

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5378403号
(P5378403)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.

F 1

CO 1 B 39/22	(2006.01)	CO 1 B 39/22
BO 1 D 15/00	(2006.01)	BO 1 D 15/00
BO 1 D 15/08	(2006.01)	BO 1 D 15/08
BO 1 J 20/18	(2006.01)	BO 1 J 20/18
BO 1 J 20/34	(2006.01)	BO 1 J 20/34

D
C
請求項の数 32 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-538862 (P2010-538862)
 (86) (22) 出願日 平成20年12月16日 (2008.12.16)
 (65) 公表番号 特表2011-509903 (P2011-509903A)
 (43) 公表日 平成23年3月31日 (2011.3.31)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2008/052316
 (87) 國際公開番号 WO2009/081023
 (87) 國際公開日 平成21年7月2日 (2009.7.2)
 審査請求日 平成22年8月9日 (2010.8.9)
 (31) 優先権主張番号 0760088
 (32) 優先日 平成19年12月20日 (2007.12.20)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 509016999
 スサ・エス・アー
 フランス国、エフー92250・ラ・ガレ
 ンヌ・コロンブ、ブルバール・ナショナル
 、89
 (73) 特許権者 509016988
 アンステイテュ・フランセ・ドユ・ペトロ
 ル
 フランス国、エフー92500・リュイユ
 ・マルメゾン、アブニユ・ドウ・ボア・ブ
 レオ、1・エ・4
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口國際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】凝集ゼオライト吸着材、それらの調製方法およびそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.1 μm から 4 μm の間の数平均直径、Si / Al 原子比 = 1.00 \pm 0.05 を有する L S X ゼオライト結晶をベースとし、その交換可能なカチオン性部位の少なくとも 90 % が、バリウムイオンによりまたはバリウムイオンおよびカリウムイオンにより占められており、1.6 mm 未満のサイズを有する凝集体に適合した Shell series SMS 1471-74 の方法により測定された機械的強度が、2 MPa 以上であることを特徴とする凝集ゼオライト吸着材。

【請求項2】

ドビニン体積が、0.200 cm^3 / g 以上である、請求項1に記載の凝集ゼオライト吸着材。 10

【請求項3】

ドビニン体積が、0.220 cm^3 / g 以上である、請求項2に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項4】

ドビニン体積が、0.225 cm^3 / g 以上である、請求項3に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項5】

請求項1に記載の凝集ゼオライト吸着材の、カリウムにより占められた交換可能部位が、バリウムおよびカリウムのイオンにより占められた交換可能部位の 1 / 3 以下を占める

ことができ、請求項 1 に記載の凝集ゼオライト吸着材の、場合による補足部位が、一般に、バリウムおよびカリウム以外のアルカリまたはアルカリ土類のイオンにより与えられる、請求項 1 に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 6】

凝集体の全質量の 20 重量%以下の比率で、吸着に対して不活性であるバインダーを含む、請求項 1 に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 7】

凝集体の全質量の 15 重量%以下の比率で、吸着に対して不活性であるバインダーを含む、請求項 6 に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 8】

0.3 mm から 1.6 mm の間の平均直径を示すサイズ分布を有する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材の、バリウム単独のまたはバリウムおよびカリウムの全交換率が 95 % 以上である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材の、900 において測定される強熱減量が、4.0 から 7.7 % である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 11】

前記強熱減量が、4.7 から 6.7 % である、請求項 10 に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材の結晶の数平均直径が、0.1 μm から 4 μm の間である、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 13】

凝集ゼオライト吸着材の結晶の数平均直径が、0.1 μm から 3 μm の間である、請求項 12 に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 14】

凝集ゼオライト吸着材の結晶の数平均直径が、0.1 μm から 2 μm の間である、請求項 13 に記載の凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 15】

a) 少なくとも 80 重量% の (1 種または複数の) ゼオライト化可能粘土 (ゼオライト化可能部) を含有する凝集バインダーで、LSX ゼオライト結晶を凝集させた後に、前記の凝集した粉末を、成形、乾燥およびか焼し、LSX ゼオライト結晶の数平均直径が、0.1 μm から 4 μm の間であるステップ、

b) 塩基性アルカリ溶液の作用により、バインダーの前記ゼオライト化可能部をゼオライト化するステップ、

c) ステップ b) において得られた生成物の交換可能部位の少なくとも 90 % をバリウムにより置き換えた後に、このように処理された生成物を、洗浄および乾燥するステップを含む、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材の調製方法。

【請求項 16】

ステップ a) において、凝集バインダーが、全凝集体の 20 重量% 以下の比率である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

ステップ a) において、凝集バインダーがさらにシリカ源を含有する、請求項 15 または 16 に記載の方法。

【請求項 18】

10

20

30

40

50

d) ステップ c)において得られた生成物の交換可能部位の 33 % 以下をカリウムにより置き換えた後に、このように処理された生成物を、洗浄および乾燥するステップをさらに含み、

カリウムによる交換（ステップ d ）が、バリウムによる交換（ステップ c ）の前および／または後に行われ得ることを特徴とする、請求項 15 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

e) 得られた生成物を、活性化するステップ
をさらに含む、請求項 15 から 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

ステップ e) における活性化が、200 から 300 の間の温度で行われる熱的な活性化である、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

ステップ b) における塩基性アルカリ溶液が、少なくとも 0.5 M の濃度を有する、請求項 15 から 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

ステップ a) における L SX ゼオライト結晶の数平均直径が、0.1 μm から 3 μm の間である、請求項 15 から 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

ステップ a) における L SX ゼオライト結晶の数平均直径が、0.1 μm から 2 μm の間である、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

請求項 15 から 23 のいずれか一項に記載の方法により得ることができる凝集ゼオライト吸着材。

【請求項 25】

請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材を用い、脱着剤の存在下で、糖、多価アルコール、置換トルエンの異性体、クレゾールを分離するためまたはパラキシレンを回収するための方法。

【請求項 26】

請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の凝集ゼオライト吸着材を用い、脱着剤の存在下で、パラキシレンの吸着により、芳香族の C₈ の異性体の留分からパラキシレンを回収するための、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

液相中で行われることを特徴とする、請求項 25 または 26 に記載の方法。

【請求項 28】

気相中で行われることを特徴とする、請求項 25 または 26 に記載の方法。

【請求項 29】

擬似移動床型であることを特徴とする、請求項 25 から 28 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 30】

擬似向流型であることを特徴とする、請求項 25 から 28 のいずれか一項に記載の方法。

。

【請求項 31】

擬似並流型であることを特徴とする、請求項 25 から 28 のいずれか一項に記載の方法。

。

【請求項 32】

脱着剤が、トルエンおよびパラジエチルベンゼンから選択される、請求項 25 から 31 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、低いシリカ含有率および小さい結晶を有し、バリウムで交換されたフォージャサイトX型のゼオライト粉末をベースとし、または低いシリカ含有率および小さい結晶を有し、バリウムおよびカリウムで交換されたフォージャサイトX型のゼオライトをベースとした凝集ゼオライト吸着材に関する。

【背景技術】

【0002】

これらの吸着材は、より詳細には、8個の炭素原子をもつ異性体を含有する芳香族炭化水素の供給原料から、非常に純粋なパラキシレンを製造するために用いられ得る。

【0003】

バリウム、カリウムまたはストロンチウム等のイオンにより交換された、単独または混合物の、XまたはYのゼオライトからなる吸着材は、芳香族炭化水素の混合物からパラキシレンを選択的に吸着するために有効であることを、従来技術は認識している。

【0004】

U S 3 5 5 8 7 3 0、U S 3 5 5 8 7 3 2、U S 3 6 2 6 0 2 0 およびU S 3 6 6 3 6 3 8 は、バリウムもしくはカリウムでまたはバリウム単独で交換されたアルミノケイ酸塩を含む吸着材 (U S 3 9 6 0 7 7 4) が、8個の炭素原子 (C₈) をもつ芳香族異性体の混合物からパラキシレンを有効に分離することを示している。

【0005】

これらの吸着材を調製する方法は、例えばU S 3 8 7 8 1 2 7 に記載されており、バリウムおよび/またはバリウム+カリウムで交換する前にナトリウムにより、ゼオライトの交換可能なカチオン (プロトンまたはI I A族のカチオン等) を置き換えるために、厳密に0.7未満のNa₂O/A1₂O₃比を有する凝集体 (ゼオライトX+バインダー) を、熱した苛性ソーダ中で処理することにあり、先にナトリウムで交換することにより、大量のバリウムまたはカリウムのイオンを、ゼオライト構造に加えることが可能になる。

【0006】

これらの吸着材は、中でも、芳香族のC₈の留分に適用され、U S 2 9 8 5 5 8 9 に記載されているものと類似の、好ましくは擬似向流型の液相の工程における吸着剤として用いられる。

