

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7145641号

(P7145641)

(45)発行日 令和4年10月3日(2022.10.3)

(24)登録日 令和4年9月22日(2022.9.22)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 7/13 (2006.01)

C 0 7 C 7/13

C 0 7 C 15/08 (2006.01)

C 0 7 C 15/08

B 0 1 D 15/00 (2006.01)

B 0 1 D 15/00 1 0 1 A

請求項の数 9 外国語出願 (全16頁)

(21)出願番号	特願2018-92661(P2018-92661)	(73)特許権者	591007826
(22)出願日	平成30年5月14日(2018.5.14)		イエフペ エネルジ ヌヴェル
(65)公開番号	特開2019-1776(P2019-1776A)		I F P E N E R G I E S N O U V E L
(43)公開日	平成31年1月10日(2019.1.10)		L E S
審査請求日	令和3年5月14日(2021.5.14)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(31)優先権主張番号	1754360		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボワ
(32)優先日	平成29年5月17日(2017.5.17)		- プレオ 1 E 4
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)	(74)代理人	100106091
			弁理士 松村 直都
		(74)代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74)代理人	100060874
			岸本 瑛之助
		(72)発明者	アレクサンドル ヴォナー
			フランス国 フェーザン リュ ドゥ ゴン
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パラキシレンリッチな供給材料を処理するユニットのための擬似移動床キシレン分離方法及び最適化された操作条件

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

パラキシレンの純度及び収率を最適化することを目的とした、擬似移動床における、パラキシレン、オルトキシレン、メタキシレンおよびエチルベンゼンからなる分画すべき供給材料(F)中のパラキシレンを分離するための方法であって、供給材料(F)中のパラキシレンの重量含量は25.01重量%~60重量%の範囲であり、前記方法を実行するユニットは、4~24の範囲の数の床を使用し、かつ、様々なゾーンにおける床の分配が以下の一般式(これは、床の総数(N<sub>total</sub>)にかかわらず有効であり、添え字zは検討中のゾーンにおける床数を表し、かつ第2の添え字は検討中のゾーンの番号である)：

$$N_{z1} = (N_{total} * 5 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

10

$$N_{z2} = (N_{total} * 9 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

$$N_{z3} = (N_{total} * 7 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

$$N_{z4} = (N_{total} * 3 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

により示され、

4つのクロマトグラフィーゾーンは、以下のように定義され：

・ゾーン1：脱着剤(D)の注入と抽出物(E)の抜き出しとの間に含まれる、パラキシレン脱着ゾーン；

・ゾーン2：抽出物(E)の抜き出しと分画すべき供給材料(F)の注入との間に含まれる、パラキシレンの異性体の脱着のためのゾーン；

・ゾーン3：供給材料の注入とラフィネート(R)の抜き出しとの間に含まれる、パラ

20

キシレン吸着ゾーン；

- ・ゾーン４：ラフィネート（Ｒ）の抜き出しと脱着剤（Ｄ）の注入との間に位置するゾーン、
- 最適化されたサイクル時間（カラム内の同一位置への脱着剤の２回の注入を隔てる時間間隔）は、補正係数：

【数１】

$$\frac{\mu}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_i \cdot L_{lit}}$$

10

を用いて荷重されたサイクル時間から決定され、

- パラメータ  $\mu / \sigma^2$  は破過実験により決定されるものであり、床の長さ（ $L_{lit}$ ）及びその間隙空隙率（ $\varepsilon_i$ ）が分かっており、吸着剤の存在下で得られる  $\sigma^2$  の測定値は、吸着剤の粒子の直径とほぼ等しい直径を有するガラスビーズを用いて吸着剤の非存在下で行われる試験中に得られる  $\sigma^2_{blank}$  の測定値よりも少なくとも１０倍大きい必要があり、

- パラキシレンの流量に対する脱着剤の流量の比（ $Q_D / Q_{PX}$ ）、ひいては最適化された脱着剤の流量は、供給材料中のパラキシレンの含量の関数として以下の３つの表：

20

【表１】

25% < 供給材料中のパラキシレン PX ≤ 30%		
	$t_{cycle\ wtd} (1/m)$	$Q_D/Q_{PX}$
調整No 1	320 +/- 25	5.30 +/- 0.55
調整No 2	345 +/- 25	4.85 +/- 0.50
調整No 3	370 +/- 25	4.50 +/- 0.45
調整No 4	395 +/- 25	4.20 +/- 0.45
調整No 5	425 +/- 25	4.00 +/- 0.45
調整No 6	465 +/- 25	3.75 +/- 0.40
調整No 7	510 +/- 25	3.60 +/- 0.40
調整No 8	560 +/- 30	3.55 +/- 0.40

30

表１：供給材料中のパラキシレン PX：25% < %<sub>PX, feed</sub> ≤ 30%

【表２】

30% < 供給材料中のパラキシレン PX ≤ 45%		
	$t_{cycle\ wtd} (1/m)$	$Q_D/Q_{PX}$
調整No 1	325 +/- 25	4.40 +/- 0.45
調整No 2	345 +/- 25	4.00 +/- 0.40
調整No 3	365 +/- 25	3.75 +/- 0.40
調整No 4	385 +/- 25	3.50 +/- 0.40
調整No 5	415 +/- 25	3.30 +/- 0.35
調整No 6	445 +/- 25	3.15 +/- 0.35
調整No 7	485 +/- 25	3.00 +/- 0.35
調整No 8	530 +/- 25	2.90 +/- 0.35
調整No 9	580 +/- 30	2.80 +/- 0.30
調整No 10	640 +/- 30	2.80 +/- 0.30

