

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
B01D 15/08

(45) 공고일자 1991년10월31일  
(11) 공고번호 91-009123

(21) 출원번호	특1989-0011298	(65) 공개번호	특1991-0004230
(22) 출원일자	1989년08월07일	(43) 공개일자	1991년03월28일
(71) 출원인	유오피 토마스 케이·맥브라이드 미합중국, 일리노이스 60017, 데스플레인스, 이스트 알콘킨 로드 25		
(72) 발명자	헤르만 에이·지넨 미합중국, 일리노이스 60201, 에반스톤, 힌만 스트리트-7비 1616		
(74) 대리인	나영환		

**심사관 :** **홍정표 (책자공보 제2553호)**

**(54) 디에틸톨루엔 탈착제를 사용한 파라-크실렌의 흡착 분리공정**

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

디에틸톨루엔 탈착제를 사용한 파라-크실렌의 흡착 분리공정

[도면의 간단한 설명]

제1도는 K-교환된 Y 제올라이트와 디에틸톨루엔 및 n-헵탄의 30/70 혼합물로 구성된 탈착제를 사용하여 크실렌 이성질체와 C<sub>9</sub> 방향족의 혼합물로부터 p-크실렌을 분리해내는 과정을 나타낸 크로마토그램이다.

제2도는 흡착제가 BaX-교환된 제올라이트이고, 탈착제는 100% 디에틸톨루엔 이성질체인 것을 제외하고는 제1도와 유사한 크로마토그램이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 기술분야는 흡착성 탄화수소 분리에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 제올라이트성 흡착제 및 특수한 탈착제를 사용하는, 적어도 2개의 크실렌 이성체(파라-이성체 포함)로 구성되는 공급혼합물로부터 파라-크실렌을 분리하는 방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 이러한 타입의 종래의 흡착성 분리방법에서 문제로서 지적되어온 C<sub>9</sub> 방향족 탄화수소가 공급물에 함유되어 있는 방법에 있어서 특히 유리하다.

미합중국 특허 제3,626,020호(Neuzil), 제3,663,638호(Neuzil), 제3,665,046호(Derosset), 제3,668,266호(Chen등), 제3,686,342호(Neuzil등), 제3,700,744호(Berger등),

제3,734,974호(Neuzil등), 제3,894,109호(Rosback), 제3,997,620호(Neuzil) 및 제426,274호(Hedge)와 같은 특허문헌에 기술된 많은 방법에 있어서, 디알킬치환 모노사이클릭 방향족의 파라 이성체를 기타 이성체로부터(특히 파라크실렌을 기타 크실렌 이성체로부터) 분리하기 위해 특수한 제올라이트 흡착제를 사용하고 있다.

상기의 많은 특허들은 탈착제로서 벤젠, 톨루엔 또는 p-디에틸벤젠 등을 사용한다고 교시하고 있다. p-디에틸-벤젠(p-DEB)가 이러한 분리에 시판되는 표준물질이다. 그러나, p-DEB는 "중" 탈착제(p-크실렌 보다 고비점)로서, p-크실렌의 흡착분리 방법에 있어서 공급혼합물이 C<sub>9</sub>를 함유할때 p-DEB의 비점이 공급물중의 C<sub>9</sub> 방향족 화합물의 비점과 너무 가까와 간단한 부분분리에 의해서는 분리가 어렵다는 문제점을 제기하고 있었다. 간단한 부분분리에 의해서 C<sub>9</sub> 방향족 화합물을 p-DEB로부터 분리하기 어렵기 때문에 공급물중에 흡착성 분리단계가 허용된다면 C<sub>9</sub> 방향족 화합물은 탈착제에 점차적으로 적층되어 경제적인 이유때문에 재순환 되어야만 했다.

그러므로, 탈착제로서 p-DEB를 사용하여 이성체를 함유한 공급혼합물로부터 p-크실렌을 회수하는 종래의 방법에 있어서, p-크실렌의 흡착성 분리전에 공급물 중의 C<sub>9</sub> 방향족 화합물을 약 0.1부피% 이하로 감소시킬 필요가 있었다. 이러한 일은 보통 소위 크실렌분할(splitter) 칼럼에서의 증류에 의

해 실시된다.

물론, C<sub>9</sub> 방향족의 거의 완전한 제거를 달성하는데 필요한 유용도 및 크실렌분할 칼럼의 자본비용과 같은 상기의 실시와 관련된 실질적인 경제성이 점차적으로 감소하거나, C<sub>9</sub> 방향족을 1차적으로 제거시키지 않는다면 소멸한다.

