

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4966664号  
(P4966664)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 5/27 (2006.01)

C O 7 C 7/12 (2006.01)

C O 7 C 15/08 (2006.01)

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 C 5/27

C O 7 C 7/12

C O 7 C 15/08

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 17 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-540524 (P2006-540524)	(73) 特許権者	500393413
(86) (22) 出願日	平成16年11月23日 (2004.11.23)		アンスティテュ フランセ デュ ペトロ
(65) 公表番号	特表2007-512293 (P2007-512293A)		ール
(43) 公表日	平成19年5月17日 (2007.5.17)		フランス国 セデクス リール マルメゾ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2004/002984		ン アブニュー ド ボアブレオ 1 エ
(87) 国際公開番号	W02005/054161		4
(87) 国際公開日	平成17年6月16日 (2005.6.16)	(74) 代理人	100083149
審査請求日	平成19年11月21日 (2007.11.21)		弁理士 日比 紀彦
(31) 優先権主張番号	0313964	(74) 代理人	100060874
(32) 優先日	平成15年11月26日 (2003.11.26)		弁理士 岸本 瑛之助
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100069338
			弁理士 清末 康子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1回の吸着工程と、2回の異性化工程とを包含するパラキシレンを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キシレン類、エチルベンゼンおよび C 9 + 炭化水素を含有する供給材料からパラキシレンを製造する方法であって、

- ・疑似移動床として操作する装置 ( L M 6 ) での吸着工程であって、装置 ( L M 6 ) から少なくとも 3 種の流出物：抽出物と、中間ラフィネートと称される中間フラクションと、2 - ラフィネートと称される第 2 フラクションとが生じさせられる、工程；および
  - ・中間ラフィネートを処理するための、気相で操作し、エチルベンゼンを転化する装置 ( I S 1 9 ) での C 8 芳香族の異性化工程；
  - ・2 - ラフィネートを処理するための、液相または気相で操作する装置 ( I S 2 0 ) での C 8 芳香族の異性化工程
- を少なくとも包含する方法。

【請求項 2】

吸着工程と異性化工程との間に、結晶化により抽出物の少なくとも一部のパラキシレンを精製する工程をさらに包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、

- ・供給材料 ( 1 ) を蒸留塔 ( C D 2 ) に送り、蒸留塔 ( C D 2 ) の頂部から、メタキシレン、パラキシレン、エチルベンゼンの大部分およびオルトキシレンの少なくとも一部を含む混合物 ( 3 ) が抽出され、蒸留塔 ( C D 2 ) の底部から C 9 - C 1 0 炭化水素およびオ

ルトキシレンの残りの部分の流れ(4)が抽出される、工程；

・複数の相互接続された床を含み、閉ループとして操作する少なくとも1つの分離塔(LM6)の疑似移動床において頂部混合物(3)を分離する工程であって、該塔は、塔(LM6)のための供給原料を構成する流れ(3)および脱着剤(5)の注入並びにパラキシレンを含む抽出物(7)、エチルベンゼンを含む中間ラフィネート(8)およびオルトキシレンおよびメタキシレンを含有する2-ラフィネート(9)の抜き出しによって規定された少なくとも5帯域を含み、パラキシレン脱着帯域1は、脱着剤(5)注入と抽出物(7)除去との間に含まれ；エチルベンゼン、オルトキシレンおよびメタキシレンの脱着帯域2は、抽出物(7)除去帯域と吸着供給材料(3)注入との間に含まれ；パラキシレン吸着帯域3Aは、供給材料(3)注入と中間ラフィネート(8)抜き出しとの間に含まれ；エチルベンゼン吸着帯域3Bは、中間フラクション(8)抜き出しと2-ラフィネート(9)抜き出しとの間に含まれ；帯域5は、2-ラフィネート(9)抜き出しと脱着剤(5)注入との間に含まれる、工程；

・全ての脱着剤を除去し、エチルベンゼンを含有する第1の蒸留フラクション(14)を抜き出すために、塔(CD11)において中間ラフィネート(8)を蒸留する工程；

・全ての脱着剤を除去し、第2の蒸留フラクション(15)を抜き出すために、塔(CD12)において2-ラフィネートを蒸留する工程；

・パラキシレンに富むフラクション(13)を回収するために、塔(CD10)において抽出物(7)を蒸留する工程；

・気相で操作し、エチルベンゼンを転化する、C8芳香族を異性化するための第1の帯域(IS19)に前記第1の蒸留フラクション(14)を送り、第1の異性化物(22)を得る工程；

・少なくとも一部の前記第2蒸留フラクション(15)を第2のキシレン異性化帯域(IS20)に送り、第2の異性化物(21)を得る工程；

・軽質フラクションを除去した後に、第1の異性化物(22)を、分離装置(29)を経て蒸留塔(CD2)に送る工程；

・第2の異性化物(21)を、蒸留塔(CD2)からの頂部流れ(3)との混合物として疑似移動床分離塔(LM6)(流れ40)、または、供給材料(1)との混合物として蒸留塔(CD2)(流れ41)のいずれかに再循環させる工程

を少なくとも包含する、方法。

#### 【請求項4】

抽出物(7)からのフラクション(13)は少なくとも50%の純度を有するパラキシレンに富み、少なくとも1つの結晶化帯域(CR23)に送られて、パラキシレン結晶および母液を与え、結晶は、母液から分離され、場合によっては、懸濁状にされ、洗浄され、回収され(流れ24)、母液(25)は、塔(CD2)を介して疑似移動床分離塔(LM6)に供給する供給材料(1)と混合される、請求項3に記載の方法。

#### 【請求項5】

気相で操作する第1の異性化帯域(IS19)は、

・温度：300 超；  
・圧力：4 MPa未満；  
・毎時空間速度(HSV)：10 h<sup>-1</sup>未満；  
・触媒：構造型EUOを有するゼオライトおよび少なくとも1種の第VIII族金属を含有するもの；

・H<sub>2</sub>/炭化水素のモル比：10未満

の条件下に操作される、請求項1～4のいずれか1つに記載の方法。

#### 【請求項6】

液相で操作する第2の異性化帯域(IS20)は、

・温度：300 未満；  
・圧力：4 MPa未満；  
・毎時空間速度(HSV)；10 h<sup>-1</sup>未満；

・触媒：Z S M - 5 型ゼオライトを含有するもの  
の条件下に操作される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

蒸留塔 ( C D 2 ) の底部からの流れ ( 4 ) は、蒸留塔 ( C D 3 2 ) において蒸留され、高純度オルトキシレンの頂部流れ ( 3 3 ) および C 9 - C 1 0 炭化水素を含有する底部流れ ( 3 4 ) を生じさせる、請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

オルトキシレンを含有する流れ ( 3 3 ) は、液相で異性化帯域 ( I S 2 0 ) に再循環させられる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

疑似移動床分離装置 ( L M 6 ) において用いられる吸着剤は、バリウム高含有 X ゼオライトまたはカリウム高含有 Y ゼオライトまたはバリウムおよびカリウム高含有 Y ゼオライトである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 0】