40

表２：供給材料中のパラキシレン PX：30% < %<sub>PX, feed</sub> ≤ 45%

50

【表 3】

4 5 % < 供給材料中のパラキシレン P X ≤ 6 0 %		
	$t_{cycle\ wtd} (1/m)$	$Q_D/Q_{PX}$
調整No 1	315 +/- 25	4.10 +/- 0.50
調整No 2	335 +/- 25	3.65 +/- 0.45
調整No 3	350 +/- 25	3.25 +/- 0.35
調整No 4	370 +/- 25	3.05 +/- 0.35
調整No 5	400 +/- 25	2.80 +/- 0.35
調整No 6	440 +/- 25	2.65 +/- 0.30
調整No 7	480 +/- 25	2.55 +/- 0.30
調整No 8	525 +/- 25	2.45 +/- 0.30
調整No 9	580 +/- 30	2.40 +/- 0.30
調整No 10	640 +/- 30	2.35 +/- 0.30

表 3 : 供給材料中のパラキシレン P X : 4 5 % < % P X ,  $f_{c c d} \leq 6 0 \%$ 

を用いて決定され、吸着剤は、バリウムで交換された、又はバリウム及びカリウムで交換された、ホージャサイト型ゼオライトである、方法。

## 【請求項 2】

前記方法を実行するユニットは、6 ~ 18 の範囲の数の床を使用する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記方法を実行するユニットは、8 ~ 15 の範囲の数の床を使用する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

吸着剤の存在下で得られる  $\frac{2}{2}$  の測定値は、吸着剤の粒子の直径とほぼ等しい直径を有するガラスビーズを用いて吸着剤の非存在下で行われる試験中に得られる  $\frac{2}{2} \text{ blank}$  の測定値よりも 30 倍大きい、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

操作温度が 100 ~ 250 の範囲であり、かつ、圧力が、供給材料を構成しているキシレンの混合物の泡圧と 3 MPa の間である、請求項 1 に記載の擬似移動床キシレン分離方法。

## 【請求項 6】

操作温度が 120 ~ 180 の範囲である、請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

供給材料中の水分含量が 70 ~ 140 ppm の範囲である、請求項 1 に記載の擬似移動床キシレン分離方法。

## 【請求項 8】

供給材料中の水分含量が 80 ~ 120 ppm の範囲である、請求項 1 に記載の擬似移動床キシレン分離方法。

## 【請求項 9】

脱着剤がパラジエチルベンゼンである、請求項 1 に記載の擬似移動床キシレン分離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

(発明の内容)

本発明は、パラキシレンの他の C 8 芳香族異性体からの分離の分野に関する。この分離を行うために、「擬似移動床分離方法 (simulated moving bed separation processes)」(SMB と略される)、又は「擬似向流分離 (simulated counter-current separation)」(SCC と略される)、又は、実際には「バリコール (VARICOL) 方法」という用語で知られており、以下では SCC 分離方法という一般的な称号によって表す、一群

10

20

30

40

50

の方法及び関連するデバイスが使用される。より正確には、本発明の目的は、非従来型のパラキシレンリッチな供給材料の場合に、供給材料中に含まれるパラキシレンの流量に対する脱着剤の流量の関数としてサイクル時間を得ることによって、所与のユニットの操作条件を最適化することである。「パラキシレンリッチな供給材料 (paraxylene-rich feed)」という用語は、パラキシレン含量が25重量%を超える、より特には25.01重量%～60重量%の範囲にある供給材料を意味する。

#### 【背景技術】

##### 【0002】

(先行技術の調査)

SCC分離は、従来技術において周知である。一般的な基準として、擬似向流モードで稼働するパラキシレン分離方法は、少なくとも4つのゾーン、場合により5つ又は6つのゾーンを含み、これらのゾーンの各々は、一定数の連続した床により構成され、各ゾーンは、供給点と抜き出し点との間のその位置により定義される。典型的には、パラキシレンの生産のためのSCCユニットには、分画すべき少なくとも1種の供給材料F (パラキシレン及び他のC8芳香族異性体を含む) 及び脱着剤D (溶離剤として知られていることもある) (一般にパラジエチルベンゼン又はトルエン) が供給され、そしてパラキシレンの異性体及び脱着剤を含む少なくとも1種のラフィネートR、並びにパラキシレン及び脱着剤を含む抽出物Eが前記ユニットから抜き出される。

10

##### 【0003】

キシレンの分離のための擬似移動床方法は、従来、高流量の脱着剤を費やして、ひいては高いユーティリティコスト (蒸留塔、ポンプの再沸騰など) で、生産性を最大にすることを意図した調整で運転されている。

20

##### 【0004】

本発明は、脱着剤比が小さい分野、すなわち、脱着剤の流量と供給材料の流量との間の比が小さく、生産性と、脱着剤流量の低減、ひいては運転コストの低減との間の妥協点が見出される分野に関する。

##### 【0005】

脱着剤の流量と、サイクル時間 (すなわち、注入及びユニットからの抜き出しがカラムに沿ってシフトして、それらの初期位置に戻るまでの時間) との間の関連性に特に関連する従来技術は見出されていない。さらに、本発明が関する高いパラキシレン含量を有する供給材料について、この種の開示は何ら見出されていない。

30

#### 【発明の概要】

##### 【課題を解決するための手段】

##### 【0006】

(発明の簡単な説明)

本発明は、C8異性体の供給材料に含まれるパラキシレンの分離及び精製のための擬似移動床ユニットのための一連の最適化された調整を記載し、ここで、供給材料中のパラキシレン含量は25.01重量%～60重量%であり、エチルベンゼン含量は2重量%～15重量%の範囲である。「最適化された調整 (optimized adjustment)」という用語は、所与の脱着剤流量について、純度及び収率パフォーマンス、並びに最大のパラキシレン生産性が達成されることを意味すると理解されるべきである。

