

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成22年10月14日(2010.10.14)

【公開番号】特開2008-174545(P2008-174545A)

【公開日】平成20年7月31日(2008.7.31)

【年通号数】公開・登録公報2008-030

【出願番号】特願2007-310041(P2007-310041)

【国際特許分類】

C 07 C	7/13	(2006.01)
B 01 J	20/16	(2006.01)
B 01 J	20/34	(2006.01)
B 01 D	3/00	(2006.01)
B 01 D	3/26	(2006.01)
C 07 C	9/15	(2006.01)
C 07 C	13/18	(2006.01)
C 07 C	15/04	(2006.01)

【F I】

C 07 C	7/13	
B 01 J	20/16	
B 01 J	20/34	F
B 01 J	20/34	G
B 01 D	3/00	A
B 01 D	3/26	A
C 07 C	9/15	
C 07 C	13/18	
C 07 C	15/04	

【手続補正書】

【提出日】平成22年8月30日(2010.8.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

以下の説明に拘束されるものではないが、異性化物混合物よりも高い沸点を有する希釈剤の存在が、蒸留塔内部での熱と質量の非常に効果的な分布に寄与する一方で、希釈剤の蒸気圧がなお支配的であると考えられる。C₇異性化物成分の沸点(約80～105)よりも十分に高い塔内温度は、塔中で気液平衡の確立を可能にし、そして吸着物(主にn-C₇)が、液相から吸着されるものと考えられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

このようにして、該プロセスは、ある意味では、非常に良好に制御された気相吸着法として働く。このプロセスでは、蒸留塔中で気相が発生し、そして同様に塔内に広がる液相の故に滞留時間が延長される。更に、気液平衡は、吸着・脱着平衡にも影響を与える。こ

れは、全体が気相プロセスと比べて利点を有し得る。また同時に、空隙の体積は液状希釈剤溶液の存在の故に占められ、塔の性能に寄与する。それゆえ、本発明によって、塔中の空隙体積（吸着剤が無い部分の体積）を最小限にすることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

使用時には、蒸留塔の吸着域の吸着容量は低下していく。それゆえ、更なる回収及び等級の向上のために吸着物（例えばノルマルアルカン）を特異的に除去する脱着剤での処理によって吸着剤の吸着容量を再確立するために、再生操業モードが設けられる。それゆえ、本方法は、更に、脱着剤流を上記吸着液中に流しそして少なくともノルマルアルカンを含む流れを抜き取ることによって、吸着されたアルカンを吸着域から脱着させることを含む。この流れ中の他の成分としては、同じく吸着剤によって捕獲される単分枝状アルカンも存在し得る。塔中に保持され次いで脱着される成分群は、吸着剤の種類に応じて拡張することができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

本方法の更に別の態様の一つでは、脱着剤流を吸着域中に流す前に、希釈剤を塔から除去する。これは、脱着（再生）段階の間の脱着剤とゼオライト間のより良好な接触を可能にする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

好ましい希釈剤の一つはメシチレンである。なぜならば、メシチレンが、特にC₇異性体の処理の時に、最も効率が高いことが判明したからである。165の沸点を有するメシチレンを用いて操業した場合には、プロセスの構成並びに異性体及び希釈剤の塔供給点に依存して、蒸留段階の好ましいプロセス温度は140～160の範囲、すなわち希釈剤の沸点よりも5～25低い温度である。蒸留段階の間に温度を相対的に低下させることができ、留出物中のメシチレンの含有量の低下及び熱の負荷量の節約からエネルギー効率の面で、蒸留物の品質を向上させることが判明した。しかし、温度をあまり低くしすぎると、プロセスに悪影響を与える恐れがある。例えば、希釈剤としてメシチレンを使用する場合には、135未満の恒温の塔温度は、蒸留物を生産しなかった。それゆえ、吸着は、好ましくは、希釈液の沸点近くの温度かまたは希釈剤・異性化物混合物の蒸留温度の近くの温度、好ましくは希釈液の沸点または希釈剤・異性化物混合物の蒸留温度よりもせいぜい20低い温度で行われる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

