



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.³: B 01 D 9/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

618 097

<p>⑳ Gesuchsnummer: 1849/77</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 15.02.1977</p> <p>㉓ Priorität(en): 18.02.1976 DE 2606364</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.07.1980</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 15.07.1980</p>	<p>㉗ Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)</p> <p>㉘ Erfinder: Dr. Klaus Wintermantel, Dossenheim (DE) Dr. Dieter Stockburger, Grünstadt 1 (DE) Dr. Hugo Fuchs, Ludwigshafen a.Rh. (DE)</p> <p>㉙ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich</p>
--	--

⑤4 **Verfahren zur Stofftrennung aus einem flüssigen Gemisch durch fraktionierte Kristallisation.**

⑤7 Das flüssige Gemisch wird wiederholt in turbulenter Strömung durch eine indirekt gekühlte Kristallisationszone geleitet, wobei die Kristallisationszone stets gefüllt ist. Nach Abscheiden einer Kristallschicht an der Wand der Kristallisationszone wird die restliche Flüssigkeit entfernt, die Oberfläche der Kristallschicht gewaschen und anschliessend die Kristallschicht geschmolzen. Das Abschmelzen erfolgt mit einer Schmelze ähnlicher Zusammensetzung wie die Kristallschicht. Die Schmelze wird bei der Kristallisation auf Kristallisationstemperatur belassen und so lange kristallisiert, bis in der Kristallisationszone eine Ausfrierrate von 70 bis 98 % erreicht ist.

Damit wird die Kristallisation so geführt, dass eine Ausbildung von gleichmässigen Schichtdicken an den Kristallisationsflächen unter Vermeidung einer konischen Ausbildung des Kristallisats erfolgt und bei Beendigung der Kristallisation die Oberfläche möglichst klein ist, um die Menge der anhaftenden Mutterlange zu verringern.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Stofftrennung aus einem flüssigen Gemisch durch fraktionierte Kristallisation, bei dem man das flüssige Gemisch wiederholt in turbulenter Strömung durch eine indirekt gekühlte Kristallisationszone leitet mit der Massgabe, dass die Kristallisationszone stets gefüllt ist, nach Abscheiden einer Kristallschicht an der Wand der Kristallisationszone die restliche Flüssigkeit entfernt, die Oberfläche der Kristallschicht wäscht und anschliessend die Kristallschicht abschmilzt, indem man eine Schmelze ähnlicher Zusammensetzung wie die Kristallschicht durch die Kristallisationszone leitet, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schmelze bei der Kristallisation auf Kristallisationstemperatur belässt und so lange kristallisiert, bis in der Kristallisationszone eine Ausfrierate von 70 bis 98% erreicht ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit zu Stoffübergangszahl so steuert, dass es während der Kristallisation konstant bleibt oder abnimmt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kristallisation in zwei hintereinander geschalteten Kristallisationszonen durchführt, wobei in der ersten Zone das flüssige Gemisch aufsteigt und in der zweiten Zone absteigt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kristallschicht mit einem flüssigen Gemisch wäscht, das der Ausgangszusammensetzung entspricht.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem indirekt gekühlten Rohrsystem mit einem Zu- und Ablauf, gekennzeichnet durch zwei parallel zueinander senkrecht angeordnete Rohre oder Rohrbündel, die oben durch eine Rohrleitung verbunden sind, an der ein Ausgleichsgefäss angeordnet ist und unten über eine Pumpe und eine weitere Rohrleitung, an der auch der Zu- und Ablauf angeordnet ist, zu einem Kreis verbunden sind, und auf der Druckseite der Pumpe ein Wärmetauscher im Nebenschluss zum Zulauf zum ersten Rohr bzw. Rohrbündel angeordnet ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stofftrennung aus einem flüssigen Gemisch durch fraktionierte Kristallisation, bei dem man das flüssige Gemisch wiederholt in turbulenter Strömung durch indirekt gekühlte Kristallisationszonen leitet mit der Massgabe, dass die Kristallisationszonen stets gefüllt sind, nach Abscheiden einer Kristallschicht an der Wand der Kristallisationszonen die restliche Flüssigkeit entfernt, die Oberfläche der Kristallschicht wäscht und anschliessend die Kristallschicht schmilzt, indem man eine Schmelze ähnlicher Zusammensetzung wie die der Kristallschicht durch die Kristallisationszonen leitet. Ferner ist ein Gegenstand der Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Aus der DE-OS 1 620 756 ist ein Verfahren zur Stofftrennung durch Kristallisation bekannt, bei dem man die Kristallisation in einer Kolonne vornimmt, den anfallenden Kristallbrei über ein Sieb von der verbleibenden Flüssigkeit trennt und anschliessend das Kristallisat fraktioniert aufschmilzt. Das Verfahren hat den Nachteil, dass zur Trennung von Flüssigkeit und Kristallisat mechanische Hilfsmittel benötigt werden, die sehr störanfällig sind.