【0007】

キシレンを分離するための従来技術において見られるゼオライトは、完全に確定された大きさのケージを有し、3次元で結合している結晶化シリコアルミン酸塩である、U S 2 8 8 2 2 4 4 およびU S 3 1 3 0 0 0 7 に最初に記載されたフォージャサイトの構造型に属する。

【0008】

U S 6 8 8 4 9 1 8 は、1.15から1.5の間のSi/A1原子比をもつフォージャサイトXを推奨している。U S 6 4 1 0 8 1 5 は、従来技術に記載のもののようなゼオライト吸着材であるが、それについて、フォージャサイトが、低いシリカ含有率を有し、1に近いSi/A1原子比を有するゼオライト吸着材 (これを、本発明者らは、低シリカXの略称、LSXと呼ぶこととする。) が、パラキシレンを分離するために有利に用いられる教示している。

【0009】

上記の参照文献において、ゼオライト吸着材は、粉末の形または主にゼオライトおよび15から20重量%以下の不活性な凝集バインダーからなる凝集体の形である。

【0010】

LSXゼオライトは、通常、アルミノケイ酸塩ゲルの核生成および結晶化により合成されるので、生成される粉末は、工業スケールで用いるのが特に難しく (取扱操作中における高い圧力損失) 、例えば、粉末材料に固有の欠点を有さない顆粒またはグレインの形の凝集体の形が好ましい。

10

20

30

40

50

【0011】

これらの凝集体は、板、ビーズまたは押出の形であるかにかかわらず、一般に、活性な要素（吸着の状況において）であるゼオライト粉末、ならびに凝集体の形での結晶の凝集力を得るために、凝集体の加工中に凝集体が受ける振動および運動に耐えるのに十分な機械的強度を凝集体に与えるためのバインダーからなる。

【0012】

これらの凝集体は、例えば、凝集バインダー 20 から 10 重量 % に対し、ゼオライト粉末約 80 から 90 重量 % の比率で、粘土ペーストでゼオライト粉末をペースト化した後に、ビーズ、板または押出の形を形成し、粘土をベーリングしぜオライトを再活性化するために高温で熱処理することにより調製され、バリウム交換は、凝集バインダーによるゼオライト粉末の凝集の前および / または後に行われる。

10

【0013】

一般に数ミリメートルの粒径分布を有し、バインダーの選択および顆粒化が、当技術分野における慣例に従って行われた場合に、満足な特性、特に空隙率、機械的強度および耐研磨性の組合せを有するゼオライト凝集体が得られる。

【0014】

しかし、これらの凝集体の吸着特性は、不活性な凝集バインダーの存在により、最初の活性な粉末に比べて明らかに低下している。

【0015】

バインダーが吸着性能に関して不活性であるこの欠点を克服するために、バインダーを完全または部分的にゼオライトに変換、すなわちゼオライト化することを含む様々な手段が提案されてきた。この操作を容易に行うために、500 から 700 の間の温度で前もってか焼したカオリナイト、ハロイサイト、カオリンおよび / またはメタカオリンの群に属するゼオライト化バインダーが利用される。

20

【0016】

ある選択肢は、カオリンの顆粒を成形し、次いでこのカオリンをゼオライト化することにあり、この原理は、D. W. Breck による「Zeolite Molecular Sieves」、John Wiley and Sons、ニューヨーク、320 頁以下に記載されている。この技術は、95 重量 % 以下のゼオライト自体および残りの未変換のバインダーからなる、ゼオライト A またはゼオライト X の顆粒を得るためにうまく適用されてきた（例えば、ゼオライト X の製造に、シリカ源を反応媒体に添加することが必要であることを見出している U.S. 3,119,660 を参照されたい。）。

30

【0017】

U.S. 4,818,508 は、（少なくとも 50 重量 % が、1.5 μm から 15 μm の間の粒径分布を有する粒子の形である、ハロイサイトまたはカオリン等の非反応性粘土の熱処理により得られる）反応性粘土の予備成形物を、好ましくは細孔形成剤の存在下でアルカリ金属酸化物とともに温浸することによる、ゼオライト A、X または Y をベースとした凝集体の調製を記載している。ゼオライト X をベースとした凝集体の合成に関する例も、シリカ源を添加することが必要なことを示しており、ゼオライト A をベースとした凝集体を調製する場合ではない。しかし、この方法は、原則として、反応性粘土の温浸後に形成されるゼオライトのサイズを制御することを可能にするものではない。

40

【0018】

J.P. 3,066,430 は、1.25 未満の Si / Al 比をもつゼオライト LSX 粉末を、カオリナイト、カリ、苛性ソーダおよびカルボキシメチルセルロースと混合した後に、押出により成形することにより、1.25 未満の低い Si / Al 比を有するゼオライト X の顆粒を形成する可能性を教示している。このように得られた顆粒は、乾燥され、600 で 2 時間か焼され、次いで、苛性ソーダおよび苛性カリの溶液中において 400 で 2 日間浸漬される。

【0019】

しかし、先述の特許に記載の関連する方法は煩雑であり、反応時間が過剰であるまたは

50

多数のステップを含む欠点を有する。本発明者らによれば、JP 3 0 6 6 4 3 0 に記載および特許請求されているような、成形ステップ後の熱処理が、顆粒の非晶質化に寄与し、続く苛性の温浸が、顆粒を再結晶化することを意図したものであり、これによりこの方法の遅さを説明することも可能である。

【0020】

U S 6 4 1 0 8 1 5 は、アルカリ性の母液中に凝集体を浸漬させることにより場合によつてゼオライト化され得るバインダーでゼオライト L S X 粉末を凝集させることにより、バリウムおよび場合によってカリウムで交換された、1 Si / Al 1 . 1 5 の Si / Al 比を有するゼオライト L S X の凝集体を製造する方法を記載している。ゼオライトのイオンをバリウム（および場合によってカリウム）のイオンで交換し、活性化した後に、このように得られた凝集体は、1 . 1 5 < Si / Al 1 . 5 の Si / Al 比を有するゼオライト X 粉末から調製される吸着材と比べて、一般にパラキシレン、メタキシレン、オルトキシレン、エチルベンゼンからなる C₈ の芳香族の留分中に含有されているパラキシレンに関する改善された選択性を有する。

10

【0021】

反応混合物から分離されるべき化学種に関する良好な選択性の他に、吸着材は、「Principles of Adsorption and Adsorption Processes」と題した著作の326頁および407頁にRuthvenにより示されているように、十分な理論段数が混合物中のこの化学種の効率的な分離を行うことを保証するために、良好な物質移動特性を有さなくてはならない。Ruthvenは、243頁で、凝集吸着材の場合において、全物質移動は、結晶内の拡散抵抗および結晶間の拡散抵抗の付与に依存することを述べている。結晶内の拡散抵抗は、結晶の半径の2乗に比例し、結晶内分子の拡散率に反比例する。結晶間の拡散抵抗（マクロ多孔性抵抗とも呼ばれる。）について、これは、凝集体の半径の2乗に比例し、マクロ細孔中の分子の拡散率に反比例する。ゼオライト構造、所与の凝集体サイズおよび操作温度に対して、拡散率は固定され、物質移動を改善するための唯一の手段は、結晶の直径を小さくすることにある。これにより、全移動の増加は、結晶のサイズを小さくすることにより得られる。

20

【0022】

移動の速度論のこの改善を見積るために、Principles of Adsorption and Adsorption Processes、8章、248-250頁にRuthvenにより記載されている段の理論が利用され得る。この取組みは、有限数の仮定的な理想的に攪拌された反応器（理論的な段階）によりカラムを説明することに基づいている。理論段の有効高さは、系の軸方向分散および物質移動抵抗の真っ直ぐな長さである。

30

【0023】

気体の精製の特別な場合において、従来技術（EP 1 1 0 5 2 1 3）は、結晶サイズを小さくすることが、動的な操作における吸着能力を増加させ、結晶内の拡散に対する抵抗を減少させることを認識している。この点において、EP 1 1 0 5 2 1 3 は、モレキュラーシーブを製造して CO₂ を除去する方法を記載している。このモレキュラーシーブは、カチオン性部位の97%超がナトリウムイオンで占められている、低いシリカ含有率（L S X）を有するフォージャサイト X 粉末を、不活性なバインダー、分配剤および細孔形成剤で凝集させることにより形成される。他の要因のうち、前記 L S X 粉末の80%超は、動的な CO₂ 吸着能力を改善し、結晶内の移動に対する抵抗を低減するために、1 μm から 2 μm の間の大きさを有する結晶からならなければならない。

40

【0024】

擬似向流型の液相の分離方法の良好な性能を保証するために要求される、吸着材の第3の特性は、良好な機械的強度である。実際に、この種の方法の標準的な操作条件において、特に、吸着材の機械的強度が低い場合に、機械的な応力がユニット内の吸着材にかかると、性能の低下につながる微粉の形成を引き起こす（Primary analysis on state of xylene adsorption unit、Liら、