希釈液溶液は、好ましくは、蒸留塔の底から抜かれる。そしてこれは、蒸留塔の供給物に返送（リサイクル）することができ、ここで異性化物混合物と組み合わせることができる。本発明者らは、供給物としての異性化物混合物の希釈の程度や、塔の温度に依存して、希釈剤供給量の96%～99.5%に相当する希釈剤流を塔底部で達成した（すなわち、本発明者らは最大99.5%の希釈剤を回収した）。塔の温度は、塔から出る留出物を決定するが、これはまた留出物中のメシチレンの含有率も決定する。温度が高いほど、より多くのメシチレンが留出物中に検出され、また留出物の質量という観点からも分離が向上する。留出物流中のメシチレン含有率は、温度をせいぜい145℃にまで低下させることによって、0.1～0.5重量%の値まで減少させることができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

蒸留の間、異性化物混合物中の最も沸点が高い化合物の一部が、塔頂から抜かれる材料中に濃縮される。本発明者らは、蒸留段階に導入される合流された流れ中において、希釈剤、好ましくはメシチレンに対する異性化物の重量%が、5%～50%、好ましくは10%～30%、より好ましくは15%～25%、例えば約20%である時に、特に高い選択性、すなわち高い分離因子が得られることを見出した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

上述の通り、単一の吸着蒸留塔の代わりに、異なる吸着剤を備えた複数の吸着蒸留塔を直列に組み合わせて分離を向上させることができる。特定の態様の一つでは、本発明の方法は、最初の蒸留段階の留出物流を第二の蒸留段階の供給物として使用して、直列式の配置で行われる。好ましくは、第一蒸留段階に送られる異性化物混合物は、n-ヘプタン($n-C_7$)及びメチルヘキサン(特に、2-メチルヘキサン(2MH)及び3-メチルヘキサン(3MH)の形のメチルヘキサン)を含む C_7 -異性化物である。この際、第一蒸留段階中の吸着域は、ゼオライト5Åを含み、そして第二の蒸留段階中の吸着域はZSM-5ゼオライトを含む。それゆえ、第一蒸留段階において、ゼオライト5Åは上記のn-ヘプタンを保持し、他方、n-ヘプタン含有量が減少されたメチルヘキサン類含有留出物流は、第二の蒸留段階に供給物として使用される。そこで、その吸着域は、ZSM-5ゼオライトを含む。これは、より特異的にメチルヘキサン類、特に2-メチルヘキサン(2MH)及び3-メチルヘキサン(3MH)を保持するゼオライトである。更に、本発明者らは、異性化物からメチルヘキサン類を分離するためには、n-ヘプタンの分離は、メチルヘキサン分離工程の前に行う必要があることを見出した。なぜならば、n-ヘプタンは、メチルヘキサン類よりも、狭い孔口のゼオライト中により強く保持されるためである。それゆえ、脱着剤として機能し得るn-ヘプタンの残留が避けられる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

他の態様の一つでは、段階(a)において、蒸留塔の底部から希釈剤流を抜き出しそしてこの流れを塔頂に戻すことによって、吸着域中に吸着剤を含む蒸留塔内部で、希釈液溶

液と、炭化水素混合物を含む第一の流れとを向流で接触させる。これは、異性化物混合物の場合と態様と同じように、塔のかなりより簡単な構造を可能する。なぜならば、塔に導入する前に各流れを合流させる必要はなく、更に、塔頂への希釈剤の導入が、塔を完全に濡らすことを確実にするからである。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

図4は、ゼオライト5A吸着剤での、メシチレン中に異性化物供給物を希釈した場合のそれの留出物組成に対する影響を示す。メシチレン中の異性化物の重量パーセントをグラフに示す。蒸留段階に流入する合流した流れ中での液状メシチレン溶液中の異性化物の重量パーセントが10%である場合は、分離因子SFの最大値は約250であり、上記重量パーセントが約20%になると約2000の最大値まで劇的に上昇するが、希釈剤混合物中の異性化物の重量パーセントが30%まで増加すると、約40の最大値に急激に減少する。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