따라서, 전술된 바의 미합중국 특허 제3,686,342호가 파라-크실렌 분리방법에 있어서 가능한 중 탈착제로서 기타 치환벤젠을 언급하고 있는 반면, 상기 문헌은 분명히 p-DEB가 분리용의 가장 좋은 탈착제이며, C<sub>9</sub> 방향족을 함유한 분리공급물에서 바람직한 탈착제가 갖는 문제점을 제기하지 않고 있다. 그러므로, 탈착제에 필요한 선택도를 구비하며, C<sub>9</sub> 방향족 화합물로부터 분리될 수 있고 고비점의 물질을 오랫동안 찾으려고 시도해 왔고 여전히 필요로 하고 있다.

결정질 알루미늄 실리케이트 또는 제올라이트는 물리적 강도가 크고 마멸내성을 지닌 집괴체의 형태로 여러 혼합물의 흡착성 분리에 사용된다고 공지되어 있다. 결정질분말을 상기의 집괴체로 만드는 방법은 습윤 혼합물의 고순도 제올라이트 분말에 무기결합제, 일반적으로 이산화규소, 산화알루미늄으로 구성된 클레이를 첨가하는 것이다. 결합된 클레이 제올라이트 혼합물은 실린더형 펠릿으로 압축되거나 비이드로된 후, 클레이를 바라는 바의 기계적 강도의 비결정질 결합제로 전환시키기 위해 계속해서 하소된다. 결합제로서, 카올린형 클레이, 몰투과성 유기중합체 또는 실리카가 일반적으로 사용된다.

여기서 본 발명은 고정 또는 이동성 흡착제 베드 시스템에서 실시될 수 있지만, 이러한 분리에 있어서 바람직한 시스템은 Broughton의 미합중국 특허 제2,985,589호에 서술된 바와 같이 역류도의 이동 베드 시스템에서, 상기 특허를 본 발명에서 참조했다. 주입과 배출스트림의 순환성 진행은 공지된 바와 같이 다지관 시스템, 예를들면 미합중국 특허 제3,040,777호 및 제3,422,548호에서 보여준 바의 회전식 디스크에 의해 실시될 수 있다. 이러한 원리를 이용한 장비는 잘 알려진 것으로 파일럿 플랜트 스케일(derossett의 미합중국 특허 제3,706,812호)으로부터 시간당 수cc로부터 시간당 수천 갤런의 상업용 스케일까지 다양하다.

본 발명은 또한 미합중국 특허 제4,159,284호에 기술된 바와 같이, 병류와 조합된 배치방법에 따라 실시된다. 또한, 본 명세서에서 기술된 어떤 경우에 있어서, 추출물 및 그 찌꺼기 스트림으로부터 바라는 바의 흡착강도를 지닌 바라는 바의 스트림을 제거할 필요가 있다. 이러한 중간물질 스트림은 미합중국 특허 제4,313,015호에서 처럼 2차 찌꺼기 스트림으로 또는 미합중국 특허 제3,723,302호처럼 2차 추출스트림으로서 정의된다.

이러한 경우는 p-에틸톨루엔과 같은 공급물 중의 오염성분이 바라는 바는 p-크실렌 생성물보다 더욱 강하게 흡착되는 경우이다. 테레프탈산이 p-크실렌의 산화의 최종생성물인 경우처럼 p-크실렌으로부터 p-에틸톨루엔을 항상 제거할 필요는 없는바, 이는 p-에틸톨루엔의 산화가 동일생성물을 산출하기 때문이다. 그러나, 생성물중의 오염성분의 농도가 가능한 적은 것이 바람직하다면, 제1추출물을 바라는 바의 성분의 농도는 크게, 오염생성물의 농도는 낮게한 후 저농도의 바라는 바의 생성물을 함유한 제2추출물을 고농도의 오염성분 및 제1추출지점 및 탈착주입구 사이의 지점에서 배출시키는 것이다. 그러나, 탈착제가 약하게 결합된 생성물을 먼저 탈착시킨 후 남아있는 더욱 강하게 결합된 오염물질을 탈착시킨 다음 제2탈착제를 사용할 필요는 없다(미합중국 특허 제3,723,302호 참조). 고농도 및 고순도의 오염성분을 필요로 하는 경우 이것은 전술된 바의 교류 및 이와 조합된 배치방법으로 제2추출물을 제거함으로써 달성된다.