50

J i n g x i S h i y o u H u a g o n g 、 4 、 (2 0 0 4)) 。

【 0 0 2 5 】

吸着材の機械的強度は、 V i n c i T e c h n o l o g i e s により販売されている「 B C S t e s t e r 」の機器を用い、 シェル法（デバイスにより与えられる。）に従って特性決定され（ S h e l l M e t h o d S e r i e s S M S 1 4 7 1 - 7 4 「 D e t e r m i n a t i o n o f B u l k C r u s h i n g S t r e n g t h o f C a t a l y s t s 」 C o m p r e s s i o n - S i e v e M e t h o d ）、 これは、 床の固体（ 6 m m 以下 の長さを有するビーズまたは押出品）の粉碎強度を決定するのに役立つ。

【 0 0 2 6 】

これらの試験は、 すべての他のものが等しいままであるとして、 吸着材は、 結晶サイズがより小さいと、 より低い機械的強度を有することを示している。

【 0 0 2 7 】

バリウム（ またはバリウム + カリウム ）で交換されたゼオライト L S X をベースとした凝集ゼオライト吸着材は、 液相の C ₈ の芳香族の混合物中のキシレンに対する良好な吸着特性、 パラキシレンに対する良好な選択性を有することが知られている。

【 0 0 2 8 】

小さいゼオライト結晶は、 一般に、 特に改善された物質移動のため、 より大きなサイズを有する同じゼオライトの結晶より良好な物質移動をもたらすことも知られている。

【 0 0 2 9 】

したがって、 当業者は、 小さい結晶をもつゼオライト L S X をベースとし、 バリウム（ またはバリウム + カリウム ）で交換された凝集ゼオライト吸着材が、 良好なパラキシレン吸着特性、 良好な選択性および良好な物質移動を有し、 したがって、 このような吸着材が、 例えは擬似向流型の、 液相の方法で C ₈ の芳香族化合物の混合物中に含有されているパラキシレンを分離するための良好な性能を有することを期待する。

【 0 0 3 0 】

しかし、 本発明者らは、 バインダーで凝集された小さい結晶をもつゼオライト L X S をベースとしたゼオライト吸着材が、 従来、 良好な機械的強度を有しておらず、 C ₈ の芳香族異性体、 特にキシレンに対するそれらの分離性能が、 微粉の形成により時間とともに低下し、 ゼオライト L S X 結晶のサイズがより小さくなるにつれてより早まりさえすることを見出した。

【 0 0 3 1 】

凝集体の高い機械的強度、 特に、 キシレン、 詳細にはパラキシレンを特に分離する用途のために満足な強度を保持しつつ、 小さい粒径の L S X ゼオライト結晶からゼオライト吸着材を調製することができることをここに見出した。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 3 2 】

【 特許文献 1 】 米国特許出願公開第 3 5 5 8 7 3 0 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許出願公開第 3 5 5 8 7 3 2 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許出願公開第 3 6 2 6 0 2 0 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許出願公開第 3 6 6 3 6 3 8 号明細書

【 特許文献 5 】 米国特許出願公開第 3 9 6 0 7 7 4 号明細書

【 特許文献 6 】 米国特許出願公開第 3 8 7 8 1 2 7 号明細書

【 特許文献 7 】 米国特許出願公開第 2 9 8 5 5 8 9 号明細書

【 特許文献 8 】 米国特許出願公開第 2 8 8 2 2 4 4 号明細書

【 特許文献 9 】 米国特許出願公開第 3 1 3 0 0 0 7 号明細書

【 特許文献 1 0 】 米国特許第 6 8 8 4 9 1 8 号明細書

【 特許文献 1 1 】 米国特許第 6 4 1 0 8 1 5 号明細書

【 特許文献 1 2 】 米国特許出願公開第 3 1 1 9 6 6 0 号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献13】米国特許出願公開第4818508号明細書

【特許文献14】日本国特許第3066430号明細書

【特許文献15】欧州特許第1105213号明細書

【非特許文献】

【0033】

【非特許文献1】D.W.Breckによる「Zeolite Molecular Sieves」、John Wiley and Sons、ニューヨーク、320頁以下
【非特許文献2】Ruthven、「Principles of Adsorption and Adsorption Processes」、326頁および407頁、
243頁、8章、248-250頁

10

【非特許文献3】Primary analysis on state of xylene adsorption unit、Liら、Jingxi Shiyou Huagong、4、(2004)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0034】

本発明は、特に、C₈の芳香族化合物の混合物からパラキシレンを分離するために使用可能であり、特にパラキシレンに対する選択性、キシレンに対する吸着能力、物質移動および機械的強度の点で優れた特性を有するゼオライト吸着材に関し、上記の吸着材は、好ましくは擬似向流型の液相キシレン分離法における使用に特に適している。

20

【課題を解決するための手段】

【0035】

より正確には、本発明による凝集ゼオライト吸着材は、4 μm以下の数平均直径、(1.00±0.05) Si/Al 1.15、好ましくはSi/Al原子比=1.00±0.05のSi/Al原子比を有するLSXゼオライト結晶をベースとし、その交換可能なカチオン性部位の少なくとも90%は、バリウムイオンによりまたはバリウムイオンおよびカリウムイオンにより占められており、1.6 mm未満のサイズを有する凝集体に適合したShell series SMS1471-74の方法により測定された機械的強度が、2 MPa以上であることを特徴とする。

【0036】

30

上記の機械的強度は、Shell series SMS1471-74の方法に従い、1.6 mm未満のサイズを有するゼオライト凝集体に適合した、Vinci Technologiesにより販売されている「BCS tester」の機器を用いて測定される。

【0037】

本発明の好ましい実施形態によれば、凝集ゼオライト吸着材は、別々にまたは組合せで考慮される、以下の特徴の1つまたは複数も有する。すなわち、

・凝集ゼオライト吸着材は、((1.00±0.05) Si/Al 1.15、好ましくはSi/Al原子比=1.00±0.05のSi/Al原子比を有し、その値が1未満であることがこの比率の測定における分析上の不確かさを、より大きい値は同じ分析上の不確かさまたは生成物の純度の許容できる偏差のいずれかを表し、バリウムイオン単独またはバリウムイオンおよびカリウムイオンで少なくとも90%まで交換された)ゼオライトLSX粉末を含み、カリウムにより占められた交換可能部位は、バリウムおよびカリウムのイオンにより占められた交換可能部位の1/3までに相当する場合があり(場合による補足部位は、一般に、バリウムおよびカリウム以外のアルカリまたはアルカリ土類のイオンにより与えられる。)、

40

・凝集ゼオライト吸着材は、凝集体の全質量の20重量%以下、好ましくは15重量%以下の比率で、吸着に対して不活性であるバインダーを含み、

・77Kにおける窒素吸着により測定されたミクロ細孔体積の推定である凝集ゼオライト吸着材のドビニン体積は、0.200 cm³/g、好ましくは0.220 cm³/g以上

50

、なより好ましくは $0.225 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

本発明の凝集ゼオライト吸着材は、一般に、 0.3 mm から 1.6 mm の間の平均直径が得られるサイズ分布を有する。

【0039】

この顆粒のサイズ分布は、Master sizer 2000 の機器を用いた液体レーザー粒径分布により測定される。

【0040】

レーザー粒径分析技術は、レーザー光線の光場に顆粒を通過させることにより作り出される、レーザー光線（波長 466 および 633 nm ）の回折および拡散の原理を用いている。これは、フランホーファーおよびミーの 2 つの基本的な理論に基づいている。

【0041】

Master sizer 2000 による、試料の粒径分布の測定は、3 つのステップを含む。すなわち、

- 試料は、まず、光学台に導入される前に、必要な濃度が得られるまで、脱イオン化した水の中に分散され、

- 試料の回折画像は、レーザー光線（ 466 および 633 nm ）により照らされた平行した側面をもつガラスセルを通して試料を循環させることにより光学台の上で得られ、

- 生データは、Malvern のソフトウェアで分析される。

【0042】

得られた結果は、 x 軸（ μm での）が顆粒の直径に対応し、 y 軸がそれぞれの粒径の等級の体積パーセンテージを表す粒径分布であり、この分布から、中央値の体積直径 $D(v, 0.5)$ を推定することができる。

【0043】

ドビニン体積は、Lowell により「Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density」、9 章、「Micropore Analysis」、143 - 145 頁に記載されているようなドビニン - ラズシュケビッヒ式

【0044】

【数1】

$$\log V = \log V_0 - D \left(\log \frac{P}{P_0} \right)^2$$

から算出され、これは、ゲージ圧 P / P_0 において吸着材材料により吸着される窒素の体積 V に関する。ドビニン体積は、体積 V_0 、吸着材材料のミクロ細孔中に凝縮され得る窒素蒸気の最大体積である。これは、吸着材 1 グラムあたりの（標準条件に関する）窒素蒸気の cm^3 で表される。