40

##### 【0007】

擬似移動床キシレン分離ユニットは、床数が4～24の範囲、好ましくは6～18の範囲、より好ましくは8～15の範囲にある少なくとも1つのカラムを使用する。

##### 【0008】

ユニットの構成は、ゾーンj (jは1～4の範囲内である) の床の平均数、 $N_{zj}$  を、ユニット中の床の総数全体、 $N_{total}$  に関して、以下のように定義することによって定義され得る：

$$N_{z1} = (N_{total} * 5 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

$$N_{z2} = (N_{total} * 9 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

50

$$N z 3 = ( N _ { t o t a l } * 7 / 2 4 ) * ( 1 \pm 0 . 2 )$$

$$N z 4 = ( N _ { t o t a l } * 3 / 2 4 ) * ( 1 \pm 0 . 2 )$$

4つのクロマトグラフィーゾーンは以下のように定義される：

・ゾーン1：脱着剤Dの注入と抽出物Eの抜き出しとの間に含まれる、パラキシレン脱着ゾーン；

・ゾーン2：抽出物Eの抜き出しと分画すべき供給材料Fの注入との間に含まれる、パラキシレンの異性体の脱着のためのゾーン；

・ゾーン3：供給材料の注入とラフィネートRの抜き出しとの間に含まれる、パラキシレン吸着ゾーン；

・ゾーン4：ラフィネートRの抜き出しと脱着剤Dの注入との間に位置するゾーン。

10

【0009】

本発明の文脈で使用される脱着剤は、パラジエチルベンゼンである。

【0010】

擬似移動床のための最適化された調整は、荷重サイクル時間に関する脱着剤比の対(pair s)の形態で記載される。

【0011】

脱着剤比は、供給材料中に含まれるパラキシレンの流量に対する脱着剤の流量の比率である。

【0012】

サイクル時間は、吸着器中の同一位置への脱着剤の2回の注入の間の時間間隔である。ここで、これに係数(factor)

20

【0013】

【数1】

$$\frac{\mu}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_i \cdot L_{lit}}$$

30

【0014】

を乗じた場合にはこれは「荷重(weighted)」時間として知られている。

【0015】

$1/s$ の単位で表される比 $\mu / \sigma^2$ は、発明の詳細な説明において下記により詳細に記載されるように、破過実験(breakthrough experiment)によって決定される。

【0016】

測定値 $\sigma^2$ は、吸着剤中における物質移動全体を表すものであり、試験ツールのカラム内及びライン内の流体力学に関連するばらつきを表すものではないことを確実にすることが重要である。この目的のために、破過試験(breakthrough test)は、吸着剤で充填したカラムを用いて行われる試験と同一条件下で、ただしカラムを吸着剤の直径と同等の直径を有するガラスビーズで充填して、行う必要がある。吸着剤の存在下で得られる $\sigma^2$ の測定値は、吸着剤の非存在下でこの試験中に得られる測定値 $\sigma^2_{blank}$ よりも少なくとも10倍大きく、好ましくは30倍大きいはずである。

40

【0017】

$L_{lit}$ は、床の長さを表し、メートルで表され、そして $\varepsilon_i$ は、吸着剤床の平均空隙率を表す。

【0018】

最適化されたサイクル時間(カラム内の同一位置への脱着剤の2回の注入の間の時間の間隔)は、係数：

【0019】

50

【数 1】

$$\frac{\mu}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_i \cdot L_{lit}}$$

【0020】

を使用して、荷重サイクル時間から決定される。

10

【0021】

床の長さ（ $L_{lit}$ ）及びその間隙空隙率（ $\varepsilon_i$ ）が分かれば、パラキシレンの流量に対する脱着剤の流量の比率、ひいては所望の最適脱着剤流量（ $Q_D$ ）が、以下の3つの表（ここで、 $Q_{PX}$ は流入パラキシレン流量を指定する）を用いて、供給材料中のパラキシレン濃度（ $PX$ ）範囲にわたって決定される：

【0022】

【表 1】

供給材料中のパラキシレン $PX$ : $25\% < \%_{PX, feed} \leq 30\%$		
	$t_{cycle\ wtd} (1/m)$	$Q_D/Q_{PX}$
調整No 1	320 +/- 25	5.30 +/- 0.55
調整No 2	345 +/- 25	4.85 +/- 0.50
調整No 3	370 +/- 25	4.50 +/- 0.45
調整No 4	395 +/- 25	4.20 +/- 0.45
調整No 5	425 +/- 25	4.00 +/- 0.45
調整No 6	465 +/- 25	3.75 +/- 0.40
調整No 7	510 +/- 25	3.60 +/- 0.40
調整No 8	560 +/- 30	3.55 +/- 0.40

20

表 1

【0023】

30

【表 2】

供給材料中のパラキシレン $PX$ : $30\% < \%_{PX, feed} \leq 45\%$		
	$t_{cycle\ wtd} (1/m)$	$Q_D/Q_{PX}$
調整No 1	325 +/- 25	4.40 +/- 0.45
調整No 2	345 +/- 25	4.00 +/- 0.40
調整No 3	365 +/- 25	3.75 +/- 0.40
調整No 4	385 +/- 25	3.50 +/- 0.40
調整No 5	415 +/- 25	3.30 +/- 0.35
調整No 6	445 +/- 25	3.15 +/- 0.35
調整No 7	485 +/- 25	3.00 +/- 0.35
調整No 8	530 +/- 25	2.90 +/- 0.35
調整No 9	580 +/- 30	2.80 +/- 0.30
調整No 10	640 +/- 30	2.80 +/- 0.30

