

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年2月27日(27.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/030477 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 21/16 (2006.01) *C10G 25/00* (2006.01)
C01B 33/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069791
- (22) 国際出願日: 2013年7月22日(22.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-184021 2012年8月23日(23.08.2012) JP
- (71) 出願人: 水澤化学工業株式会社(MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目5番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 範行(TAKAHASHI, Noriyuki); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目5番9号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 斎藤 泰雄(SAITOH, Yasuo); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目5番9号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

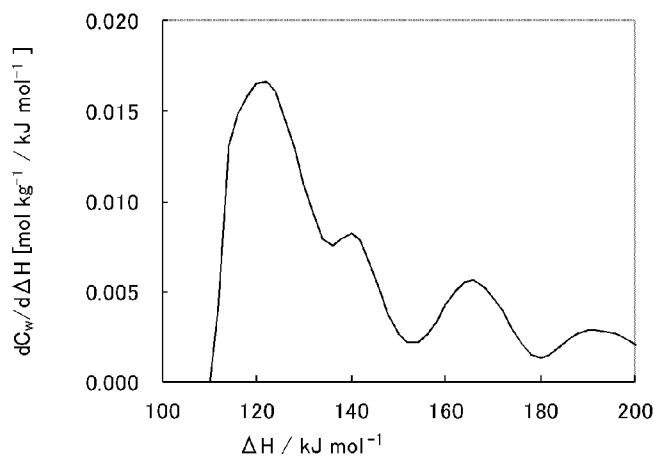
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVATED EARTH FOR TREATING AROMATIC HYDROCARBONS

(54) 発明の名称: 芳香族炭化水素処理用活性白土

【図1】



い触媒性能を示す。

(57) Abstract: This activated earth for treating aromatic hydrocarbons is characterized in that the montmorillonite content is 34 mass% or higher, the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio is in the range of 3.8 to 8.0, and the amount of ammonia desorbed with a heat of absorption in the range of 128 to 148 kJ/mol as measured by ammonia TPD is 0.11 to 0.20 mmol/g. This activated earth is composed of an acid-treated product of smectite-based clay, but is not limited in the origin of the raw material clay, and exhibits long-lasting and unvarying catalytic performance.

(57) 要約: 本発明の芳香族炭化水素処理用活性白土は、モンモリロナイト含有率が34質量%以上、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3.8乃至8.0の範囲にあり、アンモニアTPD法で測定される128乃至148 kJ/molの範囲の吸着熱でのアンモニア脱離量が0.11乃至0.20 mmol/gの範囲にあることを特徴とする。この活性白土は、スメクタイト系粘土の酸処理物からなるが、原料粘土の産地は限定されず、しかも寿命が長く且つバラツキのな

明 細 書

発明の名称：芳香族炭化水素処理用活性白土

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族炭化水素処理用活性白土に関するもので、より詳細には、ＢＴＸ（ベンゼン、トルエン、キシレン）等の芳香族炭化水素の精製処理に使用され、特に優れた寿命を有する活性白土に関する。

背景技術

[0002] ＢＴＸ等の芳香族炭化水素からオレフィン、ジオレフィン等の不飽和炭化水素化合物を除去する目的で、従来から精製処理が行われている。この精製処理は、ＢＴＸ等の芳香族炭化水素中に含まれる不飽和化合物を、重合によって二量体乃至三量体にしたり、芳香族炭化水素へのアルキル化によって多環芳香族化合物に変えたりして高分子量化し、高沸点留分として除去するというものである。これらの反応に際しては、トルエンやキシレン等のアルキル芳香族化合物の不均化反応や異性化反応を引き起こすことも知られている。

