

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238391

(P2004-238391A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl.⁷

C07C 37/82

C07C 39/30

F I

C07C 37/82

C07C 39/30

テーマコード (参考)

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-414199 (P2003-414199)
 (22) 出願日 平成15年12月12日 (2003.12.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-9081 (P2003-9081)
 (32) 優先日 平成15年1月17日 (2003.1.17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
 (72) 発明者 吉川 貴浩
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 渡辺 正敏
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 岩山 一由
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 Fターム(参考) 4H006 AA02 AD17 BB14 DA15 FC52
 FE13 FE75

(54) 【発明の名称】 ジクロロフェノール分離方法

(57) 【要約】

【課題】 2, 5 - D C P を含む D C P 異性体混合物から、2, 5 - D C P を経済的に分離する。

【解決手段】 2, 5 - D C P を含む D C P 異性体混合物から、2, 5 - D C P を吸着分離するに際し、フォージャサイト型吸着剤と1 - ヘキサノール脱着剤により、経済的に2, 5 - D C P を分離できる。すなわち、フォージャサイト型ゼオライト吸着剤を用いて、2, 5 - D C P を含有する混合物から2, 5 - D C P を吸着分離する際に、脱着剤として、1 - ヘキサノールを用いることを特徴とする D C P 異性体の分離方法を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジクロロフェノール異性体混合物をゼオライトを含む吸着剤と接触させることを特徴とするジクロロフェノール分離方法。

【請求項 2】

ゼオライトがフォージャサイト型ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 記載のジクロロフェノール分離方法。

【請求項 3】

炭素数 3 ~ 7 の脂肪族アルコール及び炭素数 3 ~ 7 の脂環式アルコールから選ばれる少なくとも一種を脱着剤として用いることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のジクロロフェノール分離方法。

10

【請求項 4】

脱着剤が、1 - ブタノール、1 - ペンタノール及び 1 - ヘキサノールから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 3 記載のジクロロフェノール分離方法。

【請求項 5】

実質的に 3, 5 - ジクロロフェノールを含有していないジクロロフェノール異性体混合物とフォージャサイト型ゼオライトとを接触させ、2, 5 - ジクロロフェノールをラフィネート成分として分離することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載のジクロロフェノール分離方法。

【請求項 6】

フォージャサイト型ゼオライトがナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、銀イオンおよび鉛イオンから選ばれる少なくとも一つを含有していることを特徴とする請求項 5 記載のジクロロフェノール分離方法。

20

【請求項 7】

フォージャサイト型ゼオライトがナトリウムイオンを含有していることを特徴とする請求項 6 記載のジクロロフェノール分離方法

【請求項 8】

フォージャサイト型ゼオライトが鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、銀イオンのいずれか一つを含有していることを特徴とする請求項 7 記載のジクロロフェノール分離方法。

30

【請求項 9】

フォージャサイト型ゼオライトが Y 型ゼオライトであることを特徴とする請求項 5 ~ 8 のいずれか一項記載のジクロロフェノール分離方法。

【請求項 10】

脱着剤が 1 - ヘキサノールであることを特徴とする請求項 5 ~ 9 のいずれか一項記載のジクロロフェノール分離方法。

【請求項 11】

2, 3 - ジクロロフェノール、2, 4 - ジクロロフェノール及び 2, 5 - ジクロロフェノールを含有するジクロロフェノール異性体混合物とフォージャサイト型ゼオライトを接触させ、2, 5 - ジクロロフェノールをラフィネート成分として分離することを特徴とする請求項目 1 ~ 4 のいずれか記載のジクロロフェノール分離方法。

40

【請求項 12】

フォージャサイト型ゼオライトがナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、銀イオン、鉛イオンおよびセシウムイオンから選ばれた少なくとも一つを含有していることを特徴とする請求項 11 記載のジクロロフェノール分離方法。

