

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4360909号
(P4360909)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 6/12 (2006.01)
B O 1 J 29/26 (2006.01)
B O 1 J 29/44 (2006.01)
C O 7 C 7/12 (2006.01)
C O 7 C 7/14 (2006.01)

C O 7 C 6/12
 B O 1 J 29/26 M
 B O 1 J 29/44 M
 C O 7 C 7/12
 C O 7 C 7/14

請求項の数 19 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-538106 (P2003-538106)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月18日(2002.10.18)
 (65) 公表番号 特表2005-506376 (P2005-506376A)
 (43) 公表日 平成17年3月3日(2005.3.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2002/000732
 (87) 国際公開番号 W02003/035589
 (87) 国際公開日 平成15年5月1日(2003.5.1)
 審査請求日 平成17年6月21日(2005.6.21)
 (31) 優先権主張番号 01131953.4
 (32) 優先日 平成13年10月22日(2001.10.22)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 502355370
 中国石油化工股▲分▼有限公司
 中華人民共和国北京市朝▲陽▼区惠新▲東
 ▼街甲6号
 (73) 特許権者 504150368
 中国石油化工股▲分▼有限公司上海石油化
 工研究院
 中華人民共和国上海市浦東新区浦東北路 1
 6 5 8 号
 (74) 代理人 110000040
 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナ
 ズ
 (72) 発明者 ▲謝▼ 在▲庫▼
 中華人民共和国上海市浦東新区浦東北路 1
 6 5 8 号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トルエンの選択的不均化方法、トルエンとC₉、C₉+芳香族炭化水素との不均化およびアルキル交換反応方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トルエンの選択的不均化とトルエンおよびC₉+芳香族の不均化およびアルキル交換とのための方法であって、下記の(a)、(b)および(c)の工程を含む方法。

a) 脱ヘプタン塔中で分離後の再生ユニット(reforming unit)および芳香族抽出ユニットから得られた、脱ペンタンされている芳香族豊富なオイルから分離されるトルエンおよびベンゼン流ならびにC₈+芳香族流を、芳香族分留ユニットに導入する。

b) 前記芳香族分留ユニットにおいて分離されたトルエン流の一部を、p-キシレン豊富なC₈芳香族およびベンゼン流を生成するトルエン選択的不均化反応を行うために、トルエン選択的不均化ユニットに導入し、生成したp-キシレン豊富なC₈芳香族およびベンゼン流を、芳香族分離を行うために芳香族分留ユニットへ加える、または前記トルエン選択的不均化ユニット(present unit)において芳香族分離を行う。分離された混合キシレンは、p-キシレン分離ユニットへ供給される。

c) 前記芳香族分留ユニットにおいて分離されたトルエン流の他の一部およびC₉+芳香族流を、水素存在下において、混合キシレンおよびベンゼン流を生成するトルエン不均化およびアルキル交換反応を行うために、トルエン不均化およびアルキル交換ユニットに導入する。生成した混合キシレンおよびベンゼン流を、芳香族分離を行うために芳香族分留ユニットへ加えるか、または前記トルエン不均化およびアルキル交換ユニット(present unit)において芳香族分離を行う。分離された混合キシレンは、p-キシレ

ン分離ユニットへ供給される。

【請求項 2】

p-キシレンを分離するために、吸着分離または零下結晶化分離を前記 p-キシレン分離ユニット中で使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記トルエン選択的不均化ユニットの反応区域における作動条件が、1～4 MPa の反応圧力、300～480℃の反応温度、0.5～1.0 の炭化水素に対する水素のモル比および0.8～8 h⁻¹の液体重量空間速度 (liquid weight space velocity) であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

10

前記不均化およびアルキル交換ユニットの反応区域における作動条件が、1～5 MPa の反応圧力、250～480℃の反応温度、0.5～1.0 の炭化水素に対する水素のモル比、0.8～8 h⁻¹の液体重量空間速度 (liquid weight space velocity) および原料中の C₉芳香族の比が5～60重量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記芳香族分留ユニットからのトルエンが、前記芳香族分留ユニット中で分離された前記トルエンまたは前記芳香族分離ユニットで分離されたトルエンおよび不純トルエンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

20

前記トルエンの選択的不均化ユニットにおいて使用した触媒が ZSM-タイプのもレキユラーシーブ触媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記トルエンの選択的不均化ユニットにおいて使用した触媒が ZSM-5-タイプのもレキユラーシーブ触媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 ZSM-5-タイプのもレキユラーシーブの SiO₂/Al₂O₃モル比が15～100であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記 ZSM-5-タイプのもレキユラーシーブが白金、モリブデンまたはマグネシウムからなる群から選択される元素の金属または酸化物を少なくとも一つ含み、その量が0.005～5重量%であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記 ZSM-5-タイプのもレキユラーシーブが白金、モリブデンまたはマグネシウムからなる群から選択される元素の金属または酸化物を少なくとも一つ含み、その量が0.01～1重量%であることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記不均化およびアルキル交換ユニットにおいて使用した触媒がβ-ゼオライト、モルデナイトまたはMCM-22からなる群から選択される少なくとも一つのモレキユラーシーブを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 12】

