRD測得)為佔該聚結物重量之3重量%的級別時，獲得最佳吸附容量/最佳機械強度之折衷結果。

### 實例3：基於0.8 $\mu\text{m}$ NaX晶體的聚結物

將200 g自在實例B中合成的粉末獲得的聚結物放置於調整在 $100^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 溫度的提供夾套的玻璃反應器中，隨後添加1.5 l濃度為100 g/l的氫氧化鈉水溶液(如下表中所示)並攪拌該反應介質一段時間(其可在1至8小時之間變化)。

隨後連續進行3次水洗操作以沖洗該等聚結物，接著倒空反應器。藉由測量水性沖洗液的最終pH在10.0至10.5之間，則確定該沖洗係有效。

如實例1中所述，藉由0.5 M氯化鋇溶液在4個階段中於 $95^{\circ}\text{C}$ 下交換此等聚結物。在各階段下，溶液容積對固體重量的比值係20 ml/g且每次持續交換達4小時。在各交換之間，沖洗該固體若干次，以使其自過量的鹽釋離。隨後於 $80^{\circ}\text{C}$ 下乾燥該等聚結物達2小時並最終於 $250^{\circ}\text{C}$ 及氮氣流下活化2小時。

分析各種產物之特徵以測定(藉由上述所有分析技術)：燒失量、非沸石相含量、微孔容積及床機械強度。結果顯示於下表3中。

該等聚結物的鋇交換度(自藉由分析技術中所述的ICP進行的氧化鋇及氧化鈉的元素分析算得)係 $99.7\pm 0.2\%$ 。各樣品的燒失量(如上所測量)係 $5.3\%\pm 0.1\%$ 。

--表3--

持續時間(h)	BS (MPa)	DR容積( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	NZP (XRD)
1	1.50	0.248	6.8%
4	2.20	0.260	2.3%
8	0.80	0.245	7.9%

**實例4：基於NaMSX晶體的聚結物**

將 200 g 自由 NaMSX(K.Schumann 等人, *Microporous and Mesoporous Materials*, 154 (2012), 119-123)形成的粉末獲得的聚結物放置於調整在 $100^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 溫度的提供夾套的玻璃反應器中，隨後添加 1.5 l 濃度為 100 g/l 的氫氧化鈉水溶液並攪拌該反應介質一段時間(其可在 1 至 8 小時之間變化)，如下表 4 中所示。

隨後連續進行 3 次水洗操作以沖洗該等聚結物，接著倒空反應器。藉由測量水性沖洗液的最終 pH 在 10.0 至 10.5 之間，則確定該沖洗係有效。

如實例 1 中所述，藉由 0.5 M 氯化鋇溶液在 4 個階段中於  $95^{\circ}\text{C}$  下交換此等聚結物。在各階段下，溶液容積對固體重量的比值係 20 ml/g 且每次持續交換達 4 小時。在各交換之間，沖洗該固體若干次，以使其自過量的鹽釋離。隨後於  $80^{\circ}\text{C}$  下乾燥該等聚結物達 2 h 並最終於  $250^{\circ}\text{C}$  及氮氣流下活化 2 小時。

分析各種產物之特徵以測定(藉由上述所有分析技術)：燒失量、非沸石相含量、微孔容積及床機械強度。結果顯示於下表 4 中。

該等聚結物的鋇交換度(自藉由分析技術中所述的 ICP 進行的氧化鋇及氧化鈉的元素分析算得)係  $99.8\pm 0.2\%$ 。各樣品的燒失量(如上所測量)係  $5.4\%\pm 0.1\%$ 。

--表 4--

持續時間(h)	BS (MPa)	DR容積( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	NZP
1	1.90	0.242	7.3%
4	2.90	0.254	2.7%
8	1.20	0.238	8.8%

**實例5：貫穿測試**

隨後，對實例 1 及 3 中所述的聚結化沸石吸附劑進行貫穿(迎頭層

析法)測試，以評估其有效性。用於此等測試的吸附劑用量係約74 g。

用於獲得貫穿曲線的程序係如下：

- 經由篩子填充管柱並安裝於測試床中。
- 於周圍溫度下使用溶劑(對二乙基苯)填充。
- 於溶劑流(5 cm<sup>3</sup>/min)下逐漸提升至吸附溫度。
- 在達到吸附溫度時，以10 cm<sup>3</sup>/min噴射溶劑。
- 溶劑/原料交換以噴射原料(10 cm<sup>3</sup>/min)。
- 隨後，使原料噴射維持足以達到熱力學平衡的時間。
- 收集並分析來自貫穿的流出物。

壓力係足以使原料保持液相，即1 MPa。吸附溫度係175°C。

該原料的組成如下：

- 對二甲苯：45重量%
- 間二甲苯：45重量%
- 異辛烷：10重量%(後者係用作示蹤物，以估算非選擇性容積且不涉及分離)