疑似移動床分離装置 ( L M 6 ) において用いられる脱着剤は、パラ - ジエチルベンゼン、トルエン、パラ - ジフルオロベンゼンまたはジエチルベンゼン異性体混合物から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 1】

疑似移動床分離装置 ( L M 6 ) における脱着剤の供給材料に対する容積比は、0 . 5 ~ 2 . 5 である、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 2】

疑似移動床分離装置 ( L M 6 ) は、2 0 ~ 2 5 0 の温度、操作温度でのキシレン類の沸点圧 ~ 2 M P a の圧力で操作される、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 3】

2 - ラフィネートからの第 2 蒸留フラクション ( 流れ 1 5 ) のエチルベンゼンの含有量は、多くとも 5 重量 % である、請求項 3 ~ 1 2 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 4】

気相異性化装置 ( I S 1 9 ) は、構造型 E U O を有するゼオライトおよび触媒に対して 0 . 0 1 ~ 2 重量 % の比率で周期律表第 VII I 族からの少なくとも 1 種の金属を含む、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 5】

気相異性化装置 ( I S 1 9 ) の触媒は、E U - 1 ゼオライトおよび白金を含有する、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 6】

2 - ラフィネートからの蒸留流れ ( 1 5 ) の一部は、高純度のメタキシレンおよび / またはオルトキシレンを生じさせ得る装置のセットに送られる、請求項 3 ~ 1 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 7】

パラキシレンの製造量を増加させる観点で既存の装置を改変するという状況で実施される、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

パラキシレンの製造は、3 0 年間に年次平均 5 ~ 6 % の割合で着実に増加している。パラキシレンは、合成繊維物、オーディオおよびビデオカセット、ボトルおよびより一般的には、プラスチック材料用のテレフタル酸およびポリエチレンテレフタレート樹脂を製造するために用いられる。

【0 0 0 2】

パラキシレンの増え続ける需要を満たすために、石油化学者は、既存の装置の容量の増加させることまたは新しい装置を構築することを選択することができるが、そのような装

10

20

30

40

50

置に対する損益分岐点が約 4 0 0 0 0 0 トン / 年であるので、装置は必然的により大型になるだろう。

【 0 0 0 3 】

本発明は、必要とされる改変が比較的穏当であるので、これらの 2 つの場合を満たし、かつ、既存の装置の容量の増加（通常、脱ボトルネックと呼ばれる）に対応することができる。

【 0 0 0 4 】

既存の製造装置の設備の全てが再使用されてよく、追加は、1) 疑似移動床分離装置の吸着部内の床毎に 1 つの開閉バルブまたは回転式バルブ、2) 前記装置の蒸留部内の 2 - ラフィネートを蒸留するための塔、3) 異性化反応器（好ましくは液相の）、4) パラキシレン再結晶装置からなる。

10

【 0 0 0 5 】

これらの追加により、低費用で、装置の操作費用を増加させることなく、パラキシレンの製造が既存の装置と比較して約 3 0 パーセント増加させられ得る。

【 背景技術 】

【 0 0 0 6 】

吸着による分離を用いる高純度パラキシレンの製造は、当該技術において周知である。純度が非常に高いパラキシレンの製造を記載する従来技術は、本出願人の特許文献 1 に例示される。

【 0 0 0 7 】

20

疑似移動床吸着による 9 0 ~ 9 5 % 程度の純度を有するパラキシレンの製造および結晶化による 9 9 . 7 % 超への最終精製も当該技術において周知である。これは、本出願人の特許文献 2 および 3 に例示される。

【 0 0 0 8 】

これらの特許には、ゼオライトの製造能力を高め、場合に応じて床の数を 2 4 から 8 および 1 5 の間に低減させるため、および純度の要求を緩めることにより溶媒対供給材料の比を低減させるための吸着装置の設計（ゼオライトの型、床の数、床の帯域毎の分配）および操作（3 つの比率の規定：溶媒対供給材料、再循環対供給材料、抽出対ラフィネート）が開示される。

【 0 0 0 9 】

30

本出願人の特許文献 4 には、8 個の炭素原子を含有する芳香族化合物をループ処理する際に 2 つの相異なる異性化装置を用いることが可能であることが教示されている。

【 0 0 1 0 】

その特許に記載されるフローチャートには、エチルベンゼン分離塔と称されている蒸留塔が使用されている。該塔は、2 0 0 までのプレート有することがあり、非常に高い再循環比で操作されなければならない。第 1 の流れは、前記蒸留塔の頂部から抽出され、この流れは、エチルベンゼンに富むフラクションであり、これは以下の条件下に気相で異性化される：3 0 0 超、好ましくは 3 6 0 ~ 4 8 0 の温度、2 . 5 M P a 未満、好ましくは 0 . 5 ~ 0 . 8 M P a ( 1 M P a = 1 0 <sup>6</sup> パスカル ) の圧力、1 0 h <sup>-1</sup> 未満、好ましくは 0 . 5 ~ 6 h <sup>-1</sup> の毎時空間速度、1 0 未満、好ましくは 3 ~ 6 の水素対炭化水素のモル比。

40

【 0 0 1 1 】

液相の異性化は、以下の条件下に、例えば Z S M - 5 ゼオライトをベースとする触媒により行われ得る：3 0 0 未満、好ましくは 2 0 0 ~ 2 6 0 の温度、4 M P a 未満、好ましくは 2 ~ 3 M P a の圧力、1 0 h <sup>-1</sup> 未満、好ましくは 2 ~ 4 h <sup>-1</sup> の毎時空間速度。

【 0 0 1 2 】

2 つの相異なる異性化工程により操作する利点は 2 つある：

・低温の液相異性化は、不要な分解、トランスアルキル化および不均化反応を最少にするが、エチルベンゼンの転化を制限する；

50

・エチルベンゼンに富む供給材料の高温の気相異性化は、約 8 % での熱力学的平衡により当該化合物の転化を促す。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、特許文献 4 に記載された方法の不利益点は、2 つの流れを分離するための蒸留塔が、設置および操作の両方にとって非常に高価である事実にある。

【 0 0 1 4 】

本発明は、吸着塔から 2 種の相異なるラフィネート（一方は、中間ラフィネートと称され、脱着剤を除去した後に第 1 の気相異性化工程に供給することになり、他方は、2 - ラフィネートと称され、脱着剤を除去した後に第 2 の異性化工程に、好ましくは液相で供給することになる）を抜き出すことによって、異性化装置にそれぞれ供給する 2 種の流れを直接的に得ることができる。

10

【 0 0 1 5 】

このため、本発明は、2 種のラフィネートを用いて 2 つの相異なる異性化工程を行うことによって、これらの異性化工程を用いる利点を保持し、かつ、非常に高価な蒸留塔の不利益点を克服する。

【 0 0 1 6 】

いくつかの従来技術の文献には、疑似移動床吸着塔からの相異なる組成を有する 2 種のラフィネートの抽出が記載されている。

【 0 0 1 7 】

特許文献 5 には、このような疑似移動床分離が記載されており、該文献では、バリウムにより交換された X ゼオライトを用い、脱着剤がジエチルベンゼンである。

20

【 0 0 1 8 】

得られた抽出物は、パラキシレンによって構成されているが、その純度（99.44 %）は、現行の基準（現行では最低 99.7 %）に十分には達しておらず、その収率は 97.5 % である。