[0003] 上記の精製処理には、不飽和炭化水素の重合触媒として作用するという観点から、従来活性白土が使用されてきた（例えば特許文献１，２）。活性白土は、鉍物油の脱色のため使用されているが、このような脱色用の活性白土を、芳香族炭化水素の精製処理にも使用し得ることが知られている（特許文献３，４）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献１：特開平６－２６３４３１号公報
特許文献２：特開平１１－１７９２０２号公報
特許文献３：特開２０００－３４４５１３号公報
特許文献４：特開２０１０－９５４３６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 上記の特許文献1及び2で示されている活性白土は、いずれも触媒能を向上させたものであるが、触媒寿命が短いという欠点を有している。また、原料粘土の産地が限定されたり、性能にバラツキがあったりするなどの問題もあり、さらなる改良が求められている。
- [0006] 例えば、特許文献1で使用される活性白土は、触媒寿命が極端に悪く、短期間で触媒性能が劣化してしまうため、結局、芳香族炭化水素の精製処理として満足に使用し得るものではない。
- [0007] 特許文献2で示されている活性白土は、触媒寿命がある程度向上しているものの、高濃度で Fe_2O_3 成分を含むものであるため、原料粘土の産地が鉄分を多く含む場所（例えばインド）に限定されてしまうという問題がある。即ち、活性白土は、モンモリロナイトを主成分とする粘土（酸性白土）を酸処理することによって得られるものであり、大きな比表面積を有するが、この酸処理によって Fe_2O_3 成分が溶出してしまうため、一定量以上の Fe_2O_3 成分を含有する活性白土を得るためには、当然のことながら酸処理する原料粘土（酸性白土）として、 Fe_2O_3 成分含量の多いものを選択しなければならず、従って、産地がインドなどに限定されてしまうわけである。
- [0008] また、特許文献3あるいは4の活性白土は、鉱物油の脱色性能には極めて優れているが、やはり芳香族炭化水素の精製処理に使用するには、その触媒寿命が十分でない。また、この活性白土は、 $\text{H}^+ \leq -3.0$ の酸強度の固体酸量が一定の範囲にあるというものである。このような酸強度分布が広い範囲での固体酸量の規定は、芳香族炭化水素の精製処理に際し、触媒機能に寄与する特定の酸強度分布及びその範囲での固体酸量が適切に把握できないために、触媒としての性能にバラツキを生じ易いという欠点もある。
- [0009] 従って本発明の目的は、スメクタイト系粘土の酸処理物からなり、原料粘土の産地は限定されず、しかも触媒寿命が長くバラツキのない芳香族炭化水素処理用活性白土を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、芳香族炭化水素の精製処理に際しての活性白土の触媒機能について多くの実験を行った結果、酸処理の程度を原料粘土の性質に応じて設定することにより、特定の範囲の酸強度における固体酸量が選択的に多くなり、その触媒能が低下せず、触媒寿命が大きく向上するという知見を得、本発明を完成させるに至った。

[0011] 即ち、本発明によれば、モンモリロナイト含有率が34質量%以上、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3.8乃至8.0の範囲にあり、アンモニアTPD法で測定される128乃至148 kJ/molの範囲の吸着熱でのアンモニア脱離量が0.11乃至0.20 mmol/gの範囲にあることを特徴とする芳香族炭化水素処理用活性白土が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明の活性白土は、酸処理によって除去される重金属酸化物のような成分を高濃度で含有している必要はなく、しかも、モンモリロナイト含量が34質量%以上であればよい。従って、原料粘土の産地や切羽（埋蔵場所）は制限されず、どのような産地から産出されるモンモリロナイトであっても適度な酸処理により、本発明の活性白土を得ることができる。

[0013] また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の範囲から理解されるように、本発明の活性白土は、高濃度の酸を用いての酸処理によって得られるものではなく、例えば低濃度の酸を用いてのかなり弱い酸処理により得られる。高濃度の酸を用いての処理を行った場合には、 Al_2O_3 の溶出量も大きく、このモル比がかなり大きな値になってしまうからである。例えば、前述した特許文献1～4の活性白土は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が本発明に比して大きな値となっている。

[0014] さらに、本発明の活性白土は、アンモニアTPD法で測定される（128乃至148 kJ/molの範囲の吸着熱での）アンモニア脱離量が一定の範囲（0.11乃至0.20 mmol/g）にある。ここで吸着熱は固体酸強度、アンモニア脱離量は固体酸量に関係付けられる。即ち、アンモニアTPD法は、後述する実施例に記載されているように、塩基プローブ分子である