40

表 2

【0024】

50

【表 3】

供給材料中のパラキシレン P X : $45\% < \%_{PX, feed} \leq 60\%$		
	$t_{cycle\ wtd}$ (1/m)	$Q_D/Q_{PX}$
調整No 1	315 +/- 25	4.10 +/- 0.50
調整No 2	335 +/- 25	3.65 +/- 0.45
調整No 3	350 +/- 25	3.25 +/- 0.35
調整No 4	370 +/- 25	3.05 +/- 0.35
調整No 5	400 +/- 25	2.80 +/- 0.35
調整No 6	440 +/- 25	2.65 +/- 0.30
調整No 7	480 +/- 25	2.55 +/- 0.30
調整No 8	525 +/- 25	2.45 +/- 0.30
調整No 9	580 +/- 30	2.40 +/- 0.30
調整No 10	640 +/- 30	2.35 +/- 0.30

表 3

## 【0025】

本発明に係る擬似移動床キシレン分離方法のための操作条件は以下のとおりである：

- 操作温度は、一般に、100 ~ 250 の範囲であり、好ましくは120 ~ 180 の範囲であり、そして
- 圧力は、供給材料を構成しているキシレンの混合物の泡圧から3MPaの間の範囲である。

## 【0026】

本発明に係る擬似移動床キシレン分離方法のための供給材料中の水分含量は、一般に、70 ~ 140 ppmの範囲、好ましくは80 ~ 120 ppmの範囲である。

## 【0027】

本発明に係るキシレン分離方法に使用される脱着剤は、パラジエチルベンゼンである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0028】

(発明の詳細な説明)

本発明が解決しようとする課題は、当該方法の「空回り (run-around)」を低減し、かつ運転経費 (operating expenses) (OPEX) を最適化するための、低脱着剤比範囲を有する当該方法の最適化された調整の課題である。「最適化された調整」という用語は、所与の生産性レベルについて最小の脱着剤の流量を得ながら、それと同時に、必要とされる純度及び収率のレベル (典型的には、99.5%を超える、好ましくは99.6%を超える、より好ましくは99.7%を超えるパラキシレン純度、及び95%を超える、好ましくは96%を超える、より好ましくは97%を超えるパラキシレン収率) を保証するために使用され得る調整を意味すると理解されるべきである。現在の技術水準では、キシレン分離ユニットの最適化された調整のための方法は存在しない。

## 【0029】

本発明は、パラキシレンが豊富である、すなわち、25.01重量% ~ 60重量%の間のパラキシレンを、他のC8芳香族異性体とともに含む、非従来型と称される供給材料Fから出発する、高純度パラキシレンの生産のための方法に関する。

## 【0030】

この方法の1つの特徴によれば、本発明に係る方法のための吸着剤は、Xゼオライトの結晶及び非ゼオライト相に基づくゼオライト系吸着剤、好ましくは、バリウムで交換された、又はバリウム及びカリウムで交換された、ホージャサイト型ゼオライトである。

## 【0031】

SMBを使用した市販純度のパラキシレンの分離 (典型的には少なくとも99.7重量%とする) は、n床の吸着剤 (nは、場合により、4 ~ 24の範囲、好ましくは6 ~ 18床の範囲、より好ましくは8 ~ 15床の範囲である) を含むSMB装置において工業的に

行われる。

【 0 0 3 2 】

床数は、各床が好ましくは 7 0 c m ~ 1 . 4 0 m の範囲の高さを有するように調節される。

【 0 0 3 3 】

各ゾーンの構成、すなわち、本発明に係るユニットのゾーンの床の平均数は、床の数が固定されていても（したがって、様々な注入又は抜き出し点のシフトが同時である）又は可変であってもよい。この後者の場合、2つの注入点及び2つの抜き出し点のシフトは同時ではなく、仏国特許発明第 2 7 8 5 1 9 6 号明細書（Patent FR2785196）に教示されているように、サイクル中のゾーン当たりの平均床数は整数でなくなる。

10

【 0 0 3 4 】

ユニットの構成は、ゾーン  $j$ （ $j$  は 1 ~ 4 の範囲内である）の床の平均数、 $N_{zj}$  を、ユニット中の床の総数全体、 $N_{total}$  に関して、以下のように定義することによって定義され得る。これらの式において、第 1 の添え字  $z$  は検討中のゾーン内の床数であり、1 から 4 まで変化する第 2 の添え字  $j$  は、検討中のゾーンを表す。

$$N_{z1} = (N_{total} * 5 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

$$N_{z2} = (N_{total} * 9 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

$$N_{z3} = (N_{total} * 7 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

$$N_{z4} = (N_{total} * 3 / 24) * (1 \pm 0.2)$$

上の式を適用することにより、床の数が非整数となる可能性がある。このことは、そのような操作を可能にする「バリコール（Varicol）」バリエーションとして知られている、エルキシル（Eluxyl）法のバリエーションが存在するため、本発明の文脈において問題とはならない。

