



(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 201515700 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：103130881 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 05 日

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

(30) 優先權：2013/09/09 法國 1358662
2013/09/10 法國 1358715

(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：拉若許 凱瑟琳 LAROCHE, CATHERINE (FR)；勒弗萊 菲利博 LEFLAIVE,
PHILIBERT (FR)；布佛 路迪凡 BOUVIER, LUDIVINE (FR)；尼克拉斯 瑟區
NICOLAS, SERGE (FR)；路茲 席索 (FR)；拉貝德 瑪麗 羅倫斯 (FR)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 34 頁

(54) 名稱

具有大的外部表面積之沸石吸附劑，其製法及其用途

ZEOLITIC ADSORBENTS WITH LARGE EXTERNAL SURFACE AREA, METHOD OF
PREPARATION THEREOF AND USES THEREOF

(57) 摘要

本發明係關於基於包含鋇及/或鉀之 FAU 沸石之聚集晶體之沸石吸附劑，其具有大的外部表面積且組合關於選擇性及機械強度之最佳性質。

該等吸附劑可應用於分離 C8-芳香族異構物及尤其二甲苯之餾分，應用於分離經取代甲苯(例如硝基甲苯、二乙基甲苯、甲苯二胺)之異構物，應用於分離甲酚及多元醇(例如糖)。

The present invention relates to zeolitic adsorbents based on agglomerated crystals of FAU zeolite comprising barium and/or potassium, with large external surface area, combining optimum properties in terms of selectivity and mechanical strength.

These adsorbents find applications in the separation of cuts of C8-aromatic isomers and notably of xylenes, in the separation of isomers of substituted toluene such as nitrotoluene, diethyltoluene, toluenediamine, in the separation of cresols, and polyhydric alcohols, such as sugars.

發明摘要

※ 申請案號：103/3088/

※ 申請日：103.9.5

※IPC 分類：B01J 20/18 (2006.01)

C07C 7/13 (2006.01)

【發明名稱】

具有大的外部表面積之沸石吸附劑，其製法及其用途

ZEOLITIC ADSORBENTS WITH LARGE EXTERNAL

SURFACE AREA, METHOD OF PREPARATION THEREOF

AND USES THEREOF

【中文】

本發明係關於基於包含鋇及/或鉀之FAU沸石之聚集晶體之沸石吸附劑，其具有大的外部表面積且組合關於選擇性及機械強度之最佳性質。

該等吸附劑可應用於分離C8-芳香族異構物及尤其二甲苯之餾分，應用於分離經取代甲苯(例如硝基甲苯、二乙基甲苯、甲苯二胺)之異構物，應用於分離甲酚及多元醇(例如糖)。

【英文】

The present invention relates to zeolitic adsorbents based on agglomerated crystals of FAU zeolite comprising barium and/or potassium, with large external surface area, combining optimum properties in terms of selectivity and mechanical strength.

These adsorbents find applications in the separation of cuts of C8-aromatic isomers and notably of xylenes, in the separation of isomers of substituted toluene such as nitrotoluene, diethyltoluene, toluenediamine, in the separation of cresols, and polyhydric alcohols, such as sugars.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【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】

具有大的外部表面積之沸石吸附劑，其製法及其用途
ZEOLITIC ADSORBENTS WITH LARGE EXTERNAL
SURFACE AREA, METHOD OF PREPARATION THEREOF
AND USES THEREOF

本發明係關於呈包含八面沸石類型之沸石之聚集物形式之吸附劑，該等吸附劑具有大的外部表面積，特性為氮吸附通常大於 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，且較佳介於 $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之間。

本發明亦係關於製備具有大的外部表面積之該等沸石吸附劑之製程，以及其用於分離異構物、更具體而言二甲苯之氣態或液體混合物，且尤其用於自含有具有8個碳原子之異構物之芳香族烴進料開始產生極純對二甲苯之用途。

由單獨或混合X型或Y型八面沸石(FAU)沸石(除了鈉陽離子外包含鋇、鉀或鋇離子)組成之沸石吸附劑用於選擇性吸附芳香族烴混合物中之對二甲苯之用途係自先前技術熟知。

專利US3558730、US3558732、US3626020及US3663638顯示，包含基於鈉及鋇(US3960774)或基於鈉、鋇及鉀之鋁矽酸鹽之沸石吸附劑可有效分離存於C8芳香族餾分(包含具有8個碳原子之芳香族烴之餾分)中之對二甲苯。

專利US3878127中闡述之吸附劑用作較佳模擬對流型液相製程中之吸附劑，類似於專利US2985589中所述之彼等，且其尤其係施加至C8芳香族餾分。

在上文所列示專利中，沸石吸附劑呈粉末狀態晶體形式或呈主

要由沸石粉末及至多20 wt%惰性黏合劑構成之聚集物形式。

FAU沸石通常係藉由鋁矽酸鹽凝膠之成核及結晶來合成。此合成產生晶體(一般呈粉末形式)，其工業規模之使用尤其困難(在操作期間壓頭損失大)。因此，該等晶體之呈晶粒、紡紗及其他聚集物形式之聚集形式較佳，該等形式可藉由擠出、粒化、噴霧及熟習此項技術者已知之其他聚集技術來獲得。該等聚集物不具有粉狀材料固有之缺點。

此外，沸石晶體最常自蘇打水溶液(例如，氫氧化鈉水溶液)製備，且若期望，可用其他陽離子(例如鋇或鋇及鉀)全部或部分置換(交換)鈉陽離子。該等陽離子交換可在用聚集黏合劑使粉狀沸石聚集之前及/或之後藉由熟習此項技術者已知之習用技術實施。

呈小板、珠粒、擠出物及其他形式之聚集物一般係由構成活性元素(就吸附而言)之沸石晶體及聚集黏合劑組成。此聚集黏合劑意欲提供聚集結構中之晶體彼此之凝聚性，但必須亦能賦予該等聚集物以足夠機械強度以避免在工業使用中可能發生之破裂、破碎或斷裂之風險或最低限度儘可能使該等風險降至最低，在工業使用期間聚集物經受多種應力，例如振動、大的及/或頻繁的壓力變化、移動等。

該等聚集物係藉由(例如)以下方式來製備：以約80至90 wt%沸石粉末對20至10 wt%黏合劑之比例用黏土漿形成呈粉末形式之沸石晶體之膏糊，然後形成為珠粒、小板或擠出物，且在高溫下熱處理以烘烤黏土並再活化沸石，此外可在用黏合劑使粉狀沸石聚集之前及/或之後實施陽離子交換(例如與鋇交換)。

獲得沸石體，其粒度為數毫米或甚至約1毫米，且若聚集黏合劑之選擇及造粒係根據標準程序來實施，則其具有令人滿意之性質集合，尤其係孔隙度、機械強度及耐磨性之集合。然而，由於存在對於吸附係惰性之聚集黏合劑，該等聚集物之吸附性質相對於起始活性粉

末當然有所降低。

業內已提出多種方式來克服聚集黏合劑之對於吸附性能為惰性之此缺點，包括將全部或至少一部分聚集黏合劑轉變為自吸附角度而言為活性之沸石。此操作現為熟習此項技術者所熟知，例如名為「沸石化」。從而使得此操作可易於實施，使用可沸石化黏合劑，其更常屬高嶺石家族，且較佳在一般介於 500°C 與 700°C 之間之溫度下預先煨燒。

專利申請案FR2789914闡述製造沸石X聚集物之製程，該沸石之Si/Al原子比介於1.15與1.5之間，將其與鋇且視情況與鉀交換，聚集沸石X晶體與黏合劑、二氧化矽源及羧甲基纖維素，然後藉由將該聚集物浸沒於鹼性溶液中使黏合劑沸石化。在將沸石之陽離子與鋇(及視情況鉀)離子交換並活化後，由此獲得之聚集物相對於自等量沸石X及黏合劑製備但該黏合劑未經沸石化之吸附劑，自吸附含於C8芳香族餾分中之對二甲苯之角度而言，性質有所改良。