【 0 0 1 9 】

他の文献（本出願人の特許文献 6 ~ 10）にも、抽出物に加えて 2 種の相異なるラフィネートが抽出される疑似移動床塔を用いる分離が例示されている。それらは全て、商業用の純度のパラキシレン、メタキシレンおよび / またはオルトキシレンを同時製造することを目的としている。

30

【 0 0 2 0 】

これらの文献には、疑似移動床吸着塔からの 2 種の相異なるラフィネートの抜き出しが記載されているが、他の異性体の同時製造に関連して、得られたパラキシレンの純度またはパラキシレンの収率のいずれかに関して制限がある。

【特許文献 1】欧州特許第 0 5 3 1 1 9 1 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5 9 2 2 9 2 4 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5 9 4 8 9 5 0 号明細書

【特許文献 4】仏国特許第 2 7 9 2 6 3 2 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 4 3 1 3 0 1 5 号明細書

【特許文献 6】仏国特許第 2 7 8 2 7 1 4 号明細書

40

【特許文献 7】仏国特許第 2 8 0 8 2 7 0 号明細書

【特許文献 8】仏国特許第 2 8 2 2 8 2 0 号明細書

【特許文献 9】仏国特許第 2 8 2 9 7 5 8 号明細書

【特許文献 10】仏国特許第 2 8 3 3 5 9 2 号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 1 】

本発明の主目的は、少なくとも 99.7 % の純度を有するパラキシレンを得ることである。本発明の方法は、キシレン類、エチルベンゼンおよび C<sub>9</sub> + 炭化水素を含有する供給材料からパラキシレンを製造するための方法であって、

50

・少なくとも3種の流出物：パラキシレンおよび脱着剤によって本質的に（すなわち、少なくとも50重量%で）構成される抽出物；中間ラフィネートと称される中間フラクション（エチルベンゼンを、好ましくは高収率で本質的に含有する）；および、2-ラフィネートと称される第2フラクション（メタ-、およびオルト-キシレンの混合物（好ましくは実質的にパラキシレンを含んでおらず、エチルベンゼンの含有量が好ましくは5%未満である）を本質的に含有する）が生じさせられる疑似移動床（simulated moving bed）として操作する装置での吸着工程；

・中間ラフィネートを処理するための、気相で操作し、エチルベンゼンを転化する装置でのC8芳香族の異性化工程；

・2-ラフィネートを処理するための、液相または気相で、好ましくは液相で操作する装置でのC8芳香族の異性化工程を少なくとも包含する、方法である。

10

#### 【0022】

疑似移動床吸着装置の調節次第では、抽出物は、商業用に十分な純度（すなわち、99.7%超）を有するパラキシレンおよび脱着剤によって構成され得るか、または、抽出物は、不十分な純度を有するパラキシレンによって構成され得る。後者の場合、抽出物は、蒸留により脱着剤を事前に除いた後に、好ましくは、結晶化によって精製される。

#### 【0023】

前記結晶化は、好ましくは、例えばEP-B1-0 531 191に記載されるように、+10~-30で行われる。結晶化工程からの母液は、その後、疑似移動床吸着装置への供給に再循環させられてもよい。

20

#### 【0024】

パラキシレン結晶を洗浄するための溶媒は、例えば、n-ペンタン、水、精製パラキシレンまたはトルエンの溶媒から選択され、洗浄工程における洗浄からの母液は、疑似移動床吸着装置への供給に再循環させられてもよい。

#### 【0025】

より詳細には、既存の装置を脱ボトルネッキングする場合、本発明は、好ましくは、

・3種の流出物：a)脱着剤およびパラキシレン（その純度は、好ましくは90~95重量%程度）によって構成される抽出物；b)エチルベンゼンを、好ましくは高収率で含有する中間ラフィネート；c)パラキシレンを実質的に含まず（典型的には、1%未満）、エチルベンゼンの含有量が好ましくは5%未満であるメタ-およびオルト-キシレンの混合物を含有する2-ラフィネートを含む疑似移動床として操作する装置での吸着工程；

30

・抽出物の少なくとも一部の結晶化によるパラキシレンの精製工程；

・前記中間ラフィネートを処理するための、高温の気相で操作し、エチルベンゼンを転化する装置でのC8芳香族の異性化工程；および

・2-ラフィネートを処理するための、好ましくは液相で操作する装置でのC8芳香族の異性化工程を組み合わせて包含する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

40

#### 【0026】

好ましい実施形態では、キシレン類、エチルベンゼンおよびC9+炭化水素を含有する供給材料からパラキシレンを製造する本発明の方法は、少なくとも以下の工程を包含する（図1）：

・供給材料（1）を蒸留塔（CD2）に送る工程；メタキシレン、パラキシレン、エチルベンゼンの大部分およびオルトキシレンの少なくとも一部を含む混合物（3）は蒸留塔（CD2）の頂部から抽出され、C9-C10炭化水素およびオルトキシレンの残りの部分の流れ（4）が蒸留塔（CD2）の底部から抽出される；

・複数の相互連結された床を含み、閉ループとして操作する少なくとも1つの分離塔（LM6）の疑似移動床内で頂部混合物（3）を分離する工程；該塔は、塔（LM6）の

50

供給材料を構成する流れ(3)、脱着剤(5)の注入およびパラキシレンを含有する抽出物(7)、エチルベンゼンを含有する中間ラフィネート(8)およびオルトキシレンおよびメタキシレンを含有する2-ラフィネート(9)の抜き出しによって規定される少なくとも5つの帯域を含み、パラキシレン脱着帯域1は、脱着剤(5)注入と抽出物(7)除去の間に含まれ、エチルベンゼン、オルトキシレンおよびメタキシレン脱着帯域は、抽出物(7)除去帯域と吸着供給材料(3)注入との間に含まれ；パラキシレン吸着帯域3Aは、供給材料(3)注入と中間ラフィネート(8)抜き出しとの間に含まれ、エチルベンゼン吸着帯域3Bは、中間フラクション(8)抜き出しと2-ラフィネート(9)抜き出しとの間に含まれ、帯域5は、2-ラフィネート(9)抜き出しと脱着剤(5)注入との間に含まれる；

10

- ・実質的に全ての脱着剤を除去し、エチルベンゼンを含有する第1の蒸留フラクション(14)を抜き出すために、塔(CD11)内で中間ラフィネート(8)を蒸留する工程；

- ・実質的に全ての脱着剤を除去し、第2の蒸留フラクション(15)を抜き出すために、塔(CD12)内で2-ラフィネートを蒸留する工程；

- ・パラキシレンに富むフラクション(13)を回収するために、塔(CD10)内で抽出物(7)を蒸留する工程；

- ・気相で操作し、エチルベンゼンを転化させるC8芳香族を異性化するための第1の帯域(IS19)に第1の蒸留フラクション(14)を送り、第1の異性化物(22)を得る工程；