20

【 0 0 3 5 】

4つのクロマトグラフィーゾーンは、一般に以下のように定義される：

・ゾーン 1：脱着剤 D の注入と抽出物 E の抜き出しとの間に含まれる、パラキシレン脱着ゾーン；

・ゾーン 2：抽出物 E の抜き出しと分画すべき供給材料 F の注入との間に含まれる、パラキシレンの異性体の脱着のためのゾーン；

・ゾーン 3：供給材料の注入とラフィネート R の抜き出しとの間に含まれる、パラキシレン吸着ゾーン；

・ゾーン 4：ラフィネート R の抜き出しと脱着剤 D の注入との間に位置するゾーン。

30

【 0 0 3 6 】

有利には、所与の床中への脱着剤の 2 回の注入の間の時間に対応するサイクル時間は、3 ~ 5 0 分の範囲、好ましくは 5 ~ 4 5 分の範囲である。

【 0 0 3 7 】

有利には、キシレン分離方法は、 $175 \pm 10$  の温度で、かつ、当該方法の温度におけるキシレンの泡圧から 3 M P a の範囲の圧力で操作される。

【 0 0 3 8 】

有利には、再循環比は、2 . 0 ~ 8 の範囲、好ましくは 2 . 5 ~ 5 の範囲である。再循環比は、様々な吸着剤床を流れる平均流量と、その吸着器内へ供給材料を注入する流量との比率である。

40

【 0 0 3 9 】

液相中の水分含量は、8 0 ~ 1 2 0 p p m（重量）の範囲のレベルに保たれる。

【 0 0 4 0 】

本発明に係るパラキシレン分離方法において、脱着剤はパラジエチルベンゼンである。

【 0 0 4 1 】

反応混合物から分離すべき種に関する高い吸着能及び良好な選択特性に加えて、吸着剤は、「吸着の原理及び吸着方法（Principles of Adsorption and Adsorption Processes）」（ジョン ワイリー アンド サンズ（John Wiley & Sons），（1984），3

50



26及び407頁)と題される刊行物においてラスヴェン(Ruthven)により示されているように、混合物中に存在する種の効率的な分離を行うのに十分な理論段数を保証するために、良好な物質移動特性を有する必要がある。

【0042】

吸着剤床の物質移動全体を評価するための簡単な技法は、カラムに充填された吸着剤がカラム入口における濃度に対する摂動を受けるクロマトグラフィー実験を行うことからなる。この技法は以下の文献に記載されている：

Silva, M. S. P. ; Moreira, M. A. ; Ferreira, A. F. P. ; Santos, J. C. ; Silva, V. M. T. M. ; Sa Gomes, P. ; Minceva, M. ; Mota, J. P. B. ; Rodrigues, A. E. 実験的破過曲線に基づく吸着剤の評価 (Adsorbent Evaluation Based on Experimental Breakthrough Curves) : C8異性体からのp-キシレンの分離 (Separation of p- Xylene from C8 Isomers) , ケミカル エンジニアリング アンド テクノロジー (Chemical Engineering & Technology) , 2012年, 35巻, 1777~1785頁。

10

【0043】

入口における濃度の摂動に応答した、 $c(t)$ で表される時間の関数としての、カラムの出口における濃度フロントの分析を使用して、吸着特性及び物質移動全体を推定することができる。

【0044】

入口における摂動が濃度の関数である場合、行われる実験は「破過 (breakthrough)」の名称で知られており、そして時間の関数としてカラムの出口で得られる濃度フロントは「破過曲線 (breakthrough curve)」として知られている。

20

【0045】

カーガー、ラスヴェン及びテオドロウ (Karger, Ruthven and Theodorou) による「ナノ細孔内の拡散 (Diffusion in Nanopores)」と題される刊行物 (ワイリー (Wiley) (2012)) において、モーメント法によるクロマトグラフィーカラムの実験応答の分析は、第14章、464~465頁に記載されている。

【0046】

濃度  $c_0$  の関数に対する応答としての破過の場合、時間の関数としてのカラムの出口における濃度フロント  $c(t)$  の一次及び二次モーメントは、以下の式によって与えられる：

破過曲線の一次モーメント、 $\mu$ 、すなわち、クロマトグラフィーカラムからの濃度フロントの平均出口時間  $t$  (オーバーライン)：

30

【0047】

【数2】

$$\mu = \bar{t} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt$$

40

【0048】

濃度フロントのばらつきと解釈される、破過曲線の中心の二次モーメント、 $\sigma^2$ ：

【0049】

【数3】

$$\sigma^2 = 2 \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) t dt - \mu^2$$

50

## 【 0 0 5 0 】

$c(t)$  は、入口に導入された摂動  $c_0$  に従う時間の関数としての濃度関数である。

## 【 0 0 5 1 】

$\sigma^2$  の測定値は、吸着剤における物質移動全体を表すものであり、試験装置のカラム内及びライン内の流体力学に関連するばらつきを表すものではないことを確実にすることが重要である。この理由から、破過試験は、吸着剤で充填したカラムを用いて行われる試験と同一条件下で、ただし、カラムを吸着剤の粒子の直径とほぼ等しい直径を有するガラスビーズで充填して、行う必要がある。吸着剤の存在下で得られる  $\sigma^2$  の測定値は、吸着剤の非存在下でこの試験中に得られる測定値  $\sigma^2_{blank}$  よりも少なくとも 10 倍大きく、好ましくは 30 倍大きいはずである。「ほぼ等しい」という用語は、プラス又はマイナス 10 % と同じ意味を有する。

10

## 【 0 0 5 2 】

サイクル時間は、当該方法の操作者によって個別的に定義される、供給材料、脱着剤の注入の流量、並びに抽出物及びラフィネートの抜き出しの流量のような、操作パラメータのうちの 1 つである。現在の技術水準には体系的な調整方法は存在しない。