前記触媒がβ-ゼオライトおよび／またはモルデナイトであり、モレキユラーシーブの SiO₂/Al₂O₃モル比が10～100であることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記触媒がβ-ゼオライトおよび／またはモルデナイトであり、モレキユラーシーブの SiO₂/Al₂O₃モル比が15～50であることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記触媒が金属ビスマスまたはその酸化物を含み、その量が0.005～5重量%であ

50

ることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記触媒が金属ビスマスまたはその酸化物を含み、その量が 0.05～2 重量%であることを特徴とする、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記トルエンの選択的不均化ユニットにおける反応生成物は、前記トルエンの選択的不均化ユニット (present unit) において芳香族分離を受け、得られた前記 p-キシレン豊富な C₈芳香族は、p-キシレン生成物の一部を回収するために零下結晶化分離方法によって分離されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記トルエンの選択的不均化ユニットにおける反応生成物は、前記トルエンの選択的不均化ユニット (present unit) において芳香族分離を受け、得られた前記 p-キシレン豊富な C₈芳香族が、前記零下結晶化方法によって分離された後の残留溶液が前記芳香族分離ユニットから分離された前記混合キシレン流に混ぜられ、p-キシレン生成物製造のために後者と共に吸着分離ユニットに与えられることを特徴とする、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記トルエンの選択的不均化ユニットに加えるトルエンの量が、前記芳香族分留ユニットにおいて分離されたトルエンの全体量の 5～95%を占めることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記トルエンの選択的不均化ユニットに加えるトルエンの量が、前記芳香族分留ユニットにおいて分離されたトルエンの全体量の 20～80%を占めることを特徴とする、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トルエンの選択的不均化とトルエンおよび C₉芳香族 C₉⁺(C₉⁺A)のアルキル交換とのための方法に関しており、特にトルエンの選択的不均化とトルエンおよび C₉⁺芳香族の不均化およびアルキル交換反応との方法に続く、C₈芳香族(C₈A)の異性化技術および p-キシレン分離技術による p-キシレン(PX)の生成に関する。

【背景技術】

【0002】

p-キシレンは、石油化学産業において主要な基本的有機原料の一つであり、化学繊維、合成樹脂、殺虫剤、薬、プラスチック等のような多くの分野において広範囲に渡り応用されている。従来の p-キシレン製造方法は図 1 に示される。エチルベンゼンを含むキシレン、すなわち熱力学的平衡にある C₈芳香族(C₈A)の前記流れは、融点が接近している異性体混合物から p-キシレンを分離するために多段階の零下結晶化分離、またはモレキュラーシーブ擬似移動吸着床分離(吸着分離と省略)を通した、ナフサの接触改質方法によって生成される。C₈A 異性化(異性化と省略)法は、一般的に o-キシレン、m-キシレンから p-キシレンへの異性化に使用される。ベンゼンおよび C₈A を生成するための C₈A 産出量が増加するような、前記トルエンの不均化またはトルエンおよび C₉⁺芳香族 (C₉⁺A)の不均化およびアルキル交換は、前記 p-キシレン産出量を増加するための効果的なルートである。

【0003】

世界において、トルエンの不均化に関する従来の典型的な方法は、1960 年代終わりまで産業化されていた UOP Inc. のタトレートルエン不均化法、1980 年代終わりまで発達していたモービル化学社(Mobil Chemical Company)の MTDP 法、最近発達していた上海石油化学産業研究所(Shanghai Institute of Petrochemical Industry)の S-TDT 法、モービル化学社(Mobil Chemical Company)の重芳香族のトランスプラスアルキル交換法がある。前記トルエンの選択的不均化は、p-キシレンを生成するための新しいルートである。修飾された ZM

10

20

30

40

50

S-5上での前記トルエンの選択的不均化は、高濃度p-キシレンを伴ってベンゼンとC₈Aとを生成することができるので、p-キシレンを分離することの困難さは緩和される。近年、前記触媒性能の向上のほかに、この方法は、すばらしい進歩を遂げた。従来の方法は、1980年代終わりに産業化していた、モービル選択的トルエン不均化法MSTDP、および1990年代終わりに発達していたUOP選択的トルエン不均化法PX-Plusである。

【0004】

産業化された選択的トルエン不均化法-MSTDPにおいて、転換されたZSM-5中間孔性モレキュラーシーブは、高濃度のp-キシレン(85-90重量%、特に示さない限り、以下同じ)およびニトロ化されたベンゼンを伴ったC₈A生成のトルエン原料処理のための前記触媒として使用される。産業化された報告がみられなかった前記PX-Plus法において、主反応の性能は、90%のPX選択性、30%のトルエン転換の場合はPX対ベンゼンのモル比は、1.37である。

10

【0005】

それにもかかわらず、これらの選択的トルエン不均化方法においてp-キシレンの高い選択性は、前記原料の選択に厳しい条件が伴い、前記原料としてトルエンのみが使用できる。C₉⁺Aは、これら方法の役に立たず、少なくとも直接的には使用できない。これは前記選択的不均化方法の重大な短所である。

【0006】

従来のタトレー法の前記リアクターのための材料は、トルエンおよびC₉芳香族(C₉⁺A)である。前記タトレー法において生成される前記キシレンは、熱力学的平衡にある前記異性体混合物であり、一般的に最も産業的に応用されている前記p-キシレン含有量は、わずか24%である。約90%のp-キシレン濃度を有する混合キシレンが観測できる前記トルエンの選択的不均化と比較すると、前記タトレー法は、この点では明らかに劣っている。しかし、前記タトレー法がトルエンの選択的不均化法よりも非常に有利な点は、前記タトレー法はC₉Aをベンゼンおよびキシレンに変換することができることである。