20

- ・第2の蒸留フラクション(15)の少なくとも一部を、第2キシレン異性化帯域(IS20)に送って、第2の異性化物(21)を得る工程；

- ・軽質フラクションを除去した後に、第1の異性化物(22)を、分離装置(29)を経て、蒸留塔(CD2)に送る工程；

- ・第2の異性化物(21)を、蒸留塔(CD2)からの頂部流れ(3)との混合物として疑似移動床分離塔(LM6)(流れ40)または供給材料(1)との混合物として蒸留塔(CD2)(流れ41)のいずれかに再循環させる工程。

#### 【0027】

本発明のより好ましい変形では、抽出物(7)からのフラクション(13)は、少なくとも50%の純度を有するパラキシレンに富んでおり、少なくとも1つの結晶化帯域(CR23)に送られて、パラキシレンの結晶および母液を与え、結晶は、母液から分離され、場合によっては懸濁状にされ、洗浄されおよび回収され(流れ24)、母液(25)は供給材料(1)と混合され、塔(CD2)を介して疑似移動床分離塔(LM6)に供給される。

30

#### 【0028】

気相で操作する第1の異性化帯域(IS19)は、一般的に、次の条件下に操作される；

- ・温度：300 超、好ましくは350～480 ；
- ・圧力：4 MPa未満、好ましくは0.5～2 MPa ；
- ・毎時空間速度(hourly space velocity: H S V)：10 h<sup>-1</sup> (10リットル/ (リットル・h))未満、好ましくは0.5～6 h<sup>-1</sup> ；
- ・構造型EUOを有するゼオライトおよび少なくとも1種の第VIII族金属を含有する触媒；
- ・H<sub>2</sub>/炭化水素のモル比：10未満、好ましくは3～6。

40

#### 【0029】

第2の異性化帯域(IS20)は、好ましくは、液相で操作され、以下の条件下に操作される；

- ・温度：300 未満、好ましくは200～260 ；
- ・圧力：4 MPa未満、好ましくは2～3 MPa ；
- ・毎時空間速度(H S V)：10<sup>-1</sup>未満、好ましくは2～4 h<sup>-1</sup> ；

50

・ Z S M - 5 型ゼオライトを含有する触媒。

【 0 0 3 0 】

例えば、 $H_2$  / 炭化水素のモル比が 1 0 未満、好ましくは 3 ~ 6 になるように水素を補給して前記第 2 異性化帯域を操作することが場合によっては可能である。水素補給によるこのような操作は、前記第 2 異性化帯域が気相で操作される場合に特に好ましい。

【 0 0 3 1 】

本発明の方法のさらなる変形では、蒸留塔 ( C D 2 ) の底部からの流れ ( 4 ) は、蒸留塔 ( C D 3 2 ) 内で蒸留されて、高純度オルトキシレンの頂部流れ ( 3 3 ) および C 9 - C 1 0 炭化水素を含有する底部流れ ( 3 4 ) を生じさせる。先行する変形の下位の変形において、オルトキシレンを含有する流れ ( 3 3 ) は、液相異性化帯域 ( I S 2 0 ) に再循環させられる。

10

【 0 0 3 2 】

疑似移動床分離装置 ( L M 6 ) において用いられる吸着剤は、一般的には、バリウム高含有の X ゼオライトまたはカリウム高含有の Y ゼオライトまたはバリウムおよびカリウム高含有の Y ゼオライトである。

【 0 0 3 3 】

疑似移動床分離装置 ( L M 6 ) において用いられる脱着剤は、一般的には、パラ - ジエチルベンゼン、トルエン、パラ - ジフルオロベンゼンまたはジエチルベンゼン異性体混合物から選択される。疑似移動床吸着装置 ( L M 6 ) における脱着剤の供給材料に対する容積比は、0 . 5 ~ 2 . 5、好ましくは 1 . 4 ~ 1 . 7 である。

20

【 0 0 3 4 】

疑似移動床分離装置 ( L M 6 ) は、2 0 ~ 2 5 0 、好ましくは 9 0 ~ 2 1 0 、より好ましくは 1 6 0 ~ 2 0 0 の温度、操作温度でのキシレン類の沸点圧と 2 M P a の間の圧力で操作される。2 - ラフィネートからの第 2 の蒸留フラクション ( 流れ 1 5 ) のエチルベンゼン含有量は、多くとも 5 重量 % であり、好ましくは 1 重量 % 未満である。

【 0 0 3 5 】

気相異性化装置 ( I S 1 9 ) は、構造型 E U O を有するゼオライトおよび触媒に対して 0 . 0 1 ~ 2 重量 % の比率の周期律表第 VII I 族からの少なくとも 1 種の金属を含み得る。気相異性化装置 ( I S 1 9 ) のための触媒は、所定の場合には、E U - 1 ゼオライトおよび白金を含んでもよい。

30

【 0 0 3 6 】

本発明の変形では、2 - ラフィネートからの蒸留流れ ( 流れ 1 5 ) の一部は、高純度のメタキシレンおよび / またはオルトキシレンを生じさせ得る 1 セットの装置に送られてよい。

【 0 0 3 7 】

本発明の方法は、パラキシレンの製造量を増加させる既存装置の改変に特に適している。

【 0 0 3 8 】

本発明の方法の機能、特に、種々の流れの構成は、図 1 を参考にして下記のように設計される。新しい供給材料は、ライン ( 1 ) を介して蒸留塔 ( C D 2 ) に導入される。この新しい供給材料は、主に C 8 芳香族、キシレン類およびエチルベンゼンを、留分の起源に応じて可変の比率で含有する。場合によっては不純物を、供給材料の起源に応じて可変の量で含有してもよく、これは、本質的には、C 9 および C 1 0 芳香族化合物およびパラフィンおよびナフテン化合物である。

40

【 0 0 3 9 】

ナフテンまたはパラフィン不純物の量は、有利には 1 重量 % 未満である。好ましくは、この量は 0 . 3 重量 % 未満であり、より好ましくは、この量は 0 . 1 重量 % 未満である。供給材料は、芳香族化装置またはトルエン不均化装置またはトルエンおよび C 9 芳香族のトランスアルキル化のための装置のいずれか由来であってよい。

【 0 0 4 0 】

50



ライン(22)を介して供給される異性化物が、場合によってはライン(25)または(28)を介して有利には25~40%のパラキシレン含有量を有する母液と共に、新しい供給材料に加えられる。流れ(1)、(22)および(28)または(25)は、蒸留塔(CD2)に供給する。

【0041】

塔(CD2)の底部からの流出物(4)は、本質的にC9およびC10芳香族化合物によって、および場合によってはオルトキシレンによって構成される。場合によっては、蒸留塔(CD2)の底部から抜き出されたオルトキシレンおよびC9-C10芳香族炭化水素の混合物(4)は、別の蒸留塔(CD32)に送られてもよく、ここから高純度オルトキシレン(少なくとも98.5%)の頂部流れ(33)が、C9-C10炭化水素を含有する底部流れ(34)と共に抽出される。