Entsprechend der britischen Patentschrift 1 083 850 wird die fraktionierte Kristallisation so durchgeführt, dass man die Schmelze mehrfach durch ein Rohr leitet, das Rohr gekühlt wird und nach Entfernen der Restflüssigkeit das Kristallisat aufschmilzt. Bei dem Verfahren wird der Schmelze fortlaufend

Wärme zugeführt, um eine glatte Kristalloberfläche zu erhalten. Dies hat jedoch den Nachteil, dass zwangsläufig am oberen Teil des Kristallisationsrohres mehr abgeschmolzen wird als am unteren Teil und sich somit eine trichterförmige Kristallisationschicht ausbildet. Durch die unterschiedlichen Wandstärken des Kristallises kommt es zu unterschiedlichem Wärmedurchgang, der wiederum einen nachteiligen Einfluss auf die Kristallisation hat. In der DE-OS 1 769 123 ist auch schon ein Verfahren beschrieben, bei dem man die zu kristallisierende Schmelze als einen Rieselfilm durch Kristallisationszonen leitet. Nach dem letztgenannten Verfahren wird in Abständen die Kristalloberfläche angeschmolzen, wobei die vorgenannten Nachteile auftreten.

Die bekannten Verfahren haben den Nachteil, dass an den Kristallisationsflächen keine gleichmässigen Schichtdicken, sondern konisch ausgebildete Schichten erzielt werden, an denen noch erhebliche Mengen an Verunreinigungen haften bleiben.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, die Kristallisation so zu führen, dass eine Ausbildung von gleichmässigen Schichtdicken an den Kristallisationsflächen unter Vermeidung einer konischen Ausbildung des Kristallisats erfolgt und bei Beendigung der Kristallisation die Oberfläche möglichst klein ist, um die Menge der anhaftenden Mutterlauge zu verringern.

Es wurde ein verbessertes Verfahren zur Stofftrennung aus einem flüssigen Gemisch durch fraktionierte Kristallisation, bei dem man das flüssige Gemisch wiederholt in turbulenter Strömung durch eine indirekt gekühlte Kristallisationszone leitet, mit der Massgabe, dass die Kristallisationszone stets gefüllt ist, nach Abscheiden einer Kristallschicht an der Wand der Kristallisationszone die restliche Flüssigkeit entfernt, die Oberfläche der Kristallschicht wäscht und anschliessend die Kristallschicht abschmilzt, indem man eine Schmelze ähnlicher Zusammensetzung wie die Kristallschicht durch die Kristallisationszone leitet, gefunden, bei dem man die Schmelze beim Kristallisieren auf Kristallisationstemperatur belässt und so lange kristallisiert, bis in der Kristallisationszone eine Ausfrierate von 70 bis 98% erreicht ist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des obigen Verfahrens, bestehend aus einem indirekt gekühlten Rohrsystem mit einem Zu- und Ablauf, gekennzeichnet durch zwei parallel zueinander senkrecht angeordnete Rohre oder Rohrbündel als Kristallisatoren, die oben durch eine Rohrleitung verbunden sind, an der ein Ausgleichsgefäss angeordnet ist und unten über eine Pumpe und eine weitere Rohrleitung, an der der Zu- und Ablauf angebracht ist, zu einem Kreis verbunden sind, und druckseitig zur Pumpe ein Wärmetauscher im Nebenschluss zum Zulauf zum ersten Rohr bzw. Rohrbündel angeordnet ist.