【0045】

次いで、ドビニン体積は、その結果、液体の体積に変わっている気体の体積 V_0 から算出され、これは、吸着材 1 グラムあたりの cm^3 で表され、吸着に利用できるミクロ細孔体積に相当する。

【0046】

測定前に、試料は、真空 ($P < 5.10^{-6} \text{ Torr}$ 、すなわち $6.7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$) 下において 500 で 12 時間、前処理される。次いで、測定は、Micromeritics ASAP 2010 M 型の機器により行われる。等温線は、 0.01 から 1 の間の P / P_0 の少なくとも 35 点の圧力表を用いてプロットされる。 $\log V$ の値は、 $(\log(P / P_0))^2$ の関数として図表上にプロットされる。ドビニン体積は、 $(\log(P / P_0))^2$ が 1 から 2 の間（すなわち $0.039 < P / P_0 < 0.1$ ）である点の回帰直線の原点における X 軸から得られる。測定の不確かさは ± 0.003 である

10

20

20

30

40

50

。

【 0 0 4 7 】

好ましい実施形態によれば、本発明による凝集体のゼオライト L S X は、概して 0.1 μm から 4 μm の間、好ましくは 0.1 μm から 3 μm の間、有利には 0.1 μm から 2 μm の間にある、SEM およびカウントにより測定された平均（数）直径を有する結晶から本質的になる。

【 0 0 4 8 】

本発明の文脈において、バインダーは、シリカ、シリカおよびアルミナの混合物ならびに / または粘土等の化合物等の非晶質材料を含む、不活性な無機マトリックスを意味する。このマトリックスが、凝集体の全重量の 5 % を超えない量で、前に定義したようなゼオライト L S X 以外のゼオライト結晶材料を含有する場合において、これは、本発明の範囲外ではない。

【 0 0 4 9 】

本発明は、

a) 少なくとも 80 重量 % の（1種または複数の）ゼオライト化可能粘土（ゼオライト化可能部）および場合によってシリカ源を好ましくは含有する凝集バインダーで、L S X ゼオライト結晶を凝集させた後に、この凝集した粉末を、成形、乾燥およびか焼するステップ、

b) 塩基性アルカリ溶液の作用により、バインダーの前記ゼオライト化可能部をゼオライト化するステップ、

c) ステップ b) において得られた生成物の交換可能部位の少なくとも 90 % をバリウムにより置き換えた後に、このように処理された生成物を、洗浄および乾燥する（「凝集体の交換可能部位」は、ゼオライト L S X 粉末のすべての交換可能部位およびバインダーの可能なゼオライト化により形成された交換可能部位を意味するものと理解される。）ステップ、

d) 場合によって、ステップ c) において得られた生成物の交換可能部位の 33 % 以下をカリウムにより置き換えた後に、このように処理された生成物を、洗浄および乾燥するステップ、ならびに

e) 得られた生成物を、任意選択で活性化するステップ

を含む、本発明による凝集体の調製方法にも関し、場合によるカリウムによる交換（ステップ d ）は、バリウムによる交換（ステップ c ）の前および / または後に行われ得ると理解される。

【 0 0 5 0 】

好ましくは、本発明による調製方法は、ステップ a) から c) 次いで e) 、または前に定義したように a) から e) までのステップから本質的になる。

【 0 0 5 1 】

ステップ a) において、凝集バインダーは、好ましくは、全凝集体の 20 重量 % 以下の比率で存在する。

【 0 0 5 2 】

ステップ a) において用いられるゼオライト L S X 結晶および凝集体の中に含有されているゼオライト L S X 結晶のサイズは、走査電子顕微鏡（SEM）による観察およびカウントにより測定される。

【 0 0 5 3 】

SEM による観察は、凝集体の中の不活性なバインダーの存在を確認するのにも役立つ。

。

【 0 0 5 4 】

本発明の文脈において用いられる、4 μm 未満の数平均直径を有するゼオライト L S X 結晶は、小さい結晶とみなされ、最も一般に販売されているゼオライト X の結晶は、7 μm を上回る一般的な直径を有する。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

凝集および成形(ステップa)は、押出、圧縮、凝集等の、当業者に知られている任意の技術により行われ得る。

【0056】

凝集バインダーは、ゼオライト粉末の成形および凝集の役割を本質的に有する。好ましくは、バインダーは、吸着の状況において不活性である。使用した凝集バインダーは、ゼオライト化可能部、すなわち1種または複数のゼオライト化可能粘土を、好ましくはバインダーの全重量の80%から100%含有し、ベントナイト、アタパルジヤイト、セピオライト等の他の鉱物バインダーを含有することもできる。

【0057】

本発明の文脈において、ゼオライト化可能粘土は、塩基性アルカリ溶液の作用によりゼオライト材料に変換され得る粘土または粘土の混合物を意味する。 10

【0058】

ゼオライト化可能粘土は、一般に、シリカ源が加えられ得る、カオリナイト、ハロイサイト、ナクライト、ディッカイト、カオリンおよび/またはメタカオリンの一群に属する。カオリンが一般に用いられる。乾燥に続くか焼は、一般に500から600の間の温度で行われる。

【0059】

さらに、ステップa)において、ゼオライト粉末および凝集バインダーの他に、添加剤、例えば細孔形成剤ならびに/または凝集を促進するためおよび/もしくは形成された凝集体の硬化を改善するための添加剤も用いられ得る。 20

【0060】

ステップa)から生じる凝集体は、ビーズ、押出品のいずれの形であるかにかかわらず、一般に、0.4から2mm、詳細には0.4から1.6mmの間、より詳細には0.4から0.8mmの間の数平均直径を有する。

【0061】

本明細書において、「数平均直径」または「サイズ」の用語は、ゼオライト結晶についておよびゼオライト凝集体について用いられる。精度は約3%である。

【0062】

ステップa)が完了したら、例えば押出品の場合において、最も微細な凝集体粒子は、サイクロン分離および/もしくは篩いにより、ならびに/または最も大きい粒子は篩いまたは粉碎により除去され得る。 30

【0063】

ステップa)において用いられるゼオライトLSX粉末は、NaKLSX形でゼオライト結晶を合成することにより生成され得るが、NaKLSX形での合成およびステップa)におけるその使用の間に受ける、1種または複数のカチオン交換を有する粉末を用いることは、本発明の範囲外ではない。

【0064】

ゼオライト化ステップb)は、ゼオライト材料のバインダーの中に含有されている(1種または複数の)ゼオライト化可能粘土の少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70から82重量%の変換を達成し、ゼオライト化は、特に、凝集ゼオライト吸着材の機械的強度を強化するのに役立つことが見出される。 40

【0065】

ゼオライト化は、塩基性アルカリ溶液、一般には水溶液、例えば、濃度が好ましくは0.5Mを上回る、苛性ソーダ水溶液または苛性ソーダおよび/または苛性カリの混合物の水溶液中において、凝集物を浸漬することにより行われ得る。上記の濃度は、一般に、3M未満、好ましくは2M未満、有利には1M未満である。ゼオライト化は、工程の速度論を改善し、浸漬時間を8時間未満に低減するために、好ましくは、高温(周囲温度を上回る温度)、一般に約80-100の温度で行われるが、より低い温度およびより長い浸漬時間で操作することは本発明の範囲外ではない。

【0066】

10

20

30

40

50

この手順によれば、バインダー中に含有されているゼオライト化可能な（1種または複数の）粘土の少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70から82重量%のゼオライト化が容易に得られる。これに続いて水洗浄し、次いで乾燥する。

【0067】

ゼオライトのカチオンをバリウムで交換するステップc)は、ステップb)から、（またはステップd)）から生じた凝集体を、周囲温度から100の間、好ましくは80から100の間の温度の水溶液中のBaCl₂等のバリウム塩と接触させることにより行われる。速やかに、高いバリウム交換率、すなわち90%超を得るために、少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%の目標最小交換率に達するように連続的な交換を進めることにより、一般にBa/A1比が約5から6であるような、交換されるべき凝集体のカチオンに対して大過剰のバリウムで操作することが好ましい。文中を通じて、交換率はモル濃度でなく当量で計算されている。10

【0068】

カリウムでの場合による交換（ステップd)）は、バリウムによる交換（ステップc)）の前および／もしくは後、または同時に、バリウムおよびカリウムのイオンを含有する溶液を用いて行われ得る。前に述べたように、カリウムイオンをすでに含有している、ゼオライトLSXの粉末をステップa)で凝集させ、ステップd)を除外する（または除外しない）ことも可能である。

【0069】

活性化（ステップe)）、本発明による吸着材を得る方法の最終ステップは、吸着材の水分含有率および強熱減量を、最適な限界内に固定することを意図したものである。これは一般に、好ましくは、200から300の間で、一定の長さの時間、一般に1から6時間、所望の水分含有率および強熱減量に従って、吸着材の予定されている使用に応じて行われる熱活性化によりなされる。20

