

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 109

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.III.1969 (P 132 665)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.X.1972

Kl. 12o, 1/04

MKP C07c 7/14

UKD

Współtwórcy wynalazku: Henryk Pilarczyk, Krystyna Dworzańska, Wanda Kuchar

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Blachownia”, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób otrzymywania p-ksylenu z technicznego ksylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania p-ksylenu z technicznego ksylenu. P-ksylen jest podstawowym surowcem do produkcji kwasu tereftalowego stosowanego do wytwarzania polimerów włóknotwórczych. Zapotrzebowanie na ten surowiec jest ściśle związane z dynamicznym rozwojem produkcji włókien poliestrowych.

Wydzielanie p-ksylenu z mieszaniny izomerów ksylenów jest utrudnione zbliżonymi własnościami fizykochemicznymi tych izomerów. Spośród szeregu proponowanych metod technologicznych do wydzielania p-ksylenu w postaci możliwie czystej z technicznego ksylenu opartych na sulfonowaniu, superrektyfikacji destylacji ekstrakcyjnej, absorpcji i krystalizacji, najczęściej stosowaną w praktyce jest metoda niskotemperaturowego wymrażania w temperaturze bliskiej tworzenia się potrójnego eutektiku o-m-p-ksylenu.

W metodzie tej ksylen techniczny zawierający 16—21% p-ksylenu ochładza się do temperatury od —68°C do —72°C, a otrzymane kryształy p-ksylenu oddziela się jednym ze znanych sposobów od fazy ciekłej. Stosowanie niskich temperatur wiąże się ze znacznym wzrostem lepkości fazy ciekłej (do 1,5 centipauza w —50°C), na skutek czego wydzielane kryształy p-ksylenu są silnie zaokludowane ługiem macierzystym.

Po roztopieniu takich kryształów otrzymanych z jednostopniowej krystalizacji uzyskuje się p-ksylen o czystości 60—70% przy rozdzieleniu kryszta-

2

łów p-ksylenu od ługu macierzystego na filtrze, lub o stężeniu 75—80% przy zastosowaniu do oddzielenia wirówki.

Znane są rozmaite rozwiązania aparaturowe i technologiczne krystalizacji. Na przykład w opisie patentowym francuskim nr 1.508.956 oraz w opisie patentowym brytyjskim nr 944.342 proponowano wprowadzenie medium chłodzącego bezpośrednio do ksylenu technicznego w celu zwiększenia efektu chłodzącego.

Według opisu patentowego St. Zjedn. nr 2.541.682 p-ksylen otrzymuje się na drodze kilkustopniowej krystalizacji, przy czym ług macierzysty zawraca się z wyższego stopnia do niższego, w celu utrzymania odpowiednio dobranego stężenia p-ksylenu, oraz odpowiedniej temperatury. W ługach zawracanych stężenie p-ksylenu jest zawsze wyższe niż w mieszaninie ksylenów, do których te ługi są zawracane. Podobnie w opisie patentowym NRF nr 1.116.205 opisano proces krystalizacji, w którym wykorzystano metodę strefowej krystalizacji.

Ponieważ metody wydzielania p-ksylenu oparte o kilkustopniową krystalizację wymagają bardzo rozbudowanej aparatury, oraz odznaczają się wysokim zużyciem energii, zastosowano w praktyce, w tych przypadkach, gdy wymagana czystość p-ksylenu nie musi być wyższa od 98%, tylko jedną krystalizację. W tym przypadku dodatkowe oczyszczenie p-ksylenu odbywa się już na wirówce przez przemycie kryształów niskowrzącymi roz-

puszczalnikami, takimi jak pentan, metanol, toluen (opis patentowy CSRS nr 97.907), frakcje benzyny (opis patentowy St. Zjedn. nr 2.533.232). Rozpuszczalniki te w zależności od stosowanej ich ilości i temperatury przemycia mają za zadanie zmniejszenie lepkości cieczy zaokładowanej, na drodze wprowadzenia pewnej ilości ciepła nadtapiającego kryształy, lub tylko rozpuszczenie w sobie izomerów m-o-ksylenu. Rozpuszczalniki te jednakże zostają również zaokładowane częściowo na kryształach, co pociąga za sobą konieczność oddzielenia ich na drodze rektyfikacji.

Niedociągnięciem wspomnianych metod jest stosunkowo duże zapotrzebowanie na niskowrzące rozpuszczalniki inertne, konieczność poddania rektyfikacji ługów macierzystych i koncentratu p-ksylenu, regeneracji rozpuszczalników, a w związku z tym znaczne nakłady kosztów na aparaturę, medium grzejne i rozpuszczalnik. Poza tym p-ksylen jak i ług macierzysty nawet po rektyfikacji zawierają jeszcze pewne ilości związków niearomatycznych, których obecność wywiera niekorzystny wpływ na późniejszy proces utleniania do kwasu tereftalowego, oraz na proces izomeryzacji ksylenów.

Ilość stosowanego rozpuszczalnika wpływa nie tylko na koszty wytwarzania lecz warunkuje równocześnie czystość otrzymanego p-ksylenu, oraz jego stopień wydobywania z technicznego ksylenu. Na przykład przy stosowaniu pentanu w ilości 0,6 kg/kg p-ksylenu otrzymuje się p-ksylen o zawartości 93—94% czystego składnika z wydajnością 55—60%, natomiast przy stosowaniu bardzo dużej ilości toluenu wynoszącej aż 1,6 kg/kg p-ksylenu (według opisu patentowego CSRS nr 97.907) otrzyma się 99% p-ksylenu z wydajnością 52%.