アンモニアを試料の固体に吸着させ、温度を連続的に上昇させることによって脱離するアンモニアの量及び温度を同時測定するというものである。弱い酸点に吸着しているアンモニアが低温で脱離し（吸着熱が低い範囲での脱離に相当）、強い酸点に吸着しているアンモニアが高温で脱離する（吸着熱が高い範囲での脱離に相当）こととなる。

このようなアンモニアTPD法では、酸強度が温度や吸着熱量により示され、呈色反応を利用していないため、従来のn-ブチルアミン滴定法に比して、固体酸強度および固体酸量がより正確な値となっており、このため、本発明の活性白土は、特性の評価を適切に行うことができる。

[0015] しかも、本発明においては、アンモニアTPD法により特定される（固体酸量に関係のある）アンモニア脱離量が上記の範囲にあることで、芳香族炭化水素の精製処理に際しての触媒能が高いばかりか、極めて長い触媒寿命を示し、これは本発明の最大の利点である。

従来、BTX等の芳香族炭化水素の精製処理では、これに含まれるオレフィンやジオレフィンなどの不飽和炭化水素化合物の重合やアルキル化といった反応が、活性白土の固体酸により引き起こされ、酸強度の高い固体酸の量が多くなるほど、これらの反応が促進されるものと考えられてきた。しかしながら、このような反応に寄与する固体酸は、特定の酸強度の範囲にあるものに限られ、これ以外の酸強度の範囲にある固体酸は、副反応を促進し、触媒寿命を低下させてしまう。しかるに、本発明では、適度な酸処理により、このアルキル化反応に寄与する強度範囲の固体酸量を選択的に多くしているため、触媒能（オレフィン類のアルキル化促進）を損なわずに、極めて長い触媒寿命を実現することが可能となるのである。

[0016] 前述した酸処理の程度から理解されるように、従来公知の活性白土は、単純に高い酸強度の固体酸量を多くするという思想のもと、酸処理が所定のレベルを超えて行われていたため、オレフィン類等に対する重合促進効果は大きいのであるが、副反応による触媒被毒効果も大きく、この結果、触媒寿命がむしろ短くなっていたものと推定される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の活性白土（実施例6）の酸強度分布を示す図。

[図2]本発明の活性白土（実施例1）のX線回折像を示す図。

発明を実施するための形態

[0018] <原料粘土>

本発明の活性白土の製造に使用する粘土の主成分であるモンモリロナイトは、ジオクタヘドラル型スメクタイトに属する粘土鉱物であり、 AlO_6 八面体層が2つの SiO_4 四面体層でサンドイッチされ、且つ AlO_6 八面体層のAlの一部がFeやMgで同形置換され且つ SiO_4 四面体層のSiの一部がAlで同形置換された三層構造を基本層単位とし、この基本層単位がc軸方向に積層された積層構造から成り、この基本層層間には同形置換による電荷の不足を補う形でカチオンが存在している。

即ち、このような積層構造を有するモンモリロナイトを主成分とする粘土を酸処理すると、積層構造の層間に存在するカチオンが溶出して、基本三層構造の積層構造が部分的に切断され、バラバラになると共に、 AlO_6 八面体層の部分が基本三層構造の端から溶出する。この端にも固体酸としての特性を示す構造が生成することとなる。また、酸処理に伴って、比表面積も増大し、さらに、Al成分の溶出により、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の値も上昇していく。

[0019] 上述したモンモリロナイトは、火山灰や溶岩等が海水の影響下に変成することにより生成したと考えられ、我が国においては、酸性白土（食塩水中に懸濁させると酸性を示すのでこの名称となっている）として多量に産出するが、その他に、ナトリウム型ベントナイト、カルシウム型ベントナイト、マグネシウム型ベントナイト、サブベントナイト、ノントロナイト、バイデライト、フラーズアース等もあり、何れも使用可能である。

[0020] 本発明の活性白土の製造に用いる代表的な原料粘土の化学組成は、おおよそ、以下のとおりであり、モンモリロナイトを含んでいることを除けば格別の化学組成は要求されず、従って、その産地や切羽は制限されない。