【0070】

本発明は、バリウムで交換された、またはバリウムおよびカリウムで交換された、ゼオライトXをベースとした、またはゼオライトLSXをベースとした、文献中に記載の吸着材と有利に置き換えるのに適した吸着材として上述した、ゼオライト吸着材の使用にも関し、特に、以下に示す使用にも関する。すなわち、

- ・C₈の芳香族異性体、特にキシレンの分離、30
- ・糖の分離、
- ・多価アルコールの分離、
- ・ニトロトルエン、ジエチルトルエン、トルエンジアミン等の置換トルエンの異性体の分離、
- ・クレゾールの分離、
- ・ジクロロベンゼンの分離

である。

【0071】

本発明は、特に、液相法および気相法において用いられる、本発明による凝集ゼオライト吸着材をパラキシレン吸着材として用いることにより、芳香族のC₈の異性体の留分からパラキシレンを回収する方法の改善に関する。40

【0072】

- 本発明は、特に、
- a) 好ましくはパラキシレンを吸着するために、適切な吸着条件下で、本発明による吸着材の床に供給原料を接触させるステップ、
 - b) 適切な脱着条件下で、好ましくはトルエンまたはパラジエチルベンゼンのいずれかである脱着剤に吸着材床を接触させるステップ、
 - c) 吸着材床から、脱着剤および供給原料中の選択性最小の吸着生成物を含有する流れを取り出すステップ、
 - d) 吸着材床から、脱着剤およびパラキシレンを含有する流れを取り出すステップ、50

e) ステップ c) から生じた流れを、脱着剤を含有する第 1 の流れおよび供給原料中の選択性最小の吸着生成物を含有する第 2 の流れに分離するステップ、

f) ステップ d) から生じた流れを、脱着剤を含有する第 1 の流れおよび 75 % 以上、好ましくは 99 . 7 % 以上の純度でパラキシレンを含有する第 2 の流れに分離するステップを含む、8 個の炭素原子をもつ異性体を含有する芳香族炭化水素の供給原料から高純度パラキシレンを製造する方法に関する。

【 0073 】

この方法は、場合によって、以下のステップを含むこともできる。すなわち、

g) 一方でパラキシレン結晶の母液に含浸させたパラキシレン結晶を、他方で擬似移動床吸着ユニットの入口で未使用の供給原料を含む混合物中に部分的または完全に回収され得る母液を得るために、ステップ f) から生じたパラキシレンの結晶化からなる、晶出装置中における結晶化のステップ、

h) ステップ g) から生じた結晶を洗浄した後に、パラキシレンが、少なくとも 99 . 7 %、好ましくは少なくとも 99 . 8 % の純度で回収されるステップである。

【 0074 】

このように、所望の生成物は、擬似移動床、すなわち擬似向流または擬似並流で、より詳細には擬似向流で有利に、分取吸着液体クロマトグラフィー（バッチで）により分離され得る。

【 0075 】

擬似向流での、擬似移動床中におけるクロマトグラフィー分離は、従来技術においてよく知られている。一般に、擬似移動床分離ユニットは、閉ループで相互接続された複数の吸着材床を含有する少なくとも 1 つの吸着カラムを含む。この擬似移動床分離ユニットは、少なくとも 3 つ、場合によって 4 つまたは 5 つのクロマトグラフィー領域を含み、これらの領域のそれぞれは、少なくとも 1 つの床またはカラムの一部からなり、2 つの連続した供給点および取出点の間にある。一般に、分画されるべき少なくとも 1 種の供給原料、および 1 種の脱着剤（時に溶離剤と呼ばれる。）が供給され、少なくとも 1 種のラフィネットおよび 1 種の抽出物が取り出される。供給点および取出点は、時間とともに変更され、一般に、床の下部に向かって同時に移動される。

【 0076 】

定義により、それぞれの操作領域は、数、すなわち、

- ・領域 1 = 脱着剤注入口および抽出物取出口の間にある、所望の生成物（抽出物中に含有されている。）を脱着する領域、
- ・領域 2 = 抽出物取出口および分画されるべき供給原料注入口の間にある、ラフィネット化合物を脱着する領域、
- ・領域 3 = 供給原料注入口およびラフィネット取出口の間にある、所望の生成物を吸着する領域、ならびに
- ・ラフィネット取出口および脱着剤注入口の間に位置する領域 4 により示される。

【 0077 】

擬似向流型の工業的吸着ユニットの操作条件は、一般に以下の通りである。すなわち、

- ・床の数、6 から 30 、
- ・領域の数、少なくとも 4 、
- ・温度、100 から 250 、好ましくは 150 から 190 、
- ・工程の温度におけるキシレンの沸点圧力および 3 MPa の間の圧力、
- ・脱着剤流量の供給原料流量に対する比率、0 . 7 から 2 . 5 （例えば、単独型吸着ユニットについて 0 . 9 から 1 . 8 および結晶化ユニットと合わせた吸着ユニットについて 0 . 7 から 1 . 4 ）、
- ・再利用率、2 . 5 から 12 、好ましくは 3 . 5 から 6 である。

10

20

30

40

50

【0078】

U S 2 9 8 5 5 8 9 、 U S 5 2 8 4 9 9 2 および U S 5 6 2 9 4 6 7 の教示を参照することができる。

【0079】

工業的な擬似並流吸着ユニットの操作条件は、一般に 0 . 8 から 7 の間である再利用率を除いて、一般に、擬似向流における操作条件と同じである。 U S 4 4 0 2 8 3 2 および U S 4 4 9 8 9 9 1 を参照することができる。

【0080】

脱着溶媒は、トルエン等の、供給原料の沸点より低い沸点を有する脱着剤であることができるが、パラジエチルベンゼン (P D E B) 等の、沸点が供給原料の沸点より高い脱着剤であることもできる。 C₈ の芳香族の留分中に含有されているパラキシレンを吸着するための、本発明による吸着材の選択性は、900 において測定されたそれらの強熱減量が一般に 4 . 0 から 7 . 7 % 、好ましくは 4 . 7 から 6 . 7 % の間である際に最適である。水およびわずかな二酸化炭素が、この強熱減量に含まれる。

10

【0081】

多孔質固体上への液相の分子の吸着を特性決定するために選択される技術の 1 つは、漏出点を得ることである。 Ruthven は、彼の著作「 Principles of Adsorption and Adsorption Processes 」の中で、漏出曲線の技術を、吸着可能成分の群を注入する分析として定義している。この技術は、同時に、分離されるべき分子に関する多孔質固体の選択性の特性および物質移動の特性を決定するのに役立つ。

20

【0082】

本発明の凝集体は、0 . 3 mm から 1 . 6 mm の間の平均直径を有し、今日に至るまで、このような小さい平均直径を有する凝集体の床の中における粉碎強度を特性決定するために利用可能な方法はない。

【0083】

固体床の粉碎強度を決定するのに役立つ、 Vinci Technologies により販売されている「 B C S Tester 」の機器を伴う Shell method series SMS1471-74 「 Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts 」 Com pression - Sieve Method は、以下の原則に基づく。すなわち、前もって 250 で少なくとも 2 時間オープン乾燥された凝集吸着材の試料 20 cm³ が、知られている内断面を有する金属シリンダー中に置かれる。ステップ中において、この試料にピストンにより力が次第にかけられる。

30

【0084】

様々な圧力の平坦域において得られた微粉は、篩および重量により分離される。標準的なシェル法において用いられる篩は 425 μm の篩であり、これは、1 . 6 mm 未満のサイズを有する凝集体に適合しなければならず、このためには 200 μm の篩が用いられる。床の粉碎強度は、篩を通過した累積の微粉の量が、試料の 0 . 5 重量 % になるメガパスカル (M P a) の圧力により決定される。

40

【0085】

この値は、吸着材床にかけられる力の関数としての、得られた微粉の質量のグラフをプロットすることにより、および累積の微粉の 0 . 5 質量 % で内挿することにより得られる。床の粉碎強度は、一般に、数百 k P a から数十 M P a の間であり、一般に、0 . 3 から 3 . 2 M P a の間である。

【0086】

次に、本発明を、本発明の特定の実施形態を例示することを意図するが、添付の特許請求の範囲に特許請求されるその範囲を限定しない、以下の実施例により説明する。

【0087】

ゼオライト L S X 粉末の合成方法

50

(合成 A)

ステップ a) : ナトリウムおよびカリウムのアルミニン酸塩の溶液 S 1 の調製

- ・脱イオン水 : 800 g
- ・水酸化ナトリウム (純度 99 %) : 420 g
- ・水酸化カリウム (純度 85 %) : 225 g

を含有する溶液を調製する。

【 0088 】

この溶液を 115 に加熱し、水酸化アルミニウム (ギブサイト型) 240 g を添加する。

ステップ b) : ケイ酸ナトリウムの溶液 S 2 の調製

10

- ・脱イオン水 : 620 g
- ・ケイ酸ナトリウム : 710 g

を含有する溶液を調製する。

ステップ c) : ゲルの調製

アルキメデス型スクリュー攪拌機を備えた 3 リットルの反応器中で、溶液 S 1 および S 2 を、 2000 rpm の解膠タービンを用いて 5 分間混合して、均一なゲルを得る。この組成は、以下の化学量論に一致する。すなわち、