Sposób według wynalazku eliminuje wymienione wady obniżając koszty wydzielania p-ksylenu, oraz pozwala na otrzymanie p-ksylenu wolnego od zanieczyszczeń węglowodorami alifatycznymi. Dodatkową zaletą jest możliwość osiągnięcia wyższej zdolności produkcyjnej p-ksylenu przy tej samej aparaturze, wyeliminowanie aparatury destylacyjnej, oraz zmniejszenie kosztów energetycznych. Otrzymuje się p-ksylen o czystości podobnej jak przy stosowaniu przemycia kryształów p-ksylenu pentanem, to znaczy 93—94%, bez potrzeby dodatkowej rektyfikacji p-ksylenu oraz ługów macierzystych. Uzyskana czystość p-ksylenu jest wystarczająca do wytwarzania kwasu tereftalowego metodą utleniania przy pomocy stężonego kwasu azotowego.

Sposób według wynalazku przedstawiony schematycznie na rysunku polega na stopniowym ochłodzeniu ksylenu technicznego w oziębiarce 2, zasobniku zimna 3 i wymrażarce 4 do temperatury —72°C, tak jak w znanych metodach, oddzieleniu kryształu od ługu macierzystego, na drodze wstępnego wirowania w wirówce bębnowej 5, przemyciu na wirówce kryształów p-ksylenu o zawartości 80—85% p-ksylenu, ksylenem o tym samym składzie co ksylen poddawany krystalizacji, ale o temperaturze odpowiednio wyższej, wynoszącej najkorzystniej 18—20°C, regulowanej w wymienniku ciepła 6 i ponownym odwirowaniu ciekłych ksylenów.

Ilość ksylenu technicznego przechodzącego przez wymiennik ciepła stanowi 5—10% ilości ksylenu kierowanego do krystalizacji i winna być regulowana w zależności od zawartości w nim p-ksylenu.

W efekcie otrzymuje się p-ksylen o czystości 90—95% z wydajnością większą niż przy przemycaniu pentanem, oraz ług macierzysty nie wymagający już destylacji zawraca się bezpośrednio do izomeryzacji. W przypadku zastosowania powtórnej krystalizacji p-ksylenu uzyskanego sposobem według wynalazku można otrzymać p-ksylen o czystości 99—100%. Przemycie w drugiej krystalizacji jest zbędne. Zwiększanie wydajności osiąga się przez dodatkowe wykrystalizowanie p-ksylenu znajdującego się w ksylenie technicznym przemawającym. Oczyszczenie p-ksylenu w opisanym sposobie następuje na drodze dostarczenia odpowiedniej ilości ciepła przez przemawiający ciepły techniczny ksylen, podczas zetknięcia się z zimnym koncentratem p-ksylenu. Ciepło to powoduje powierzchniowe nadtopienie kryształów p-ksylenu, oraz krótkotrwałe zmniejszenie lepkości cieczy zaokładowanej umożliwiając szybkie jej odwirowanie. Okluzja ciepłego technicznego ksylenu na kryształach zimnego p-ksylenu jest mniejsza od okluzji inertnych zimnych rozpuszczalników stosowanych w innych metodach wydzielania p-ksylenu.

Na przykład p-ksylen po przemyciu pentanem w ilości 5% w stosunku do ilości wymrożonych ksylenów, oraz p-ksylen po przemyciu ciepłym technicznym ksylenem w ilości 7,5% w stosunku do ilości wymrożonych ksylenów posiada następujący skład oznaczony metodą chromatograficzną:

35	Składnik	po myciu pentanem %	po myciu ksylenem %
40	zawartość pentanu	4—5	—
	zawartość toluenu	0,9	0,95
	zawartość p-ksylenu	90—91	93—94
	zawartość m-ksylenu	2,5—3	3—4
	zawartość o-ksylenu	0,6—1	1—1,5
45	zawartość etylobenzenu	0,4—0,5	0,4—0,5
	zawartość aromatów wyższych	0,2—0,3	0,2—0,3

Przykład. 100 kg ksylenu surowego o zawartości 20,24% p-ksylenu oziębiono do temperatury —70°C, odwirowano w tej temperaturze i przemity na wirówce ksylenem o tym samym składzie, ale o temperaturze 18°C w ilości 7,5 kg i ponownie odwirowano, otrzymując 13,06 kg p-ksylenu o zawartości 93% czystego izomeru, oraz ług macierzysty o zawartości 8,1% p-ksylenu, który z pominięciem destylacji można poddać bezpośrednio izomeryzacji.

60 Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania p-ksylenu z technicznego ksylenu w procesie niskotemperaturowego wymrażania, oddzielania na wirówce kryształów p-ksylenu od ługów macierzystych i oczyszczania wy-

dzielonych kryształów na drodze przemycania ich rozpuszczalnikami **znamienny tym**, że do przemycania kryształów p-ksylenu stosuje się technicz-

ny ksylen o temperaturze wyższej od jego temperatury krystalizacji, korzystnie o temperaturze 18—20°C.