20

【0007】

前記タトレー法に基づいた文献は、米国特許4341914(特許文献1)、中国特許98110859.8(特許文献2)、米国特許2795629(特許文献3)、米国特許3551510(特許文献4)、中国特許97106719.8(特許文献5)等である。例として米国特許4341914によって示された方法の流れは、再生された生成物の芳香族分留を行う、得られたトルエンとC₉Aを不均化およびアルキル交換を行うために前記タトレーユニットに与える、前記生成物の分離後にトルエン、C₉Aおよび一部のC₁₀芳香族(C₁₀A)を再生する、生成物としてベンゼンを回収する、高純度のp-キシレン生成物を分離するために、異性化ユニットからPX分離ユニットへ前記キシレンと共にキシレンを与えることを含む。前記キシレンの他の異性体は、再び熱力学的平衡中で混合キシレンを生じるキシレンの前記異性化反応を行うために、前記異性化ユニットへ与えられる。

30

【0008】

前記選択的不均化方法に基づいた代表的な芳香族コンビナートの一つは、PX-Plus法である。前記PX-Plus法と従来のタトレー法の芳香族コンビナートとの間の最も大きな違いは、前記PX-Plus法においてはC₉⁺Aが、材料としてではなく副生成物として回収される点である。

40

【0009】

従来の芳香族生成方法は、キシレンの生産量増加の目的を成し遂げるために前記不均化およびアルキル交換を使用するが、生成した前記混合キシレンは熱力学的平衡中のキシレン異性体であるので、再生されるキシレンの量が多い。従って、前記p-キシレン濃度が低いということは、上記方法の要約からすぐに理解される。前記キシレンの他の異性体は、p-キシレンに変換させるために、異性化ユニットを通り抜ける。従って、異性化ユニット、PX分離ユニットおよび芳香族分離ユニットのキシレン分離塔中での大量のキシレン再生、高エネルギーの消費に終わる。前記選択的不均化を用いた前記芳香族生成方法によって高濃度のp-キシレンを伴う混合キシレンが得られ、その結果として、異性化ユニットおよび同様のものの供給は非常に減少するにもかかわらず、前記プロセスは、C₉⁺Aを処理でき

50

ず、結果として C_9^+ A資源の浪費と前記目的生成物であるp-キシレンの産出量の減少とを引き起こす。

【特許文献1】 米国特許4341914

【特許文献2】 中国特許98110859.8

【特許文献3】 米国特許2795629

【特許文献4】 米国特許3551510

【特許文献5】 中国特許97106719.8

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

10

発明の要約

本発明によって解決する問題は、前記混合キシレン中の低いp-キシレン濃度、高エネルギー消費、またはp-キシレンの生成における厳しい前記反応原料の条件という従来技術に存在する前記短所を克服し、前記トルエンの選択的不均化とトルエンおよび C_9^+ 芳香族の不均化およびアルキル交換との新しい方法を与えることである。前記方法は、選択的不均化方法および一般的な不均化、アルキル交換方法の利点の完全な活用、原料の制限がなく、同時に混合キシレン中のp-キシレン濃度の増進という利点を持ち、その結果として前記p-キシレン分離ユニット、異性化ユニット、前記芳香族分留ユニットのスケールおよび前記装置全体のエネルギー消費が大きく減少した。その上、前記装置全体の能力、前記目的生成物であるp-キシレンおよびベンゼンの産出量は、増加した。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記問題を解決するために、本発明は、以下のような解決法を採用した。すなわち、トルエンの選択的不均化とトルエンおよび C_9^+ 芳香族の不均化およびアルキル交換との方法は、以下のような方法を含む

a) 脱ヘプタン塔中で分離後の再生ユニット (reforming unit) および芳香族抽出ユニットから得られた、脱ペンタンされている芳香族豊富なオイルから分離されるトルエンおよびベンゼン流ならびに C_8^+ 芳香族流を、芳香族分留ユニットに導入する。

【0012】

30

b) 前記芳香族分留ユニットにおいて分離されたトルエン流の一部を、p-キシレン豊富な C_8 芳香族およびベンゼン流を生成するトルエン選択的不均化反応を行うために、トルエン選択的不均化ユニットに導入し、生成したp-キシレン豊富な C_8 芳香族およびベンゼン流を、芳香族分離を行うために芳香族分留ユニットへ加える、または前記トルエン選択的不均化ユニット (present unit) において芳香族分離を行う。分離された混合キシレンは、p-キシレン分離ユニットへ供給される。

【0013】

c) 前記芳香族分留ユニットにおいて分離されたトルエン流の他の一部および C_9^+ 芳香族流を、水素存在下において、混合キシレンおよびベンゼン流を生成するトルエン不均化およびアルキル交換反応を行うために、トルエン不均化およびアルキル交換ユニットに導入する。生成した混合キシレンおよびベンゼン流を、芳香族分離を行うために芳香族分留ユニットへ加えるまたは前記トルエン不均化およびアルキル交換ユニット (present unit) において芳香族分離を行う。分離された混合キシレンは、p-キシレン分離ユニットへ供給される。