除了高吸附能力及對欲自反應混合物分離之物質之良好選擇性質以外，吸附劑必須具有良好質量轉移性質，以保證有足夠數目之理論塔板對混合物中之物質進行有效分離，如Ruthven在標題為「*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*」之著作，John Wiley & Sons, (1984)，第326及407頁中所述。Ruthven陳述(同上，第243頁)，在聚集吸附劑情形中，總質量轉移取決於晶內擴散阻力與晶體間擴散阻力之和。

晶內擴散阻力與晶體直徑之平方成正比且與欲分離分子之晶內擴散率成反比。

晶體間擴散阻力(亦稱為「大孔阻力」)就其本身而言與聚集物直徑之平方成正比，與含於聚集物內之大孔及間隙孔(即寬度大於2 nm之孔隙)中之孔隙度成反比，且與在此孔隙度中欲分離分子之擴散率

成反比。

在吸附劑用於工業應用時，聚集物之大小係重要參數，此乃因其決定在工業單元內之壓頭損失及填充均勻性。因此，聚集物必須具有中心位於數均直徑之通常介於0.40 mm與0.65 mm之間之狹窄粒度分佈，以避免過多壓頭損失。含於大孔及間隙孔中之孔隙度對吸附能力無貢獻。因此，熟習此項技術者不會努力增加該孔隙度以降低大孔擴散阻力，此乃因已知此會損害容積吸附能力。

為估計轉移動力學之改良，可使用Ruthven在「*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*」同上，第248-250頁中闡述之塔板理論。此方法係基於藉由有限數之理想攪拌之假設反應器(理論級)來代表塔。等效於理論塔板之高度係軸向分散及系統對質量轉移之阻力之直接量度。

對於給定沸石結構、給定聚集物大小及給定操作溫度，擴散率固定，且一種改良質量轉移之方式由減小晶體直徑組成。因此，總質量轉移之增加將藉由減小晶體大小來獲得。

因此，熟習此項技術者將努力儘可能減小沸石晶體之直徑以改良質量轉移。

因此，專利CN1267185C主張用於分離對二甲苯之含有90%至95%沸石BaX或BaKX之吸附劑，其中沸石X晶體之大小介於0.1 μm 與0.4 μm 之間，以改良質量轉移性能。此外，專利US20090326308闡述分離二甲苯異構物之方法，其性能係藉由使用基於小於0.5 μm 之沸石X晶體之吸附劑來改良。

然而，申請人已觀察到，小於0.5 μm 之沸石晶體之合成、過濾、操作及聚集採用之方法很費力，相當不經濟且因此難以在工業中應用。

此外，亦證實該等包含小於0.5 μm 之晶體之聚集物更脆，且因此

需要增加聚集黏合劑之量以強化聚集物內晶體彼此之凝聚性。然而，增加聚集黏合劑之量導致聚集物緻密化，從而使大孔擴散阻力增加。因此，儘管晶內擴散阻力由於晶體大小減小而降低，但大孔擴散阻力因聚集物緻密化而增加使得無法改良總體轉移。

因此，業內仍需要自FAU型沸石製備之沸石吸附劑材料，其在工業條件中易於處置，即其組成結晶元素(或更簡單稱為「晶體」)有利地大於 $0.5\ \mu\text{m}$ ，但顯示總質量轉移相對於自相同大小(即大於 $0.5\ \mu\text{m}$)之習用FAU型沸石晶體製備之吸附劑有所改良，同時仍具有高吸附能力。

因此，該等改良吸附劑將尤其適於二甲苯異構物之氣相或液相分離。

因此，作為第一目的，本發明提出呈聚集物形式之沸石吸附劑，其對於分離異構物之氣態或液體混合物且更具體而言對於自C8芳香族餾分氣相或液相分離二甲苯、尤其對二甲苯具有優化性質。本發明沸石吸附劑對於對二甲苯之選擇及質量轉移尤其具有最大性質，同時顯示高機械強度及高吸附能力且尤其適用於較佳模擬對流型之對二甲苯之液相分離製程。

更準確而言，本發明係關於包含至少一種FAU沸石且包含鋇及/或鉀之沸石吸附劑，其特徵在於，藉由氮吸附量測之該沸石吸附劑之外部表面積高於 $20\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ，較佳高於 $40\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ，且更佳介於 $40\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且甚至更佳介於 $60\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間(包括端點)。

根據本發明之另一實施例，沸石吸附劑之氧化鋇(BaO)含量相對於吸附劑之總重量高於10重量%，較佳高於15重量%，極佳高於20重量%，甚至更佳高於23重量%，或甚至高於33重量%。有利地，鋇含量相對於吸附劑之總重量介於23重量%與42重量%之間，且通常介於

30重量%與40重量%之間(包括端點)。

根據本發明之另一實施例，沸石吸附劑之氧化鉀 K_2O 含量相對於吸附劑之總重量低於25重量%，較佳介於0與20重量%之間，甚至更佳介於0重量%與15重量%之間，且極佳為0重量%至10重量% (包括端點)。

根據本發明之另一實施例，除了氧化鋇 BaO 及氧化鉀 K_2O 以外之鹼金屬或鹼土金屬離子之氧化物之總含量相對於吸附劑之總重量介於0與5%之間(包括端點)。

較佳地，本發明沸石吸附劑係基於FAU沸石(一般稱作沸石X)之吸附劑。「沸石X」意指Si/Al原子比介於1.00與1.50之間(包括端點)，較佳介於1.05與1.50之間，較佳介於1.05與1.40之間(包括端點)且甚至更佳介於1.10與1.40之間(包括端點)之沸石。

在沸石X之間，現在公認兩個亞組，稱為沸石LSX及沸石MSX。沸石LSX之Si/Al原子比等於約1且沸石MSX之Si/Al原子比介於約1.05與約1.15之間(包括端點)。

根據本發明之較佳實施例，沸石X之Si/Al原子比介於1.10與1.50之間(包括端點)。根據另一較佳實施例，沸石X係LSX型沸石，其Si/Al原子比等於約1。亦可設想，吸附劑含有兩種或更多種類型之如上文剛定義之沸石X之混合物。

根據較佳實施例，本發明沸石吸附劑中包含之至少一種FAU沸石之Si/Al原子比介於1.00與1.50之間(包括端點)，較佳介於1.05與1.40之間且甚至更佳介於1.10與1.40之間。較佳地，至少一種FAU沸石係沸石X。

根據另一較佳實施例，藉由以縮寫字XRD為熟習此項技術者所知之X射線繞射在本發明沸石吸附劑中未檢測到除了FAU結構以外之沸石結構，且較佳未檢測到除了八面沸石X結構以外之沸石結構。

根據另一較佳實施例，FAU沸石(FAU沸石較佳係沸石X)之重量分率相對於本發明吸附劑之總重量大於或等於80%，至100%之補足部分較佳由非沸石相組成。

本發明沸石吸附劑可含有非沸石相(NZP)，即對於吸附基本上為惰性之非結晶相。本發明吸附劑之結晶度(沸石之重量分率)可藉由以縮寫字XRD為熟習此項技術者所知之X射線繞射分析來量測。

根據較佳實施例，本發明沸石吸附劑在900°C下根據標準NF EN 196-2量測之燒失量小於或等於7.7%，較佳介於0與7.7%之間，較佳介於3.0%與7.7%之間，更佳介於3.5%與6.5%之間且有利地介於4.5%與6%之間(包括端點)。

本發明沸石吸附劑有利地具有高機械強度及高吸附能力。機械強度係藉由經調整用於小於1.6 mm之聚集物之Shell系列SMS1471-74方法來量測且一般大於或等於2 MPa，通常大於或等於2.1 MPa。

本發明沸石吸附劑較佳同時包含大孔、間隙孔及微孔。「大孔」意指寬度大於50 nm、較佳介於50 nm與400 nm之間之孔隙。「間隙孔」意指寬度介於2 nm與50 nm之間(不包括端點)之孔隙。「微孔」意指寬度小於2 nm之孔隙。

本發明沸石吸附劑之間隙孔易於藉由用透射電子顯微鏡(TEM)觀察來鑑別，如例如US7785563中所述。

根據另一較佳實施例，本發明沸石吸附劑之特性為，藉由壓汞孔隙率法量測之大孔及間隙孔之總體積有利地介於0.15 cm³.g⁻¹與0.50 cm³.g⁻¹之間，較佳介於0.20 cm³.g⁻¹與0.40 cm³.g⁻¹之間，且極佳介於0.20 cm³.g⁻¹與0.35 cm³.g⁻¹之間。