【請求項 13】

フォージャサイト型ゼオライトがカリウムイオンを含有している Y 型ゼオライトであることを特徴とする請求項 12 記載のジクロロフェノール分離方法。

50

【請求項 14】

脱着剤が 1 - ブタノールであることを特徴とする請求項 11 ~ 13 のいずれか一項記載のジクロロフェノール分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジクロロフェノール（以下 DCP と略す）異性体を主成分とする混合物から特定の異性体を分離する方法に関する。特に 2, 5 - DCP などゼオライトを含む吸着剤を用いて、吸着分離する方法に関する。DCP 異性体のなかで、例えば 2, 5 - DCP は除草剤原料として極めて重要である。

10

【背景技術】

【0002】

1, 2, 4 - トリクロロベンゼンを加水分解して得られる混合物には、2, 4 - DCP、2, 5 - DCP、3, 4 - DCP が存在している。

【0003】

また、1, 2, 3 - トリクロロベンゼンと 1, 2, 4 - トリクロロベンゼンの混合物を加水分解して得られる混合物には、2, 3 - DCP、2, 4 - DCP、2, 5 - DCP、2, 6 - DCP および 3, 4 - DCP が存在している。これらの異性体のうち、2, 6 - DCP、3, 4 - DCP は、他の 3 異性体との沸点差が大きく蒸留で分離することができるが、2, 3 - DCP と 2, 4 - DCP 及び 2, 5 - DCP の間の沸点差は小さい。即ち、2, 3 - DCP 206、2, 4 - DCP 209 - 210、2, 5 - DCP 211、2, 6 - DCP 218 - 220、3, 4 - DCP 253 であり、蒸留で高純度の 2, 5 - DCP を得ることは殆ど不可能である。

20

【0004】

2, 5 - DCP を高純度で得る工業的な方法としては、晶析法がある。晶析法は、2, 5 - DCP と 2, 4 - DCP の混合物から融点差即ち 2, 4 - DCP 42、2, 5 - DCP 58 を利用して、融点の高い 2, 5 - DCP を結晶化させて分離する（例えば、特許文献 1 参照カラム 1 ~ 3）方法である。しかし、晶析法は収率が 30 - 40 % と低く、2, 5 - DCP と融点に近い 2, 3 - DCP すなわち 2, 3 - DCP 58 が含まれていると高純度の 2, 5 - DCP が得られないことが課題である。

30

【0005】

また、晶析法で分離しきれなかった 2, 5 - DCP を回収する方法として、2, 4 - DCP と 2, 5 - DCP の反応性の差、即ち硫酸と反応させると 2, 5 - DCP が選択的にエステル化し、生成したエステルを水蒸気蒸留すると 2, 5 - DCP が選択的に加水分解することを利用して、生成した硫酸エステルを抽出で分離し、それを加水分解しながら蒸留することにより高純度の 2, 5 - DCP を得る方法（例えば、特許文献 1 参照）が開示されている。しかし、この方法では多量の発煙硫酸を使うためコストがかかることと、晶析の後にエステル化、抽出、加水分解、蒸留とプロセスが長くなるという課題がある。

【0006】

晶析法の回収率を上げる方法として、2, 3 - DCP、2, 4 - DCP、2, 5 - DCP の混合物に尿素加えて 2, 5 - DCP を晶析させ、結晶を水 - トルエン系で抽出し、トルエンを蒸留分離して 2, 5 - DCP を得る（例えば、特許文献 2 参照）方法がある。しかし、この方法では晶析、濾過、抽出、蒸留とプロセスが長いことと多量の水及びトルエンを使用するため大量生産には向かないのが課題である。

40

【0007】

2, 5 - DCP 製造コストを低減するために、2, 5 - DCP の分離コストを削減することと収率を上げることは極めて重要な課題の一つである。

【特許文献 1】米国特許第 3, 412、145 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 3, 462、498 号明細書

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

2, 5 - D C Pを含むD C P異性体混合物から2, 5 - D C Pを効率的に分離し、純度の高い2, 5 - D C Pを経済的に回収する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した結果、「ジクロロフェノール異性体混合物をゼオライトを含む吸着剤と接触させることを特徴とするジクロロフェノール分離方法」により、D C P異性体を効率的に製造できることを見出し、本発明に到達した。