SiO_2 : 45 ~ 65 質量%

Al_2O_3 : 13 ~ 25 重量%

MgO : 2 ~ 7 重量%

CaO : 0.1 ~ 3.0 重量%

Fe_2O_3 : 2 ~ 25 重量%

K_2O : 0.1 ~ 3.0 重量%

Na_2O : 0.1 ~ 3.0 重量%

灼熱減量 : 5 ~ 12 重量%

[0021] 上記の原料粘土は、石砂分離、浮力選鉱、磁力選鉱、水簸、風簸等の精製操作を行い、粘土に存在する石英や長石などの夾雑物を除去し、粒子径範囲をそろえることが重要である。これは、後述の酸処理を均一に行うことによって、本発明の芳香族炭化水素処理用活性白土に適した物性を得やすくするためである。

[0022] <酸処理>

原料粘土の酸処理は図1に示されるように、アンモニアTPD法で測定される128乃至148 kJ/molの範囲の吸着熱でのアンモニア脱離量が0.11乃至0.20 mmol/g、特に0.11乃至0.17 mmol/gの範囲となる程度に行われる。即ち、酸処理を過度に行っても、或いは不十分であっても、このアンモニア脱離量が小さくなり、得られる活性白土の触媒寿命は大きく低下してしまう。従って、この酸処理の程度は極めて重要である。

[0023] 酸処理操作は、公知の手段によって行われ、例えば、処理槽に粘土の懸濁液を充填し、酸水溶液を加えて攪拌することにより行われる。

[0024] また、先の説明から理解されるように、上記のようなアンモニア脱離量を得るための酸処理の程度は、従来公知の芳香族炭化水素処理用の活性白土を得るための酸処理と比較すると軽度なレベルで行われる。例えば、酸としては、鉱酸類（硫酸、塩酸等）、特に硫酸が使用されるが、その処理量は、従来は乾燥粘土100質量部に対して、75質量部程度であるのに対し、本発

明では50乃至68質量部程度と少ない量である。処理温度は、60乃至100℃の範囲、処理時間は、4乃至48時間の範囲から、前述したアンモニア脱離量が得られるように条件を選択すればよい。

また、このようにして得られた酸処理物のモンモリロナイト含量は少なくとも34質量%以上である。なお、このモンモリロナイト含量は、後述する実施例にも示されているように、X線回折により、モンモリロナイトの(001)面のピーク強度から算出することができる。

[0025] 上記のようにして得られた酸処理物は水洗され、次いで乾燥、粉碎、分級に供され、その使用形態に応じた粒度に調整される。

なお、得られた活性白土の粒状物は、適宜、熱処理され、これにより粒子強度を高めることができる。熱処理温度は、一般に、80乃至500℃、特に100乃至300℃の温度で0.5乃至10時間、特に0.7乃至5時間程度である。

[0026] <芳香族炭化水素処理用活性白土>

かくして得られる活性白土は、芳香族炭化水素の精製処理に不飽和炭化水素化合物の重合およびアルキル化を促進する触媒として使用される。

例えば、芳香族炭化水素の精製処理をバッチで行う場合には、その粒径は一般に20乃至40 μm 、特に25乃至35 μm のメジアン径の粉末に調整され、固定床で用いる場合は、一般に粒径が、0.25乃至1.0mmの範囲の粒状物の形態に調整される。粒子形状は、球状、顆粒状、立方体状、タブレット状、円柱状、不定形状等の何れの形状であってもよい。

[0027] このような活性白土は、モンモリロナイトを34質量%以上含んでおり、既に述べたように、アンモニアTPD法で測定される128乃至148kJ/molの範囲の吸着熱でのアンモニア脱離量が0.11乃至0.20mmol/g、特に0.11乃至0.17mmol/gの範囲にある。

また、その組成では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3.8乃至8.0、特に3.8乃至7.0の範囲となっている。即ち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が上記範囲よりも高くても低くても、アンモニア脱離量が上記範囲よりも少なく

、この結果、十分な固体酸量が得られず、触媒能（不飽和炭化水素化合物のアルキル化促進機能）が不満足となってしまう。

[0028] このような本発明の活性白土は、後述する実施例に示されているように、オレフィンやジオレフィン類などの不飽和炭化水素化合物の精製触媒として優れた機能を示し、且つその触媒寿命も著しく長く、芳香族炭化水素の精製処理に有効に使用される。