である。

20

【 0089 】

試薬の混合およびゲル化の後に、次いで、ゲルを 50 で 18 時間熟成させて、 95 で 4 時間結晶化させる。熟成および結晶化は、 200 rpm の速度で攪拌して行われる。

【 0090 】

濾過、洗浄および乾燥の後に得られた結晶を、 X 線回折によりフォージャサイトと同定する。この固体の化学分析により、 Si / Al 比 = 1.01 が得られる。

【 0091 】

真空下において 500 で 12 時間の前処理の後に、 77 K における窒素吸着によるドビニン法により測定されたミクロ細孔体積は、結晶化度 95.5 % に対して 0.308 ± 0.003 cm³ / g である。

30

【 0092 】

ゼオライト結晶のサイズは、走査電子顕微鏡により分析される。結晶の平均サイズは 2.6 μm である。

【 0093 】

実施例 1 : (一般的な教示に従った比較)

欧洲特許第 0486384 号または US 5173462 に記載の方法により得られる、 Si / Al 比 = 1.01 を有するゼオライト L SX 粉末 840 g (か焼済の等価物として表す。) を、押出による凝集体の形成を確実にするのに適量の水とともにシャラントウのカオリナイト 160 g (か焼済の等価物として表す。) とよく混合することにより凝集させる。0.7 mm の同等の直径を有する凝集体を回収するために、押出品を、乾燥、粉碎し、次いで、窒素気流下において 600 で 2 時間か焼する。

40

【 0094 】

これらの凝集体を、 95 において 4 段階で 0.5 M 塩化バリウム溶液により交換する。それぞれのステップにおいて、溶液体積の固体質量に対する比率は 20 mL / g であり、交換を毎回 4 時間続ける。それぞれの交換の間に、過剰の塩を除去するために、この固体を数回洗浄する。次いでこれを、窒素気流下において 200 の温度で 2 時間活性化する。

【 0095 】

バリウム交換率は 94.7 % であり、強熱減量 (900 において測定) は 6.6 % である。真空下において 500 で 12 時間の前処理後に、 77 K における窒素吸着による

50

ドビニン法により測定したミクロ細孔体積は $0.215 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

【0096】

ゼオライト結晶のサイズを走査電子顕微鏡により分析する。この結晶の平均サイズは $7 \mu\text{m}$ である。

【0097】

次いで、漏出試験（フロンタルクロマトグラフィー）を、これらの吸着材に対して行って、それらの有効性を評価する。この試験のために用いられる吸着材の量は約 8.2 g である。

【0098】

漏出曲線を得るための手順は以下の通りである。すなわち、10

- ・シープによりカラムを満たし、試験台に取付け、
- ・周囲温度の溶媒を充填し、
- ・溶媒流 ($5 \text{ cm}^3 / \text{分}$) 下で吸着温度を漸次増加させ、
- ・吸着温度に達したら、 $10 \text{ cm}^3 / \text{分}$ で溶媒を注入し、
- ・供給原料 ($10 \text{ cm}^3 / \text{分}$) を注入するための溶媒 / 供給原料の交換を行い、
- ・次いで、供給原料の注入を、熱力学的平衡に達するのに十分な時間の間維持し、
- ・漏出する溶出液を収集および分析する

ことである。

【0099】

圧力は、供給原料が液相のままであるのに十分である、すなわち 1 MPa である。吸着温度は 175°C である。20

【0100】

供給原料の組成は以下の通りである。すなわち、

- ・パラキシレン : 4.5 重量%
- ・メタキシレン : 4.5 重量%
- ・イソオクタン : 1.0 重量% (これは、非選択性の体積を推定するためのトレーサーとして用いられ、分離には含まれない。)

漏出の結果を以下の表 1 に示す。

【0101】

メタキシレンに対するパラキシレンの選択性を、物質収支により計算する。30

【0102】

【表 1】

表1

固体の種類	900°CにおけるPAF ⁽¹⁾	温度 ⁽²⁾	能力 ⁽³⁾	選択性 ⁽⁴⁾ $\alpha_{\text{PX}/\text{MX}}$	理論段の高さ
BaLSX	6.6%	175°C	0.171	3.54	4.8cm

(1)PAF:強熱減量

(2)温度:吸着温度

(3)吸着材1gあたりの吸着されたC8—芳香族化合物のcm³で表した能力

(4)PX:パラキシレン、MX:メタキシレン

【0103】

機械的強度も、本発明の明細書に記載の方法により測定する。微粉の 0.5 % を得るために必要とされる圧力は 2.40 MPa である。

【0104】

実施例 2 (比較)

この実施例において、従来技術の吸着材を調製および試験し、U.S. 6,410,815 の実施例 2 を同様に再生成する。

【0105】

欧洲特許第 0 4 8 6 3 8 4 号または U.S. 5 1 7 3 4 6 2 に記載の方法により得られる、50

S i / A l 比 = 1 . 0 1 を有するゼオライト L S X 粉末 9 5 0 グラム (か焼済の等価物) を、シャラントウのカオリナイト 1 7 0 g (か焼済の等価物) 、カルボキシメチルセルロース 6 g および得られたペーストを正しく押出すのに適量の水で凝集させる。次いで、押出品 (凝集体) を乾燥し、乾燥室素気流下において 6 0 0 の温度で 2 時間か焼する。次いで、凝集体の同等の直径を 0 . 7 mm に低減するために、それらを粉碎する。

【0106】

これらの凝集体を、9 5 において 4 つのステップで、0 . 5 M 塩化バリウム溶液により交換する。それぞれのステップにおいて、溶液体積の固体質量に対する比率は 2 0 mL / g であり、交換を毎回 4 時間続ける。それぞれの交換の間に、過剰の塩を除去するために、この固体を数回洗浄し、次いで、窒素気流下において 2 2 0 の温度で 2 時間、熱的に活性化する。

10

【0107】

バリウム交換率は 9 4 . 9 % であり、強熱減量は 5 % である。真空下において 5 0 0 で 1 2 時間の前処理後に、7 7 K における窒素吸着によるドビニン法により測定したミクロ細孔体積は 0 . 2 0 8 cm³ / g である。

【0108】

ゼオライト結晶のサイズを走査電子顕微鏡により分析する。結晶の平均サイズは 7 μ m である。

【0109】

次いで、漏出の試験 (フロンタルクロマトグラフィー) を、これらの吸着材に対して行って、それらの有効性を評価する。この試験のために用いられる吸着材の量は約 8 0 g である。手順および供給原料の組成は、実施例 1 のものと同一である。

20

【0110】

漏出の結果を以下の表 2 に示す。

【0111】

メタキシレンに対するパラキシレンの選択性を、物質収支により計算する。

【0112】

【表 2】

表2

固体の種類	900°CにおけるPAF ⁽¹⁾	温度 ⁽²⁾	能力 ⁽³⁾	選択性 ⁽⁴⁾ $\alpha_{PX/MX}$	理論段の高さ
BaLSX	5. 0%	175°C	0. 172	3. 40	11. 5cm

(1)PAF:強熱減量

30

(2)温度:吸着温度

(3)吸着材1gあたりの吸着されたC8—芳香族化合物のcm³で表した能力

(4)PX:パラキシレン、MX:メタキシレン

【0113】

漏出の試験により選択性を測定する方法は、U S 6 4 1 0 8 1 5 において用いられている試験方法での静的な試験により測定されるものと異なる。このことは、吸着材が同一であるにもかかわらず、この実施例において計算された、メタキシレンに対するパラキシレンの選択性が、U S 6 4 1 0 8 1 5 の実施例 2 に報告されているものと何故異なるかを説明している。

40

【0114】

しかし、比較のために、静的な試験による選択性の測定を、U S 6 4 1 0 8 1 5 に記載の条件と同じ条件下で行い、前記特許において得られている結果と同様の結果が得られている。

【0115】

機械的強度も、本発明の明細書に記載の方法により測定する。微粉の 0 . 5 % を得るために必要とされる圧力は 2 . 2 0 M P a である。

50

【0116】

実施例3(比較)

上述の合成例Aに従って得られるゼオライトLSX粉末840g(か焼済の等価物として表す。)を、押出による凝集体の形成を確実にするのに適量の水とともにカオリン160g(か焼済の等価物として表す。)とよく混合することにより凝集させる。0.7mmの同等の直径を有する凝集体を回収するために、押出品を、乾燥、粉碎し、次いで、窒素気流下において600で2時間か焼する。