40

【0014】

上述した技術的解決法において、前記トルエン選択的不均化ユニット反応区域の作動条件は、1-4 MPaの反応圧力、300-480℃の反応温度、0.5-10の水素と炭化水素のモル比および0.8-8 h⁻¹の液体重量空間速度 (liquid weight space velocity) である。前記トルエン選択的不均化ユニットにおいて使用する触媒は、ZSMタイプのモレキュラーシーブであり、前記ZSM-5タイプのモ

50

レキユラーシーブの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、15-100である。前記ZSM-5タイプのモレキユラーシーブは、好ましくは白金、モリブデンまたはマグネシウムからなる群から選択された元素の金属または酸化物の少なくとも一つを含み、その量は0.005-5重量%であり、好ましくは0.01-1重量%である。前記不均化およびアルキル交換反応ユニット反応区域の作動条件は、1-5Mpaの反応圧力、250-480℃の反応温度、0.5-10の水素と炭化水素のモル比および0.8-8h⁻¹の液体重量空間速度(liquid weight space velocity)である。前記原料中のC₉芳香族の含量は、5-60重量%である。前記不均化およびアルキル交換反応ユニットにおいて使用された触媒は、βゼオライト、モルデナイトまたはMCM-22からなる群から選択されるモレキユラーシーブの少なくとも一つを含み、βゼオライトおよび/またはモルデナイトが好ましい。前記モレキユラーシーブの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、10-100であり、好ましくは10-50である。好ましい前記触媒は、金属ビスマスまたはその酸化物を含む触媒であり、触媒量は0.005-5重量%、好ましくは0.05-2重量%である。p-キシレンは、前記p-キシレン分離ユニットにおいて吸着分離または零下結晶化分離によって分離できる。前記芳香族分留ユニットからの前記トルエンは、好ましくは前記芳香族分留ユニットにおいて分離されたトルエンまたは前記芳香族分留ユニットにおいて分離されたトルエンおよび不純なトルエンである。前記トルエン選択的不均化ユニットに加わるトルエンの量は、好ましくは全体トルエンの量の5-95%であり、さらに好ましくは20-80%である。前記トルエン選択的不均化ユニットにおける反応によって生じたものは、前記トルエン選択的不均化ユニット(present unit)中で芳香族分離を受け、得られた前記p-キシレン豊富なC₈芳香族は、p-キシレン生成物の一部を回収するために前記零下結晶化分離方法によって分離される。分離された前記残留液は、前記芳香族分留ユニットから分離された前記混合キシレン流に混ぜられ、後方で生成するp-キシレン生成物と一緒に吸着分離ユニットへ加える。前記不均化およびアルキル交換反応ユニットにおけるトルエン原料とC₉⁺芳香族との重量比は、80/20-40/60である。

【発明の効果】

【0015】

本発明の前記トルエン不均化およびアルキル交換ユニットにおいて、選択された前記ビスマス含有のゼオライト触媒は、前記不均化およびアルキル交換反応によって、水素存在下で、トルエンおよびC₉⁺Aをキシレンおよびベンゼンに変換する機能を有する。原料における前記トルエンの割合の減少および前記C₉Aの割合の増加は、前記トルエンおよびC₉Aのアルキル交換反応の発生に有利なので、より多くのC₈Aが生成される。その結果的として、前記トルエン選択的不均化ユニットにおいて、トルエン選択的不均化反応は、高選択的にトルエンからp-キシレンへの変換を生じる。この種の方法ルートは、前記原料の厳しい条件を除外してC₉⁺Aをキシレンに変換できるだけでなく、前記トルエンを選択的不均化によって高い含量のp-キシレンを含む混合キシレンに変換することができる。さらに前記PX分離ユニットへ加えた混合キシレン原料中の前記p-キシレン濃度の上昇、前記PX分離障害の程度の低下、前記異性化ユニットなどのスケールの低下、その結果として、芳香族装置全体のエネルギー消費の低下およびより良い技術的効果の達成を生じる。その上、本発明は、特に広範囲に存在する前記芳香族コンビナートの復元に応用できる。前記復元は非常に単純である。すなわち異性化、p-キシレン分離、芳香族分留ユニットを残しておき、新しい選択的不均化ユニットを建てる。この方法は、再生ユニットの能力の上昇または十分な量のトルエンの獲得により、p-キシレンおよびベンゼンの前記産出量を増加させることが可能である。一方では、前記エネルギー消費が明らかに低下し、より良い効果が得られた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