大孔之體積分率較佳介於大孔及間隙孔之總體積之0.2與1之間，極佳介於0.4與0.8之間，且甚至更佳介於0.45與0.65之間(包括端點)。

在本發明情況下，亦較佳之沸石吸附劑在77 K溫度下藉由t曲線

法自氮(N₂)吸附等溫線評估之微孔體積介於0.180 cm³.g⁻¹與0.290 cm³.g⁻¹之間。微孔體積之該量測係在真空(P < 6.7×10⁻⁴ Pa)及介於300 °C與450°C之間之溫度下脫氣9小時至16小時範圍內之時間，較佳在400°C下脫氣10小時後計算。

本發明沸石吸附劑較佳呈聚集物形式，即其係由至少一種如上文所定義之FAU沸石之結晶元素(或晶體)組成，該等結晶元素之數均直徑介於0.1 μm與20 μm之間，較佳介於0.5 μm與20 μm之間，更佳介於0.5 μm與10 μm之間，且甚至更佳介於0.5 μm與5 μm之間(包括端點)。

根據另一較佳實施例，本發明沸石吸附劑包含X型FAU沸石之結晶元素，且該沸石吸附劑之Si/Al原子比介於1.00與2.00之間，較佳介於1.00與1.80之間(包括端點)，更佳介於1.15與1.80之間(包括端點)，且甚至更佳介於1.15與1.60之間(包括端點)。

如上所述，本發明沸石吸附劑更佳包含至少一個非沸石相(NZP)，其用於製備方法中，此乃因聚集黏合劑允許結晶元素彼此凝聚，之後視情況使其完全或部分沸石化，即轉變為用於所關注分子吸附之活性沸石，即轉化為FAU型沸石。

此表示，本發明沸石吸附劑較佳進一步包含至少一個非沸石相(NZP)，其尤其包含用於製備方法中以確保晶體彼此凝聚之聚集黏合劑，因此術語「聚集物」或「沸石聚集物」有時代替如上所述之術語本發明之「沸石吸附劑」來使用。

事實上，申請人已發現，自具有大的外部表面積之結晶元素製備之FAU沸石吸附劑具有相對於自習用晶體製備之FAU型沸石吸附劑改良之總質量轉移，包括在結晶元素大於習用晶體時。

本發明由此提供相對於先前技術具有改良性質同時促進製程中所用沸石粉末之過濾、處置及聚集之沸石吸附劑。

本發明進一步係關於製備如上文剛定義之該等沸石吸附劑之製程，該製程包含至少以下步驟：

a) 聚集至少一種FAU型沸石之外部表面積大於 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 、較佳介於 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間、更佳介於 $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間(包括端點)且數均直徑介於 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 與 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 之間、較佳介於 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 與 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 之間、更佳介於 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 與 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 之間且甚至更佳介於 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 與 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 之間(包括端點)之結晶元素與包含至少80%黏土或黏土混合物、視情況可沸石化之黏合劑及至多5%添加劑以及容許形成聚集材料之量之水；在介於 50°C 與 150°C 之間之溫度下乾燥該等聚集物；在用氧化及/或惰性氣體、尤其用諸如氧、氮、空氣、乾燥及/或去二氧化碳空氣、視情況乾燥及/或去二氧化碳之缺氧空氣等氣體沖洗的同時，在高於 150°C 、通常介於 180°C 與 800°C 之間、較佳介於 200°C 與 650°C 之間之溫度下煅燒經乾燥聚集物數小時、例如2小時至6小時；

b) 視情況藉由使在步驟a)中獲得之聚集物與鹼性基礎溶液相接觸來使一些或全部黏合劑沸石化；

c) 藉由使步驟a)及/或步驟b)之聚集物與銀離子及/或鉀離子之溶液相接觸來進行陽離子交換；

d) 藉由使步驟c)之聚集物與鉀離子溶液相接觸來進行額外可選陽離子交換；

e) 在介於 50°C 與 150°C 之間之溫度下洗滌並乾燥在步驟c)或d)中獲得之聚集物；及

f) 藉由在用氧化及/或惰性氣體、尤其用諸如氧、氮、空氣、乾燥及/或去二氧化碳空氣、視情況乾燥及/或去二氧化碳之缺氧空氣等氣體沖洗的同時，在介於 100°C 與 400°C 之間、較佳介於 200°C 與 300°C 之間之溫度下將在步驟e)中獲得之聚集物活化達根據期望水含量及燒失量確定之時間(通常1小時至6小時)來獲得本發明沸石吸附劑。

根據較佳實施例，該至少一種FAU沸石之Si/Al原子比較佳介於1.00與1.50之間，較佳介於1.05與1.40之間且甚至更佳介於1.10與1.40之間(包括端點)。如上所述，至少一種FAU沸石較佳係沸石X。

如上所述，在上述製程之步驟a)中所採用結晶元素之外部表面積係在真空($P < 6.7 \times 10^{-4}$ Pa)及介於300°C與450°C之間之溫度下脫氣9小時至16小時範圍內之時間、較佳在400°C下脫氣10小時後，在77 K溫度下藉由t曲線法自氮吸附等溫線計算。

在步驟a)中採用之FAU沸石之具有大的外部表面積之結晶元素可藉由熟習此項技術者已知之多種方法且根據(例如) Inayat等人在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), **51**, 1962-1965中闡述之合成來獲得。

亦可藉由接種及/或藉由調節合成操作條件(例如合成混合物之SiO₂/Al₂O₃比率、鈉含量及鹼度)或者根據用於FAU沸石晶體後處理之習用製程，藉由合成來製備該等結晶元素。

後處理製程一般由以下組成：藉由一或多種使固體脫鋁之酸處理、之後一或多次用蘇打洗滌以移除所形成氧化鋁殘留物之處理(例如，如D. Verboekend、G. Vilé及J. Pérez-Ramírez在 *Adv. Funct. Mater.*, **22**, (2012)，第916-928頁中所述)、或者組合酸作用與結構形成劑之作用以改良酸處理之有效性的處理(例如，如申請案WO2013/106816中所述)自己形成之沸石網絡移除原子。

用於直接合成該等沸石之製程(即除了後處理以外之合成製程)一般涉及一或多種結構形成劑或犧牲模板。

可用犧牲模板可具有熟習此項技術者已知之任一類型且尤其係彼等闡述於申請案WO2007/043731中者。根據較佳實施例，犧牲模板有利地選自有機矽烷且更佳選自[3-(三甲氧基矽基)丙基]十八烷基二甲基氯化銨、[3-(三甲氧基矽基)丙基]十六烷基二甲基氯化銨、[3-(三甲氧基矽基)丙基]十二烷基二甲基氯化銨、[3-(三甲氧基矽基)丙基]辛

基氯化銨、N-[3-(三甲氧基矽基)丙基]苯胺、3-[2-(2-胺基乙基胺基)乙基胺基]丙基三甲氧基矽烷、N-[3-(三甲氧基矽基)丙基]-N'-(4-乙烯基苄基)乙二胺、三乙氧基-3-(2-咪唑啉-1-基)丙基矽烷、1-[3-(三甲氧基矽基)丙基]尿素、N-[3-(三甲氧基矽基)丙基]乙二胺、[3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、(3-縮水甘油基氧基丙基)三甲氧基矽烷、3-(三甲氧基矽基)丙基甲基丙烯酸酯、[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-巯基丙基)三甲氧基矽烷、(3-氯丙基)三甲氧基矽烷以及該等化合物中兩者或更多者之所有比例之混合物。