自如分析技術中所述的貫穿曲線的分析產生的結果係記錄於下表5中並與使用先前技術吸附劑(專利案FR 2 903 978的實例4)自於上述相同條件下進行的貫穿測試而獲得的結果比較。

--表5--

固體特性	DR容積 (cm <sup>3</sup> /g)	NZP	於900°C下 的LOI <sup>(1)</sup>	容量 <sup>(2)</sup>	選擇性 <sup>(3)</sup> $\alpha_{PX/MX}$	理論塔板高度 (cm)
基於1.6 $\mu\text{m}$ 的 BaX晶體的聚 結物(實例4， FR 2 903 978)	0.256	5.5%	6.0%	0.194	3.33	2.26
基於1.0 $\mu\text{m}$ 的 BaX晶體的聚 結物(實例1)	0.258	3.4%	5.4%	0.214	3.67	2.17
基於0.8 $\mu\text{m}$ 的 BaX晶體的聚 結物(實例3)	0.260	2.3%	5.3%	0.217	3.71	1.98

(1)LOI：燒失量

(2)容量係以cm<sup>3</sup>吸附的芳族C<sub>8</sub>烴/公克吸附劑表示

(3)PX：對二甲苯；MX：間二甲苯

發現：與先前技術的吸附劑(特定言之彼等描述於FR 2 903 978中者)相比，本發明聚結化沸石吸附劑兼具改良之容量、改良之選擇性及改良之材料轉移。

#### 【符號說明】

無

## 申請專利範圍

1. 一種聚結化沸石吸附劑，其係基於沸石X晶體及至少一種非沸石相，在該吸附劑中：

該等沸石X晶體顯示：

i. 小於或等於1.7  $\mu\text{m}$ (較佳小於或等於1.5  $\mu\text{m}$ 及更佳小於或等於1.2  $\mu\text{m}$ )的數量平均直徑；

ii. 在1.00至1.50之間(較佳在1.05至1.50之間及更佳在1.10至1.50之間)的Si/Al原子比(包括限值)；

非沸石相(NZP)的含量(以重量計)係為佔該吸附劑總重量之2.0重量% $<$ NZP $<$ 5.0重量%，較佳3.0重量% $<$ NZP $<$ 5.0重量%，更佳3.0重量% $<$ NZP $<$ 4.0重量%，有利係3.2重量% $<$ NZP $<$ 3.7重量%；

氧化鋇(BaO)的含量(以重量計)相對於該吸附劑之總重量而言係大於23重量%，較佳大於32重量%及更佳大於33重量%；

氧化鉀K<sub>2</sub>O的含量(以重量計)相對於該吸附劑之總重量而言係小於9%，較佳小於8%及更佳在0%至2%之間，有利在0%至1%之間(包括限值)；及

除BaO及K<sub>2</sub>O以外的鹼金屬或鹼土金屬離子的氧化物的總含量(以重量計)相對於該吸附劑之總重量而言係小於5%且較佳在0%至2%之間且有利在0%至1%之間(包括限值)。

2. 如請求項1之吸附劑，其中該等沸石X晶體的數量平均直徑有利在0.1  $\mu\text{m}$ 至1.5  $\mu\text{m}$ 之間，更有利在0.1  $\mu\text{m}$ 至1.2  $\mu\text{m}$ 之間(包括限值)。
3. 如請求項1或2之吸附劑，其中氧化鋇(BaO)含量相對於該吸附劑之總重量而言係在33%至42%之間(包括限值)及通常在35%至38%之間(包括限值)。

4. 如前述請求項中任一項之吸附劑，其燒失量(根據標準NF EN 196-2於950°C下測得)廣義上係在4.0%至7.7%之間，較佳在4.5%至6.5%之間及有利在4.8%至6%之間(包括限值)。
5. 如前述請求項中任一項之吸附劑，其係呈聚結物形式，其數量平均直徑係在0.4 mm至2 mm之間，特定言之在0.4 mm至0.8 mm之間及較佳在0.4 mm至0.65 mm之間(包括限值)。
6. 一種製備如前述請求項中任一項之吸附劑之方法，其包括至少以下階段：
  - a)使數量平均直徑小於或等於1.7  $\mu\text{m}$ (較佳小於或等於1.5  $\mu\text{m}$ 及更佳小於或等於1.2  $\mu\text{m}$ )且Si/Al原子比在1.00至1.50之間(較佳在1.05至1.50之間及更佳在1.10至1.50之間)(包括限值)的沸石X晶體與包含至少80重量%(較佳至少90重量%及更佳至少95重量%)的可沸石化黏土的黏結劑及矽石源聚結，隨後使聚結物成形，且最後，乾燥並煨燒該等聚結物；
  - b)藉由使在階段a)中獲得的聚結物與鹼性溶液接觸，使該可沸石化黏結劑沸石化；
  - c)藉由使階段b)中的聚結物與銀離子或鉍離子及鉀離子溶液接觸，使該等聚結物進行陽離子交換；
  - d)藉由使階段c)中的聚結物與鉀離子溶液接觸進行可選陽離子交換；
  - e)隨後沖洗並乾燥由此獲得的聚結物；及
  - f)藉由活化在階段e)中獲得的聚結物製造沸石吸附劑。
7. 如請求項6之製備方法，其中沸石化階段b)係在使用鹼性溶液下進行，該鹼性溶液的濃度係在0.5 M至5 M之間。
8. 如請求項6或請求項7之方法，其中沸石化階段b)係進行幾十分鐘至幾個小時，較佳約1小時至8小時，更佳約2小時至6小時的時