図5は、直列配置の場合と比べて単一の蒸留段階で操業しかつ複数種のゼオライトを組み合わせた場合の効果を示す。 $n\text{-ヘプタン}$ ($n\text{-C}_7 = \text{NC}7$) に対してメチルヘキサン類 (2MH及び3MH) の特定の及び関連する場合について、これらのメチルヘキサン類が、第一段階のゼオライト (5A) には保持されないが、 $n\text{-ヘプタン}$ はほぼ完全に保持されることが認められる。この $n\text{-ヘプタン}$ が減少した留出物流は、ゼオライトZSM-5を吸着剤として含む第二の蒸留段階に通した後は、メチルヘキサン類が保持される結果となり、それゆえ、 $n\text{-ヘプタン}$ とメチルヘキサン類のそれぞれの濃厚流を形成することができる。それゆえ、主に $n\text{-ヘプタン}$ 及びメチルヘキサン類からなる上記二つの塔から得られる脱着物を水素化異性化ユニットにリサイクルして、これらを多分枝状異性体に転化することができる。オクタン価の観点では、三種の低RON化合物、すなわち $n\text{-ヘプタン}$ 、2-メチルヘキサン及び3-メチルヘキサンの除去を含むこの連続分離法を行う効果は、31基のユニットの最終留出物流におけるRONの向上である。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

観察されるとおり、メシチレン底部抜取物は、 $n\text{-ヘプタン}$ の含有量が低く、供給物用の希釈剤として再使用することができる。留出物は、MCHを多割合で含む。これは、操業中は、表1に示した最終の合流した留出物よりもかなり多い。塔のペレット間の空隙体積は操業終了時にフラッシュして、再び高希釈剤純度にする。吸着された種は、液状 $n\text{-ペンタン}$ で脱着した。プロセスの間に測定されたMCH及び $n\text{-C}_7$ の最も高い分離因子は230であり、他方、4.5時間の間での平均は、表に示すとおり ($\text{MCH}/n\text{-C}_7$)、55であった。初期の最初の30分間は、SFが増大する傾向と、実質的な $n\text{-ペンタン}$ 脱着剤の生成が観察された。この試験の最中はずっと留出物中に $n\text{-ペンタン}$ が検出されたが、これは、性能には深刻な影響は与えないようであった。しかし、本発明者らは

、ペンタンに曝されていない新たに装填した塔で操業した際に、かなりより高いS F 値が観察されるということを知らない。この試験における高い塔温度のために、実質的な量のメチレンが留出物中に検出されるはずである。留出物中のメチレンを避けるためには塔頂出口での塔温度を制御することは望ましくそして可能である。本例は、最初の一時間は少量のメチレンで操業し、他方、ペンタンの含有量が多い。異なる塔頂温度制御で繰り返し実験すると、温度をせいぜい 145 ℃ に低下させることによって留出物流中のメチレン含有率を約 0.5 重量 % まで減少できることが示される。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

例 7

先ず、上記実験と同様に、ゼオライト 5A が装填されそして同じ条件で操業した吸着蒸留用 90 cm 塔に C₇ 異性性化物を流すことによって別の実験を行った。このプロセスは、例 4 に記載のようにリサイクルモードで行った。次いで、今や n - ヘプタンを非常に低濃度でしか含まない 5A 塔からの留出物を、ビーズの形の ZSM - 5 Si / Al 400 ゼオライトが装填されそして 150 ℃ で操業された類似の吸着蒸留塔に供給した。これにより、ZSM - 5 ゼオライト中に特異的に保持された 2 - メチルヘキサン (2MH) 及び 3 - メチル - ヘキサン (3MH) の除去を狙うことができた。この塔から留出物は、約 10 % の割合で元のメチルヘキサン類を残した。この組成を図 5 に示す。これらの実験は、吸着蒸留によって、留出物中に高い回収率で特定の異性体をより高い濃度で含む別々の流れを得ることができることを示している。上記両方のゼオライト床は、n - ペンタンを用いて再生したものであり、そしてこの脱着剤は、吸着剤の特異性に見たところでは影響を与えることなく、蒸留中に共生成されたものである。化合物の略語は文献に記載のものであり、そして沸点が増す順に並べる。更に、本発明の方法では、慣用の蒸留を行った際のように 2, 3 - ジメチルペンタン (2,3-DMP) とメチルヘキサン類の沸点が非常に近いことから 2,3-DMP がメチルヘキサン類と一緒に分離されるのではなく、91 の比較的高いRON を有する 2,3-DMP を最終の留出物中に確認することができる。