

【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29年12月28日(2017.12.28)

【公表番号】特表2017-500323(P2017-500323A)

【公表日】平成29年1月5日(2017.1.5)

【年通号数】公開・登録公報2017-001

【出願番号】特願2016-541043(P2016-541043)

【国際特許分類】

C 07 C 7/04 (2006.01)

C 07 C 15/08 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

C 07 C 5/27 (2006.01)

【F I】

C 07 C 7/04

C 07 C 15/08

C 07 B 61/00 300

C 07 C 5/27

【手続補正書】

【提出日】平成29年11月15日(2017.11.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応器内において、キシレン異性体、エチルベンゼン、C₈ナフテン類、及び水素を含む反応器供給流を、エチルベンゼン異性化触媒上で反応させて、キシレン異性体及びC₈ナフテン類を含む反応器流出流が生成されるようにし；

反応器流出流を冷却及び分離して、第1の凝縮された液体流及び第1の蒸気流を形成し；

第1の蒸気流を冷却及び分離して、第2の凝縮された液体流及び第2の蒸気流を形成し；

第1の凝縮された液体流及び第2の凝縮された液体流を側流塔装置に供給して、C₈芳香族化合物及びC₈ナフテン類の一部を含む側流を生成させ；そして

パラキシレン回収セクションにおいて、側流からパラキシレンを回収する；ことを含む方法。

【請求項2】

反応器内において、キシレン異性体、エチルベンゼン、C₈ナフテン類、及び水素を含む反応器供給流を、エチルベンゼン異性化触媒上、反応器供給流中のエチルベンゼンの少なくとも一部がキシレン異性体に転化する反応器条件において反応させて、キシレン異性体及びC₈ナフテン類を含む反応器流出流が生成されるようにし；

反応器流出流を冷却及び分離して、第1の凝縮された液体流及び第1の蒸気流を形成し；

第1の蒸気流を冷却及び分離して、第2の凝縮された液体流及び第2の蒸気流を形成し；

第1の凝縮された液体流及び第2の凝縮された液体流を側流塔装置に供給して、C₈芳香族化合物及びC₈ナフテン類を含む側流を生成させ；

パラキシレン回収セクションにおいて、側流からパラキシレンを回収し；C₈ナフテン類の一部を含むパラキシレンが減少した流れを生成させ；そして
パラキシレンが減少した流れを反応器に再循環する；
ことを含む、反応器へナフテン類を再循環する方法。

【請求項3】

第1の凝縮された液体流を側流よりも下方の位置において側流塔装置に供給し、第2の凝縮された液体流を側流よりも上方の位置において側流塔装置に供給する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

第1の凝縮された液体流の一部を側流よりも上方の位置に供給する、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

第2の凝縮された液体流の一部を側流よりも下方の位置に供給する、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

側流の一部を側流よりも下方の位置に再循環する、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

エチルベンゼン異性化触媒は、反応器供給流中の芳香環を水素化及び脱水素化して芳香族化合物とナフテン類のほぼ平衡な分布を形成することができる酸触媒及び強水素化触媒を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

エチルベンゼン、キシレン異性体、及びC₈ナフテン類を含む液体流を予備加熱して、予備加熱された液体流を形成し；

予備加熱された液体流を、水素を含む再循環気体流と混合して反応器供給流を形成し；そして

反応器供給流を反応器に供給する；
ことを更に含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

側流によって液体流を予備加熱する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

第1の蒸気流によって液体流を予備加熱する、請求項8又は9に記載の方法。

【請求項11】

第2の蒸気流を反応器に再循環することを更に含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

第1の凝縮された液体流の質量は、第1の凝縮された液体流と第2の凝縮された液体流の質量の合計の約70%未満である、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

反応器流出流中のC₈ナフテン類の70%より多くを、パラキシレンが減少した流れの中に分離することを更に含む、請求項2～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

側流塔装置は、单一の蒸留塔を含む、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

側流塔装置は、1つより多い蒸留塔を含む、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

側流塔装置内において、反応器流出流から、軽質留分を含む塔頂蒸気流、C₇～C₉炭化水素を含む塔頂液体流、C₉以上炭化水素を含む塔底流、及びC₈芳香族化合物を含み、70%より多いC₈ナフテン類を含む側流を生成させることを更に含む、請求項1～15のい

ずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

エチルベンゼン、キシレン異性体、及びC₈ナフテン類を含む液体流を予備加熱して予備加熱された液体流を形成し、予備加熱された液体流を、水素を含む再循環気体流と混合して反応器供給流を形成するための予備加熱器；