Das neue Verfahren hat den Vorteil, dass ein gleichmässiges Wachstum der Kristallschicht in den Kristallisationszonen erreicht wird. Ferner hat das neue Verfahren den Vorteil, dass die Oberfläche der Kristallschicht möglichst klein gehalten wird und somit die Menge der daran haftenden Verunreinigungen vermindert wird. Die Menge der anhaftenden Verunreinigung wird auch dadurch vermindert, dass keine Vorratsgefässe für den Kreislauf notwendig sind und somit ein günstiges Verhältnis von Kristallisat zu restlicher Flüssigkeit erreicht wird.

Bevorzugt geht man von Schmelzen oder Lösungen der zu reinigenden Stoffe aus. Besonders bevorzugt geht man von Schmelzen aus, die daneben noch einen Anteil an Lösungsmittel, z. B. bis zu 25 Gewichtsprozent, enthalten können. Besondere technische Bedeutung hat die fraktionierte Kristallisation aus der Schmelze erlangt. Geeignete Verbindungen für die Stofftrennung sind organische Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von -50 bis $+200^{\circ}\text{C}$, die sich bei den angewandten Temperaturen nicht zersetzen. Geeignete Verbindun-

gen sind beispielsweise Dicyanbuten, Adipinsäuredinitril, Hexamethyldiamin, Methylendiisocyanat, Dimethyldithiophosphorylessigsäuremethylamid, Naphthalin, Naphthol, Naphthylacetat, Xylol, Acrylsäure. Besondere technische Bedeutung hat die Schmelzkristallisation von Caprolactam, Adipinsäuredinitril und Hexamethyldiamin erlangt.

Die Kristallisationszonen können die Form von Rohren oder vieleckigen Kanälen haben. Technisch werden rohrförmige Kristallisationszonen bevorzugt, die zweckmässig zu Bündeln in Form von Wärmetauschern angeordnet sind. Die Kristallisationszonen haben vorteilhaft einen Durchmesser von 1 bis 4 cm und ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 100 bis 1000:1. Die Kühlung der Kristallisationszonen kann durch Gase erfolgen, jedoch vorteilhafter durch geeignete flüssige Kühlmedien, wie Wasser oder Kühlsolen, oder verdampfende Kältemittel (z. B. Frigen).

Das zu kristallisierende flüssige Gemisch wird wiederholt im Kreis durch die Kristallisationszonen geleitet mit der Massgabe, dass diese stets gefüllt sind. Es wird auch darauf geachtet, dass die Strömung in der Kristallisationszone turbulent ist. Es hat sich deshalb bewährt, wenn man in den Kristallisationszonen Geschwindigkeiten des flüssigen Gemisches von 0,2 bis 6 m/sec einhält.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist es, dass während des gesamten Kristallisationsvorganges die Temperatur des flüssigen Gemisches auf der sich einstellenden Kristallisationstemperatur belassen wird. Hierbei liegt die Temperatur in der Nähe, d. h. \leq der Gleichgewichtstemperatur. Es hat sich besonders bewährt, wenn man darauf achtet, dass durch eine entsprechende Steuerung der Kühlmitteltemperatur das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit zur Stoffübergangszahl an der Phasengrenze während der Ausfrierphase konstant bleibt oder abnimmt. Es hat sich auch bewährt, wenn man bei der Kristallisation Wachstumsgeschwindigkeiten von 0,05 bis 0,5 mm/min einhält. Es versteht sich, dass man die Wachstumsgeschwindigkeit innerhalb dieser Grenzen bei einem einmal gewählten Wert möglichst konstant hält.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der Erfindung ist es, dass man in der Kristallisationszone so lange kristallisiert, bis eine Ausfrierate von 70 bis 98, insbesondere 80 bis 95 % erreicht ist. Als Ausfrierate versteht man die Füllung eines Rohres im statischen Zustand, wobei der angegebene Prozentsatz dann den Anteil an Kristallinat wiedergibt. Die Ausfrierate ist damit auch definiert durch den Prozentsatz des Querschnitts des Rohres, der mit Kristallinat gefüllt ist. Nachdem die angegebene Ausfrierate erreicht ist, wird die Kühlung der Kristallisationszonen abgeschaltet und die restliche Flüssigkeit aus dem Kreislauf entfernt. Um eine Reinigung von anhaftenden Verunreinigungen zu ermöglichen, wird die Oberfläche des Kristallinats mit einem flüssigen Gemisch, das vorteilhaft die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches hat, gewaschen. Anschliessend wird das Kristallinat abgeschmolzen, indem man eine Schmelze des zu kristallisierenden Stoffes durch die Kristallisationszonen leitet. Es versteht sich, dass die Schmelze eine ähnliche Zusammensetzung wie die Kristallinatschicht haben muss.