## 【 0 0 5 3 】

本発明は、

- 供給材料中のパラキシレンの流量、 $Q_{PX}$  に対する、脱着剤の流量、 $Q_D$  の比率として表される、脱着剤比と、

- 破過の二次中心モーメント  $\sigma^2$  ;  $L_{lit}$  (床の長さ) ; 及び  $\epsilon_i$  (固形吸着剤のスタックの空隙率) の積に対する、一次破過モーメント  $\mu$  の比により荷重した、 $t_{cycle}$  (当該方法の最小サイクル時間) :

20

## 【 0 0 5 4 】

## 【数 4】

$$t_{cycle,weighted} = t_{cycle} \cdot \frac{\mu}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{\epsilon_i \cdot L_{lit}}$$

30

## 【 0 0 5 5 】

との間の関係を記載する。

## 【 0 0 5 6 】

したがって、荷重サイクル時間は、実験的に得られた破過曲線の一次及び二次モーメント、並びに床の 2 つのパラメータ (長さ ( $L_{lit}$ ) 及び間隙空隙率 ( $\epsilon_i$ )) であるパラメータ群によって、サイクル時間に関連づけられる。したがって、この荷重サイクル時間は、長さの逆数の次元を有し、したがって、 $1/m$  と表される。

## 【 0 0 5 7 】

記載された発明は、サイクル時間の荷重係数に含まれる、吸着剤固体の物質移動特性及び当該方法の構成に関係なく有効である。

40

## 【 0 0 5 8 】

一次及び二次破過モーメントは、破過実験中に注入される混合物の所与の空塔速度について決定され、空塔速度は、試験の温度条件、すなわち 175 °C で、かつ、 $1.00 \text{ m} \pm 0.01 \text{ m}$  のカラムの長さでは、 $1.30 \text{ cm/s} \pm 0.05 \text{ cm/s}$  に等しい。

## 【 0 0 5 9 】

本発明により記載される最適化された調整を、供給材料中のパラキシレン濃度の範囲をカバーする以下の 3 つの表に示す：

## 【 0 0 6 0 】

50

【表 4】

25% < 供給材料中のパラキシレン PX ≤ 30%		
	$t_{cycle\ wtd}\ (1/m)$	$Q_D/Q_{PX}$
調整No 1	320 +/- 25	5.30 +/- 0.55
調整No 2	345 +/- 25	4.85 +/- 0.50
調整No 3	370 +/- 25	4.50 +/- 0.45
調整No 4	395 +/- 25	4.20 +/- 0.45
調整No 5	425 +/- 25	4.00 +/- 0.45
調整No 6	465 +/- 25	3.75 +/- 0.40
調整No 7	510 +/- 25	3.60 +/- 0.40
調整No 8	560 +/- 30	3.55 +/- 0.40

表 1 : 25% &lt; 供給材料中のパラキシレン PX ≤ 30%

【0061】

【表 5】

30% < 供給材料中のパラキシレン PX ≤ 45%		
	$t_{cycle\ wtd}\ (1/m)$	$Q_D/Q_{PX}$
調整No 1	325 +/- 25	4.40 +/- 0.45
調整No 2	345 +/- 25	4.00 +/- 0.40
調整No 3	365 +/- 25	3.75 +/- 0.40
調整No 4	385 +/- 25	3.50 +/- 0.40
調整No 5	415 +/- 25	3.30 +/- 0.35
調整No 6	445 +/- 25	3.15 +/- 0.35
調整No 7	485 +/- 25	3.00 +/- 0.35
調整No 8	530 +/- 25	2.90 +/- 0.35
調整No 9	580 +/- 30	2.80 +/- 0.30
調整No 10	640 +/- 30	2.80 +/- 0.30

表 2 : 30% &lt; 供給材料中のパラキシレン PX ≤ 45%

【0062】

【表 6】

45% < 供給材料中のパラキシレン PX ≤ 60%		
	$t_{cycle\ wtd}\ (1/m)$	$Q_D/Q_{PX}$
調整No 1	315 +/- 25	4.10 +/- 0.50
調整No 2	335 +/- 25	3.65 +/- 0.45
調整No 3	350 +/- 25	3.25 +/- 0.35
調整No 4	370 +/- 25	3.05 +/- 0.35
調整No 5	400 +/- 25	2.80 +/- 0.35
調整No 6	440 +/- 25	2.65 +/- 0.30
調整No 7	480 +/- 25	2.55 +/- 0.30
調整No 8	525 +/- 25	2.45 +/- 0.30
調整No 9	580 +/- 30	2.40 +/- 0.30
調整No 10	640 +/- 30	2.35 +/- 0.30

表 3 : 45% &lt; 供給材料中のパラキシレン PX ≤ 60%

【0063】

上の3つの表に定義される点は、検討中の脱着剤比についてパラキシレンの生産性が最大であるという意味において最適化された調整を記載する。

【0064】

- 脱着剤比が小さいか、又は荷重サイクル時間が小さい調整は、当該方法の純度目標及び収率を得るのに使用できない。

【 0 0 6 5 】

- 脱着剤比が大きいか、又は荷重サイクル時間が大きい調整は、パフォーマンスを得るために使用することができ、パラキシレン生産性とその最適値より低いのか、又は脱着剤比がその生産性に対して可能な限り小さいわけではない。したがって、これらは、これらの最適化された調整にできる限り近づけられ、これは本発明の目的である

【実施例】

【 0 0 6 6 】

本発明による実施例

本発明は、以下の3つの実施例からよりよく理解されるであろう。第1の実施例は、本発明に従って最適化された方法で調整されたユニットに対応し、第2の実施例は同じ脱着剤比に調整された「パフォーマンス不足 (under-performing)」のユニットに対応し、第3の実施例は、同じ脱着剤比に調整された「過パフォーマンス (over-performing)」のユニットに対応する。