액체성분의 크로마토 그래피적 분리에서 흡착제 및 탈착제의 기능 및 특성은 잘 알려져 있지만, 참고로서 zinnen등의 미합중국 특허 제4,642,397호를 본 발명에서 인용했다.

탈착제를 사용한 그것의 이성질체로부터 p-크실렌을 분리하기 위한 제올라이트 흡착제를 사용한 방법이 기술되었는데, 이것은 반응혼합물에 C<sub>9</sub> 방향족 불순물도 포함되어 있는 크실렌 이성질체를 분리하기 위한 방법으로 개선되었다.

간단하게 요약하면, 본 발명은 p-크실렌 하나 이상의 부가의 크실렌 이성질체(에틸벤젠을 비롯함)와 임의로 C<sub>9</sub> 방향족 탄화수소를 포함한 원료혼합물로부터 p-크실렌을 분리하는 크로마토 그래피법으로서 상기 원료혼합물을 교환 가능한 양이온 부위에 I A나 IIA족 금속이온으로 교환된 X-또는 Y-형 제올라이트와 접촉시켜서 상기 p-크실렌을 선택적으로 흡착하여, 에틸벤젠과 선택적으로 C<sub>9</sub> 방향족을 비롯하여 기타 크실렌 이성질체를 포함한 라피네이트를 생성한다.

p-크실렌은 디에틸톨루엔을 포함한 탈착제와 흡착제를 접촉시킴으로써 회수된다. 본 명세서에 사용한 바와 같이, 디에틸톨루엔은 그것의 이성질체와 임의의 혼합물 각각을 규명하는데 사용한다. 더 구체적으로는, 본 발명은 2,3-DET ; 2,4-DET, 2,5-DET ; 2,6-DET ; 3,4-DET ; 3,5-DET 및 2개 이상의 상기 이성질체 혼합물의 사용을 다루고 있다. 탈착제는 C<sub>9</sub> 방향족 보다 높은 비점(예. 3.5-디에틸톨루엔 : b.p=198-200°C)을 가지므로 단순한 분리법으로 탈착제로부터 C<sub>9</sub> 방향족을 분리하는 것이 가능하여 재생흡착제중의 C<sub>9</sub> 방향족을 증가시키지 않고도 흡착제를 재사용할 수 있게 된다. 다른면에서, 본 발명은 C<sub>9</sub> 방향족과 p-크실렌 및 적어도 서로 다른 크실렌 이성질체의 원료혼합물로부터 C<sub>9</sub> 방향족을 분리시키는 방법에 관한 것이다.

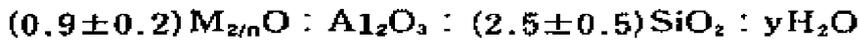
본 발명의 방법에 사용되는 흡착제는 특정한 결정성 알루미늄 실리케이트나 분자체, 즉 X 및 Y 제올라이트를 포함한다. 제올라이트는 공지된 새장구조를 가지며, 이 구조에서 알루미늄과 실리카가 상호 교환된 사면체가 개방된 3차원 망구조로 밀접하게 연결되어서 기공같은 창이 있는 새장과 유사한 구조를 형성한다.

사면체는 이 제올라이트가 부분적 또는 전체적으로 탈수되기 이전에 물분자로 채워진 사면체 사이의

공간을 산소원자와 공유함으로써 교차결합된다. 제올라이트의 탈수현상은 분자디멘전을 갖는 세포로 얽혀져진 결정체를 생성하여, 결정성 알루미늄 실리케이트는 가끔 원료분자의 사이즈간의 차이에 거의 의존하여 분리하는 경우, 예를들면, 작은 일반의 파라핀 분자를 특정한 분자체를 사용하여 더 큰 이소파라핀 분자로부터 분리하는 경우 "분자체"로 규정한다.

그러나, 본 발명의 방법에 있어서, "분자체"란 용어는, 비록 널리 사용되고 있지만, 특정한 방향족 이성질체의 분리는 이성질체 분자의 순수한 물리적 사이즈의 차이보다는 흡착제와 각종 이성질체의 전기화학적 인력의 차이에 따라 결정되는 것이 명백하기 때문에 정확하게는 적당하지는 않다. 수화형태에 있어서, 결정성 알루미늄 실리케이트는 산화물의 물로 하기 식 1으로 나타낸 X형 제올라이트를 포함한다.