Um eine ausreichende Reinigung zu erzielen, ist es häufig nötig, mehrere Kristallisationszyklen aneinander anzuschliessen, wobei jeweils für den nächsten Zyklus das Kristallinat des vorhergehenden verwendet wird.

Besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn man zwei Kristallisationszonen hintereinander schaltet, und zwar dergestalt, dass in der ersten Zone das flüssige Gemisch aufsteigt und in der zweiten Zone absteigt. Hierdurch wird ein äusserst günstiges Verhältnis von Kristallinat zu restlicher Flüssigkeit erzielt.

Eine geeignete Vorrichtung ist beispielsweise in der einzigen Figur dargestellt.

Zwei parallel zueinander senkrecht angeordnete, als Wärmetauscher ausgebildete Rohre oder Rohrbündel 1 und 2 sind oben mit der Leitung 3 miteinander verbunden, in der ein Ausgleichsgefäss 4 angeordnet ist. Unten sind die Wärmetauscher 1 und 2 über die Rohrleitung 6 und die Pumpe 5 zu einem Kreis geschlossen. An der Rohrleitung 6 ist auch der Zu- und Ablauf 7 angeordnet. Auf der Druckseite der Pumpe 5 in Leitung 6 ist im Nebenschluss über die Leitungen 8 ein Wärmetauscher 9 angeordnet. Die Leitungen 10 bezeichnen Zu- und Abführungen für das Kühlmedium und die Leitungen 11 Zu- und Abführungen für das Heizmedium. A, B und C bezeichnen Ventile.

Das Verfahren nach der Erfindung wird beispielsweise wie folgt durchgeführt:

Aus einem nichtausgeführten Vorratsgefäss wird über die Zuleitung 7 eine geeignete Schmelze, z. B. Caprolactam-Schmelze, in den Kreislauf, bestehend aus Pumpe 5, Leitungen 6, Wärmetauschern 1 und 2 und Leitung 3 eingefüllt. Hierbei bleiben die Ventile zum Wärmetauscher 9 geschlossen. Ein Teil der Schmelze sammelt sich auch im Ausgleichsgefäss 4 an. Mit Hilfe der Pumpe 5 wird die Schmelze im Kreis gepumpt mit den angegebenen Geschwindigkeiten und über die Leitungen 10 das Kühlmedium so eingestellt, dass die vorgenannten Bedingungen eingehalten werden. Nachdem in den Wärmetauschern 1 und 2 Ausfrieraten von 70 bis 98 % erreicht sind, wird die restliche Schmelze über die Leitung 7 in ein nichtgezeichnetes Sammelgefäss abgelassen. Beim Entleeren wäscht die im Ausgleichsgefäss 4 enthaltene Schmelze gleichmässig die Oberfläche der Kristallschichten in den Wärmetauschern 1 und 2 und die nicht mit Kristallinat beaufschlagten Flächen der Leitungen 3 und 6 und der Pumpe 5. Anschliessend wird durch die Zuführungsleitung 7 eine Schmelze mit gleicher Zusammensetzung wie das Kristallinat zugeführt. Hierbei bleibt jedoch das Ventil C geschlossen, während die Ventile A und B offen sind, so dass der Wärmetauscher 9 mit in den Kreislauf einbezogen wird. Die Schmelze wird nun umgepumpt, wobei sie mittels des Wärmetauschers 9 so weit erwärmt wird, dass die Kristallinatschicht in den Wärmetauschern 1 und 2 abgeschmolzen wird. Anschliessend wird die Schmelze über die Leitung 7 entnommen und in einem nichtgezeichneten Vorratsgefäss gelagert.

Falls weitere Reinigungsstufen notwendig sind, wird jeweils die reine Schmelze für den nächsten Zyklus verwendet, bis die gewünschte Reinheit erzielt ist.