【 0 0 6 7 】

注入された流体の空塔速度の関数としての二次モーメント  $^2 / 2 \mu^2$  の低下を評価する目的で、吸着剤に対して破過試験 (クロマトグラフィーフロント) を行った。この破過は、吸着剤で充填されたカラムを通して吸着されることとなる1又は複数の化合物を含有する供給材料を連続的に注入することからなる。カラムは溶媒で予め飽和させた。使用したカラムは1.00メートルの長さ及び0.77cmの内径を有し、この試験のための吸着剤固体の量は約40gであった。

【 0 0 6 8 】

破過曲線を得るための操作方法は、以下のとおりとした：

- ・カラムを吸着剤固体で充填し、試験台に置く。

【 0 0 6 9 】

- ・周囲温度で溶媒を充填する。

【 0 0 7 0 】

- ・溶媒流中で吸着温度を徐々に上昇させる (周囲温度における流量を  $5 \text{ cm}^3 / \text{分}$  に設定する)。

【 0 0 7 1 】

- ・吸着温度に達したときに  $30 \text{ cm}^3 / \text{分}$  (周囲温度で流量を設定する) で溶媒を注入する。

【 0 0 7 2 】

- ・供給材料を注入するために溶媒 / 供給材料を並べ替える (permutation) (周囲温度における流量を  $30 \text{ cm}^3 / \text{分}$  に設定する)。

【 0 0 7 3 】

- ・必要に応じて密閉バイアル中に破過流出液を連続的に収集し、気相クロマトグラフィーによってバイアルに収集した流出液を測定及び分析する。

【 0 0 7 4 】

- ・熱力学的平衡を得るのに十分な時間 (すなわち、流出液中の溶媒の濃度がゼロになるまで) 供給材料の注入を維持する。

【 0 0 7 5 】

破過曲線を得るために使用した溶媒はオルトキシレンであった。使用した供給材料はメタキシレンのみからなるものであった。

【 0 0 7 6 】

試験は175の吸着温度で行った。圧力は、供給材料が液相に留まるのに十分な圧力、すなわち1MPaとした。

【 0 0 7 7 】

2つの試験を行った：400 ~ 600  $\mu\text{m}$ の粒度分布を有するガラスビーズで充填した

10

20

30

40

50

カラムを用いた試験から  $\sigma^2_{blank}$  を評価し、そして、 $400 \sim 600 \mu\text{m}$  の粒度分布を有する吸着剤で充填した同一のカラム（又は、一致したカラム）を用いた第 2 の試験から一次モーメント  $\mu$  及び二次中心モーメント  $\sigma^2$  を算出した。

【 0 0 7 8 】

結果を以下の表 4 に要約する：

【 0 0 7 9 】

【表 7】

液体の空塔速度	1.30	cm/s
$\sigma^2_{blank}$	0.001	分 <sup>2</sup>
一次モーメント $\mu$	0.98	分
$\sigma^2$	0.129	分 <sup>2</sup>
$\sigma^2/\sigma^2_{blank}$	129	
$\sigma^2/2.\mu^2$	0.067	
$\mu/\sigma^2$	7.69	1/分

表 4：破過実験からの二次モーメントの決定

【 0 0 8 0 】

実施例 1（最適に調整されたユニット）：

各々の長さが  $1.24 \text{ m}$ 、間隙空隙率が  $39.6\%$ 、そして内部半径が  $1.05 \text{ m}$  であり、供給材料の注入、脱着剤の注入、抽出物の抜き出し、及びラフィネートの抜き出しを伴う  $15$  個の床からなる擬似移動床ユニットを検討する。

【 0 0 8 1 】

検討中の吸着剤は、上述の方法を使用した破過によって、比  $\mu/\sigma^2 = 7.69 (1/\text{分})$  により特徴付けられる、BaX 型ゼオライト系固体であった。

【 0 0 8 2 】

脱着剤はパラジエチルベンゼンであった。温度は  $175^\circ\text{C}$  であり；圧力は  $15 \text{ bar}$  であった。水分含量は  $95 \text{ ppm}$ （重量）であった。

【 0 0 8 3 】

分離すべき供給材料は、 $50\%$  のパラキシレン、 $17.3\%$  のオルトキシレン、 $22.7\%$  のメタキシレン、及び  $10\%$  のエチルベンゼンからなるものであった。

【 0 0 8 4 】

様々な注入又は抜き出し点のシフトは同時であった。床は、構成  $3/5/5/2$  に従って 4 つのクロマトグラフィーゾーンに分配した。

【 0 0 8 5 】

供給材料及び脱着剤を注入するための流量は以下のとおりであった：

- 供給材料については  $0.393 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$ 、
- 脱着剤については  $0.591 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$ 。

【 0 0 8 6 】

加えて、ゾーン 4 の流量は  $1.527 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$  であり、抽出物の抜き出しの流量は  $0.377 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$  であった。荷重サイクル時間は  $396.1 \text{ min}^{-1}$  であった。

【 0 0 8 7 】

シミュレーションにより、 $99.78\%$  のパラキシレン純度が、 $97.7\%$  のパラキシレン収率で、 $146.0 \text{ kg PX} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  の生産性で得られた。

【 0 0 8 8 】

純度及びパラキシレンの収率に関するこのレベルのパフォーマンスは、当該方法の目標に適合しており、後続の実施例の参照として用いた。

実施例 2（「パフォーマンス不足」のユニット）：

実施例 1 に示したように純度及びパラキシレンの収率に関して最適に調整されたとみな

されているユニットから開始して、同じ脱着剤比を維持しながら生産性を向上させるためにサイクル時間を短縮することとした。

【 0 0 8 9 】

再び、長さが 1 . 2 4 m、間隙空隙率が 3 9 . 6 %、そして内部半径が 1 . 0 5 m であり、供給材料の注入、脱着剤の注入、抽出物の抜き出し、及びラフィネートの抜き出しを伴う 1 5 個の床からなる擬似移動床ユニットを検討した。