[식 1]



상기 식에서 "M"은 알루미늄 사면체의 전자가가 맞추어 3정도의 원자가를 갖는 양이온으로서 일반적으로 교반가능한 양이온부위로 규정되며, "n"은 양이온의 원자가를 나타내고, "y" 물분자를 나타내는 것으로 "M"과 결정체의 수화도에 따라 최고 약 9이다. 식 1에서,  $SiO_2/Al_2O_3$  몰비는  $2.5 \pm 0.5$ 이다. 양이온 "M"은 1가, 2가 또는 3가 양이온이거나 그것의 혼합물이다. 수화되거나 부분적으로 수화된 형태의 Y형 구조의 제올라이트는 하기 식 2로서 산화물의 물로 유사하게 나타낼 수 있다.

[식 2]



여기에서 "M", "n"과 "y"는 상기 규정한 바와 같으며 "W"는 약 30이상 최고 약 60이다. 따라서 Y형 구조의 제올라이트 경우  $SiO_2/Al_2O_3$  몰비율은 약 3내지 6일 수 있다. 두 제올라이트 경우, 양이온 "M"은 하나 이상의 다양한 양이온이지만, 최초로 제올라이트를 제조한 바대로, 양이온 "M"도 대개 나트륨이다. 교환가능한 양이온 부위에 대체로 나트륨 양이온을 포함한 Y형 제올라이트는, 따라서 나트륨-교환 Y형 또는 NaY, 제올라이트로 언급된다. 그러나, 제올라이트를 제조하는데 사용한 반응물의 순도에 따라 상기 언급한 이외의 양이온이 불순물로 존재한다.

본 발명에 유용한 제올라이트는 상기 언급한 것이 대표적이지만, IA 또는 IIA족의 이온(예, 바륨 또는 칼륨) 또는 그것의 혼합물에 의해 제조된 제올라이트의 양이온을 교환하는 것이 분리에 필요하다.

분리된 방법에서 사용되어진 흡착제가 무정형 무기 매트릭스 또는 결합체에 분산된 결정성 물질을 포함하고, 그곳에 이 결정성 물질로 액체가 접근할 수 있는 통로 및 공간을 가지는 것이 전형적인 것이다. 실리카, 알루미늄, 점토 및 이들의 혼합물이 상기 무기 매트릭스 물질의 전형적인 것들이다. 결합체는 섬세분말로 되어있는 결정성 입자를 형성하거나 응집시키는데 보조작용을 한다. 따라서 흡착제는 소망의 입자범위, 바람직하게는 약 16내지 약 60메쉬(표준 미합중국 메쉬)(250 내지 1190미크론)를 가지는 압출물, 응집물, 정제, 구형체 또는 과립과 같은 입자형태로 있을 수 있다.

본 발명의 방법에 이용될 수 있는 공급혼합물은 파라크실렌과 적어도 하나의 다른  $C_8$  방향족 이성체를 포함할 것이고, 또한 불순물로서 하나 이상의  $C_9$  방향족체를 함유할 수 있다. 파라크실렌과 다른  $C_8$  방향족이성체 그리고  $C_9$  방향족체의 실질적인 양을 포함하는 혼합물은 일반적으로 정제 및 석유화학분야에 공지된 개질 및 이성화공법에 의해 일반적으로 생성된다.

$C_9$  방향족체의 많은 것이 160-170°C의 범위에서 비등점을 가지며 표준탈착제인 p-디에틸벤젠으로부터의 증류에 의해서 쉽게 제거되지 않는다. 그러므로 현재의 공법에서는 보통 상기  $C_9$ 체들이 흡수분리단계와 연이은 상기 표준의 탈착제와의 접촉전에 증류되어 상기 공급물로부터 제거된다. 흡수분리단계 후에 분획법으로  $C_9$  방향족체로부터 용이하게 분리되고 따라서 공급물을 예비 처리하는 큰 컬럼과 많은 양의 이용물을 필요로 하지 않아 비용을 절약하게 되는 탈착제가 발견되어 왔다.

개질공법으로써 본 발명의 방법에 필요한 공급혼합물을 제공할 수 있다. 개질공법에 있어서, 나프타 공급물은 면밀하게 선택된 플라티늄-할로겐 함유 촉매와 접촉되어  $C_8$  방향족 이성체 함유물을 방출한다. 일반적으로, 다음 개질물은 분획되어  $C_8$  방향족 이성체는 물론  $C_9$  비방향족체와  $C_9$  방향족체를 포함하는  $C_9$  분획물에서  $C_8$  방향족 이성체를 농축시킨다.