発明の詳細

図1および2において、Iは、ベンゼン分離塔、トルエン分離塔およびキシレン分離塔お

よび任意に具体的な状況に依存する大量の芳香族分離塔を含む前記芳香族分留ユニットを表している。IIは、前記不均化およびアルキル交換ユニットを表している。IIIは、前記PX分離ユニットを表している。IVは、前記異性化ユニットをあらわしている。Vは、前記トルエン選択的不均化ユニットを表している。IIおよびVのいずれのユニットも、それ自身の具体的な状況に依存する、独立した芳香族分離装置を備えている。線1は、前記ベンゼンおよびトルエンの混合流である。線2は、前記脱ヘプタン塔の底から引き出された前記C₈⁺A流である。線3は、前記ベンゼン塔の上部から引き出された前記高純度のベンゼン生成物である。線4は、前記トルエン塔の上部から引き出された前記トルエンである。線5は、前記キシレン塔の上部から引き出された前記C₈Aである。線6は、前記芳香族分離ユニットIの大量の芳香族塔の上部から引き出された前記C₉Aおよび一部のC₁₀Aである。線7は、大量の芳香族塔の底から引き出されたC₁₀⁺Aである。線8は、前記不均化およびアルキル交換ユニットの安定化塔の底から引き出された前記残留液である。線9は、前記ベンゼン生成物である。線10は、前記選択的不均化ユニットの安定化塔の底から引き出された前記残留液である。線11は、前記ベンゼン生成物である。線12は、前記高純度のp-キシレン生成物である。線13は、前記PX分離ユニットから分離された少量のトルエンである。線14は、PX分離後の前記混合キシレンである。線15は、前記異性化ユニットの脱ヘプタン塔の底から引き出された前記C₈⁺A流、および線16は、前記異性化ユニットIVの脱ヘプタン塔の上部から引き出された流れを含む前記ベンゼン - およびトルエン流である。線17は、不純トルエンである。

10

【0017】

20

芳香族生成のための従来のコンビナートの流れ図を、図1に示す。前記芳香族抽出ユニットからのトルエンおよびベンゼン流1、ならびに前記接触改質ユニットの脱ヘプタン塔の残流出液C₈⁺A流2は、別々に前記芳香族分留ユニットIに加わる。分離された前記ベンゼン流3およびC₁₀⁺A流7は、前記生成物として引き出され、トルエン流4とC₉⁺A流6は前記トルエン不均化およびアルキル交換ユニットIIの原料となり、混合キシレン流5は前記キシレン分離ユニットIIIに加わる。前記トルエン不均化およびアルキル交換ユニットIIは、具体的な状況によって芳香族分離装置を備える。前記芳香族分離装置を備え付けたとき、ニトロ化しているベンゼン生成物9は、前記選択的不均化ユニットから引き出され、C₈A流8は、PXを分離するために前記PX分離ユニットに加わる。前記トルエン不均化ユニットが前記芳香族分留ユニットを備えていないとき、前記スト

30

【0018】

芳香族生成のための本発明のコンビナートの前記方法の流れ図を、図2に示す。従来の方法と比較したときの本発明の改良点は、従来の方法に基づいたトルエン選択的不均化ユニットの追加および前記方法の修正への対応である。図1と図2の類似点は説明せず、相違点は、以下に詳細を示す。本方法は、前記トルエン不均化およびアルキル交換ユニットの原料として完全に役立つ、前記トルエン4を二つの流れに分ける。一つは、前記トルエン不均化アルキル交換ユニットの原料として役立ち、残りは、前記トルエン選択的不均化ユニットVの原料として役立つ。前記選択的不均化ユニットは、具体的な状況によって芳香族分離装置を備える。前記芳香族分離装置を備えるとき、ニトロ化しているベンゼン生成物11は、前記選択的不均化ユニットから引き出される。前記未反応のトルエンはリサイクルされ、p-キシレン豊富なC₈A流10はPX分離のために前記零下結晶化分離ユニットに加わる。前記選択的不均化ユニットが前記芳香族分留ユニットを備えていなかったとき、前記ストリップング塔から直接引き出された残留液8は、分離のために前記芳香族分留に加

40

50

わり、ベンゼン流11は引き出されない。不純トルエン17は、前記原料の別の流れとして前記芳香族分留ユニットIに加わる。

【0019】

本発明を以下の実施例によってさらに説明する。

【0020】

実施例

【実施例1】

【0021】

本発明の前記PX生成能力および前記エネルギー消費について、基本データとして、従来の芳香族コンビナートの前記再生ユニット(reforming unit)から引き出された芳香族流における C_6A - C_{10} 芳香族の様々な物質の組成に基づき、評価した。

10

【0022】

表1は、従来の再生ユニットから引き出された芳香族の組成および本例に使用されたいくつかの成分の流速である。

【0023】

【表1】

表1 再生芳香族の組成および流速

成分	ベンゼン	トルエン	C_8A	C_9A	C_{10}^+A	Σ
含有量, %	11.65	43.09	31.45	11.51	2.30	100
流速, kg/h	10000	37000	27000	9882	1976	85858

20

【0024】

表1に示された前記原料および前述の本発明の技術は(芳香族分留装置は、選択的不均化ユニットに含まれている)、p-キシレン生成のために使用される。トルエン流4の75%が前記選択的不均化ユニットに加わり、残りの25%が前記トルエン不均化およびアルキル交換ユニットに加わる。前記トルエンと C_9A の重量比は60/40であった。前記トルエン選択的不均化ユニットにおいて使用した前記触媒は、 SiO_2/Al_2O_3 のモル比が50のZSM-5モレキュラーシーブであり、0.1重量%の白金がサポートされている。前記反応条件は、1.5Mpaの反応圧力、420℃の反応温度、炭化水素に対する水素のモル比は3、 $4h^{-1}$ の液体重量空間速度(liquid weight space velocity)であった。前記トルエン不均化ユニットにおいて使用した前記触媒は、 SiO_2/Al_2O_3 のモル比が30のモルデナイトモレキュラーシーブであり、0.8重量%のピスマスがサポートされている。前記反応条件は、3.0Mpaの反応圧力、360℃の反応温度、炭化水素に対する水素のモル比は6、 $1.5h^{-1}$ の液体重量空間速度(liquid weight space velocity)であった。上記のような状況下において、前記選択的不均化ユニット、不均化およびアルキル交換ユニットならびに異性化ユニットの原料および排出物を表2に示し、前記芳香族コンビナートのいくつかのユニットの処理スケールを表3に示し、前記p-キシレンおよびベンゼン生成物の産出量を表4に示す。