【0117】

バリウム交換を、0.7MであるBaCl₂溶液の濃度を除いて、実施例1のものと同一の操作条件下で行った後に、洗浄し、次いで80において2時間乾燥し、最後に窒素気流下において200で2時間活性化する。

10

【0118】

バリウム交換率は98%であり、強熱減量(900において測定)は6.3%である。真空下において500で12時間の前処理後に、77Kにおける窒素吸着によるドビニン法により測定したミクロ細孔体積は0.205cm³/gである。

【0119】

ゼオライト結晶のサイズを走査電子顕微鏡により分析する。結晶の平均サイズは2.6μmである。

【0120】

次いで、漏出の試験(フロンタルクロマトグラフィー)を、これらの凝集ゼオライト吸着材に対して行って、それらの有効性を評価する。この試験のために用いられる吸着材の量は約82gである。

20

【0121】

手順および供給原料の組成は、実施例1のものと同一である。漏出の結果を以下の表3に示す。

【0122】

メタキシレンに対するパラキシレンの選択性は、物質収支により計算される。

【0123】

【表3】

表3

固体の種類	900°CにおけるPAF ⁽¹⁾	温度 ⁽²⁾	能力 ⁽³⁾	選択性 ⁽⁴⁾ $\alpha_{PX/MX}$	理論段の高さ
BaLSX	6.3%	175°C	0.155	4.03	2.54cm

30

(1)PAF:強熱減量

(2)温度:吸着温度

(3)吸着材1gあたりの吸着されたC8—芳香族化合物のcm³で表した能力

(4)PX:パラキシレン、MX:メタキシレン

【0124】

機械的強度も、本発明の明細書に記載の方法により測定される。微粉の0.5%を得るために必要とされる圧力は1.90MPaである。

40

【0125】

比較例4

この実施例において、従来技術の吸着材を調製および試験する。

【0126】

欧州特許第0486384号またはUS5173462に記載の方法により得られる、Si/Al比=1.01を有するゼオライトLSX粉末840g(か焼済の等価物として表す。)を、押出により操作するのに適量の水とともにシャラントウのカオリナイト160g(か焼済の等価物として表す。)とよく混合することにより凝集させる。0.7mmの同等の直径を有する凝集体を回収するために、押出品を、乾燥、粉碎し、次いで、窒素気流下において600で2時間か焼する。

50

気流下において 600 で 2 時間か焼する。

【0127】

このように得られた顆粒 200 g を、95 ± 1 の温度で調節された対のジャケットを備えたガラス反応器中に置き、220 g / L の濃度を有する苛性ソーダの水溶液 700 mL を添加し、この反応媒体を 3 時間攪拌したままにする。次いで、この顆粒を連続 4 回の操作で洗浄した後に、反応器から排出する。洗浄の有効性を、洗浄水の最終的な pH を測定することにより確かめ、これは 10 から 10.5 の間でなければならない。

【0128】

次いで、バリウム交換を、実施例 1 のものと同一の操作条件下で行った後に、洗浄し、次いで 80 において 2 時間乾燥し、最後に窒素気流下において 200 で 2 時間活性化する。この吸着材のバリウム交換率は 96 % であり、強熱減量は 6.9 % である。真空下において 500 で 12 時間の前処理後に、77 K における窒素吸着によるドビニン法により測定したミクロ細孔体積は 0.242 cm³ / g である。

【0129】

ゼオライト結晶のサイズを走査電子顕微鏡により分析する。結晶の平均サイズは 7 μm である。

【0130】

次いで、漏出の試験（フロンタルクロマトグラフィー）を、これらの凝集ゼオライト吸着材に対して行って、それらの有効性を評価する。この試験のために用いられる吸着材の量は約 82 g である。

【0131】

手順および供給原料の組成は、実施例 1 のものと同一である。漏出の結果を以下の表 4 に示す。

【0132】

メタキシレンに対するパラキシレンの選択性を、物質収支により計算する。

【0133】

【表 4】

表4

固体の種類	900°CにおけるPAF ⁽¹⁾	温度 ⁽²⁾	能力 ⁽³⁾	選択性 ⁽⁴⁾ $\alpha_{PX/MX}$	理論段の高さ
BaLSX	6.9%	175°C	0.191	3.57	3.62cm

(1)PAF:強熱減量

(2)温度:吸着温度

(3)吸着材1gあたりの吸着されたC8-芳香族化合物のcm³で表した能力

(4)PX:パラキシレン、MX:メタキシレン

【0134】

機械的強度も、本発明の明細書に記載の方法により測定する。微粉の 0.5 % を得るために必要とされる圧力は 2.70 MPa である。

【0135】

実施例 5 (比較)

この実施例において、従来技術の吸着材を調製および試験し、U.S. 6,410,815 の実施例 3 を同様に再生成する。

【0136】

欧州特許第 0 486384 号または U.S. 5,173,462 号に記載の方法により得られる、Si / Al 比 = 1.01 を有するゼオライト LSX 950 グラムを、シャラントウのカリナイト 170 g、カルボキシメチルセルロース 6 g および適量の水で凝集させる。押し出しを行う。押出品を乾燥し、乾燥窒素気流下において 600 の温度で 2 時間か焼し、次いで、凝集体の同等の直径を 0.7 mm に低減するために粉碎する。

【0137】

10

20

30

40

50

次いで、これらの凝集体 200 g を、220 g / L の苛性ソーダ溶液 340 mL 中に、95 において 3 時間浸漬する。これらを、連続して 4 回、水で洗浄する。

【0138】

次いで、この固体を、実施例 2 の条件と同じ条件下でバリウムで交換した後に、洗浄し、次いで 80 において 2 時間乾燥し、最後に窒素気流下において 200 で 2 時間活性化する。

【0139】

この吸着材のバリウム交換率は 96.5 % であり、強熱減量は 6.6 % である。真空下において 500 で 12 時間の前処理後に、77 K における窒素吸着によるドビニン法により測定したミクロ細孔体積は 0.237 cm³ / g である。

10

【0140】

ゼオライト結晶のサイズを走査電子顕微鏡により分析する。結晶の平均サイズは 7 μm である。

【0141】

次いで、漏出の試験（フロンタルクロマトグラフィー）を、これらの吸着材に対して行って、それらの有効性を評価する。この試験のために用いられる吸着材の量は約 82 g である。

【0142】

手順および供給原料の組成は、実施例 1 のものと同一である。

【0143】

漏出の結果を以下の表 5 に示す。

20

【0144】

【表 5】

表5

固体の種類	900°CにおけるPAF ⁽¹⁾	温度 ⁽²⁾	能力 ⁽³⁾	選択性 ⁽⁴⁾ $\alpha_{PX/MX}$	理論段の高さ
BaLSX	6.6%	175°C	0.189	3.61	4.80cm

(1)PAF:強熱減量

(2)温度:吸着温度

(3)吸着材1gあたりの吸着されたC8—芳香族化合物のcm³で表した能力

30

(4)PX:パラキシレン、MX:メタキシレン

【0145】

漏出の試験により選択性を測定する方法は、U.S. 6,410,815 において用いられる試験方法での静的な試験により測定されるものと異なる。このことは、吸着材が同一であるにもかかわらず、この実施例において計算された、メタキシレンに対するパラキシレンの選択性が、U.S. 6,410,815 の実施例 3 に報告されているものと何故異なるかを説明している。

【0146】

しかし、比較のために、静的な試験による選択性の測定を、U.S. 6,410,815 に記載の条件と同じ条件下で行い、前記特許において得られている結果と同様の結果が得られる。

40

【0147】

機械的強度も、本発明の明細書に記載の方法により測定する。微粉の 0.5 % を得るために必要とされる圧力は 2.50 MPa である。

【0148】

実施例 6 (本発明による)

上述の合成例 A に従って得られるゼオライト LSX 粉末 840 g (か焼済の等価物として表す。) を、押出により操作するのに適量の水とともにカオリン 160 g (か焼済の等価物として表す。) とよく混合および凝集させる。0.7 mm の同等の直径を有する顆粒

50

を回収するために、押出品を、乾燥、粉碎し、次いで、窒素気流下において 600 で 2 時間か焼する。

【0149】

このように得られた顆粒 200 g を、95 ± 1 の温度に調節された対のジャケットを備えたガラス反応器中に置き、220 g / L の濃度を有する苛性ソーダ水溶液 700 mL を添加し、この反応媒体を 3 時間攪拌したままにする。次いで、この顆粒を連続 3 回の操作で洗浄した後に、反応器から排出する。

【0150】

洗浄の有効性を、洗浄水の最終的な pH を測定することにより確かめ、これは 10 から 10.5 の間でなければならない。

10

【0151】

次いで、バリウム交換を、実施例 1 のものと同一の操作条件下で行った後に、洗浄し、次いで 80 において 2 時間乾燥し、最後に窒素気流下において 200 で 2 時間活性化する。

【0152】

この吸着材のバリウム交換率は 97 % であり、強熱減量は 6.5 % である。真空下において 500 で 12 時間の前処理後に、77 K における窒素吸着によるドビニン法により測定したミクロ細孔体積は 0.235 cm³ / g である。