이성화 및 알킬화 전이공법으로부터 또한 본 발명방법용 공급혼합물을 수득할 수 있다. 하나 이상의 이성체가 부족한 크실렌혼합물을 이성화 조건에서 이성화시켜 예를들면, 파라-크실렌이 강화된  $C_8$  방향족 이성체는 물론  $C_8$  비방향족체와  $C_9$  방향족체를 함유하는 방출물을 생성할 수 있다. 이성화된 크실렌이성체의  $C_9$  방향족 함량은 이성화 조건에 따라서 1-2부피%와 같은 양으로 있을 수 있다. 마찬가지로  $C_7$ 과  $C_9$  방향족체 혼합물의 알킬화 전이방법도  $C_9$  방향족체를 함유하는 크실렌 이성체를 생성할 수 있다. 이러한 모든 촉매적 방법에 있어서, 크실렌분리기(splitter)컬럼을 사용하여 통상적인 흡수 크실렌 분리방법을 사용할 수 있기전에  $C_8$  방향족체로부터  $C_9$  방향족체를 제거해야만 한다. 따라서, 본 발명방법용 공급혼합물은  $C_9$  방향족체의 많은 양을 함유할 수 있고, 또한 직 또는 축쇄파라핀, 시클로파라핀 또는 올레핀계 물질을 함유할 수 있다. 상기 물질을 최소한의 양으로 가져서 이러한 방법으로부터 흡착제에 의해 선택적으로 흡착 또는 분리되지 않는 물질에 의한 생성물의 오염

을 방지하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 전술한 오염물이 상기 방법으로 유입되는 공급혼합물 부피의 약 20%이하인 것이다.

파라-크실렌, 적어도 하나의 다른 C<sub>8</sub> 방향족체, 및 C<sub>9</sub> 방향족체를 함유하는 공급혼합물로부터 파라-크실렌을 분리하기 위하여, 상기 혼합물을 흡착조건에서 흡착제와 접촉시키고 파라-크실렌(및 존재한다면 파라-에틸톨루엔)을 더욱 선택적으로 흡수제로 흡수 및 유지시키는 반면 다른 구성성분을 상대적으로 흡착하지 않고 흡착제의 입자 사이에 있는 간극공간으로부터와 흡착제의 표면으로부터 제거시킨다. 더욱 선택적으로 흡수된 파라-크실렌을 함유하는 흡착제를 "강화" 흡착제-파라-크실렌이 더욱 선택적으로 흡수되어 많아진-로서 지칭한다. 강화흡착제와 DET 탈착제물질을 탈착조건에서 접촉함으로써 강화흡착제로부터 파라-크실렌을 회수한다.

제올라이트 흡착제를 자용하며, 액상을 유지할 수 있도록 실질적으로 상압 및 상온에서 연속적으로 작업이 이루어지는 본 공정에 있어서, 탈착제는 여러가지 기준을 만족시킬 수 있도록 사려분별하여 선택하여야 한다. 첫째로, 탈착제는 다음의 흡착사이클에서 추출성분이 탈착제에 의해 과도하게 치환되는 것을 방지하기 위하여 너무 강하게 흡착되지 않고 적당한 질량흐름속도로, 추출성분을 흡착제로부터 추출성분을 치환시켜야 한다. 둘째로, 탈착제는 특정 흡착제 및 특정 원료혼합물과 양립성을 가져야 한다. 좀 더 구체적으로 말하면, 탈착제는 추산성분에 관해 추출성분에 대한 흡착제의 임계선택도를 감소시키거나 파괴시키지 말아야 하며, 원료성분과 화학적으로 반응하지 말아야 한다. 또한, 탈착제는 공정에 유입되는 원료혼합물과 쉽게 분리되어야 한다 추산성분 및 추출성분들은 전형적으로 탈착제와 혼합된 흡착제로부터 제거되며, 적어도 일부분의 탈착제를 분리시키는 방법 없이는 추출액 생성물과 추산액 생성물의 순도는 매우 높지 않을 뿐만 아니라 공정에 재사용할 수도 없게 된다. 그래서, 본 공정에 사용된 DET 탈착제가 공급원료 또는 공급원료 중의 어떤 성분의 평균비정보다 실질적으로 다른 평균비점 즉, 약 5°C 이상의 비점차이를 가져서 단순 분별증류에 의해 추출액류 및 추산액류 중의 원료성분으로부터 적어도 일부분의 탈착제의 분리를 가능케함으로써 공정에 탈착제 물질의 재사용을 가능케 한다는 점을 고려하였다.