【発明の効果】

【0010】

2, 5 - D C Pを含むD C P異性体混合物から、2, 5 - D C Pを吸着分離するに際し、フォージャサイト型ゼオライト吸着剤と1 - ヘキサノール脱着剤により、経済的に2, 5 - D C Pを分離できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に適用される2, 5 - D C Pなどを含むD C P異性体混合物としては、1, 2, 4 - トリクロロベンゼンの加水分解によって得られたD C P異性体混合物、或いは、このD C P異性体混合物中の3, 4 - D C P成分を蒸留で3, 4 - D C P濃度を減少させたD C P異性体混合物、或いは、このD C P異性体混合物中の2, 5 - D C P成分を、分別晶析法で2, 5 - D C P濃度を減少させたD C P異性体混合物、或いは、1, 2, 4 - トリクロロベンゼンと1, 2, 3 - トリクロロベンゼンの混合物を加水分解することによって得られたD C P異性体混合物、或いは、このD C P異性体混合物中の2, 6 - D C P及び3, 4 - D C P成分を蒸留で2, 6 - D C P及び3, 4 - D C P濃度を減少させたD C P異性体混合物などを使用することができる。

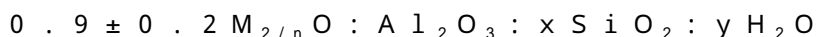
【0012】

本発明に用いられる吸着剤に含まれるゼオライトは、分離対象化合物を吸着できる細孔を有するゼオライトであることが必要である。好ましいゼオライトとしてはフォージャサイト型ゼオライトを挙げることが出来る。フォージャサイト型ゼオライトとしては、合成品がゼオライト含量が高いことから好ましく用いられる。

【0013】

本発明において好ましく使用されるフォージャサイト型ゼオライトは、次式で示される結晶性アルミノシリケートである。

【0014】



ここで、Mはカチオンを示し、nはその原子価を示す。xが3未満をX型、xが3以上をY型として分類されるが、何れのゼオライトも好ましく利用できる。yは水和の程度により異なる。

【0015】

ゼオライトに含まれるカチオンはイオン交換により、合成されたゼオライト中に主に含まれるナトリウムイオンと置き換えることができる。カチオン交換の方法は通常、目的のカチオンを含む化合物、例えば塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物などの水溶液にゼオライトを接触させることにより実施される。イオン交換率はカチオンの種類により異なるが水溶液中に含まれる量やイオン交換処理回数により任意に設定することができる。イオン交換後には十分に水洗し、交換されて水溶液中に溶出したナトリウムイオンやそのカウンターアニオンである例えば塩素イオン、硝酸イオンなどを除去するのが好ましい。

【0016】

カチオン交換率の測定は、原子吸光法、I C P法、蛍光X線法など公知の分析法により求めることが出来る。

10

20

30

40

50

【0017】

一般に吸着剤は、成形して用いる。成形体はゼオライトのみを固めたものでも、アルミナ、粘土などのバインダーと共に造粒したものでも良い。造粒の仕方は、例えばアルミナなどのバインダーと共に混練りした後、押し出し機で押し出し、マルメライザーでマルメることによって作ることができる。その粒径は、通常、0.1 mm以上である。これ以上であれば圧損を大きくすることなく分離が可能である。大きさの上限は通常5 mmであるが、拡散を有利に進めるために、粒径は小さい方が好ましい。1 mm以下が好ましくさらに好ましくは0.5 mm以下である。

【0018】

ゼオライトを含む吸着剤は、使用する前に予めゼオライト中の結晶水を必要に応じて除去するのが好ましい。通常は200～600 で加熱することにより、結晶水を除去することができる。

10

【0019】

本発明の吸着剤を用いて、DCP異性体混合物から2,5-DCPなどの異性体を吸着分離するための吸着分離技術は、いわゆるクロマト分取法であってもよいし、また擬似移動床による吸着分離方法でもよい。擬似移動床による分離が、特定の1異性体を分離して製造する場合には、最も好ましく用いられる。