10

【0042】

塔(CD2)からの頂部流出物(3)並びに場合によるライン(21)を移動する異性化物が疑似移動床吸着装置(LM6)用の供給材料を構成する。疑似移動床吸着装置(LM6)には、ライン(3)中を移動する供給材料およびライン(5)を介して移動する脱着剤が供給される。

【0043】

あらゆるタイプの脱着剤が用いられてよい。好ましい脱着剤は、パラ-ジエチルベンゼンであるが、他の脱着剤、例えば、トルエン、パラ-ジフルオロベンゼンまたはジエチルベンゼンの異性体混合物も適切であり得る。

20

【0044】

装置(LM6)からの流出物は、抽出物(7)、中間ラフィネート(8)および2-ラフィネート(9)であり、前記分離装置は、供給材料および脱着剤の注入および中間ラフィネート、2-ラフィネートおよび抽出物の抜き出しによって規定される少なくとも5つの帯域を含む：

- ・パラキシレン脱着帯域1：脱着剤(5)注入と抽出物(7)除去点との間に含まれ、好ましくは、少なくとも4つの吸着剤の床を含む；

- ・エチルベンゼン、オルトキシレンおよびメタキシレン脱着帯域2：抽出物(7)除去帯域と供給材料(3)吸着注入との間に含まれ、好ましくは、少なくとも9個の吸着剤の床を含む；

30

- ・パラキシレン吸着帯域3A；供給材料(3)注入と中間ラフィネート(8)抜き出しとの間に含まれ、好ましくは、少なくとも4つの吸着剤の床を含む；

- ・エチルベンゼン吸着帯域3B；中間フラクション(8)抜き出しと2-ラフィネート(9)抜き出しとの間に含まれ、好ましくは、少なくとも3つの吸着剤の床を含む；

- ・帯域4；2-ラフィネート(9)抜き出しと脱着剤(5)注入との間に含まれ、好ましくは、少なくとも2つの吸着剤の床を含む。

【0045】

本発明の好ましい特徴によると、多くとも1.7/1、好ましくは多くとも1.5/1の脱着剤対供給材料の容積比で、脱着剤は、塔(LM6)の帯域1に注入されてよく、供給材料は、帯域3Aに注入されてよい。

40

【0046】

抽出物(7)は、本質的には、トルエン、パラキシレンおよび脱着剤によって構成される。

【0047】

中間ラフィネート(8)は、本質的には、トルエン、メタキシレンおよびオルトキシレン、エチルベンゼン、パラキシレン(抽出物中に回収されない部分に関して)および脱着剤によって構成される。

【0048】

2-ラフィネート(9)は、本質的には、メタキシレンおよびオルトキシレンおよび脱着剤によって構成される。それは、実質的には、パラキシレンおよびエチルベンゼンを含

50

まない。抽出物(7)は、蒸留塔(CD10)に送られる。

【0049】

脱着剤は、塔(CD10)の底部からライン(16)を介して抜き出され、ライン(5)を介して塔(LM6)の帯域1に戻される。パラキシレンとトルエンの混合物は、塔(CD10)の頂部からライン(13)を介して抜き出される。パラキシレンの純度が十分でない場合、混合物は、結晶化装置(CR23)に送られる。

【0050】

装置(CR23)は、高純度のパラキシレンおよび母液を生じさせ、生じたパラキシレンは、ライン(24)を介して排出され、母液は、ライン(25)を介して蒸留塔(CD2)への入口に直接的に、または、場合によっては、トルエン(頂部からライン(27)を介して)および25~45%のパラキシレンを含み得るキシレン類の混合物(蒸留塔(CD2)への入口に直接的に再循環させられる底部ライン(28)を介して)を抽出し得る蒸留塔(CD26)に戻されてよい。

10

【0051】

2-ラフィネート(9)は、蒸留塔(CD12)に送られる。脱着剤は、塔(CD12)の底部からライン(18)を介して抜き出され、ライン(5)を介して戻される。メタキシレンおよびオルトキシレンの混合物は、塔(CD12)の頂部からライン(15)を介して抜き出され、異性化装置(IS20)に、好ましくは、液相かつ低温で送られる。

【0052】

場合によっては、流れ(15)の一部は、仏国特許出願01/12777号に記載されるようにまたは当業者に知られる任意の他の手段を用いて高純度メタキシレンまたはオルトキシレン(流れ36)を生じさせるために用いられてよい。

20

【0053】

異性化装置(IS20)は、好ましくは液相で、次の条件下に操作され得る：

- ・温度：300 未満、好ましくは200~260 ；
- ・圧力：4 MPa 未満、好ましくは2~3 MPa ；
- ・毎時空間速度(HSV)：10 h<sup>-1</sup> 未満、好ましくは2~4 h<sup>-1</sup> 。

【0054】

8個の炭素原子を含有する炭化水素を異性化し得るあらゆる触媒が、本発明の異性化装置(IS20)に適する。好ましくは、ZSM-5型触媒を含有する触媒が用いられる。

30

【0055】

異性化装置(IS20)からの流出物は、ライン(21)を介して、蒸留塔(CD2)に戻されるか、または、C8芳香族以外の化合物の量が非常に少ない、典型的には、1重量%程度である場合には、直接的に分離装置(LM6)への入口に戻される。

【0056】

中間ラフィネートは、ライン(8)を介して蒸留塔(CD11)に送られる。塔(CD11)の底部から、脱着剤は、ライン(17)を介して戻され、ライン(5)を介して分離装置(LM6)の帯域1に再導入される。キシレン類およびエチルベンゼンの混合物は、塔(CD11)の頂部からライン(14)を介して抜き出される。ライン(14)からの流出物は、高温かつ気相で機能する異性化装置(IS19)に送られる。

40

【0057】

異性化装置(IS19)は、好ましくは、次の条件下に操作される：

- ・温度：300 超、好ましくは360~480 ；
- ・圧力：2.5 MPa 未満、好ましくは0.5~0.8 MPa ；
- ・毎時空間速度：10 h<sup>-1</sup> 未満、好ましくは0.5~6 h<sup>-1</sup> ；
- ・水素/炭化水素のモル比：10 未満、好ましくは3~6 。

【0058】

8個の炭素原子を含む炭化水素を異性化し得る、ゼオライト性または非ゼオライト性のあらゆる触媒が本発明の異性化装置(IS19)に適する。好ましくは、酸性ゼオライトを含有する触媒が用いられ、例えば、構造型MFI、MOR、MAZ、FAUおよび/ま

50

たはE U Oを有するものが挙げられる。より好ましくは、構造型E U Oを有するゼオライトおよび周期律表第VIII族からの少なくとも1種の金属を含有する触媒が用いられる。

【0059】

好ましくは、異性化装置(I S 1 9)のための触媒は、ケイ素および少なくとも1種の元素T(好ましくは、アルミニウムおよびホウ素から選択される)をSi / Tの比5 ~ 100で含む構造型E U O(例えばE U - 1)を有するゼオライトを1 ~ 70重量%含む。前記ゼオライトは、少なくとも部分的に、水素型であり、ナトリウム含有量は、Na / Tの原子比が0.1未満となるようにされる。場合によっては、異性化装置のための触媒は、0.01 ~ 2重量%のスズまたはインジウム、および第VIII族金属の原子当たり0.5 ~ 2原子の量の硫黄を含んでいてもよい。