なお、芳香族炭化水素処理用活性白土の精製触媒としての活性や触媒寿命は、粒状白土充填層を通過させた後蒸留により高沸点留分を除去したものについて、オレフィン分の含有量の指標となる臭素指数を求めることにより評価することができる。

実施例

[0029] 本発明を次の実施例で説明する。なお、実施例における測定方法は、以下の通りである。

[0030] (1) モンモリロナイト含有率 (Mont. : XRDによる定量分析)

試料 1 g に 10 vol % エチレングリコール／エタノール溶液を加え、50℃で一晩乾燥させる。

乾燥した試料を乳鉢で粉砕してエチレングリコール処理した試料を得る。試料の測定対象回折ピーク $2\theta = 5$ [deg] と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の測定対象回折ピーク $2\theta = 43.3$ [deg] の面積強度が同程度になるように配合割合を加減して、試料に添加する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の量を決定する。

この混合物をアルミナボールと共に、振動ミルを用い 50 Hz で 20 分間振とうさせて均一化する。

測定角度範囲に応じて、NBS法 [“Standard X-ray diffraction powder patterns”, NBS Monograph, 25 (1971)] で試料をホルダーに充填し、定量測定を行う。

その際の測定条件は、 2θ が 3 ~ 7、20 ~ 27.5 および 42 ~ 44.5 [deg] について、電圧 40 [V] 及び電流 40 [mA] で、D S I

it & S Slit: 2/3、V Slit: 10 [mm]、R Slit 0.3 [mm]、Step: 0.02 [deg]であった。

標準物質として、montmorillonite（エチレングリコール処理したクニピアF）を用い、内部標準法的一种であるmatrix flushing法にしたがい、X線回折図のピーク面積を220%として各試料について相対面積強度比（%）を算出し、モンモリロナイト含有率とした。

[0031] (2) SAR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比)

粉末ろ紙法XRFで測定した結果から、SiとAlの各元素を酸化物として $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を求めた。

[0032] (3) アンモニア脱離量（アンモニアTPD法）

試料約0.1gを日本ベル製TPD-AT-1型昇温脱離装置の石英セル（内径10mm）にセットし、 O_2 ($60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 、1atm) 流通下、383Kまで 10 K min^{-1} で昇温し、到達温度で1hr保った。その後 O_2 を流通させたまま373Kまで放冷した後に真空脱気し、100Torrの NH_3 を導入して30min間吸着させ、その後30min間脱気した後に水蒸気処理を行った。

水蒸気処理としては、100℃で約25Torrの蒸気圧の水蒸気を導入、そのまま30min保ち、30min脱気、再び30min水蒸気導入、再び30min脱気の順に繰り返した。その後 $\text{He } 0.041\text{ mmol s}^{-1}$ を減圧（100Torr、13.3kPa）に保ちながら流通させ、100℃で30min保った後に試料床を 10 K min^{-1} で1073Kまで昇温し、出口気体を質量分析計（ANELVA M-QA 100F）で分析した。W/Fは 13 kg s m^{-3} である。

測定に際しては質量数（m/e）16のマスペクトルを記録した。終了後に1mol%- NH_3/He 標準ガスをさらにヘリウムで希釈して NH_3 濃度0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4mol%, 合計流量が 0.041 mmol s^{-1} となるようにして検出器に流通させ、スペクトルを記録し、アンモニアの検量線を作成して検出器強度を補正した。

得られたTPDスペクトルから酸強度分布 ($C_w/\Delta H$) への変換は、鳥取大学大学院工学研究科／工学部研究報告, 40, 23 (2009) に従って行った。

[0033] (4) 通油試験

芳香族炭化水素成分の測定は、JIS K 2536-3に準拠し、島津製作所(株)製ガスクロマトグラフGC-2010を用いて測定した。また、臭素指数(Br-index、以下、BIと略記)は、平沼産業(株)製電量滴定式BR-7で測定した。

供試油の成分を表1に示す。なお、供試油のBI (BI_o) は646であった。

[0034] [表1]

Compound	Content (mass%)
Benzene	0.0
Toluene	0.0
Ethyl Benzene	9.3
p-Xylene	11.1
m-Xylene	24.9
o-Xylene	16.1
C ₉	33
C ₁₀	4.3
C ₁₁	0.3
C ₁₂	0.2
C ₁₃	0.1
C ₁₄	0.7