마지막으로, 탈착제는 쉽게 이용가능해야 하고 비용이 저렴해야 한다. 그러나, 적당한 탈착제 또는 특정 흡착제를 지닌 특정 분리용 흡착제를 항상 예견할 수는 없다. 본 발명의 바람직한 등온, 등압, 액상분리에 있어서, 분리공정을 행하기 위한 원료물질이 약 0.1부피% 이상의 C<sub>9</sub> 방향족물을 함유할 때 디에틸톨루엔(각각의 이성체 또는 그 혼합물)을 포함하는 탈착제 물질은 흡착제로부터 추출액을 탈착시키며, 증류에 의해 C<sub>9</sub>-함유 추산액으로부터 분리될 수 있다는 것을 발견하였다.

흡착조건은 약 20°C 내지 약 250°C, 보다 바람직하게는 약 60°C 내지 약 200°C의 온도범위 및 액상을 유지하기에 충분한 압력, 약 대기압 내지 600psig의 압력범위를 포함한다. 탈착조건은 흡착조건에 사용된 조건과 동일한 온도 및 압력범위를 갖는다.

동력시험 장치를 도입하여 특정의 원료혼합물을 지닌 여러가지 흡착제 및 탈착제를 시험하여 흡착능력 및 교환속도의 흡착특성을 측정한다. 상기 장치는 흡착실의 반대편 말단부에 입구 및 출구부분을 지니는 약 70cc의 부피를 가지는 나선형 흡착실로 구성한다. 흡착실은 온도조절수단내에 들어있으며, 또한 일정한 예비 결정된 압력으로 흡착실을 작동시키기 위해 압력조절 장치가 사용된다. 굴절계, 편광계, 크로마토 그래피등과 같은 정량 및 정성분석 장치가 흡착실의 출구관에 부착하여 흡착실을 떠나는 유출류인 "온-스트림"을 분석하는데 사용할 수 있다.

본 장치 및 다음의 일반 공정절차를 사용하여 실시되는 펄스시험을 사용하여 여러가지 흡착시스템에 대한 선택도와 같은 데이터를 측정한다. 흡착제는 흡착실을 통하여 탈착제를 통과시킴으로서 특정 탈착제와 평형이 되도록 충전된다. 편리한 시간에 탈착제에 모두 희석시킨 트레이서(tracer) 및 특정의 추출성분 또는 추산성분, 또는 이들 모두의 공지된 농도를 함유하는 원료의 펄스를 몇 분간 주입한다. 탈착제 흐름을 다시 시작하고 트레이서 및 추출 및 추산성분들을 액체-고체 크로마토 그래피 작업에서처럼 용출시킨다. 유출액을 온-스트림 크로마토 그래피 장치로 분석할 수 있으며, 상응하는 성분 피크의 엔벨로프의 흔적이 전개되었다. 양자택일하여, 유출액 샘플들을 주기적으로 회수한 뒤, 나중에 가스크로마토 그래피로 분리하여 분석할 수 있다.

시험 결과 수득된 자료들로부터 추출물 및 추산물 성분의 공극부피, 잔류부피 및 흡착제로부터의 추출물성분의 탈착속도 및 선택도로서 흡착제성능을 평가할 수 있다. 공극부피는 흡착제의 비-선택성 부피로서, 초기유속으로부터 트레이서의 피이크 인벨로프 중앙까지의 간격중에 펄핑된 탈착제의 양으로 표현된다. 추출물 성분의 피이크 인벨로프 중앙(총 잔류부피)과 트레이서 성분의 피이크 인벨로프 중앙(공극부피) 또는 기타 다른 공지된 표지점 사이의 거리로서 규명되며, 상기 피이크 인벨로프들 간의 거리로서 표시되는 시간 간격중에 펄핑된 탈착물질의 부피(입방센티미터)로서 나타내어진다.

추출물 성분의 탈착물질로의 교환속도 또는 탈착속도는 일반적으로 1/2 강도일때의 피이크 인벨로프의 너비로서 나타내어진다. 피이크 너비가 좁을수록 탈착속도는 보다 빠르다. 탈착속도는 또한 트레이서 피이크 인벨로프의 중앙과 탈착직후의 추출물 성분이 소실되는 위치사이의 거리로서도 나타내어지며, 이 거리는 다시 상술한 시간 간격중에 펄핑된 탈착물질의 부피를 뜻한다. 선택도  $\beta$ 는 보다 강하게 흡착된 성분의 다른 성분들 각각에 대한 순(net)잔류부피의 비로서 결정된다. 이하의 비-제한 예들은 본 발명의 공정을 예시하는 것들로서, 결코 첨부하는 특허청구의 범위를 제한하지 아니한다.