30

【0025】

【表 2】

表 2 実施例 1 における物質過程

成分		選択的不 均化ユニ ット	不均化および アルキル交換 ユニット	異性化ユ ニット	吸着分離ユ ニット	キシレン塔
ユニッ トへの 供給、kg /h	Ben	11	3			0
	Tol	86823	27698	125	125	125
	C ₈ A	84	238	161555	214447	214661
	C ₉ A	/	18909	41	41	18979
	C ₁₀ +A	/	657			3632
	Σ	86918	47505	161722	214613	237398
ユニッ トから の流出、 kg/h	Ben	12006	3866	2061	0	0
	Tol	59799	16818	1043	125	125
	C ₈ A	12195	15704	155915	214447	214661
	C ₉ A	703	7540	825	41	18979
	C ₁₀ +A	20	1458			3632
	Σ	84723	45386	159844	214613	237398

【0026】

Benはベンゼン、Tolはトルエン、C₈AはC₈芳香族、C₉AはC₉芳香族およびC₁₀+AはC₁₀以上の芳香族である。

【0027】

【表 3】

表 3 実施例 1 におけるいくつかのユニットの処理スケール

ユニット	不均化および アルキル交換 ユニット	異性化ユ ニット	吸着分離ユ ニット	ベンゼン/ト ルエン分留 ユニット	キシレン分 留ユニット
スケール,kg/h	47505	161722	210658	96240	233214

【0028】

【表 4】

表 4 実施例 1 における生成物の産出量および純度

生成物	p-キシレン	ベンゼン
産出量, kg/h	48936	27933
純度, %	99.8	99.94

【0029】

結果は、前記消費エネルギーが575Mkcal/t(p-キシレン+ベンゼン)であり、本発明の技術によって下記の比較例 1 の702Mkcal/tと比べ18%減少した。本発明において、前記吸着分離ユニットに加わる混合キシレン中のp-キシレンの重量濃度は、23%であり、比較例 1 (19.2%) よりも20%向上した。

【実施例 2】

【0030】

実施例1の方法の流れ、条件および触媒を使用して、PX生成のための本発明の技術能力を、表1に示されている原料の組成物および22%速くした原料の流速に基づき、再評価した。原料の組成および流速は、表5に示す。前記選択的不均化ユニット、不均化およびアルキル交換ユニットおよび異性化ユニットの原料および排出物の固有な状況を表6に示す。前記芳香族コンビナートのいくつかのユニットの処理スケールを表7に示す。前記p-キシレンおよびベンゼン生成物の産出量を表8に示す。

【0031】

【表5】

表5 再生芳香族の含量および流速

成分	Ben	Tol	C ₈ A	C ₉ A	C ₁₀ +A	Σ
含有量, %	11.65	43.09	31.45	11.51	2.30	100
流速, kg/h	12200	45140	32940	12056	2410	104746

【0032】

【表6】

表6 実施例2における物質工程

成分		選択的不 均化ユニ ット	不均化および アルキル交換 ユニット	異性化ユニ ット	吸着分離ユ ニット	キシレン塔
ユニッ トへの 供給, K g/h	Ben	13	4	0		0
	Tol	105875	33847	153	125	125125
	C ₈ A	102	295	201195	214447	214661
	C ₉ A	/	23106	50	41	18979
	C ₁₀ +A	/	3819			3632
	Σ	105991	61071	201397	214613	237398
ユニッ トから の流出, kg/h	Ben	14641	5323	2566	0	0
	Tol	72921	20535	1296	125	125
	C ₈ A	14871	20126	194172	214447	214661
	C ₉ A	857	9217	1026	41	18979
	C ₁₀ +A	24	2017			3632
	Σ	103314	57218	199060	214613	237398

【0033】

【表7】

表7 実施例2におけるいくつかのユニットの処理スケール

ユニット	不均化および アルキル交換 ユニット	異性化ユ ニット	吸着分離ユ ニット	ベンゼン/ト ルエン分留 ユニット	キシレン分 留ユニット
スケール, kg/h	61071	201397	261926	118380	289732

【0034】

【表 8】

表 8 実施例 2 における生成物の産出量および純度

生成物	p-キシレン	ベンゼン
産出量, kg/h	60528	34731
純度, %	99.8	99.94

【0035】

比較例1と比べると、本実施例において、比較例1には備えていない選択的不均化ユニットを除く他のユニットの処理スケールは、増加していないにもかかわらず、実施例2における装置の処理能力は22%増加、p-キシレンの産出量は18.4%増加およびベンゼンの産出量は30.8%増加している。最も近い処理能力は、前記吸着分離ユニットであるが、その処理能力は、比較例1のわずか99.8%である。したがって、本発明の技術を用いることにより、前記装置の処理能力および前記p-キシレンおよびベンゼン生成物の産出量を増加させることができる。