【 0 0 9 0 】

検討中の吸着剤は、上述の方法を使用した破過によって、比  $\mu / \text{分}^2 = 7 . 6 9 ( 1 / \text{分} )$  により特徴付けられる、B a X 型ゼオライト系固体であった。

【 0 0 9 1 】

脱着剤はパラジエチルベンゼンであった。温度は 1 7 5 であり；圧力は 1 5 バールであった。水分含量は 9 5 p p m ( 重量 ) であった。

【 0 0 9 2 】

分離すべき供給材料は、5 0 % のパラキシレン、1 7 . 3 % のオルトキシレン、2 2 . 7 % のメタキシレン、及び 1 0 % のエチルベンゼンからなるものであった。

【 0 0 9 3 】

様々な注入又は抜き出し点のシフトは同時であった。床は、構成 3 / 5 / 5 / 2 に従って 4 つのクロマトグラフィーゾーンに分配した。

【 0 0 9 4 】

供給材料及び脱着剤を注入するための流量は以下のとおりであった：

- 供給材料については  $0 . 4 3 1 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$ 、
- 脱着剤については  $0 . 6 4 8 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$ 。

【 0 0 9 5 】

加えて、ゾーン 4 の流量は  $1 . 6 7 6 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$  であり、抽出物の抜き出しの流量は  $0 . 4 1 4 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$  であった。荷重サイクル時間は  $3 6 0 . 8 \text{ m}^{-1}$  であった。

【 0 0 9 6 】

シミュレーションにより、9 9 . 6 9 % のパラキシレン純度が、9 7 . 3 % のパラキシレン収率で、 $1 5 9 . 6 \text{ kg p x} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  の生産性で得られた。したがって、このように調整されたユニットは、それぞれ 9 9 . 7 8 % 及び 9 7 . 7 % である純度及び収率目標と比較すると、「パフォーマンス不足」のユニットであった。

実施例 3 ( 「過パフォーマンス」のユニット ) ；

実施例 1 において検討したユニットから開始して、同じ脱着剤比を維持しながら純度及びパラキシレン収率の観点でパフォーマンスを向上させるために、サイクル時間を増加させることとした。

【 0 0 9 7 】

再び、長さが 1 . 2 4 m、間隙空隙率が 3 9 . 6 %、そして内部半径が 1 . 0 5 m であり、供給材料の注入、脱着剤の注入、抽出物の抜き出し、及びラフィネートの抜き出しを伴う 1 5 個の床からなる擬似移動床ユニットを検討した。

【 0 0 9 8 】

検討中の吸着剤は、上述の方法を使用した破過によって、比  $\mu / \text{分}^2 = 7 . 6 9 ( 1 / \text{分} )$  により特徴付けられる、B a X 型ゼオライト系固体であった。

【 0 0 9 9 】

脱着剤はパラジエチルベンゼンであった。温度は 1 7 5 であり；圧力は 1 5 バールであった。水分含量は 9 5 p p m ( 重量 ) であった。

【 0 1 0 0 】

分離すべき供給材料は、5 0 % のパラキシレン、1 7 . 3 % のオルトキシレン、2 2 . 7 % のメタキシレン、及び 1 0 % のエチルベンゼンからなるものであった。

【 0 1 0 1 】

様々な注入又は抜き出し点のシフトは同時であった。床は、構成 3 / 5 / 5 / 2 に従って 4 つのクロマトグラフィーゾーンに分配した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 2 】

供給材料及び脱着剤を注入するための流量は以下のとおりであった：

- 供給材料については  $0.361 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$ 、
- 脱着剤については  $0.542 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$ 。

## 【 0 1 0 3 】

加えて、ゾーン 4 の流量は  $1.402 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$  であり、抽出物の抜き出しの流量は  $0.346 \text{ m}^3 \cdot \text{分}^{-1}$  であった。荷重サイクル時間は  $431.4 \text{ m}^{-1}$  であった。

## 【 0 1 0 4 】

シミュレーションにより、 $99.84\%$  のパラキシレン純度が、 $97.9\%$  のパラキシレン収率で、 $134.4 \text{ kg PX} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  の生産性で得られた。したがって、このように調整されたユニットは、それぞれ  $99.78\%$  及び  $97.7\%$  である純度及び収率目標と比較すると、過パフォーマンスであった。

10

## 【 0 1 0 5 】

これらの実施例は、所与の脱着剤比に対して最適化されたパフォーマンスを得るために、すなわち、パラキシレンの純度及び収率の目標レベルと、これらの調整についての最大生産性とを同時に得るために使用することができるサイクル時間を決定するために、本発明に従って当該方法を調整することの重要性を明確に示している。

20

30

40

50

## フロントページの続き

ドマール 0005

(72)発明者 ダミアン ラインクーゲル ル コック

フランス国 ウラン リュ ドゥ ラ コミューン ドゥ パリ 0013

(72)発明者 カトリーヌ ラロッシュ

フランス国 ヴェルネゾン ルート デ コンダミーヌ 0510

(72)発明者 バスカル エティエンヌ

フランス国 エストラブラン アレー ドゥ ラ セールヴ 0012

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2013-001709(JP,A)

特開2014-084323(JP,A)

特表2014-528907(JP,A)

特表2010-535178(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C07C 7/00

C07C 15/00

B01D 15/00

CAplus/REGISTRY(STN)