10

【0060】

異性化装置(I S 1 9)からの流出物は、水素の一部を回収するために分離装置(29)に送られ、回収された水素の一部は、コンプレッサ(30)およびライン(38)を用いて異性化装置(I S 1 9)に再循環させられる。水素の再循環させられない部分は、新しい水素の補給によって補填される。パラフィンおよびナフテンの炭化水素によって本質的に構成される中間フラクションは回収され、ライン(31)によって異性化装置(I S 1 9)への入口に送られる。分離装置(29)から回収され、最重質のフラクションによって構成される異性化物は、ライン(22)を介して蒸留塔(C D 2)に戻される。

【0061】

既存の芳香族ループ(図2)を脱ボトルネッキングする特定の場合、本発明は、ループの主要な設備:すなわち:

20

1)キシレン蒸留塔(C D 2);

2)4種の主要な流れ(脱着剤、供給材料、高純度パラキシレンを含有する抽出物、他の芳香族C8炭化水素を含有する単一のラフィネート)により機能する疑似移動床キシレン分離装置(L M 6);および

3)分離塔(L M 1 6)から抽出されたラフィネートが供給され、例えば、構造型E U Oを有するゼオライトをベースとする触媒を用いてエチルベンゼンを転化する、反応器、再循環コンプレッサ、安定化塔およびC8およびC9ナフテンが回収されてそれらを供給材料に再循環させることを可能にする塔を含む異性化装置(I S 1 9)

の使用を継続しながら新しい供給材料の流量および約30%で生じさせられるパラキシレンの流量を増加させることからなる。

30

【0062】

本発明の脱ボトルネッキングを行うために、疑似移動床分離装置(L M 6)は、5種の主要な流れ(脱着剤、供給材料、抽出物、中間ラフィネートおよび2-ラフィネート)による機能に適合させられる。

【0063】

4種の流れを有する従来の装置は、この第5の流れ(2-ラフィネートと称される)を一体にできるように改変され、特定の異性化装置(I S 2 0)に供給し、脱ボトルネッキング前の単一のラフィネートに中間ラフィネートという名称を与え、かつ、依然として異性化装置(I S 1 9)に供給する。この改変は、床当たり1つの開閉バルブを加え、該バルブのセットが共通のコレクタに接続されることとするか、5種の主要流れを管理するように回転式バルブを改変することにより行われる。

40

【0064】

一般に、床を分離する分配器プレート(distributor plate)の機械強度は、内部流量において30%程度の増加を受け入れるのに十分である。これに該当しない場合、篩を取り替えかつプレートを強化しなければならない。

【0065】

脱着剤から2-ラフィネートを分離するために、新しい蒸留塔(C D 1 2)も導入されるべきである。脱着剤を含まない2-ラフィネートは、上記のように、異性化装置(I S 2 0)において、好ましくは液相で異性化される。

50

## 【 0 0 6 6 】

好ましくは、装置（ I S 2 0 ）からの流出物として得られた異性化物は、一般的に 3 0 % 程度の供給材料の増加を受け入れることができないキシレン塔（ C D 2 2 ）を通すことなく、直接的に、吸着装置（ L M 6 ）に再循環させられる（流れ 4 0 ）ことになることが留意されるべきである。

## 【 0 0 6 7 】

最後に、吸着塔（ L M 6 ）への供給材料の流量および内部往来の 3 0 % 程度の増加は、抽出物の純度を失って得られる。

## 【 0 0 6 8 】

典型的には、抽出物中の不純物の量は、脱着剤の供給材料に対する比が維持されるか否かに応じて 2 ~ 1 0 倍になる。結果として、9 9 . 9 % 近くの初期パラキシレン純度を有する装置のみが商品化可能なパラキシレンを製造し続けることができた。パラキシレンの純度は、最も一般的な場合には 9 9 . 6 % より下、典型的には 9 9 % より下に落ちた。この後者のものは、一般的に、結晶化装置（ C R 2 3 ）において行われる最後の精製を経る。

10

## 【 0 0 6 9 】

さらに、抽出塔（ C D 1 0 ）は、一般的には、3 0 % 程度の供給材料の増加を受け入れることができない。このため、解決方法は、一般的には、抽出塔（ C D 1 0 ）と並行に芳香族ループにあるパラキシレン精製塔（ C D 3 5 ）を用いることからなる。

## 【 0 0 7 0 】

20

（実施例）

本発明は、以下の 2 つの実施例からより良好に理解されることになる：比較の実施例 1 は、従来技術の芳香族ループを有する。

## 【 0 0 7 1 】

実施例 2 は、同一のループを有するが、本発明により容量を 3 0 % 増加させて行われた。

## 【 0 0 7 2 】

（実施例 1：比較例）

この実施例は、従来技術を例示し、図 2 に示される芳香族ループを記載し、以下を含む：

30

・ C 9 および C 1 0 芳香族を抽出し（流れ 4 ）、本質的に C 8 芳香族によって構成される流れ（ 3 ）を吸着装置（ L M 6 ）に送るためのキシレン異性体混合物塔（ C D 2 ）；

・ 抽出物（ 7 ）および単一のラフィネート（ 8 ）が抜き出される 4 つの帯域を有する疑似移動床装置（ L M 6 ）；

・ 蒸留塔（ C D 1 1 ）によって脱着剤を除去した後にラフィネート（ 8 ）の一部（ 1 4 ）が供給される異性化装置（ I S 1 9 ）；

蒸留塔（ C D 1 0 ）の下流に位置するパラキシレン精製塔（ C D 3 5 ）； 9 9 . 7 % を超える純度を有するパラキシレン（流れ 3 7 ）が前記塔（ C D 3 5 ）の底部から抜き出される。

## 【 0 0 7 3 】

40

流量のために採用される単位は、毎年キロトン（ k t / 年 ）であった。

## 【 0 0 7 4 】

芳香族ループに供給された供給材料（ 1 ）は、リフォーミング由来であり、 4 6 0 k t / 年の流量を有していた。エチルベンゼンを転化する異性化装置（ I S 1 9 ）から再循環させられた 1 5 4 0 k t / 年の異性化物（ 2 2 ）が供給材料（ 1 ）に加えられた。結果として生じた流れは、キシレン異性体混合物塔（ C D 2 ）において蒸留された。塔の操作条件は次の通りである：

・ 塔： 1 2 0 プレート

・ 頂部温度： 2 5 5

・ 頂部圧力： 0 . 9 5 M P a

50

- ・底部温度：305
- ・底部圧力：1.05 MPa。

## 【0075】

20 kt / 年のC9およびC10芳香族混合物（流れ4）が、塔（CD2）底部から抽出され、1980 kt / 年の、約21%のパラキシレン含有量および約10%のエチルベンゼン含有量を有するC8芳香族留分（流れ3）が底部から抽出された。