段。

9. 如請求項1至5中任一項之吸附劑，其可根據請求項6至8中任一項之方法獲得。
10. 如請求項1至5中任一項或請求項9之吸附劑於以下處理中之用途：
  - 分離芳族C<sub>8</sub>異構物級分及特定言之二甲苯；
  - 分離經取代之甲苯異構物，例如硝基甲苯、二乙基甲苯、甲苯二胺及其他；
  - 分離甲酚；
  - 分離多元醇。
11. 如請求項10之用途，其係用於自具有8個碳原子之芳族異構物級分分離對二甲苯。
12. 一種於液相中自包含8個碳原子的芳族烴異構物級分回收對二甲苯的方法，該方法係藉由如請求項1至5或9中任一項之吸附劑於解吸劑之存在下吸附對二甲苯。
13. 如請求項12之回收對二甲苯的方法，其係模擬移動床型。
14. 如請求項12之回收對二甲苯的方法，其係模擬逆流型。
15. 如請求項12之回收對二甲苯的方法，其係模擬並流型。
16. 一種於氣相中自包含8個碳原子的芳族烴異構物級分回收對二甲苯的方法，該方法係藉由如請求項1至5或9中任一項之吸附劑於解吸劑之存在下吸附對二甲苯。
17. 如請求項12至16中任一項之回收對二甲苯的方法，其中該解吸劑係選自甲苯及對二乙基苯。
18. 一種分離多元醇之方法，其使用如請求項1至5或9中任一項之吸附劑。
19. 一種分離經取代之甲苯異構物(例如硝基甲苯、二乙基甲苯或甲

苯二胺)之方法，其使用如請求項1至5或9中任一項之吸附劑。

20. 一種分離甲酚之方法，其使用如請求項1至5或9中任一項之吸附劑。

圖式

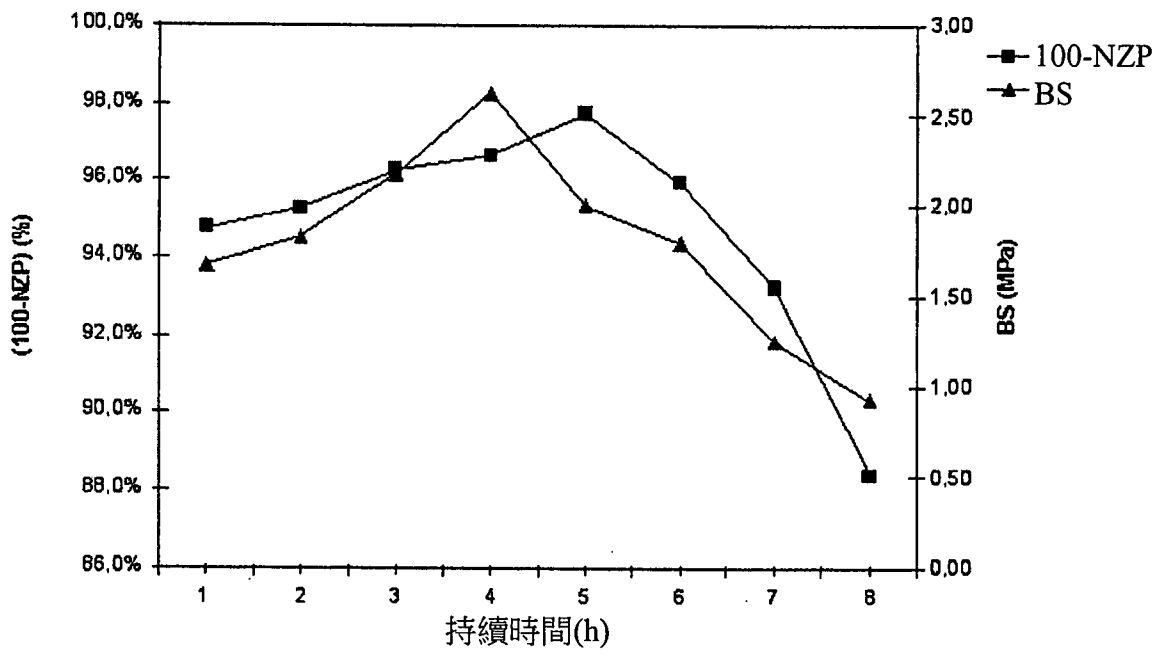


圖1