[0035] 通油試験は、試料を、24～60 mesh の篩で整粒し、150℃ 3時間乾燥した後、試験に使用した。I. D. $\phi = 10 \text{ mm}$ の試料管に試料を1 g 充填し、温度180℃、圧力1.5 MPa、 $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$ の条件で通油した。12時間毎に採取した試料管出口油のBIを測定し、得られた破過曲線 (break through curve) をA. Wheeler & A. J. Robell, J. Catal., 13, 299 (1969). に記載の下記式で解析して t_s を求めた。

[0036] [数1]

$$\ln \frac{BI}{BI_0} = -r \ln \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-N_T t}{t_s} \right) + \exp \left[N_T - \frac{N_T t}{t_s} \right] \right\}$$

$$r = k_0 / k_A \quad N_T = \frac{k_A W}{F} = \frac{k_A}{(WHSV)} \quad t_s = \frac{WW_s}{F(BI_0)}$$

[0037] ただし、

BI_0 : 入り口BI [mg / 100 g]

BI : t 時間後における出口BI [mg / 100 g]

k_0 : 初期触媒一次反応速度定数 [1 / hr] で k_A 以下の値

k_A : オレフィン吸着速度定数 [1 / hr]

W : 触媒質量 [g]

F : 通油量 [g / hr]

W_s : t_s 時間後における触媒重量あたり吸着した高沸点オレフィン重量 [mg / 100 g]

WHSV : 空間速度 [1 / hr]

[0038] (比較例1)

市販活性白土 (BASF 製 F-124) を用いた。各種測定を行い、結果を表3に示す。

[0039] (実施例1)

産地 A の原料粘土に水を加え濃度 2 w t % とし、攪拌分散後、目開き 45 μ m の篩を通過させ、45 μ m 以上の砂等を除去した（以後、ここまでの処理を篩分処理とする。これは、原料粘土が変わっても同様である。）。その後、水簸により 2 ~ 45 μ m のシルト粒子を回収してから遠心分離して原料粘土を精製した。精製した原料粘土を水に加えて水分 88.6 % の懸濁液 351 g を得た。この懸濁液に濃度 75 % 硫酸を加えた。このとき、乾燥粘土 100 質量部に対して硫酸 (H_2SO_4) 68 質量部（以下、この割合を示す場合は、 $H_2SO_4/Clay$ と表す）、溶液全体に対する硫酸濃度を 4.0 質量%（以下、この割合を示す場合は、 $H_2SO_4/Liquid$ と表す）の割合となるように濃度 75 質量%硫酸を加えた。添加後、90℃で24時間加熱攪拌した。その後、スラリーと同量の濃度 0.5 質量%硫酸で加水分解防止処理後、水洗、乾燥・粗砕して活性白土を得た。酸処理条件は表 2 に示し、得られた活性白土についての各種測定結果は表 3 に示す。また、X 線回折図を図 2 に示す。

[0040] （比較例 2）

産地 B の原料粘土を用いた。篩分処理後、そのまま遠心分離して原料粘土を精製した。その後の酸処理条件を表 2 に記載した以外は、実施例 1 と同様にして酸処理を行い、活性白土を得た。得られた活性白土についての各種測定結果を表 3 に示す。

[0041] （比較例 3）

産地 B の原料粘土を、あらかじめ夾雑するオパールを苛性ソーダで溶脱してから用いた。篩分処理後、水簸により 2 ~ 45 μ m のシルト粒子を回収してから遠心分離後、凍結乾燥し原料粘土を精製した。その後の酸処理条件を表 2 に記載した以外は、実施例 1 と同様にして酸処理を行い、活性白土を得た。得られた活性白土についての各種測定結果を表 3 に示す。

[0042] （実施例 2）

比較例 3 において、篩分処理後、水簸により 2 μ m 以上の粒子を除いてから遠心分離し原料粘土を精製した。その後の酸処理条件を表 2 に記載した以

外は、実施例 1 と同様にして酸処理を行い、活性白土を得た。得られた活性白土についての各種測定結果を表 3 に示す。

[0043] (比較例 4)