【0020】

擬似移動床による連続的吸着分離技術は基本的操作として、次に示す吸着操作、濃縮操作、脱着操作及び脱着剤回収操作を連続的に循環して実施される。

20

(1) 吸着操作：DCP異性体混合物がフォージャサイト型ゼオライトの吸着剤と接触し、強吸着成分が選択的に吸着される。弱吸着成分はラフィネート成分として高純度化され後で述べる脱着剤と共に回収される。

(2) 濃縮操作：強吸着成分を選択的に吸着した吸着剤は後で述べるエクストラクトの一部と接触させられ、吸着剤上に非選択的に吸着している弱吸着成分が追い出され強吸着成分が高純度化される。

(3) 脱着操作：高純度化された強吸着成分は脱着剤によって吸着剤から追い出され、脱着剤を伴ってエクストラクト成分として回収される。

(4) 脱着剤回収操作：実質的に脱着剤のみを吸着した吸着剤は、ラフィネート流れの一部と接触させられ該吸着剤に含まれる脱着剤の一部が脱着剤回収流れとして回収される。

30

【0021】

本発明において、フォージャサイト型ゼオライトに対してDCP各異性体の内2,5-DCPが弱吸着成分であり、2,3-DCP、2,4-DCP、2,6-DCP、3,4-DCPが強吸着成分である。従って、2,5-DCPはラフィネート成分として脱着剤と共に回収することができる。

【0022】

上記、擬似移動床による吸着分離操作を模式的に示したのが図1である。吸着剤を充填した吸着室1～12が連続的に循環して連結されている。

【0023】

脱着剤は、吸着剤に吸着した強吸着成分を脱着する働きをすると同時に吸着操作においては脱着剤が吸着剤に吸着された状態でDCP異性体混合物が供給され吸着剤に吸着されている脱着剤を脱着し吸着することとなる。従って、脱着剤は吸着分離において極めて重要な働きをしている。吸着分離法で分離された成分は脱着剤との混合物であるので、その後蒸留分離する必要がある。このことから、脱着剤はDCPとの沸点差が大きいことが要求される。また脱着剤は、使用中、分解したり、他の化合物に変換したりしない熱的、化学的に安定な化合物ほど好ましい。

40

【0024】

DCP異性体を吸着分離により回収するのに好ましい脱着剤について鋭意検討した結果、炭素数3～7の脂肪族アルコール及び炭素数3～7の脂環式アルコールが最も好ましいことが明らかとなった。炭素数3～7の脂肪族アルコール及び炭素数3～7の脂環式アル

50

コールのうちでも、1-ブタノール（沸点117.7）、1-ペンタノール（沸点136-138）及び1-ヘキサノール（沸点156.5）が特に好ましい。

【0025】

本発明において、実質的に3,5-DCPを含有していないDCP異性体混合物とフォージャサイト型ゼオライトを含む吸着剤とを接触させ、2,5-DCPをラフィネート成分として分離するのが好ましい。3,5-DCPを含有していないDCP異性体混合物としては、1,2,3-トリクロロベンゼンと1,2,4-トリクロロベンゼンの混合物を加水分解して得られたDCP異性体混合物などがあげられる。この時、ゼオライトはナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、銀イオンおよび鉛イオンから選ばれる少なくとも一つのカチオンを含んでいるのが好ましく、その中でもナトリウムイオンを含有しているものが特に好ましい。ゼオライトはY型ゼオライトが好ましい。脱着剤は、炭素数3~7の脂肪族アルコール及び炭素数3~7の脂環式アルコールが好ましい。炭素数3~7の脂肪族アルコール及び炭素数3~7の脂環式アルコールのうちでも、1-ブタノール、1-ペンタノール及び1-ヘキサノールがより好ましく、その中でも1-ヘプタノールが特に好ましい。特に、ナトリウムイオンを含むY型ゼオライトと1-ヘプタノールの組み合わせが好ましい。