在上文所列示之犧牲模板之間，[3-(三甲氧基矽基)丙基]十八烷基二甲基氯化銨或TPOAC尤佳。

亦可使用較高分子量之犧牲模板及(例如) PPDA (聚合物聚-二烯丙基二甲銨)、PVB (聚乙烯丁醛)及本領域中已知用於增加間隙孔直徑之其他寡聚化合物。

根據本發明製程之較佳實施例，步驟a)涉及聚集在意欲移除之犧牲模板存在下製備之如上所述至少一種FAU沸石之具有大的外部表面積之結晶元素。

該移除可藉由熟習此項技術者已知之方法來實施，例如藉由煨燒來實施，且在不受限制之情況下，包含犧牲模板之沸石之結晶元素之煨燒可在用氧化及/或惰性氣體、尤其用諸如氧、氮、空氣、乾燥及/或去二氧化碳空氣、視情況乾燥及/或去二氧化碳之缺氧空氣等氣體沖洗的同時，在高於150°C、通常介於180°C與800°C之間、較佳介於200°C與650°C之間之溫度下實施數小時、例如2至6小時。將端視犧牲模板之性質來調整氣體性質、溫度上升斜坡及連續溫度平臺期及其持續時間。

移除可選犧牲模板之其他步驟可在製備本發明聚集沸石材料之

製程期間之任一時刻實施。因此，移除該犧牲模板可有利地藉由在聚集步驟a)之前或者與在步驟a)期間煨燒聚集物同時煨燒沸石之結晶元素來實施。

若步驟a)中之聚集包含聚集若干種藉由不同方法獲得之具有大的外部表面積之沸石，則此仍將在本發明範圍內。

FAU型沸石一般係在蘇打介質(Na陽離子)中合成。由此獲得之FAU沸石之結晶元素主要包含或僅包含鈉陽離子。然而，在以Na形式合成(在可選移除犧牲模板之前或之後，若此步驟係在步驟a)中之施用之前實施)與其在步驟a)中之施用之間使用已經歷一或多次陽離子交換之結晶元素將在本發明範圍內。因此，在此情形中，可不需要進行交換之步驟c)及視情況步驟d)。

步驟a)中所用FAU沸石之結晶元素及本發明聚集物中之FAU沸石之結晶元素之大小係藉由用掃描電子顯微鏡(SEM)觀察來量測。如上所述，較佳地，元素之平均直徑介於0.1 μm 與20 μm 之間，較佳介於0.5 μm 與20 μm 之間，更佳介於0.5 μm 與10 μm 之間，且甚至更佳介於0.5 μm 與5 μm 之間(包括端點)。此SEM觀察亦使得可確認聚集物中包含(例如)殘留黏合劑(在沸石化步驟期間未轉化)或任何其他非晶相之非沸石相之存在。

在本文件中，名稱「數均直徑」或者「大小」尤其用於沸石之結晶元素及沸石吸附劑。在說明書之下文中解釋量測該等量之方法。

聚集及形成(步驟a)可藉由熟習此項技術者已知之所有技術來實施，例如擠出、壓實、在造粒板上聚集、圓筒造粒機、噴霧等。

所用聚集黏合劑(見下文之定義)及沸石之比例通常係先前技術中之比例，即5至20重量份數之黏合劑對95至80重量份數之沸石。

得自步驟a)之呈珠粒、擠出物或其他形式之聚集物之數均直徑或其長度(在其並非球形時之最大尺寸)一般介於0.2 mm與2 mm之間，且

具體而言介於0.2 mm與0.8 mm之間且較佳介於0.4 mm與0.65 mm之間(包括端點)。

在步驟a)結束時，可藉由旋流處理及/或篩分移除最細聚集物，及/或例如在擠出物情形中藉由篩分或壓碎移除過大聚集物。

在本發明沸石聚集材料中所包含之黏合劑包含黏土或黏土混合物且較佳由其組成。該等黏土較佳選自高嶺土、高嶺石、珍珠陶土、狄克石、合樂石、鎂鋁海泡石、海泡石、蒙脫石、膨潤土、伊萊石及偏高嶺土以及其中兩種或更多種之所有比例之混合物。

在可選沸石化步驟b)之情形中，步驟a)中所用聚集黏合劑含有至少80重量%、較佳至少90重量%、更佳至少95重量%、尤佳至少96重量%之至少一種可沸石化黏土且亦可含有其他礦物黏合劑，例如膨潤土、鎂鋁海泡石及其他。「可沸石化黏土」意指最常可藉由鹼性基礎溶液之作用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以下家族：高嶺土、高嶺石、珍珠陶土、狄克石、合樂石及/或偏高嶺土。高嶺土較佳且最常用。

步驟a)中視情況採用之添加劑可包括熟習此項技術者已知專用於合成沸石之任一類型之二氧化矽源，例如膠體二氧化矽、矽藻、珍珠岩、飛灰、砂或任何其他形式之固體二氧化矽。

在步驟a)中，除了FAU沸石之結晶元素及黏合劑外，亦可添加其他添加劑，例如意欲促進聚集或改良所形成聚集物之硬化之添加劑，例如木質素、澱粉、羧甲基纖維素及熟習此項技術者已知之其他添加劑。

對於步驟a)中所包括之煅燒，將端視欲移除之犧牲模板之性質且端視聚集步驟a)中所用黏合劑之性質來調整氣體性質、溫度上升斜坡及連續溫度平臺期以及其各別持續時間。

尤其若聚集黏合劑含有一或多種可沸石化黏土，則煅燒使得可

將可沸石化黏土(通常係高嶺土)轉變為偏高嶺土，然後可在沸石化步驟(步驟b))中將其轉化為沸石。其原理呈現於「*Zeolite Molecular Sieves*」，D. W. Breck, John Wiley and Sons, New York, (1973)，第314-315頁中。

聚集黏合劑之沸石化係藉由熟習此項技術者現已熟知之任何方法來實施，且可例如藉由將得自步驟a)之產物浸沒於鹼性基礎溶液(一般係水溶液，例如氫氧化鈉及/或氫氧化鉀之水溶液)中來實施。

一般而言，用於沸石化之鹼性溶液之濃度較佳介於0.5 M與5 M之間。沸石化較佳係在高於室溫之溫度下，且通常在約80°C至100°C，例如介於室溫(或約20°C)與用於沸石化之鹼性溶液之沸點之間之溫度下熱實施。沸石化製程之持續時間一般介於數十分鐘與數小時之間，較佳介於約1小時與8小時之間。

陽離子交換步驟c)及d)係藉由熟習此項技術者已知之習用方法來實施，且最常藉由以下方式來實施：使得自步驟a)之聚集物與鋇鹽及/或鉀鹽(例如氯化鋇(BaCl_2)及/或氯化鉀(KCl))之水溶液在介於室溫與100°C之間，且較佳介於80°C與100°C之間之溫度下接觸，以快速獲得高含量鋇(表示為氧化鋇)，即相對於吸附劑之總重量較佳大於10%、較佳大於15%、極佳大於20%、甚至更佳大於23%或甚至大於33 wt%。

有利地，鋇(表示為氧化鋇)之含量相對於吸附劑之總重量介於23重量%與42重量%之間，且通常介於30重量%與40重量%之間(包括端點)。較佳用相對於期望交換之沸石陽離子大量過量之鋇離子來工作，通常過量約10至12，有利地實施連續交換。

與鉀之可選交換(步驟d)可在與鋇交換(步驟c)之前及/或之後實施。如上所述，亦可在步驟a)中聚集已含有鋇或鉀或鋇及鉀離子之FAU沸石之結晶元素(在步驟a)之前預交換存於起始FAU型沸石中之陽

離子(通常係鈉陽離子)與鋇或鉀或鋇及鉀離子)且省略(或不省略)步驟c)及/或d)。

令人驚訝的是，申請人觀察到，由於沸石結晶元素結構之相對脆性而難以實施之陽離子交換步驟不影響該等沸石結晶元素之外部表面積及微孔體積之固有性質(相對於曾經交換之吸附劑之重量)。

在一或多個陽離子交換步驟後，一般且較佳用水實施洗滌，然後乾燥由此獲得之聚集物。

在乾燥之後之活化係以習用方式藉由熟習此項技術者已知之方法在(例如)一般介於100°C與400°C之間、較佳介於200°C與300°C之間之溫度下實施根據期望水含量及燒失量確定之時間(通常係1小時至6小時)。