【0153】

ゼオライト結晶のサイズを走査電子顕微鏡により分析する。結晶の平均サイズは 2.6 μ m である。

20

【0154】

次いで、漏出の試験（フロンタルクロマトグラフィー）を、これらの吸着材に対して行って、それらの有効性を評価する。この試験のために用いられる吸着材の量は約 82 g である。

【0155】

手順および供給原料の組成は、実施例 1 のものと同一である。

【0156】

漏出の結果を以下の表 6 に示す。

【0157】

30

メタキシレンに対するパラキシレンの選択性を、物質収支により計算する。

【0158】

【表 6】

表6

固体の種類	900°CにおけるPAF ⁽¹⁾	温度 ⁽²⁾	能力 ⁽³⁾	選択性 ⁽⁴⁾ $\alpha_{PX/MX}$	理論段の高さ
BaLSX	6.5%	175°C	0.178	3.98	2.20

(1)PAF:強熱減量

(2)温度:吸着温度

(3)吸着材1gあたりの吸着されたC8—芳香族化合物のcm³で表した能力

40

(4)PX:パラキシレン、MX:メタキシレン

【0159】

機械的強度も、本発明の明細書に記載の方法により測定する。微粉の 0.5 % を得るために必要とされる圧力は 2.70 MPa である。

【0160】

実施例 7 (比較)

上述の合成例 A に従って得られるゼオライト L S X 粉末 840 g (か焼済の等価物として表す。) を、押出により操作するのに適量の水とともにカオリン 52 g (か焼済の等価物として表す。) とよく混合および凝集させる。0.7 mm の同等の直径を有する顆粒を

50

回収するために、押出品を、乾燥、粉碎し、次いで、窒素気流下において600で2時間か焼する。

【0161】

バリウム交換を、実施例1のものと同一の操作条件下で行った後に、洗浄し、次いで80において2時間乾燥し、最後に窒素気流下において200で2時間活性化する。

【0162】

この吸着材のバリウム交換率は97.2%であり、強熱減量は6.4%である。真空下において500で12時間の前処理後に、77Kにおける窒素吸着によるドビニン法により測定したミクロ細孔体積は0.232cm³/gである。

【0163】

ゼオライト結晶のサイズを走査電子顕微鏡により分析する。結晶の平均サイズは2.6μmである。

【0164】

次いで、漏出の試験（フロンタルクロマトグラフィー）を、これらの吸着材に対して行って、それらの有効性を評価する。この試験のために用いられる吸着材の量は約82gである。

【0165】

手順および供給原料の組成は、実施例1のものと同一である。

【0166】

漏出の結果を以下の表7に示す。

【0167】

メタキシレンに対するパラキシレンの選択性を、物質収支により計算する。

【0168】

【表7】

表7

固体の種類	900°CにおけるPAF ⁽¹⁾	温度 ⁽²⁾	能力 ⁽³⁾	選択性 ⁽⁴⁾ $\alpha_{PX/MX}$	理論段の高さ
BaLSX	6.4%	175°C	0.176	4.00	0.20cm

(1)PAF:強熱減量

(2)温度:吸着温度

(3)吸着材1gあたりの吸着されたC8-芳香族化合物のcm³で表した能力

(4)PX:パラキシレン、MX:メタキシレン

【0169】

機械的強度も、本発明の明細書に記載の方法により測定する。微粉の0.5%を得るために必要とされる圧力は0.20MPaである。

【0170】

同一の吸着能力において、本発明に記載の方法により調製されていない凝集体が、良好な選択性、良好な物質移動を有するが、機械的強度を有さないことが観測される。

【0171】

実施例8(比較)

欧洲特許第0486384号またはU.S.5173462に記載の方法により得られ、Si/A1比=1.01を有し、7μmの結晶サイズを有するゼオライトLSX950グラムを、カオリン170gおよび適量の水で凝集させる。押し出しを行う。押出品を乾燥し、乾燥窒素気流下において600の温度で2時間か焼し、次いで、凝集体の同等の直径を0.7mmに低減するために粉碎する。

【0172】

次いで、これらの凝集体200gを、220g/Lの苛性ソーダ溶液340mL中に、95で3時間浸漬する。これらを4回連続して水で洗浄する。

【0173】

10

20

30

40

50

次いで、カリウムによる徹底的な交換を、25において1MのKC1溶液で、4つの連続したステップにおいて行う。

【0174】

それぞれのステップにおいて、溶液体積の固体質量に対する比率は20mL/gであり、交換を毎回4時間続ける。それぞれの交換の間に、過剰の塩を除去するために、この固体を数回洗浄する。得られた生成物は、97.5%のカリウム交換率を有している。

【0175】

次いで、この凝集体に、実施例1に記載のものと同一の、2つのバリウム交換操作を受けさせる。

【0176】

これらすべての操作の後に、この固体を、最後に窒素気流下において200の温度で2時間活性化する。

【0177】

これは、以下の特性を有する。すなわち、バリウム交換率は74.3%、カリウム交換率は24%である。

【0178】

真空下において500で12時間の前処理後に、77Kにおける窒素吸着によるドビニン法により測定したミクロ細孔体積は0.250cm³/gであり、900における強熱減量は6.6%である。

【0179】

実施例9：本発明による吸着材

凝集体の試料を実施例8に記載のように調製するが、上述の例Aにおける合成に従って得られるゼオライトLSX粉末を用いる。

【0180】

バリウム交換の前に、実施例8におけるのと同じ実験手順に従って、KC1水溶液との接触下に上記の顆粒を置くことにより、カリウム交換を行う。

【0181】

次いで、凝集体に、実施例8に記載のものと同一の2つのバリウム交換操作を受けさせる。

【0182】

これらすべての操作の後に、この固体を、最後に窒素気流下において200の温度で2時間活性化する。

【0183】

これは、以下の特性を有する。すなわち、バリウム交換率は75.5%、カリウム交換率は23%である。

【0184】

真空下において500で12時間の前処理後に、77Kにおける窒素吸着によるドビニン法により測定したミクロ細孔体積は0.244cm³/gであり、900における強熱減量は6.4%である。

10

20

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
 C 0 7 C 15/08 (2006.01) C 0 7 C 15/08
 C 0 7 C 7/12 (2006.01) C 0 7 C 7/12

- (72) 発明者 ブービエ, リュディビンヌ
 フランス国、エフ - 6 4 1 4 0 ・ ビルール、アブニユ・ドユ・バロン・スギエ・ 1 1 、レジダンス
 ・ アンサベール・スユド - バティマン・ア -
 (72) 発明者 キージエ, ステファンヌ
 フランス国、エフ - 7 8 5 0 0 ・ サルトルビル、リウ・レニヨー・ 1 1
 (72) 発明者 ラロシュ, カトリース
 フランス国、エフ - 6 9 3 9 0 ・ ベルネゾン、シユマン・ドウ・ラ・ロシニヨル・ 9 7
 (72) 発明者 レフレーブ, フイリベル
 フランス国、エフ - 6 9 7 8 0 ・ ミオン、アレ・フランソワ・クープラン・ 1 1
 (72) 発明者 フライジング, トム
 フランス国、エフ - 6 9 0 0 3 ・ リヨン、リュ・デ・カデ・ドウ・ラ・フランス・リーブル・ 6

審査官 横山 敏志

- (56) 参考文献 特開2 0 0 2 - 0 0 3 2 0 8 (JP, A)
 特表2 0 0 1 - 5 1 3 4 3 8 (JP, A)
 特開昭5 3 - 0 0 8 4 0 0 (JP, A)
 特開昭6 4 - 0 5 6 1 1 2 (JP, A)
 特開平0 6 - 0 2 3 2 6 4 (JP, A)
 特開平0 7 - 0 4 2 0 7 1 (JP, A)
 特開平1 0 - 1 0 1 3 2 6 (JP, A)
 特開2 0 0 0 - 2 1 1 9 1 5 (JP, A)
 特表2 0 0 1 - 5 0 1 1 6 6 (JP, A)
 特開2 0 0 2 - 0 0 3 2 1 5 (JP, A)
 特開2 0 0 2 - 1 2 8 5 1 8 (JP, A)
 特表2 0 0 2 - 5 3 7 1 0 9 (JP, A)
 特表2 0 0 9 - 5 4 3 6 8 8 (JP, A)
 国際公開第2 0 0 5 / 0 6 1 1 0 0 (WO, A1)
 国際公開第2 0 0 5 / 1 2 3 2 5 6 (WO, A1)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 9 / 5 4
 B 0 1 D 1 5 / 0 0
 B 0 1 D 1 5 / 0 8
 B 0 1 J 2 0 / 1 8
 B 0 1 J 2 0 / 3 4
 C 0 7 C 7 / 1 2
 C 0 7 C 1 5 / 0 8