10

【0026】

また、本発明において、2,3-DCP、2,4-DCP及び2,5-DCPを含有するDCP異性体混合物とフォージャサイト型ゼオライトを含む吸着剤とを接触させ、2,5-DCPをラフィネート成分として分離するのが好ましい。2,3-DCP、2,4-DCP及び2,5-DCPを含有するDCP異性体混合物としては、トリクロロベンゼン異性体混合物を加水分解して得られたDCP異性体混合物中の2,6-DCP及び3,4-DCP成分を蒸留で2,6-DCP及び3,4-DCP濃度を減少させたDCP異性体混合物などがあげられる。この時、ゼオライトはナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、銀イオン、鉛イオンおよびセシウムイオンから選ばれる少なくとも一つのカチオンを含んでいるのが好ましく、その中でもカリウムイオンを含有しているものが特に好ましい。脱着剤は1-ブタノールが好ましい。特に、カリウムイオンを含むY型ゼオライトと1-ブタノールの組み合わせが好ましい。

20

30

【0027】

また、本発明において、実質的に3,5-DCPを含有していないDCP異性体混合物とフォージャサイト型ゼオライトを含む吸着剤とを接触させ、2,5-DCPをラフィネート成分として分離するに際し、2,6-DCP及び/または3,4-DCPの含有量を少なくしたい時、ゼオライトはナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、銀イオンおよび鉛イオンから選ばれる少なくとも一つのカチオンを含んでいるのが好ましく、その中でもナトリウムイオンを含有しているものが特に好ましい。カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、銀イオンおよび鉛イオンから選ばれる少なくとも一つのカチオン及びナトリウムイオンを含んでいるものが最も好ましい。ゼオライトはY型ゼオライトが好ましい。脱着剤は、炭素数3~7の脂肪族アルコール及び炭素数3~7の脂環式アルコールが好ましい。炭素数3~7の脂肪族アルコール及び炭素数3~7の脂環式アルコールのうちでも、1-ブタノール、1-ペンタノール及び1-ヘキサノールがより好ましく、その中でも1-ヘプタノールが特に好ましい。特に、ナトリウムイオン及び鉛イオンを含むY型ゼオライトと1-ヘプタノールの組み合わせが好ましい。

40

【実施例】

【0028】

（吸着剤の調製）

吸着剤 1

50

ナトリウムタイプ Y 型ゼオライト (以下 Na - Y と表す。) (東ソー (株) 製・ゼオラム Na - Y 粉末品; $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 5.5) 成型品 (0.4 m 押し出しマルメ造粒品) をそのまま利用した。この吸着剤を吸着剤 1 とする。

【0029】

吸着剤 2

ナトリウムタイプ X 型ゼオライト (以下 Na - X と表す。) (東ソー (株) 製・ゼオラム Na - X 粉末品; $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 2.5) 成型品 (球状品 14 ~ 20 mesh) をそのまま利用した。この吸着剤を吸着剤 2 とする。

【0030】

吸着剤 3

500 で 60 分間焼成した上記 Na - Y 30 g を 10 重量% の KNO_3 溶液 120 cc と 80 、30 分間接触させた。純水で洗浄後、再び 10 重量% の KNO_3 溶液 120 cc と 80 、30 分間接触させた。この操作を 8 回繰り返した。その後、純水でバッチ的に 6 回水洗した。この K - Y 型ゼオライトを 120 で乾燥した。この吸着剤を吸着剤 3 とする。

10

【0031】

吸着剤 4

イオン交換に用いたゼオライトを上記 Na - X とした以外は、吸着剤 3 と同様にして、吸着剤の調製を行った。この K - X 型ゼオライトを吸着剤 4 とする。

【0032】

吸着剤 5

500 で 60 分間焼成した上記 Na - Y 30 g に CsNO_3 7.57 g を純水 150 cc に溶解し、80 で 30 分間接触させた。純水で洗浄後、再び同濃度の CsNO_3 溶液 150 cc と 80 、30 分間接触させた。この操作を 4 回繰り返した。その後、純水でバッチ的に 6 回水洗した。この Cs - Na - Y 型ゼオライトを 120 で乾燥した。この吸着剤をそれぞれ吸着剤 5 とする。