#### [실시에 1]

이 실험에서는 상술한 장치를 이용하는 펄스(pulse)시험을 실시하여 다른 크실렌 이성질체들과 에틸벤젠(비점 136-145°C)으로부터, 또한 C<sub>9</sub> 방향족물질로부터 파라-크실렌(비점 138°C)을 분리하기 위한 본 발명의 효능을 평가한다. 흡착제로서는 15중량%의 무정형 점토 결합제와 배합하여 400-450°C에서 건조시킨, 칼륨으로 교환된 Y 포우저사이트를 사용한다. 각각의 펄스시험에서, 컬럼을 온도 150°C 및 압력 165psig(1240kpa)로 유지시켜 액상공정이 유지되도록 한다. 기체 크로마토 그래피 분석장치

를 컬럼 유출물 스트림에 부착시켜 주어진 시간간격마다 유출물의 조성을 측정한다.

각각의 시험에서 사용하는 원료혼합물은 각각이 크실렌 이성질체 0.45cc와 에틸벤젠 및 다음과 같은 C<sub>9</sub> 방향물질 각각(쿠멘, n-프로필벤젠, p-에틸톨루엔, 메시틸렌, 1,2,4-트리메틸벤젠 및 1,2,3-트리메틸벤젠)를 함유하는 혼합물 5cc이다. 트레이서로서는 n-노난(0.45cc)을 사용하고, 원료에 탈착물질 4.95cc를 첨가한다. 상기 탈착물질은 디에틸톨루엔(DET) 이성질체 혼합물이 30부피%를 차지하고, 나머지는 n-C<sub>7</sub> 파라핀이다. 탈착제의 DET 이성질체 분포는 이하의 표 1에 나타내는 혼합물 A에서와 같다.

[표 1]

	A	B
3,5-DET :	47.7	18.6
3,4-DET :	미량	미량
2,4-DET :	2.5	1.6
2,3-DET :	7.4	7.3
2,5-DET :	18.6	41.9
2,6-DET :	23.8	30.6

시험의 공정들은 다음과 같이 수행된다, 탈착물질을 약 1.2cc/분의 속도를 지속적으로 도입한다. 편리한 몇몇시간 간격때마다 탈착제 도입을 중단하고, 원료혼합물을 4.2분 간격으로 도입한다. 탈착스트림을 다시 작동시키고, 흡착컬럼으로부터 유출되는 유출물질을 크로마토 그래피 분석으로 측정하여 컬럼으로부터 원료방향물질 모두가 용출될때까지 탈착스트림의 흡착제 컬럼 내부를 통과하도록 한다.

시험 결과는 이하의 표 2에 나타내는 바와 같으며, 제1도에 도시된 크로마토 그래피 트레이싱이 본 발명을 예시한다. 이하의 표 2에는 각각의 원료 성분들의 총 잔류부피(GRV) 및 순 잔류부피(NRV) 및 대조물질 p-크실렌에 대한 각각의 성분의 선택도( $\beta$ )를 나타낸다.

[표 2]

성분	제1도 참고번호	총잔류 부피(ml)	순잔류 부피(ml)	선택도 ( $\beta$ )	비점 (°C)
n-노난	1	46.9	0.0	0.00(Tracer)	
에틸벤젠	8	73.8	26.9	1.86	136
p-크실렌	10	97.0	50.1	1.00(Ref.)	138
쿠멘	9	72.5	25.6	1.96	153
o-크실렌	4	59.0	12.1	4.14	144
n-프로필벤젠	7	66.9	20.0	2.50	159
p-에틸톨루엔	11	128.8	81.9	0.61	162
메시틸렌	2	53.4	6.5	7.69	163
1,2,4-트리메틸벤젠	6	66.8	19.8	2.52	168
1,2,3-트리메틸벤젠	5	61.4	14.5	3.45	175
m-크실렌	3	57.3	10.3	4.84	139

[실시에 2]

탈착제로서 이성질체 분포 B(표 1)를 갖는 100% 디에틸톨루엔을 사용하고 흡착제로서 BaX를 사용하는 것을 제외하고, 실시에 1에서와 동일한 조건을 하에서 동일한 원료혼합물을 사용하여 또 다른 펄스시험을 실시하였다. 시험 결과는 표 3과 제2도에 나타내었다.