Das Verfahren nach der Erfindung eignet sich zum Reinigen von flüssigen, insbesondere schmelzflüssigen, Gemischen, z. B. von Caprolactam.

Das Verfahren nach der Erfindung sei an folgenden Beispielen veranschaulicht:

Beispiel 1

Man verwendet eine Vorrichtung wie in Figur beschrieben, wobei die Wärmetauscher 1 und 2 jeweils ein Rohr von 5 m Länge mit einem Heizmantel und einer lichten Weite von 25 mm bezeichnen. Der Kreislauf aus den Wärmetauschern, Rohren und Pumpen hat ein Fassungsvermögen von 8,8 Liter. Der Kreislauf wird mit 8,8 Liter schmelzflüssigem Caprolactam, mit einem Erstarrungspunkt von 68,0° C, einer Farbzahl von über 1000 APHA und einem Gehalt von 4,0 mÄq/kg flüchtiger Basen gefüllt. Die Schmelze wird umgepumpt und auf \approx 68° C abgekühlt und bei dieser Temperatur belassen. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Wärmetauscherrohren beträgt 2 m/sec. Über die Leitungen 10 wird durch Zufuhr von Kühlmittel gerade soviel Wärme abgeführt, wie der Kristallisationswärme und der zugeführten Pumpenenergie entspricht. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallisationsschicht beträgt 0,2 mm/min. Sobald eine Ausfrierate von 90 % in den Wärmetauschern erreicht ist, wird die restliche Flüssigkeit über

die Leitung 7 entnommen, wobei die aus dem Ausgleichgefäß 4 abfließende unveränderte Schmelze die Kristallisatoberfläche wäscht. Nach Einfüllen einer Schmelze, die dem Kristallinat entspricht, wird unter Einschaltung des Wärmetauschers 9 das Kristallinat abgeschmolzen. Der gesamte Vorgang wird viermal wiederholt, wobei jeweils das Kristallinat der vorhergehenden Stufe als Ausgangsverbindung für die nächste Stufe verwendet wird. Nach der Vierstufenkristallisation erhält man Caprolactam mit einem Erweichungspunkt von 69,0° C, einer Farbzahl von 5 APHA, einem Gehalt an flüchtigen Basen von 0,4 mäg/kg und der Permanganat-Absorptionszahl 8,5.

PAZ $\hat{=}$ Permanganat-Absorptionszahl

[Es wird die Extinktion aus der Lichtdurchlässigkeit einer 1prozentigen Caprolactamlösung in Wasser (50 ml bzw. 100 ml Lösung) nach Zugabe von 0,01n KMnO₄-Lösung (1

bzw. 2 ml) bei 25° C gegen eine gleiche Lösung ohne Caprolactam nach 600 sec gemessen.]

Beispiel 2

In der beschriebenen Versuchsanordnung wurden bei gleichem Vorgehen wie in Beispiel 1 folgende Stoffe einer einmaligen Kristallisation unterzogen:

Acrylsäure, Adipinsäuredinitril, Dicyanbuten, Dimethyldithiophosphorylessigsäuremethylamid, Hexamethyldiamin, Methylendiisocyanat, α -Naphthol.

Die Schmelztemperaturen und Ausgangskonzentrationen der verschiedenen Produkte sowie die Versuchsbedingungen und die nach einer einmaligen Kristallisation erreichten Reinheitsgrade sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Verbindung	Schmelz- temperatur ϑ_s °C	Ausgangs- konzentration C ₀ Gew. %	Wachstums- geschwindigkeit ν mm/min.	Strömungs- geschwindigkeit ω m/sec.	End- konzentration C _E Gew. %
Acrylsäure	13	98	0,2	1,0	99,9
Adipinsäuredinitril	2,5	99	0,2	2,0	99,7
Dicyanbuten	80	99	0,2	1,0	99,98
Dimethyldithiophosphoryl- essigsäuremethylamid	40	85	0,1	1,5	95,1
4,4'-Diphenylmethylen- diisocyanat	38	92	0,1	1,5	99,1
α -Naphthol	93	97	0,1	2,0	99,4
Hexamethyldiamin	41	UV = 3800	0,2	1,0	UV = 310

UV bedeutet die UV-Kennzahl, die ein Maß für die im Caprolactam enthaltenen Verunreinigungen ist.