【実施例 3】

【0036】

実施例1における方法の流れ、条件および触媒を使用して、PX生成のための本発明の技術能力を原料の流速は表1に示されているものに基づき、選択的不均化ユニットへ53000kg/hの購入した純粋トルエンを加え再度評価した。前記選択的不均化ユニット、不均化およびアルキル交換ユニットならびに異性化ユニットの原料および排出物の固有な状況を表9に示す。前記芳香族コンビナートのいくつかのユニットの処理スケールを表10に示す。前記p-キシレン生成物およびベンゼンの産出量を表11に示す。

【0037】

【表 9】

表 9 実施例 3 における物質工程

成分		選択的不均化ユニット	不均化およびアルキル交換ユニット	異性化ユニット	吸着分離ユニット	キシレン塔
ユニットへの供給, Kg/h	Ben	22	3	0		0
	Tol	256382	31722	245	125	125
	C ₈ A	201	288	183099	214447	214661
	C ₉ A	/	21647	41	41	18979
	C ₁₀ +A	/	688			3632
	Σ	256551	54349	183386	214613	237398
ユニットからの流出, kg/h	Ben	34969	4392	2277	0	0
	Tol	177790	19261	1270	125	125
	C ₈ A	35437	17858	176776	214447	214661
	C ₉ A	2046	8839	922	41	18979
	C ₁₀ +A	57	1578			3632
	Σ	250299	51928	181245	214613	237398

【0038】

【表 10】

表 10 実施例 3 におけるいくつかのユニットの処理スケール

ユニット	不均化および アルキル交換 ユニット	異性化ユ ニッ ット	吸着分離ユ ニッ ット	ベンゼン/ト ルエン分留 ユニット	キシレン分 留ユニット
スケール,kg/ h	54349	183386	256880	103347	282395

10

【0039】

【表 11】

表 11 実施例 3 における生成物の産出量および純度

生成物	p-キシレン	ベンゼン
産出量, kg/h	73494	51638
純度, %	99.8	99.94

【0040】

比較例1と比べると、本実施例において比較例1には備え付けていない前記選択的不均化ユニットを除く他のユニットの処理スケールは増加していないにもかかわらず、前記p-キシレンの産出量は197%増加、前記ベンゼンの産出量は30.8%増加している。最も近い処理能力は前記吸着分離ユニットであるが、その処理能力は比較例1のわずか99%である。したがって、本発明の技術を用いることにより、前記芳香族分留装置を含んでいる新たな選択的不均化ユニットを備え付け、十分な量のトルエンを購入するだけで、元々の装置のスケールを保ったまま、前記装置の処理能力およびp-キシレンおよびベンゼン生成物の産出量を大いに増加させることができる。さらに、前記吸着分離ユニットに加わる混合キシレン中のp-キシレンの重量濃度は、29.6%増加する。

20

【実施例 4】

【0041】

実施例1における方法の流れ、条件および触媒ならびに実施例3における原料を使用することによって、PX生成のための本発明の技術能力を再度評価したが、その違いは、零下結晶化分離のための吸着分離から変更されたトルエン選択的不均化による混合キシレン生成物を分離するための前記方法である前記。芳香族コンビナートの様々やユニットの処理スケールを表12に示す。前記p-キシレンおよびベンゼン生成物の産出量を表13に示す。

30

【0042】

【表 12】

表 12 実施例 4 におけるいくつかのユニットの処理スケール

ユニット	不均化お よびアル キル交換 ユニット	異性化ユ ニッ ット	吸着分離 ユニット	ベンゼン/ トルエン 分留ユニ ット	キシレン 分留ユニ ット	零下結晶 化ユニッ ト
スケール,kg/ h	54323	182414	232553	103315	258054	37573

40

【0043】

【表 13】

表 13 実施例 4 における生成物の産出量および純度

生成物	p-キシレン			ベンゼン
	吸着分離生成物	結晶化分離生成物	全体	
産出量,kg/h	50147	23344	73491	51638
純度,%	99.8			99.94

10

【0044】

この実施例において、前記零下結晶化分離ユニットにおける前記p-キシレンの回収割合は、75%であり、前記残留溶液(回収されなかった25%のp-キシレンおよびその他のC₈A異性体を含む)は、生じるp-キシレンの更なる分離のための前記吸着分離ユニットへ供給される。

【0045】

この結果は、以下のことを示す。すなわち、前記p-キシレンの産出量およびベンゼンの産出量は、実施例3と類似していたが、前記吸着分離ユニットおよびキシレン分留ユニットのスケールは、実施例3と比較してそれぞれ9.5%および8.6%減少していた。従って、本発明の技術を使用することによって、前記コンビナートの能力を上げることができ、前記p-キシレン豊富な混合キシレンを分離するための零下結晶化分離は、前記トルエン選択的不均化によって引き起こされ、その結果、より多くのp-キシレンおよびベンゼンを生成することができる。前記吸着分離ユニットに加わった混合キシレン原料中のp-キシレン濃度は、22%であった。