## 【0076】

この留分は、4つの帯域および4種の主要流れ：供給材料（流れ3）、脱着剤（流れ5）、抽出物（流れ7）およびラフィネート（流れ8）を有する疑似移動床吸着装置（LM6）に送られた。この装置は、バリウム交換型Xゼオライトを含有する24の床からなる。温度は175であった。構成は、帯域1中に5床、帯域2中に9床、帯域3中に7床および帯域4中に3床であった。脱着剤は、99%パラ-ジエチルベンゼンによって構成され；脱着剤（5）の流量は3000 kt / 年であった。

10

## 【0077】

吸着装置（LM6）からの出口での抽出物（7）の流量は、1200 kt / 年であった；それは蒸留塔（CD10）に送られ、蒸留塔（CD10）の底部から790 kt / 年の脱着剤（16）が抜き出され、吸着装置（LM6）に再循環させられた；410 kt / 年の混合物（13）（本質的に、トルエンおよびパラキシレンによって構成される）が頂部から抜き出された。

## 【0078】

20

この混合物（13）は、蒸留塔（CD35）に送られた。蒸留塔（CD35）は、頂部から10 kt / 年のトルエンを、底部から400 kt / 年のパラキシレン（流れ37）を抜き出すことができる。

## 【0079】

得られたパラキシレンは99.8%の純度であった。不純物の量は次の通りであった：

- ・メタキシレン：0.08%
- ・エチルベンゼン：0.08%
- ・オルトキシレン：0.04%。

## 【0080】

ラフィネート（8）の流量は3780 kt / 年であった。2210 kt / 年の脱着剤（流れ17）は、塔（CD11）の底部から抜き出され、分離装置（LM6）に再循環させられた；脱着剤を含まない1570 kt / 年のラフィネート（流れ14）は、塔の頂部から抜き出され、約1%のパラキシレン含有量を有していた。

30

## 【0081】

160 kt / 年のC8およびC9パラフィンおよびナフテン留分（流れ31）が、流れ（14）に加えられた。この混合物は、異性化反応器（IS19）に注入された。130 kt / 年の水素が、コンプレッサ（30）を介して再循環させられた（流れ38）。

## 【0082】

異性化装置（IS19）は、次の条件下に操作された：

- ・温度：385
- ・触媒：白金およびEU-1ゼオライトを含有したもの；
- ・毎時空間速度：3.5 h<sup>-1</sup>；
- ・H<sub>2</sub> / 炭化水素比：4.4 / 1
- ・圧力：0.9 MPa

40

異性化装置（IS19）に導入される混合物のエチルベンゼンの含有量は、約11.5%であった。異性化反応器（IS19）からの出口において、分離装置（29）は、20 kt / 年の軽質ガス（本質的には、水素を含有する）、20 kt / 年のトルエンおよび160 kt / 年の上記のパラフィンおよびナフテン留分（流れ31）が製造されることを可能にした。異性化物の最も大きい部分（流れ22）、すなわち1540 kt / 年は、キシレン異性体混合物塔（CD2）への入口に再循環させられた。

50

## 【 0 0 8 3 】

( 実施例 2 : 本発明による )

この実施例は、実施例 1 に記載された芳香族ループの容量を 3 0 % まで増加させることからなる本発明の適用を例示する。この本発明の実施例は、図 1 において例示される。

## 【 0 0 8 4 】

疑似移動床分離装置 ( L M 6 ) は、新しい流れ ( 2 - ラフィネートと称する ) と共に機能するように、すなわち、5 種の主要な流れ ( 脱着剤、供給材料、抽出物、中間ラフィネートおよび 2 - ラフィネート ) を与えるように適合させられる。

## 【 0 0 8 5 】

したがって、従来技術の実施例 1 の 4 種の流れの吸着装置 ( L M 6 ) が、床毎に 1 つの開閉バルブを加え、バルブのセットが共通のコレクタに接続されるようにする、または、5 種の主要な流れを管理するように回転式バルブを改変することによって、この第 5 の流れを組み込み得るように改変された。

## 【 0 0 8 6 】

一般に、床を分離する分配器プレートの機械強度は、内部流量の 3 0 % 程度の増加を受け入れるのに十分である。これに該当しない場合、篩を取り替えかつプレートを強化しなければならないだろう。脱着剤から 2 - ラフィネートを分離するために、新しい蒸留塔 ( C D 1 2 ) も適所に配置される。

## 【 0 0 8 7 】

結晶化装置 ( C R 2 3 ) も、実施例 1 の芳香族ループに加えられ、流れ ( 1 3 ) が供給され、結晶化装置 ( C R 2 3 ) からパラキシレンが母液 ( 流れ 2 5 ) と共に抽出された ( 流れ 2 4 ) 。母液 ( 流れ 2 5 ) は、キシレン異性体混合物塔 ( C D 2 ) に再循環させられた。

## 【 0 0 8 8 】

液相かつ低温で操作する異性化装置 ( I S 2 0 ) も吸着ループに加えられた。異性化装置 ( I S 2 0 ) には、流れ ( 1 5 ) が供給され、ここからの流出物 ( 流れ 2 1 および 4 0 ) は、流れ ( 3 ) との混合物として吸着装置 ( L M 6 ) に再循環させられる。

## 【 0 0 8 9 】

疑似移動床吸着塔 ( L M 6 ) でも、バリウム交換型の X ゼオライトを含む 2 4 個の床からなる。これは、ここでは、次のように規定される 5 帯域からなる：帯域 1 中の 5 床、帯域 2 中の 9 床、帯域 3 A 中の 5 床、帯域 3 B 中の 3 床および帯域 4 中の 2 床。温度は 1 7 5 °C であった。

## 【 0 0 9 0 】

液相異性化装置 ( I S 2 0 ) は、次の条件下に操作される：

- ・ 圧力：2 M P a ；
- ・ 温度：2 6 0 °C ；
- ・ 触媒：Z S M 5 ゼオライトを含むもの；
- ・ 毎時空間速度：3 h<sup>-1</sup>。

## 【 0 0 9 1 】

リフォーミングからのループ用供給材料は、6 0 0 k t / 年、すなわち、4 6 0 k t / 年の実施例 1 より 3 0 % 多い。異性化装置 ( I S 1 9 ) から再循環させられた 1 5 4 0 k t / 年の異性化物 ( 流れ 2 2 ) および 3 8 % のパラキシレン含有量を有する 2 0 k t / 年の結晶化母液 ( 流れ 2 8 ) が供給材料 ( 1 ) に加えられた。結果として生じた流れは、キシレン異性体混合物塔 ( C D 2 ) において蒸留された。

## 【 0 0 9 2 】

3 0 k t / 年の混合物 ( C 9 および C 1 0 芳香族 ) ( 流れ 4 ) が塔 ( C D 2 ) の底部から抜き出され、2 1 3 0 k t / 年の C 8 芳香族留分が頂部から抜き出された ( 流れ 3 ) 。異性化反応器 ( I S 2 0 ) からの 4 6 0 k t / 年の異性化物 ( 流れ 4 0 ) が流れ ( 3 ) に加えられ、結果として生じた流れは、5 帯域および 5 種の主要な流れを有する疑似移動床吸着装置 ( L M 6 ) に送られた。脱着剤 ( 流れ 5 ) は、9 9 % パラ - ジエチルベンゼンに