反応器供給流を反応させて、キシレン異性体及びC₈ナフテン類を含む反応器流出流を生成させるための反応器；

反応器流出流を冷却して冷却された反応器流出流を生成させるための第1の冷却装置；

冷却された反応器流出流を、第1の凝縮された液体流及び第1の蒸気流に分離するための第1の分離器ドラム；

第1の蒸気流を冷却して、蒸気相及び液相を含む冷却された第1の蒸気流を生成させるための第2の冷却装置；

冷却された第1の蒸気流を、第2の凝縮された液体流及び第2の蒸気流に分離するための第2の分離器ドラム；

第1の凝縮された液体流及び第2の凝縮された液体流を受容して、C₈芳香族化合物及び70%より多いC₈ナフテン類を含む側流を生成させるための側流塔装置；

側流を、パラキシレン生成物流、及び側流からのC₈ナフテン類を含むパラキシレンが減少した流れに分離するためのパラキシレン回収セクション；及び

パラキシレンが減少した流れを反応器に再循環するための再循環装置；
を含む、反応器にナフテン類を再循環する装置。

【請求項 18】

側流塔装置は、单一の蒸留塔を含む、請求項17に記載の装置。

【請求項 19】

側流塔装置は、下部の塔及び上部の塔を含み；そして
下部の塔からの塔頂蒸気流を上部の塔の底部に供給し、上部の塔の塔底液体流として側流を生成させる、請求項17に記載の装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

エチルベンゼン異性化触媒を用いるpXユニットスキームに関する1つの一般的な従来技術の構成としては、UOP Isomar（登録商標）プロセス異性化セクション、及びUOP Parex（登録商標）pX回収セクションが挙げられる。R.A. Meyers編, Handbook of Petroleum Refining Processes, 3版, Mc-Graw-Hill (2004) を参照。UOP Isomar（登録商標）プロセスにおいては、反応器流出物を供給物／流出物熱交換器内で冷却し、次に空冷又は水冷によって周囲温度付近まで更に冷却する。冷却された反応器流出物は、次に、通常は单一の分離器ドラムに送って、そこで凝縮された液体から再循環ガスを分離する。再循環ガスを圧縮し、圧縮の前又は後に補給水素と混合し、次に反応器に再循環する。凝縮された液体は、脱ヘブタン化塔及びキシレン分離塔を含む分留セクションに送る。UOP社は、脱ヘブタン化器はIsomarユニットの一部であり、キシレン分離器はParex（登録商標）ユニットの一部であると考えている。しかしながら、脱ヘブタン化器及びキシレン分離塔は、一般的なpXユニットの分留セクションの部分であると理解すべきである。脱ヘブタン化器及びキシレン分離塔は、通常は別々のリボイラーを有する。脱ヘブタン化器は、ベンゼン（Bz）、TOL、及び軽質非芳香族化合物を含む軽質液体留出流を、反応器流出物から分離する。C₈Nは、脱ヘブタン化器の塔底生成物中に分離して、次にキシレンカラム及びParex（登録商標）ユニットを通して反応器に再循環することができる。このスキームにおいては、C₈Nは、最後に反応器に再循環するためのラフィネート流にするために、キシレン分離カラム内において、そして再びParex（登録商標）ユニットのラフィネー

ト塔中で、塔頂で沸騰させなければならない。しかしながら、C₈Nは、一般にC₈Aよりも低い沸点を有し、したがってこれらは脱ヘプタン化器において塔頂で採取して、次に別のナフテン塔の塔底生成物として再循環するために回収することができる。A. Regular, "Commercial Application of OparisPlus in ZRCC", 2012 Zeolyst Uses' Conference, Shanghai, 中国, 2012年5月を参照。この場合には、別のナフテン塔は、C₈Nからの脱ヘプタン化器塔頂液体流中のベンゼン及びトルエン並びに他の軽質非芳香族副生成物を分離するために必要である。

【手続補正3】

【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】

pX回収セクション106は1つのブロックとして示されているが、一般に複数の設備機器を含む。Parex(登録商標)選択的吸着pX回収セクションのより詳細な説明に関しては、R.A. Mayers編, Handbook of Petroleum Refining Processes, 3版, McGraw-Hill(2004)を参照。