産地 C の原料粘土を用いた。篩分処理後、水簸により $2\ \mu\text{m}$ 以上の粒子を除いて回収した液を遠心分離し、 $0.3\sim 2\ \mu\text{m}$ の粘土を得た。その後の酸処理条件を表 2 に記載した以外は、実施例 1 と同様にして酸処理を行い、活性白土を得た。得られた活性白土についての各種測定結果を表 3 に示す。

[0044] (実施例 3)

比較例 4 において、酸処理条件を表 2 に記載した以外は、同様にして行い活性白土を得た。得られた活性白土についての各種測定結果を表 3 に示す。

[0045] (実施例 4)

比較例 4 において、原料粘土を精製するところまでは同様にして行った。その後酸処理を表 2 に記載した条件で行った。但し、酸処理は初めに $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Liquid}=4.0$ 質量%になるように硫酸を仕込み、6 時間後に残りの硫酸を追加して処理を行った（合計の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Liquid}=4.6$ 質量%）。酸処理の温度は 90°C で、処理時間は合計で 24 時間加熱攪拌した。その後の処理は、比較例 4 と同様にして行い、活性白土を得た。得られた活性白土についての各種測定結果を表 3 に示す。

[0046] (実施例 5)

産地 D の原料粘土を用いた以外は、実施例 3 と同様にして行い、活性白土を得た。得られた活性白土について各種測定結果を表 3 に示す。

[0047] (実施例 6)

産地 E の原料粘土を、あらかじめ、 NaHCO_3 で活性ベントナイト化してから用いた。それ以外は、実施例 3 と同様にして行い、活性白土を得た。得られた活性白土についての各種測定結果を表 3 に示す。また、その酸強度分布を図 1 に示した。

[0048]

[表2]

	篩分 [μm]	H ₂ SO ₄ /Clay [質量部]	H ₂ SO ₄ /Liquid [質量%]
実施例1	2~45	68	4.0
比較例2	<45	64	5.2
比較例3	2~45	68	4.0
実施例2	<2	58	4.0
比較例4	0.3~2	89	9.9
実施例3	0.3~2	58	4.0
実施例4	0.3~2	68	4.6 [*]
実施例5	0.3~2	58	4.0
実施例6	0.3~2	58	4.0

* : 最終の硫酸濃度

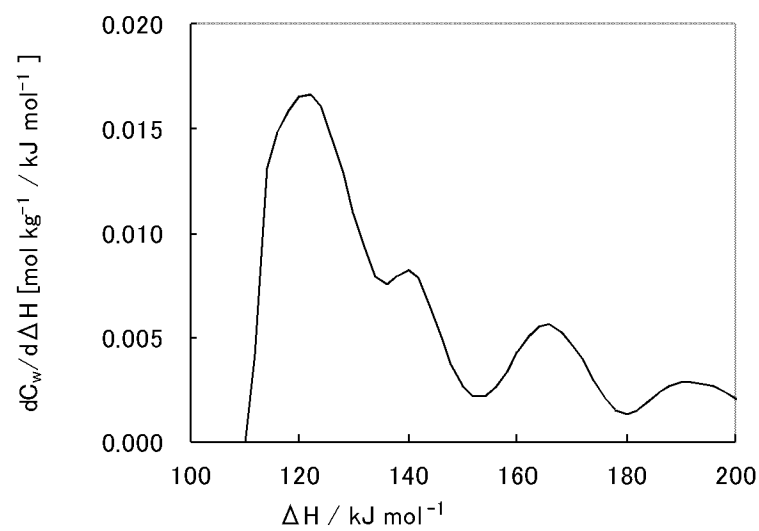
[0049] [表3]

	Mont. [質量]	SAR [—]	NH ₃ 脱離量 [mmol/g]	飽和吸着時間 t _s [hr]
比較例1	31	6.2	0.14	776
実施例1	36	6.1	0.12	795
比較例2	16	9.9	0.07	621
比較例3	40	5.1	0.08	770
実施例2	53	5.1	0.11	795
比較例4	20	7.3	0.09	652
実施例3	55	4.4	0.14	876
実施例4	52	4.6	0.14	885
実施例5	59	4.0	0.11	972
実施例6	66	4.6	0.16	822