よって構成された。脱着剤の流量は3900kt/年であった。

【0093】

吸着装置(LM6)からの出口での抽出物(流れ7)の流量は1580kt/年であった。それは、抽出塔(CD10)および精製塔(CD35)に送られた。塔(CD10)に送られた抽出物の流量は1200kt/年であった。塔(CD35)に送られた抽出物の流量は380kt/年であった。

【0094】

1040kt/年の脱着剤(流れ16)は、これらの塔の底部から抜き出され、疑似移動床吸着装置(LM6)に再循環させられた; 540kt/年の混合物(本質的には、トルエンおよびパラキシレンによって構成される)(流れ13)は、頂部から抜き出された。

10

【0095】

この混合物(流れ13)は、結晶化装置(CR23)に送られ、520kt/年のパラキシレン(99.8%の純度を有する)(流れ24)と共に、結晶化装置(23)からトルエンに富む20kt/年の母液(流れ25)が抽出され、塔(CD2)への入口に再循環させられた。

【0096】

結晶化装置は、2つの結晶化帯域によって構成され、第1の帯域は約10の温度で操作され、第2の帯域は、約-20の温度で操作された。

【0097】

20

中間ラフィネート(流れ8)の流量は3190kt/年であった。1600kt/年の脱着剤(流れ17)が、中間ラフィネート蒸留塔(CD11)の底部から抜き出され、分離装置(LM6)に再循環させられ、1590kt/年のラフィネート(流れ14)は、頂部から抽出され、約1%のパラキシレン含有量を有していた。

【0098】

160kt/年のC8およびC9パラフィンおよびナフテン留分(流れ31)が流れ(14)に加えられた。流れ(14)および(31)の混合物は、130kt/年の水素の再循環(38)と共に、白金およびEU-1ゼオライトを含有する触媒を用い高温かつ気相で操作される異性化反応器(IS19)に注入された。前記混合物のエチルベンゼンの含有量は約16.4%であった。

30

【0099】

異性化反応器(IS19)からの出口側の分離装置(29)は、25kt/年のガス(主として、水素を含有する)、30kt/年のトルエンおよび160kt/年の上記のパラフィンおよびナフテン留分(流れ31)を生じさせた。異性化物(流れ22)の最も大きい部分、すなわち1540kt/年は、キシレン異性体混合物塔(CD2)への入口に再循環させられた。2-ラフィネート(流れ9)の流量は1720kt/年であった。1260kt/年の脱着剤(流れ18)は、2-ラフィネート蒸留塔(CD12)の底部から抜き出され、吸着装置(LM6)に再循環させられた; 460kt/年の流れ(15)は、頂部から抜き出され、0.07%のエチルベンゼンの含有量および0.15%のパラキシレンの含有量を有していた。

40

【0100】

混合物(流れ15)は、異性化装置(IS20)において低温かつ液相で異性化され、得られた異性化物(流れ21)は、吸着装置(LM6)の入口に直接的に戻された。

【0101】

初期の芳香族ループの大部分の成分要素は再利用され、パラキシレンの製造における30%増加に係する費用は、実質的に、同一の容量を有する新しいC8芳香族ループのための費用より低かった。

【図面の簡単な説明】

【0102】

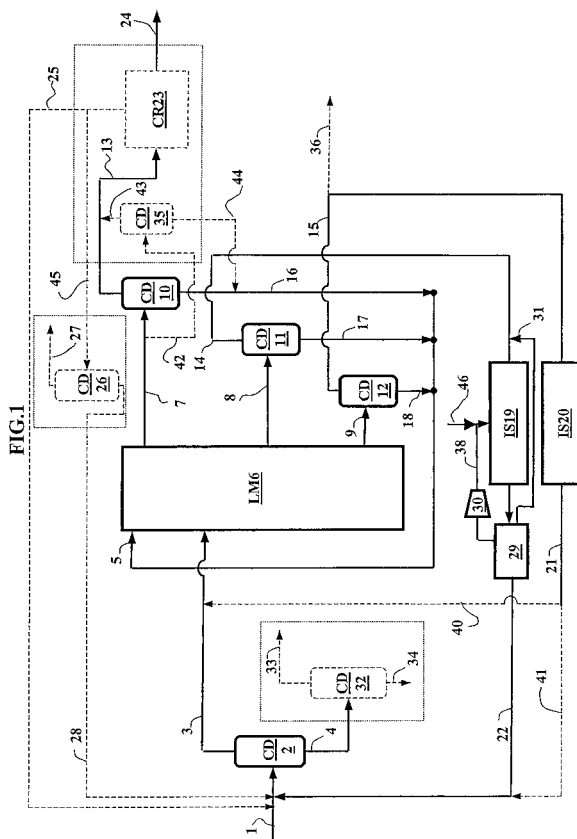
【図1】図1は、本発明の方法のフローチャートを示す。点線で示される部分は、場合に

50

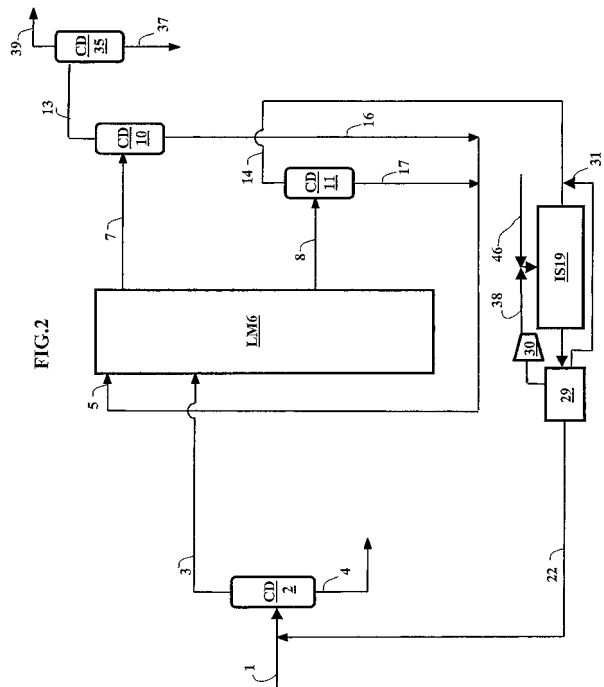
よる変形に対応する。

【図2】図2は、従来技術のフローチャートを示す。流れの番号は、これらの流れが図1と同一の位置を占める流れである点で類似の流れを示す場合、図1と同一である。

【図1】



【図2】





---

フロントページの続き

- (72)発明者 ルフレーヴ フィリベール  
フランス国 ビュール シュール イヴェット リュ ドゥ ラ アキミエール 19 レ ジャ  
ルダン ドゥ ビュール バ ア (番地なし)
- (72)発明者 ヴォルフ リュック  
フランス国 リヨン アヴニュー ティエール 175
- (72)発明者 オチエ ジェラルド  
フランス国 リイル マルメゾン アヴニュー ベルトロ 39

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開平05-201886(JP,A)  
特表2002-515054(JP,A)  
特表2002-540178(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C 5/27、7/12、15/08