20

【0033】

吸着剤 6 ~ 8

イオン交換に用いたゼオライトを K - Y 30 g とした以外は、吸着剤 5 と同様にして調製を行った Cs - K - Y 型ゼオライトを吸着剤 6、イオン交換に Na - X を用い CsNO_3 使用量を 11.91 g とした以外、吸着剤 5 と同様にして調製を行った Cs - Na - X 型ゼオライトを吸着剤 7、イオン交換に K - X を用い CsNO_3 使用量を 11.91 g とした以外、吸着剤 5 と同様にして調製を行った Cs - Na - X 型ゼオライトを吸着剤 8 とする。

30

【0034】

吸着剤 9

500 で 60 分間焼成した上記 Na - Y 30 g に $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4.98 g を純水 150 cc に溶解し、80 で 30 分間接触させた。その後、純水でバッチ的に 6 回水洗した。この Mg - Na - Y 型ゼオライトを 120 で乾燥した。この吸着剤をそれぞれ吸着剤 9 とする。

40

【0035】

吸着剤 10 ~ 16

イオン交換に用いた硝酸塩をそれぞれ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4.59 g、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 4.11 g、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 5.07 g、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 6.43 g、 AgNO_3 6.60 g とした以外は、吸着剤 9 と同様にして、吸着剤の調製を行った Ca - Na - Y 型ゼオライト、Sr - Na - Y 型ゼオライト、Ba - Na - Y 型ゼオライト、Pb - Na - Y 型ゼオライト、Ag - Na - Y 型ゼオライトをそれぞれ吸着剤 10 ~ 14、イオン交換に用いたゼオライトを K - Y 30 g、硝酸塩を $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 6.43 g とした以外は、吸着剤 9 と同様にして調製を行った Pb - K - Y 型ゼオライトを吸着剤 15、イオン交換に用いたゼオライトを Cs - K - Y 30 g、硝酸塩を $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 5.07 g とした

50

以外は、吸着剤 9 と同様にして調製を行った B a - C s - K - Y 型ゼオライトを吸着剤 1 6 とする。

【 0 0 3 6 】

(吸着選択率の定義)

実施例におけるバッチ式評価では、吸着剤の吸着性能を式 (1) の吸着選択率 () で表す。

【 0 0 3 7 】

【 数 1 】

$$\alpha_{A/B} = \frac{(A \text{ 成分の重量分率} / B \text{ 成分の重量分率})_S}{(A \text{ 成分の重量分率} / B \text{ 成分の重量分率})_L} \quad 10$$

【 0 0 3 8 】

ここで、A , B は各成分の 1 つを示し、S は吸着相を、L は吸着相と平衡状態にある液相を示す。

【 0 0 3 9 】

上記吸着選択率 (A / B) の値が 1 より大きい時、A 成分が選択的に吸着され、1 より小さい時は、B 成分が選択的に吸着される。また、上記吸着選択率 (A / B) の値が 1 より大きい吸着剤、或いは 1 より小さく 0 に近い吸着剤ほど A と B の吸着分離が容易になる。A / B が 1 近くでは成分 A と B は分離できないことを示す。また、A が供給原料成分中で最大吸着強さを示す成分、B が脱着剤 (以下 " D E S " と略す) である場合、A / B の値は 1 に近いほど好ましい。著しく大きい時には、吸着された成分を十分に脱着出来ない。一方、1 より著しく小さい時には、脱着剤が吸着剤に強く吸着され、次に吸着される成分の吸着が十分に出来ない。

【 0 0 4 0 】

実施例 1 ~ 8

吸着剤 1 及び 9 ~ 1 5 を予め、5 0 0 、一時間焼成し、デシケーター中で冷却した。吸着剤 1 . 7 g と供給原料 2 . 5 m l を内容積 5 m l のオートクレーブ内に充填し、密封した。1 3 0 で 3 0 分間、時々攪拌しながら放置した。供給原料液および吸着平衡状態の液相をガスクロマトグラフと液クロマトグラフを用いて分析した。その分析結果を用いて吸着選択率を式 (1) に従って計算した。使用した供給原料は n - ノナン (以下 " n - C 9 " と略す)、2 , 3 -、2 , 4 -、2 , 5 -、2 , 6 -、3 , 4 - D C P 及び脱着剤を混合した液であり、その組成 (重量比) は次の通りであった。n - C 9 は吸着剤に吸着されない内部標準物質として用いた。