本發明亦係關於上述沸石吸附劑作為吸附劑之用途，其有利地能置換文獻中闡述之基於FAU型沸石之習用晶體且包含鋇或鋇及鉀(其含量分別表示為如上所述之氧化鋇或氧化鋇及氧化鉀之含量)或基於FAU型沸石之習用晶體且包含鋇或鋇及鉀之吸附劑，且尤其用於下文所列示之用途中：

- 分離C8芳香族異構物及尤其二甲苯之餾分，
- 分離經取代甲苯(例如硝基甲苯、二乙基甲苯、甲苯二胺及其他)之異構物，
- 分離甲酚，
- 分離多元醇，例如糖。

本發明尤其係關於使用包含鋇及/或鉀且具有大的外部表面積之沸石吸附劑作為對二甲苯之吸附劑自具有8個碳原子之芳香族異構物餾分分離對二甲苯之製程，該沸石吸附劑之特性為氮吸附通常大於20 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，較佳大於40 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，且更佳介於40 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 與200 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之間，且甚至更佳介於60 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 與200 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之間(包括端點)，其用於液相製

程中且亦用於氣相製程中。

因此，可藉由製備型吸附液體層析(在分批製程中)分離期望產物(對二甲苯)，且有利地在模擬移動床(即模擬對流或模擬並流、且更具體而言模擬對流)中連續進行。

模擬對流型工業吸附單元之操作條件通常如下：

- 床數：6至30，
- 區數：至少4個工作區，各自位於進料點與提取點(withdrawal point)之間，
- 溫度介於100°C與250°C之間，較佳介於150°C與190°C之間，
- 工業單元之壓力介於二甲苯在製程溫度下之起泡點壓力與3 MPa之間，
- 解吸劑/進料流速之比率介於0.7與2.5之間，例如對於獨立式吸附單元介於0.9與1.8之間且對於與結晶單元組合之吸附單元介於0.7與1.4之間，
- 再循環比率介於2.5與12之間，較佳介於3.5與6之間。

對於此標的，可參照專利US2985589、US5284992及US5629467之教示。

具有模擬並流之工業吸附單元之操作條件一般與彼等用模擬對流操作者相同，但再循環比率除外，其一般介於0.8與7之間。對於此態樣，可參照專利US4402832及US4498991。

解吸溶劑可為熟習此項技術者已知且其沸點低於進料之任一解吸劑(例如甲苯)，但亦可係沸點高於進料之解吸劑(對二乙苯(PDEB))。在其在900°C下量測之燒失量較佳小於或等於7.7%、較佳介於0與7.7%之間、極佳介於3.0%與7.7%之間、更佳介於3.5%與6.5%之間且甚至更佳介於4.5%與6%之間(包括端點)時，本發明吸附劑對吸附含於C8芳香族餾分中之對二甲苯之選擇性最佳。

本發明聚集沸石吸附劑同時具有先前技術中已知之習用沸石吸附劑之特性，尤其係機械性質及微孔隙度性質，且總質量轉移特性相對於基於習用晶體之沸石吸附劑最大化。

此外，本發明用具有大的外部表面積之FAU沸石製備聚集沸石吸附劑之製程易於實施、快速且經濟，且因此易於以最少步驟工業化之製程。

【圖式簡單說明】

無

以下實例闡釋本發明之目的，且僅以指示方式提供，且不欲以任何方式限制本發明之各個實施例。

在以下實例中，聚集物之物理性質係藉由熟習此項技術者已知之方法來評估，其中之主要方法將闡述於下文中。

用於表徵之技術

顆粒之粒度分析：

步驟a)中所用FAU型沸石元素(即晶體)及聚集物中所含沸石X元素(即晶體)之數均直徑係藉由用掃描電子顯微鏡(SEM)觀察來估計。

為估計樣品中沸石顆粒(即晶體)之大小，以至少5000放大率製備一組影像。然後使用專用軟體(例如來自出版商LoGraMi之Smile View軟體)量測至少200個顆粒之直徑。精確度為約3%。

對沸石吸附劑之化學分析 – Si/Al比率及交換度：

在上述步驟a)至f)結束時獲得之終產物之元素分析可藉由熟習此項技術者已知之多種分析技術來實施。在該等技術之間，化學分析技術可提及如標準NF EN ISO 12677:2011中所述在波長分散光譜儀(例如來自Bruker公司之Tiger S8)上進行之X射線螢光(WDXRF - 波長分散X射線螢光)。

X射線螢光係非破壞性光譜技術，其利用原子在X射線範圍內之

光致發光確立樣品之元素組成。一般藉由X射線束或藉由電子轟擊來激發原子，在原子返回基態後生成特定輻射。X射線螢光光譜具有幾乎不依賴元素之化學組成之優點，其提供定量及定性之精確測定。傳統上，在針對每一氧化物校正後，獲得小於0.4 wt%之量測不確定度。

該等元素化學分析使得可驗證聚集物中所用沸石之Si/Al原子比及在上述步驟a)至f)結束時獲得之終產物之Si/Al原子比，且可驗證步驟c)中及可選步驟d)中闡述之離子交換之品質。在本發明之說明中，Si/Al原子比之量測不確定度係 $\pm 5\%$ 。

離子交換之品質與在交換後沸石聚集物中剩餘之氧化鈉 Na_2O 之莫耳數相關。更準確而言，與鋇離子之交換度係藉由評估氧化鋇 BaO 莫耳數對總和 $(\text{BaO} + \text{Na}_2\text{O})$ 之莫耳數之比率來估計。類似地，與鋇及/或鉀離子之交換度係藉由評估氧化鋇+氧化鉀 $(\text{BaO} + \text{K}_2\text{O})$ 之和之莫耳數對總和 $(\text{BaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ 之莫耳數之比率來估計。應注意，各種氧化物之含量係以相對於無水沸石吸附劑之總重量之重量%來給出。

沸石吸附劑之粒度分析：

在聚集及形成步驟a)結束時獲得之沸石吸附劑之數均直徑係藉由分析聚集物樣品之粒度分佈來測定，該分析係藉由根據標準ISO 13322-2:2006使用輸送帶以容許樣品在攝像機鏡頭前方經過成像來實施。

然後藉由應用標準ISO 9276-2:2001自粒度分佈計算數均直徑。在本文件中，名稱「數均直徑」或者「大小」係用於沸石聚集物。本發明聚集物之大小範圍之精確度係約0.01 mm。

沸石吸附劑之機械強度：

如本發明中所述沸石吸附劑床之壓碎強度係藉由Shell系列方法SMS1471-74 「Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts.

Compression-Sieve Method」與 Vinci Technologies 公司銷售之「BCS 測試儀」裝置之組合來表徵。此方法最初意欲表徵 3 mm 至 6 mm 之晶體，其係基於使用 425 μm 篩網，此將尤其使得可分離在壓碎期間產生之細粒。使用 425 μm 篩網亦適於直徑大於 1.6 mm 之顆粒，但必須根據期望表徵之聚集物之粒度分析加以調整。

一般呈珠粒或擠出物形式之本發明聚集物之數均直徑或長度(即非球形聚集物情形中之最大尺寸)介於 0.2 mm 與 2 mm 之間，且具體而言介於 0.2 mm 與 0.8 mm 之間且較佳介於 0.4 mm 與 0.65 mm 之間(包括端點)。因此，使用 100 μm 篩網代替 Shell 標準方法 SMS1471-74 中提及之 425 μm 篩網。

量測方案如下：將聚集吸附劑之預先用適宜篩網(100 μm)篩分且預先在爐中在 250°C (而非 Shell 標準方法 SMS1471-74 中所提及之 300°C) 下乾燥至少 2 小時之 20 cm^3 樣品置於具有已知內部截面之金屬圓筒中。經由 5 cm^3 鋼球之床藉助活塞對此樣品施加逐級遞增之力以使藉由活塞施加之力更佳地分佈於吸附劑聚集物上(對於直徑嚴格低於 1.6 mm 之球形顆粒，使用直徑 2 mm 之球)。藉由篩分(100 μm 之適宜篩網)及稱重來分離在不同壓力級獲得之細粒。