[표 3]

성분	제 2도 참고번호	총잔류 부피 (ml)	순잔류 부피 (ml)	선택도 ( $\beta$ )
n-노난	1	41.3	0.0	0.00
에틸벤젠	8	56.7	15.4	1.52
p-크실렌	10	64.6	23.3	1.00
쿠멘	9	58.3	17.0	1.37
o-크실렌	4	48.5	7.2	3.25
n-프로필벤젠	7	50.4	9.1	2.56
p-에틸톨루엔	11	69.0	27.7	0.84
메시틸렌	2	44.0	2.6	8.80
1,2,4-트리메틸벤젠	6	47.9	6.6	3.53
1,2,3-트리메틸벤젠	5	46.8	5.4	4.28
m-크실렌	3	47.9	6.6	3.53

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

p-크실렌 및 최소한 일종의 다른 크실렌 이성질체로 구성된 혼합물로부터 p-크실렌을 분리해내는 공정에 있어서, 상기 혼합물을 흡착 조건에서 교환성 양이온 부위에 IA족 또는 IIA족 금속이온을 포함하는 결정성 알루미늄 실리케이트로 구성된 흡착제와 접촉시켜 상기 흡착제에 의해 상기 p-크실렌을 선택적으로 흡착하고 덜 강하게 흡착된 다른 크실렌 이성질체를 포함하는 라피네이트 스트림을 만든 후, 얻어진 p-크실렌 함유 흡착제를 탈착조건에서 디에틸톨루엔으로 구성된 탈착제와 접촉시켜 상기 흡착제로부터 p-크실렌을 추출물 스트림 상태로 제거시키는 단계로 구성되는 p-크실렌의 분리공정.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 흡착제는 X형과 Y형 제올라이트로 구성된 군에서 선택되는 공정.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 C<sub>9</sub> 방향족 탄화수소를 포함하는 공정.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 제올라이트는 칼륨 또는 바륨 또는 그들의 혼합물로 교환되는 공정.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탈착제는 2,3-디에틸톨루엔 ; 2,5-디에틸톨루엔 ; 2,6-디에틸톨루엔 ; 3,4-디에틸톨루엔 ; 3,5-디에틸톨루엔 및 2종 또는 그 이상의 이들 혼합물로 구성된 군에서 선택된 공정.

#### 청구항 6

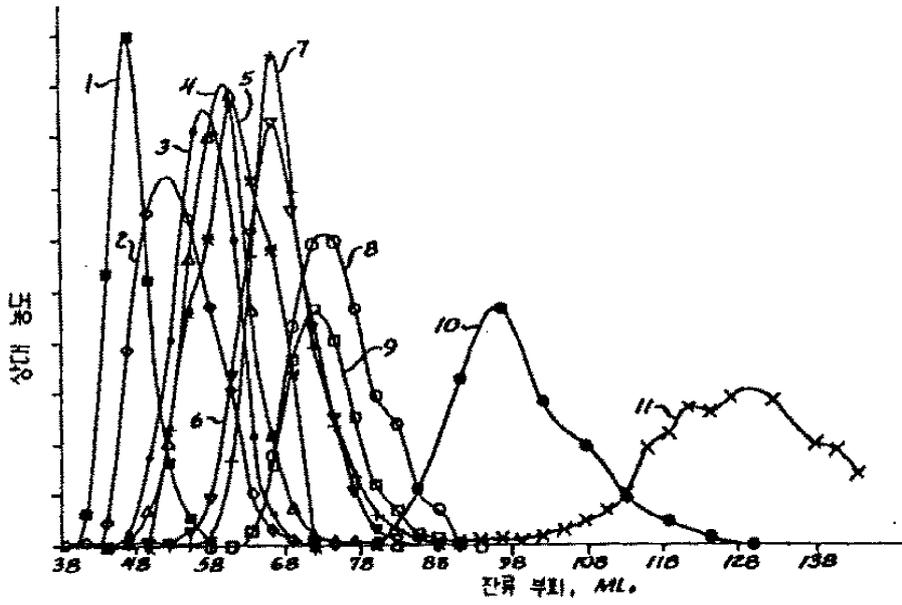
제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정은 역방향 자극성 이동 베드 시스템에서 실시되는 공정.

#### 청구항 7

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정은 동방향 펄스 배치 시스템에서 실시되는 공정.

### 도면

도면1



도면2