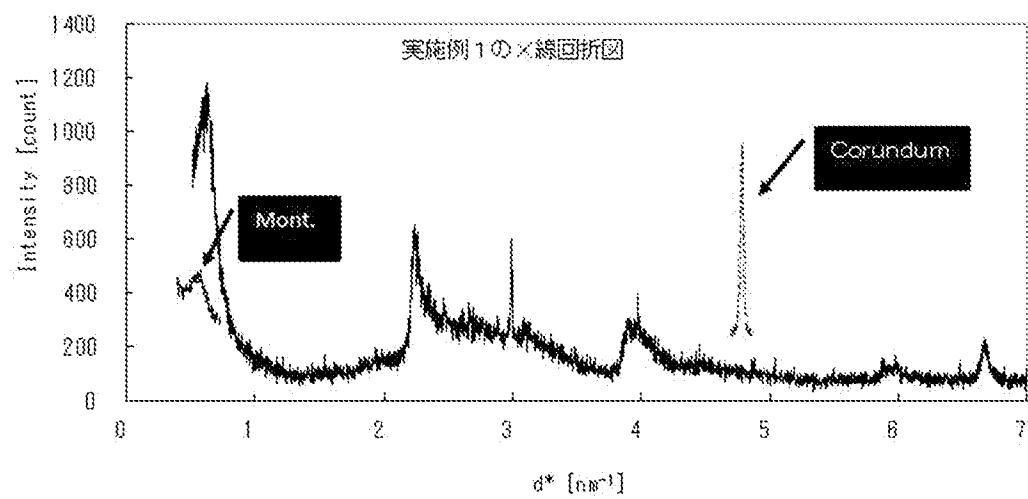
請求の範囲

- [請求項1] モンモリロナイト含有率が34質量%以上、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3.8乃至8.0の範囲にあり、アンモニアTPD法で測定される128乃至148 kJ/molの範囲の吸着熱でのアンモニア脱離量が0.11乃至0.20 mmol/gの範囲にあることを特徴とする芳香族炭化水素処理用活性白土。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J21/16(2006.01)i, C01B33/40(2006.01)i, C10G25/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/16, C01B33/40, C10G25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-061310 A (Shin Daikyowa Sekiyu Kagaku Kabushiki Kaisha), 08 March 1989 (08.03.1989), page 2, lower left column, lines 2 to 6; comparative example 1; table 1 (Family: none)	1
A	JP 11-179202 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 06 July 1999 (06.07.1999), claims; paragraph [0001]; examples & US 6120595 A & EP 925829 A1 & DE 69822772 T & DE 69822772 D & TW 412439 B & ID 21607 A & MY 119655 A	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2013 (15.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-095436 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claim 1; examples & US 2011/0166011 A1 & EP 2325142 A1 & WO 2010/032568 A1 & KR 10-2011-0073458 A & TW 201012753 A	1
A	WO 2010/116603 A1 (Japan Petroleum Energy Center (JPEC)), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; paragraphs [0035], [0036] & US 2012/0000819 A1 & EP 2415850 A1 & CN 102369261 A	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J21/16(2006.01)i, C01B33/40(2006.01)i, C10G25/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J21/16, C01B33/40, C10G25/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 64-061310 A（新大協和石油化学株式会社） 1989.03.08, 第2頁左下欄第2-6行, 比較例1, 表1 (ファミリーなし)	1
A	JP 11-179202 A（水澤化学工業株式会社） 1999.07.06, 【特許請求の範囲】,【0001】,【実施例】 & US 6120595 A & EP 925829 A1 & DE 69822772 T & DE 69822772 D & TW 412439 B & ID 21607 A & MY 119655 A	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-095436 A (水澤化学工業株式会社) 2010.04.30, 【請求項1】, 【実施例】 & US 2011/0166011 A1 & EP 2325142 A1 & WO 2010/032568 A1 & KR 10-2011-0073458 A & TW 201012753 A	1
A	WO 2010/116603 A1 (一般財団法人石油エネルギー技術センター) 2010.10.14, 【特許請求の範囲】, 【0035】, 【0036】 & US 2012/0000819 A1 & EP 2415850 A1 & CN 102369261 A	1