20

比較例1

実施例1と同様の方法条件、触媒を用いたPX生成能力およびエネルギー消費を評価するために、実施例1における原料の流速に基づき、従来の統合された方法(図1)により、p-キシレンを製造した。前記不均化およびアルキル交換ユニットと異性化ユニットとの原料および流出液の状態を表14に示す。いくつかのユニットの処理スケールを表15に示す。前記p-キシレンおよびベンゼン生成物の産出量を表16に示す。

30

【0046】

【表 14】

表 14 比較例 1 における工程物質

成分		不均化およびアル キル交換ユニット	異性化ユニット	吸着分離ユニット	キシレン塔
ユニ ット への 供給, Kg/h	Ben	13	0		0
	Tol	82668	89	125	125
	C ₈ A	336	208790	214447	214661
	C ₉ A	21233	48	41	18979
	C ₁₀ +A	2177			3632
	Σ	106426	208927	214613	237398
ユニ ット から の流 出, k g/h	Ben	13504	2670	0	0
	Tol	44496	1279	125	125
	C ₈ A	31277	201481	214447	214661
	C ₉ A	10336	1063	41	18979
	C ₁₀ +A	2429			3632
	Σ	102041	206494	214613	237398

【0047】

【表 15】

表 15 比較例 1 におけるいくつかのユニットの処理スケール

ユニット	不均化および アルキル交換 ユニット	異性化ユニ ット	吸着分離ユ ニット	ベンゼン/ト ルエン分留 ユニット	キシレン分 留ユニット
スケール, kg/h	106426	208927	259544	153993	285441

【0048】

【表 16】

表 16 比較例 1 における生成物の産出量および純度

生成物	p-キシレン	ベンゼン
産出量, kg/h	50617	26174
純度, %	99.8	99.94

【0049】

上記結果は以下のことを示す。すなわち、表1に示されている前記芳香族原料が反応するために、従来の芳香族製造方法は、702Mkcal/tのエネルギーを消費し、全体で51107kg/hのキシレンおよび26556kg/hのベンゼンを製造する。前記吸着分離ユニットに加わる混合キシレン中のp-キシレン重量濃度は、19.2%であった。

比較例2

PX生成能力を評価するために、実施例1における原料の流速であるが、C₉+Aが副生物として何の処理もなく直接排出されるのに対してトルエンは前記選択的不均化ユニットにおいて処理されるような流れの方法に基づき、p-キシレンを製造した。前記選択的不均化ユニットにおける方法の条件および触媒は、実施例1と同様である。

【0050】

上記状況下において、前記芳香族コンビナートのいくつかのユニットの処理スケールを表17に示す。前記p-キシレンおよびベンゼン生成物の産出量および純度を表18に示す。

【0051】

【表17】

表 17 比較例 2 におけるいくつかのユニットの処理スケール

ユニット	トルエン選択的不均化ユニット	異性化ユニット	吸着分離ユニット	ベンゼン/トルエン分留ユニット	キシレン分留ユニット
スケール, kg/h	120934	108925	148853	167528	162234

10

【0052】

【表18】

表 18 比較例 2 における生成物の産出量および純度

生成物	p-キシレン	ベンゼン
産出量, kg/h	39922	28088
純度, %	99.8	99.94

20

【0053】

これらの結果は、前記トルエン選択的不均化ユニットのみを備え付けていた時、前記p-キシレンの産出量は、18.4%減少したということを示している。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】図1は、芳香族生成を行うための従来のコンビナートの流れ作業図である。

【図2】図2は、p-キシレン生成を行うためのキシレン+C₉⁺Aの選択的不均化ならびに不均化およびアルキル交換方法の流れ作業図である。

30

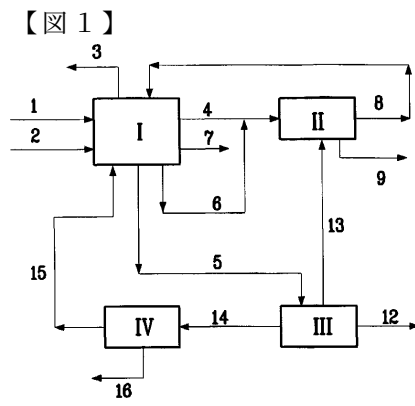


図 1

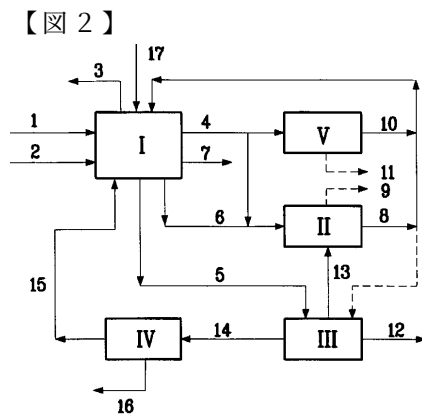


図 2

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 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 ▲楊▼ ▲衛▼▲勝▼
中華人民共和国上海市浦东新区浦東北路 1 6 5 8 号
(72)発明者 孔 ▲德▼金
中華人民共和国上海市浦东新区浦東北路 1 6 5 8 号
(72)発明者 朱 冬茂
中華人民共和国上海市浦东新区浦東北路 1 6 5 8 号

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開平 1 1－0 5 7 4 8 1 (J P, A)
特開平 0 8－1 1 9 8 8 2 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C07C 6/12
C07C 15/08
C07C 15/02