【手続補正4】

【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】

側流塔装置235には、側流塔リボイラー246及び側流塔凝縮器247を含ませることができる。側流塔装置235は、側流236、側流塔オフガス流248、塔頂液体生成物249、及び側流塔塔底生成物250を生成させることができる。側流236は、C₈芳香族化合物及びC₈ナフテン類を含む可能性がある。側流236はまた、反応器流出流220からのC₈ナフテン類を70%より多くも含む可能性もある。側流塔塔頂生成物は、軽質留分を含む塔頂蒸気流(側流塔オフガス流248)、及びC₇炭化水素を含む塔頂液体流(塔頂液体生成物249)を含む可能性がある。側流塔塔底生成物250はC₉+炭化水素を含む可能性がある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

第1の冷却された反応器流出流424は高温分離器425に送ることができ、そこで分離して第1の蒸気流426及び第1の凝縮された液体流427を生成させることができる。第1の蒸気流426は、まず側流塔供給流428を予備加熱するために用いた後に、第1の加熱ユニット405内で液体流404を予備加熱するために用いることができる。第1の蒸気流426は、第2の冷却ユニット429、第3の冷却ユニット(熱交換器ユニット411)、及び第4の冷却ユニット430において冷却して、周囲温度、好ましくは約5~約30の範囲内の周囲温度に非常に近い温度の冷却された第1の蒸気流431を生成させることができる。流れ431は、蒸気及び液体の両方を含む二相流であってよい。第2の冷却ユニット429及び第3の冷却ユニット411は熱交換器であってよい。第4の冷却ユニット430は空冷又は水冷ユニットであってよい。冷却された第1の蒸気流431は低温分離器432に送ることができ、そこで分離して第2の蒸気流433及び第2の凝縮された液体流434を生成させることができる。第1の凝縮された液体流427及び第2の凝縮された液体流434は、側流塔装置435に供給して側流436を生成さ

せることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

H T S ドラムにおいて、反応器流出流からの凝縮可能な炭化水素の約 70 % 未満、好ましくは約 60 % 未満、例えば約 50 % 未満を凝縮させることが望ましい可能性がある。これは、非効率的な供給物 / 流出物熱交換器（ユニット 210 及び 218、又はユニット 410 及び 418）を用いることによるか、又は好ましくはより効率的な供給物 / 流出物熱交換器を用いるが、再循環ガスを予備加熱し、及び / 又は供給物 / 流出物熱交換器の前に反応器供給物を含む流れをより高い温度に加熱することによって達成することができる。より効率的な供給物 / 流出物熱交換器を用いることが好ましい。これは、異性化セクションにおいてより少ないエネルギー消費がもたらされるからである。しかしながら、より低効率の供給物 / 流出物熱交換器はより小さく、より少ない表面積しか必要でなく、したがってより効率的な供給物 / 流出物熱交換器よりもコストが低い。これらの流れを予備加熱し、より低効率の供給物 / 流出物熱交換器を用いることによって、供給物 / 流出物熱交換器からのより高温の高温側流出物、及び H T S ドラムにおけるより少ない凝縮がもたらされる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

上述したように、図 2 のサイドドローの部分 258、又は図 4 の安定化塔の塔底流の部分 457（図 4 の「サイドドロー」）は、サイドドローの下方に送って、図 2 の側流塔の下部部分、又は図 4 のキシレン分離器への還流を与えることができる。これによって、側流からの副生成物の分離が向上するが、還流液体を気化しなければならないので増加したエネルギー消費がもたらされる。また、例えば側流塔においてサイドドロー液体を回収するために用いるチムニートレイを溢流させることによって、図 2 の側流塔において還流を内部で与えることもできる。好ましくは、サイドドローの一部をこのようにして還流としては用いない。

【手続補正8】

【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】

反応器流出物を供給物 / 流出物熱交換器において冷却し、空冷器において更に冷却し、蒸気 - 液体分離器に送って、そこで $T = 43$ 、 $P = 728.7 \text{ kPa}$ の条件において分離した。分離器ドラム液体を 204 に予備加熱した後に脱ヘプタン化器に送った。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

反応器流出物を供給物 / 流出物熱交換器において冷却し、H T S 分離器において蒸気及

び液体流に分離し、次にHTSドラム蒸気を幾つかの熱交換器によって更に冷却し、次にLTS流中の蒸気流及び液体流に分離した。HTS分離器に関してシミュレートした条件は、 $T = 268.3^{\circ}\text{F}$ (131.3) 及び $P = 94 \text{ psig}$ (749.4 kPa) であった。LTS分離器に関してシミュレートした条件は、 $T = 100^{\circ}\text{F}$ (38) 及び $P = 85 \text{ psig}$ (687.4 kPa) であった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0100】

本実施例に関して試算された反応器供給物及び流出物の組成を、表6においてSinopec論文の表8の1欄のものと比較した。