床壓碎強度係藉由使通過篩網之細粒之累積量增加至樣品之 0.5 wt% 之兆帕(MPa)壓力來測定。此值係藉由在圖上繪製所獲得細粒之重量隨對吸附劑床施加之力而變之曲線且內插至 0.5 wt% 累計細粒來獲得。床中之機械壓碎強度通常介於數百 kPa 與數十 MPa 之間且一般介於 0.3 MPa 與 3.2 MPa 之間。精確度常低於 0.1 MPa。

沸石吸附劑之非沸石相：

非沸石相 NZP (例如在沸石化後未沸石化之殘留黏合劑或任何其他非晶相)之比例係根據以下方程來計算：

$$\text{NZP} = 100 - \Sigma (\text{PZ}),$$

其中PZ代表就本發明而言，沸石X部分之量之和。

沸石X部分之量(結晶度)係藉由以縮寫字XRD為熟習此項技術者所知之X射線繞射分析來量測。此分析係在Bruker製造之裝置上實施，然後使用來自Bruker公司之TOPAS軟體評估沸石X部分之量。

微孔體積及外部表面積：

聚集物之結晶度亦係藉由量測其微孔體積並將其與適宜參照(在相同陽離子處理條件中之100%結晶沸石或理論沸石)之微孔體積相比較來評估。此微孔體積係藉由量測諸如氮等氣體在其液化溫度下之吸附等溫線來測定。

在吸附之前，使沸石吸附劑在真空($P < 6.7 \times 10^{-4}$ Pa)下在介於300 °C 與 450 °C 之間脫氣9小時至16小時時間。然後在77 K下在Micromeritics之ASAP 2020 M型裝置上量測氮吸附等溫線，在比率 P/P_0 介於0.002與1之間之相對壓力下取至少35個量測點。

微孔體積及外部表面積係自藉由t曲線法應用標準ISO 15901-3:2007獲得之等溫線來測定，且用Harkins-Jura方程計算統計學厚度t。微孔體積及外部表面積係藉由對t曲線中介於0.45 nm與0.7 nm之間之點進行線性回歸，分別自原點處之縱坐標及線性回歸斜率獲得。所評估微孔體積表示為 cm^3 液體吸附物/克吸附劑。外部表面積表示為 m^2 /克吸附劑。

大孔及間隙孔之總體積：

大孔及間隙孔之總體積係藉由壓汞孔隙率法來量測。壓汞技術用於表徵沸石顆粒材料之含於直徑高於3.6 nm之孔隙中之粒內孔隙體積，且用於量測其顆粒密度。來自Micromeritics之Autopore® 9500型壓汞孔隙計用於分析含於孔隙直徑大於50 nm之大孔中及介於3.6 nm與50 nm之間之間隙孔中之孔隙體積分佈。大孔之體積分率係藉由將含於大孔中之孔隙體積除以大孔及間隙孔之總體積來計算。

該裝置之操作手冊中闡述之實驗方法係由以下組成：將預先稱重之吸附劑樣品(具有已知燒失量)置於孔隙計之小室中，然後在預先脫氣(在30 μm Hg之排空壓力下至少10 min)後用汞以給定壓力(0.0036 MPa)填充該小室，然後施加逐級遞增至最高400 MPa之壓力以使汞逐漸滲透至樣品之孔隙網絡中。

所施加壓力與孔隙直徑之間之關係係藉由假定圓柱形孔隙、汞與孔隙壁之間之接觸角為 140° 且汞之表面張力為485達因/cm來確立。

沸石吸附劑之燒失量：

燒失量係遵循標準NF EN 196-2 (2006年4月)中所述之程序，在氧化性氣氛中藉由在空氣中在 $900^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ 溫度下煅燒樣品來測定。量測之標準偏差小於0.1%。

藉由貫穿表徵液相吸附：

用於表徵多孔固體上之分子之液相吸附之技術係所謂的貫穿技術，其闡述於Ruthven，「*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*」(John Wiley & Sons, (1984)，第8章及第9章)中，該文獻將「貫穿曲線」技術定義為對注入增量可吸附成份之反應之研究。

對貫穿曲線之平均離開時間(第一時刻)之分析供應關於吸附量之資訊且亦使得可評估在兩種可吸附成份之間之選擇性(即分離因子)。推薦注入用作示蹤劑之不可吸附成份以供估計非選擇性體積。對貫穿曲線之分散(第二時刻)之分析使得可基於藉由有限數之理想攪拌之假設反應器(理論級)代表塔來評估等效於理論塔板之高度，該高度係軸向分散及系統對質量轉移之阻力之直接量度。

實例1：具有高外部表面積之FAU沸石之合成

具有高外部表面積之FAU沸石係如論文Inayat等人，*Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), 51, 1962-1965中所述直接合成。

步驟1)：在用阿基米德(Archimedes)螺桿以 $300 \text{ rev. min}^{-1}$ 攪拌之反應器

中製備生長凝膠。

在配備有加熱夾套、溫度探針及攪拌器之不銹鋼反應器中，藉由在25°C下在含有565.3 g矽酸鈉、55.3 g NaOH及1997.5 g水之矽酸鹽溶液中在25°C下於25分鐘內以300 rev.min⁻¹之攪拌速度混合含有119 g氫氧化鈉(NaOH)之鋁酸鹽溶液與128 g氧化鋁三水合物(Al₂O₃, 3H₂O，含有65.2 wt%之Al₂O₃)及195.5 g水來製備生長凝膠。

生長凝膠之化學計量如下：3.48 Na₂O / Al₂O₃ / 3.07 SiO₂ / 180 H₂O。藉由在25°C下以300 rev.min⁻¹攪拌25分鐘使生長凝膠勻漿化。

步驟2)：將結構形成劑添加至反應混合物中

在300 rev.min⁻¹之攪拌速度下將27.3 g TPOAC於MeOH中之60%溶液引入反應混合物中(莫耳比TPOAC/Al₂O₃ = 0.04)。在勻漿化5分鐘後，使攪拌速度降低至50 rev.min⁻¹。

步驟3)：成熟期

將反應混合物在25°C下以50 rev.min⁻¹攪拌22小時，然後開始結晶。

步驟4)：結晶

將攪拌速度維持在50 rev.min⁻¹，且將反應器夾套之設置固定在80°C，使得反應混合物之溫度在80分鐘內上升至75°C。在將75°C平臺期維持72小時後，藉由使冷水在夾套中循環來使反應混合物冷卻以停止結晶。

步驟5)：過濾/洗滌

在釉料上回收固體且用去離子水洗滌至中性pH。

步驟6)：乾燥/煅燒

對於產物之表徵，將其在爐中在90°C下乾燥8小時；乾燥產物之燒失量係22 wt%。

藉由排出結構形成劑釋放微孔隙度(水)及間隙孔隙度二者所需之

乾燥產物之煅燒係用以下溫度曲線來實施：溫度在30分鐘內升高至200°C，然後係在200°C下1小時之平臺期，然後係3小時之溫度上升至550°C，最後係在550°C下1.5小時之平臺期。

在真空及400°C下脫氣10小時後在77 K下藉由t曲線法自氮吸附等溫線量測之微孔體積及外部表面積分別係0.260 cm³.g⁻¹及90 m².g⁻¹。結晶元素之數均直徑係4.5 μm。

此後，表示為無水當量之重量表示產物減去其燒失量之重量。

實例2：(比較)

製備均勻混合物，其係由1600 g無水當量之數均直徑為1.0 μm之沸石X晶體、350 g無水當量之高嶺土、130 g以商品名Klebosol[®] 30銷售之膠體二氧化矽(含有30 wt% SiO₂及0.5% Na₂O)以及擠出該混合物所需量之水組成。膏糊在擠出前之燒失量係44%。

形成直徑為1.6 mm之擠出物。將擠出物在通風爐中在80°C下乾燥過夜。然後將其在550°C及氮流下煅燒2小時，然後在550°C及去二氧化碳乾燥空氣流下煅燒2小時，然後將其壓碎以回收等效直徑為0.4 mm之晶粒。

該等顆粒係藉助0.5 M氯化鋇溶液在95°C下於4個步驟中交換。在每一步驟時，溶液體積對固體重量之比率係20 mL.g⁻¹，且每次交換持續4小時。在每次交換之間，洗滌固體若干次以移除過量鹽。然後將其在250°C溫度及氮流下活化2小時。