【 0 0 4 1 】

n-C9 : 2,3-DCP:2,4-DCP:2,5-DCP:2,6-DCP:3,4-DCP:DES
= 4 : 4 : 4 : 4 : 4 : 1 : 1 8

脱着剤として、1 - ヘキサノール (1-HexOH と略す) を用いて吸着選択率を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

比較例 1

吸着剤を吸着剤 1 6 とした以外は、実施例 1 と同様にして、吸着分離を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

表 1 から明らかなように、吸着剤 1 及び 9 ~ 1 5 を用いると、3 , 5 - D C P を含まない D C P 異性体混合物の中で、2 , 5 - D C P が最も吸着力が弱く、2 , 5 - D C P をラ

フィネート成分として分離できることが分かった。

【0044】

【表1】

表1

実施例 比較例	吸着剤	α DES /2,5-DCP	α 2,6-DCP /2,5-DCP	α 2,3-DCP /2,5-DCP	α 2,4-DCP /2,5-DCP	α 3,4-DCP /2,5-DCP
実施例 1	Na-Y	1.41	1.31	2.47	2.50	1.48
実施例 2	Mg-Na-Y	9.93	2.44	3.36	3.01	1.86
実施例 3	Ca-Na-Y	3.83	1.81	2.22	2.04	1.30
実施例 4	Sr-Na-Y	4.62	2.67	2.69	2.70	1.67
実施例 5	Ba-Na-Y	3.08	1.43	1.71	1.88	1.20
実施例 6	Pb-Na-Y	2.80	2.78	2.11	2.43	1.40
実施例 7	Ag-Na-Y	1.02	1.34	2.16	2.08	1.39
実施例 8	Pb-K-Y	1.52	1.78	2.60	1.70	1.53
比較例 1	Ba-Cs-K-Y	1.22	0.97	2.12	1.27	1.80

10

20

【0045】

実施例 9 ~ 15

吸着剤を吸着剤 1 ~ 4 及び 6 ~ 8、供給原料組成を以下のものにした以外は、実施例 1 と同様にして吸着分離を行った。

供給液組成（重量比）は次の通りであった。n-C9 は吸着剤に吸着されない内部標準物質として用いた。

【0046】

n-C9 : 2,3-DCP : 2,4-DCP : 2,5-DCP : DES

= 4 : 4 : 4 : 4 : 18

脱着剤として、1-ブタノール(1-BuOHと略す)を用いて吸着選択率を評価した。結果を

30

表 2 に示す。

【0047】

比較例 2

吸着剤を吸着剤 5 とした以外は、実施例 10 と同様にして吸着分離を行った。その結果を表 2 に示す。

【0048】

表 2 から明らかのように、吸着剤 1 ~ 4 及び 6 ~ 8 を用いると、2,6-DCP、3,4-DCP、3,5-DCP を含まない DCP 異性体混合物の中で 2,5-DCP が最も吸着力が弱く、2,5-DCP をラフィネート成分として分離できることが分かった。

【0049】

40

【表 2】

表 2

実施例 比較例	吸着剤	α DES /2,5-DCP	α 2,3-DCP /2,5-DCP	α 2,4-DC /2,5-DCP
実施例 9	Na-Y	6.25	2.53	2.02
実施例 10	Na-X	4.82	2.31	3.01
実施例 11	K-Y	2.48	2.85	2.99
実施例 12	K-X	0.77	3.16	2.89
実施例 13	Cs-Na-X	0.19	1.99	1.87
実施例 14	Cs-K-Y	0.63	1.79	1.20
実施例 15	Cs-K-X	0.21	2.14	1.90
比較例 2	Cs-Na-Y	0.61	1.33	0.95