鋇交換度係97%且燒失量(在900°C下量測)係5.4%。在真空及400°C下脫氣10小時後在77 K下藉由t曲線法自氮吸附等溫線量測之微孔體積及外部表面積分別係0.226 cm³.g⁻¹及16.7 m².g⁻¹。

藉由汞孔隙率法量測之大孔及間隙孔之總體積係0.32 cm³.g⁻¹。大孔對大孔及間隙孔之總體積之體積分率等於0.87。

然後對該等吸附劑實施貫穿測試(前沿層析)以評估其效能。用於

此測試之吸附劑之量為約34 g。

獲得貫穿曲線之程序如下：

- 用篩網填充塔且將其置於測試台中。
- 在室溫下用溶劑填充。
- 在溶劑流動(5 cm³/min)下逐漸升高至吸附溫度。
- 在達到吸附溫度時以30 cm³/min注入溶劑。
- 溶劑/進料交換以供注入進料(30 cm³.min⁻¹)。
- 然後將進料之注入維持足夠時間以達到熱力學平衡(即直至溶劑在流出物中之濃度為0)。
- 收集並分析貫穿流出物。

所用溶劑係對二乙苯。進料之組成如下：

對二甲苯：45 wt%

間二甲苯：45 wt%

異辛烷：10 wt% (後者用作估計非選擇性體積之示蹤劑且不參與分離)

以175°C之吸附溫度實施第一測試，且以160°C之吸附溫度實施第二測試。壓力足以使進料保留在液相中，即1 MPa。

相對於間二甲苯對對二甲苯之選擇性係自質量平衡計算。貫穿結果報告於下表1中：

--表1--

<i>T</i> (°C)	選擇性PX/MX	吸附能力(cm ³ .g ⁻¹)	空鼓速率(cm.s ⁻¹)	HEPT PX (cm)
175	3.35	0.191	1.32	6.31
160	3.72	0.189	1.29	19.23

備註

- LOI = 燒失量
- T (°C) = 吸附溫度

- 吸附能力表示為 cm^3 所吸附 C_8 -芳香族/克吸附劑
- 空鼓速率= 間隙速率(流速/塔截面)
- HEPT = 等效於理論塔板之高度(cm)
- PX = 對二甲苯；MX = 間二甲苯

機械強度亦係藉由本發明說明書中呈現之方法來量測。獲得0.5%細粒所需之壓力係2.2 MPa。

實例2之二：(比較)

在此實例中，製備並測試先前技術(FR2789914)之吸附劑。FR2789914之實例2係使用工業沸石NaX晶體(商品名G5之粉末，其原子比 $\text{Si}/\text{Al} = 1.25$ 且 $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ，且數均直徑為 $2.1 \mu\text{m}$)及以商品名Klebosol[®] 30銷售(先前以名稱Cecasol[®] 30銷售)之膠體二氧化矽相同地複現。

由此根據FR2789914之實例2製備之吸附劑之銀交換度為97.4%且燒失量(在 900°C 下量測)為5.2%。微孔體積及外部表面積係在真空中及 400°C 下脫氣10小時後在77 K下自氮吸附等溫線量測。藉由Dubinin-Radushkevitch方法量測之微孔體積及藉由t曲線法量測之微孔體積相同且等於 $0.248 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，且藉由t曲線法量測之外部表面積係 $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

藉由汞孔隙率法量測之大孔及間隙孔之總體積係 $0.304 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。大孔對大孔及間隙孔之總體積之體積分率等於0.94。

然後對該等吸附劑實施貫穿測試(前沿層析)以評估其效能。用於此測試之吸附劑之量係約35 g。僅在 175°C 吸附溫度下實施該測試。

進料之組成及用於獲得貫穿曲線之程序與實例2中所述者相同。相對於間二甲苯對對二甲苯之選擇性係自質量平衡來計算。貫穿結果報告於下表2中：

--表2--

$T (^\circ\text{C})$	選擇性PX/MX	吸附能力($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	空鼓速率($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	HEPT PX (cm)
175	3.60	0.205	1.3	38.1

備註

- $T (^{\circ}\text{C}) =$ 吸附溫度
- 吸附能力表示為 cm^3 所吸附 C_8 -芳香族/克吸附劑
- 空鼓速率 = 間隙速率(流速/塔截面)
- HEPT = 等效於理論塔板之高度(cm)
- PX = 對二甲苯；MX = 間二甲苯

實例2之三：(比較)

在此實例中，製備並測試先前技術之吸附劑。根據先前技術FR2789914之FR2903978之比較實例3係使用原子比Si/Al等於1.25、原子比Na/Al等於1且晶體之所量測數均直徑等於 $2.1 \mu\text{m}$ 之工業沸石NaX晶體及以商品名Klebosol[®] 30銷售(先前以名稱Cecasol[®] 30銷售)之膠體二氧化矽相同地複現。

由此製備之吸附劑之銀交換度為95%且燒失量(在 900°C 下量測)為6.0%。微孔體積及外部表面積係在真空及 400°C 下脫氣10小時後在77 K下自氮吸附等溫線量測。藉由Dubinin-Radushkevitch方法量測之微孔體積及藉由t曲線法量測之微孔體積相同且等於 $0.252 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ，且藉由t曲線法量測之外部表面積係 $3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 。

藉由汞孔隙率法量測之大孔及間隙孔之總體積係 $0.280 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 。大孔對大孔及間隙孔之總體積之體積分率等於0.93。

然後對該等吸附劑實施貫穿測試(前沿層析)以評估其效能。用於此測試之吸附劑之量係約35 g。

進料之組成及用於獲得貫穿曲線之程序與實例2中所述者相同。僅在 175°C 吸附溫度下實施該測試。

相對於間二甲苯對對二甲苯之選擇性係自質量平衡來計算。貫穿結果報告於下表3中：

--表3--

$T (^{\circ}\text{C})$	選擇性PX/MX	吸附能力($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	空鼓速率($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	HEPT PX (cm)
175	3.41	0.199	1.3	17.6

備註

- $T (^{\circ}\text{C})$ = 吸附溫度
- 吸附能力表示為 cm^3 所吸附 C_8 -芳香族/克吸附劑
- 空鼓速率= 間隙速率(流速/塔截面)
- HEPT = 等效於理論塔板之高度(cm)
- PX = 對二甲苯；MX = 間二甲苯

機械強度亦係藉由本發明說明書中呈現之方法來量測。獲得0.5%細粒所需之壓力係2.6 MPa。

實例3：(根據本發明)

以與實例2中相同之方式製備均勻混合物，其係由1600 g無水當量之根據實例1之程序合成之沸石X晶體、350 g無水當量之高嶺土、130 g以商品名Klebosol[®] 30銷售之膠體二氧化矽(含有30 wt% SiO_2 及0.5% Na_2O)加容許擠出該混合物之量之水組成。膏糊在擠出之前之燒失量係44%。

形成直徑為1.6 mm之擠出物。將擠出物在通風爐中在 80°C 下乾燥過夜。然後將其在 550°C 及氮流下煅燒2小時，然後在 550°C 及去二氧化碳乾燥空氣流下煅燒2小時，然後將其壓碎，回收等效直徑為0.4 mm之晶粒。

在與實例2中相同之操作條件中實施銀交換，但 BaCl_2 溶液之濃度係0.7 M，之後洗滌且隨後在 80°C 下洗滌2小時，最後在 250°C 及氮流下活化2小時。

銀交換度係97%且燒失量(在 900°C 下量測)係5.5%。在真空及 400°C 下脫氣10小時後在77 K下藉由t曲線法自氮吸附等溫線量測之微孔

體積及外部表面積分別係 $0.192 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 及 $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

藉由汞孔隙率法量測之大孔及間隙孔之總體積係 $0.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。大孔對大孔及間隙孔之總體積之體積分率等於0.6。

然後對該等吸附劑實施貫穿測試(前沿層析)以評估其效能。用於此測試之吸附劑之量係約34 g。

程序以及進料之組成與實例2中相同。相對於間二甲苯對對二甲苯之選擇性係自質量平衡來計算。貫穿結果呈現於下表4中：

--表4--

<i>T</i> (°C)	選擇性PX/MX	吸附能力 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	空鼓速率 (cm/s)	HEPT PX (cm)
175	2.66	0.180	1.32	2.64
160	2.78	0.179	1.29	3.35

備註

- T (°C) = 吸附溫度
- 吸附能力表示為 cm^3 所吸附 C_8 -芳香族/克吸附劑
- 空鼓速率 = 間隙速率(流速/塔截面)
- HEPT = 等效於理論塔板之高度(cm)
- PX = 對二甲苯；MX = 間二甲苯

機械強度亦係藉由本發明說明書中呈現之方法來量測。獲得0.5%細粒所需之壓力係2.1 MPa。

相對於用實例2、2二及2三中之吸附劑獲得之結果，可見到在等效於理論塔板之高度已顯著降低時，質量轉移出現明確改良。

【符號說明】

無



申請專利範圍

1. 一種沸石吸附劑，其包含至少一種FAU沸石且包含鋇及/或鉀，其特徵在於，該沸石吸附劑之藉由氮吸附量測之外部表面積大於 $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，較佳大於 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ，且更佳介於 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，且甚至更佳介於 $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間(包括端點)。
2. 如請求項1之沸石吸附劑，其中氧化鋇(BaO)含量相對於該吸附劑之總重量高於10%，較佳高於15%，極佳高於20%，甚至更佳高於23%，或甚至高於33 wt%，且有利地，鋇含量相對於該吸附劑之總重量介於23重量%與42重量%之間，且通常介於30重量%與40重量%之間(包括端點)。
3. 如請求項1或2之沸石吸附劑，其中氧化鉀 K_2O 含量相對於該吸附劑之總重量低於25重量%，較佳介於0重量%與20重量%之間，甚至更佳介於0重量%與15重量%之間且極佳為0重量%至10重量%(包括端點)。
4. 如請求項1至3中任一項之吸附劑，其中該FAU沸石之Si/Al原子比介於1.00與1.50之間(包括端點)，較佳介於1.05與1.50之間，較佳介於1.05與1.40之間(包括端點)，且甚至更佳介於1.10與1.40之間(包括端點)。
5. 如前述請求項中任一項之吸附劑，其中藉由X射線繞射未檢測到除了八面沸石結構以外之沸石結構，較佳未檢測到除了八面沸石X結構以外之沸石結構。
6. 如前述請求項中任一項之吸附劑，其中FAU沸石(該FAU沸石較佳係沸石X)之重量分率相對於吸附劑之總重量大於或等於80%。
7. 如前述請求項中任一項之吸附劑，其根據標準NF EN 196-2在900

°C下量測之燒失量小於或等於7.7%，較佳介於0%與7.7%之間，較佳介於3.0%與7.7%之間，更佳介於3.5%與6.5%之間且有利地介於4.5%與6%之間(包括端點)。

8. 如前述請求項中任一項之吸附劑，其中藉由壓汞孔隙率法量測之大孔及間隙孔之總體積介於 $0.15 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 與 $0.5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 之間，較佳介於 $0.20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 與 $0.40 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 之間且極佳介於 $0.20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 與 $0.35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 之間。
9. 如前述請求項中任一項之吸附劑，其中該等大孔之體積分率介於該等大孔及間隙孔之總體積之0.2與1之間，極佳介於0.4與0.8之間，且甚至更佳介於0.45與0.65之間(包括端點)。
10. 如前述請求項中任一項之吸附劑，其結晶元素(或「晶體」)之數均直徑介於 $0.1 \mu\text{m}$ 與 $20 \mu\text{m}$ 之間，較佳介於 $0.5 \mu\text{m}$ 與 $20 \mu\text{m}$ 之間，更佳介於 $0.5 \mu\text{m}$ 與 $10 \mu\text{m}$ 之間，且甚至更佳介於 $0.5 \mu\text{m}$ 與 $5 \mu\text{m}$ 之間(包括端點)。
11. 一種製備如請求項1至10中任一項之吸附劑之方法，其包含至少以下步驟：

a) 聚集至少一種FAU型沸石之結晶元素與視情況可沸石化之包含至少80%黏土或黏土混合物之黏合劑及至多5%添加劑以及容許形成聚集材料之量之水，該FAU型沸石之外部表面積大於 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 、較佳介於 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間、更佳介於 $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間(包括端點)且數均直徑介於 $0.1 \mu\text{m}$ 與 $20 \mu\text{m}$ 之間、較佳介於 $0.5 \mu\text{m}$ 與 $20 \mu\text{m}$ 之間、更佳介於 $0.5 \mu\text{m}$ 與 $10 \mu\text{m}$ 之間、且甚至更佳介於 $0.5 \mu\text{m}$ 與 $5 \mu\text{m}$ 之間(包括端點)；在介於 50°C 與 150°C 之間之溫度下乾燥該等聚集物；在用氧化及/或惰性氣體、尤其用諸如氧、氮、空氣、乾燥及/或去二氧化碳空氣、視情況乾燥及/或去二氧化碳之缺氧空氣等氣體沖洗的同時，在高

於150°C、通常介於180°C與800°C之間、較佳介於200°C與650°C之間之溫度下煨燒該等經乾燥聚集物數小時、例如2小時至6小時；

b) 視情況藉由使在步驟a)中獲得之該等聚集物與鹼性基礎溶液接觸來使該黏合劑之一些或全部沸石化；

c) 藉由使來自步驟a)及/或來自步驟b)之該等聚集物與鋇離子及/或鉀離子之溶液接觸來使該等聚集物進行陽離子交換；

d) 藉由使來自步驟c)之該等聚集物與鉀離子溶液接觸來使該等聚集物進行額外可選陽離子交換；

e) 在介於50°C與150°C之間之溫度下洗滌並乾燥在步驟c)或d)中獲得之該等聚集物；及

f) 藉由在用氧化及/或惰性氣體、尤其用諸如氧、氮、空氣、乾燥及/或去二氧化碳空氣、視情況乾燥及/或去二氧化碳之缺氧空氣等氣體沖洗的同時，在介於100°C與400°C之間、較佳介於200°C與300°C之間之溫度下，將在步驟e)中獲得之該等聚集物活化達根據期望水含量及燒失量確定之時間、通常1小時至6小時來獲得本發明之該沸石吸附劑。

12. 如請求項11之方法，其中該至少一種FAU型沸石之Si/Al原子比介於1.00與1.50之間，較佳介於1.05與1.40之間且甚至更佳介於1.10與1.40之間(包括端點)。

13. 一種吸附劑，其可藉由如請求項11或12之方法獲得。

14. 一種如請求項1至10或12或13中任一項之吸附劑之用途，其用於以下方法中：

分離C8-芳香族異構物及尤其二甲苯之餾分，

分離經取代甲苯(例如硝基甲苯、二乙基甲苯、甲苯二胺及其他)之異構物，

分離甲酚，

分離多元醇。

15. 如請求項14之用途，其用於自具有8個碳原子之芳香族異構物餾分分離對二甲苯。
16. 一種使用包含鋇及/或鉀且具有大的外部表面積之沸石吸附劑作為對二甲苯之吸附劑自具有8個碳原子之芳香族異構物餾分分離對二甲苯之方法，該沸石吸附劑之特徵在於氮吸附通常大於 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，較佳大於 $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，且更佳介於 $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之間，且甚至更佳介於 $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之間(包括端點)，其用於液相方法中且亦用於氣相方法中。
17. 如請求項16之方法，其使用如請求項1至10、12或13中任一項之沸石吸附劑作為該對二甲苯吸附劑。
18. 如請求項16或17之方法，其用於在較佳選自甲苯及對二乙苯之解吸劑存在下，在液相中藉由藉助如請求項1至10、12或13中任一項之吸附劑吸附對二甲苯自含有8個碳原子之芳香族烴異構物餾分分離對二甲苯。
19. 如請求項16至18中任一項之方法，其係模擬移動床型，較佳係模擬對流。
20. 一種使用如請求項1至10、12或13中任一項之吸附劑分離多元醇之方法。
21. 一種使用如請求項1至10、12或13中任一項之吸附劑分離經取代甲苯之異構物之方法。
22. 一種使用如請求項1至10、12或13中任一項之吸附劑分離甲酚之方法。