10

【0050】

実施例 16

予め500、1時間焼成し、デシケーター中で冷却した。この吸着剤を吸着カラム（内径4.6mm、長さ1000mm）に最密充填した。このカラムを150のオイルバスに浸し、脱着剤1-ヘキサノールでカラム内を液置換した。脱着剤を1.5ml/min.（20）で流通しながら、カラム温度が150になるように安定化させた。供給原料（組成を下記に示す）1.5mlをパルス的に送入した。カラム出口の液組成変化を時間と共に分析し、流出曲線を調べた。その結果を図2に示した。この結果から、2,5-DCPが最も早く流出してくることが分かった。このことから、2,5-DCPを非吸着成分であるラフィネート成分として分離出来ることが分かった。

20

【0051】

原料組成

n-ノナン	5重量%
2,3 DCP	15重量%
2,4 DCP	15重量%
2,5 DCP	15重量%
2,6 DCP	15重量%
3,4 DCP	15重量%
1-ヘキサノール	20重量%

30

【産業上の利用可能性】

【0052】

2,5-DCPを含むDCP異性体混合物から、2,5-DCPを吸着分離するに際し、フォーサイト型ゼオライト吸着剤と1-ヘキサノール脱着剤により、経済的に2,5-DCPを分離できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の実施態様である擬似移動床による吸着分離操作を模式的に示す図である。

【図2】本発明の実施例2における吸着分離性能を示す図である。

【符号の説明】

【0054】

1～12：吸着室

50

- 13 : 脱着剤供給ライン
- 14 : エクストラクト抜き出しライン
- 15 : 異性体混合物供給ライン
- 16 : ラフィネート抜き出しライン
- 17 : 脱着剤回収ライン
- 18 : バルブ

【 図 1 】

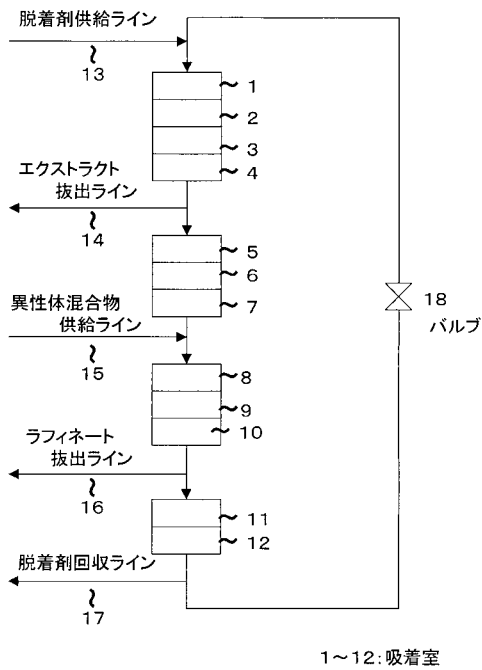


図1 疑似移動床吸着分離操作の模式図

【 図 2 】

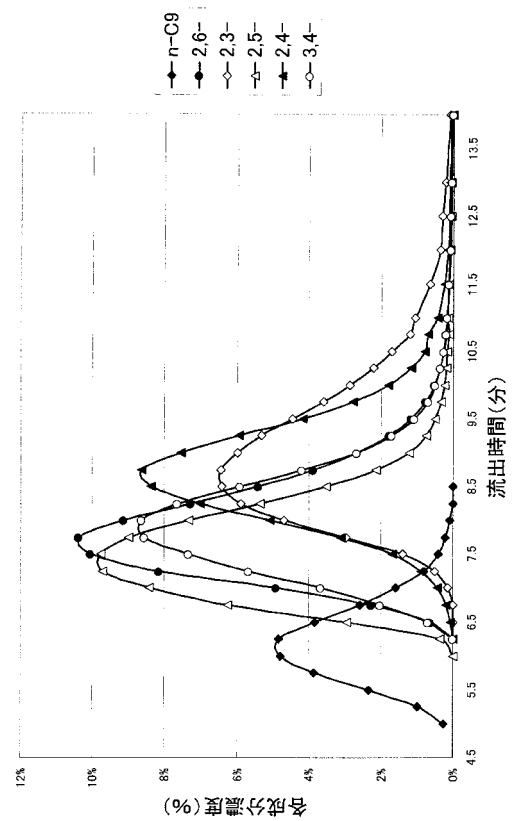


図2 流出曲線