



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 7/14

Zgłoszono: 09.04.75 (P. 179 457)

Int. Cl.³ C07C 7/14

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wydzielania paraksyleny z mieszaniny izomerów ksylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania paraksyleny z mieszaniny izomerów ksylenu.

Wydzielanie paraksyleny z mieszaniny izomerów ksylenu i innych związków przeprowadza się najskuteczniej na drodze krystalizacji. W procesie tym mieszanina zasilająca instalację do krystalizacji zawiera paraksylen o stężeniu 10–40%, zwykle 20%. Mieszaninę zasilającą chłodzi się do temperatury nieco wyższej od temperatury eutektycznej paraksyleny z następnym najłatwiej krystalizującym składnikiem mieszaniny, zwykle metaksyleny i otrzymuje się zawiesinę zawierającą kryształy czystego paraksyleny w roztworze macierzystym. Oddzielenie fazy stałej od cieklej przeprowadza się przy użyciu filtrów obrotowych, wirówek misowositowych lub tłokowych, albo innych podobnych urządzeń. Produkt otrzymany po filtracji lub placek paraksyleny opuszczający pierwszy etap oddzielania zawiera zwykle 10–40% roztworu macierzystego, w zależności od zastosowanego urządzenia do separacji. Ponieważ do celów technicznych potrzebny jest paraksylen o czystości ponad 99% należy przeprowadzić jeden lub kilka etapów dalszego oczyszczania. Postępowanie takie nie tylko wymaga stosowania dodatkowej aparatury, ale również w dużym stopniu podwyższa koszty procesu.

W celu uzyskania paraksyleny o większej czystości i w miarę możliwości wyeliminowania dodatkowych etapów rekrytalizacji opracowano róż-

2

ne technologie, w których przewidziano przemycanie placek paraksyleny, zapewniające zastąpienie lub usunięcie zasadniczej ilości zawartego w nim roztworu macierzystego. W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 766 309 podano, że w jednoetapowym procesie placek paraksyleny przemycana się cieczą zawierającą 30–60% paraksyleny, przy czym większość roztworu macierzystego zostaje usunięta z placek filtracyjnych, tak że otrzymuje się paraksylen o czystości rzędu 95% w jednym etapie. W celu podwyższenia czystości do 98% lub wyższej placek paraksyleny należy przeprowadzić w zawiesinę i przemyc drugi placek filtracyjny ciekłymi węglowodorami, zawierającymi 60–90% paraksyleny. Sposób ten posiada wadę polegającą na tym, że roztwór myjący bogaty w paraksylen ma tendencję do krystalizowania w porach placek paraksyleny, co ogranicza ilość roztworu macierzystego, który może być usunięty z placek, w związku z czym nie można uzyskać paraksyleny o czystości 99%.

Podobny sposób opisany w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 662 013 polega na tym, że pierwszy placek filtracyjny przemycana się całkowicie mieszającą się z nim płynnym toluenem. Z przemycanego placek i części cieczy myjącej wytwarza się zawiesinę, z której oddziela się drugi placek filtracyjny, przemycany następnie czystym toluenem. Z przemycanego placek oddestylowuje się toluen i otrzymuje się jako produkt pa-

raksylen o czystości 99% lub wyższej. Ciekły mieszkający się toluen chłodzi się przed użyciem, aby zapobiec stratom ciała stałego, obniżającym wydajność. Choć w obu opisanych procesach stosuje się tylko jeden etap krystalizacji, to placek otrzymany w pierwszym etapie trzeba ponownie przeprowadzić w zawieszinę w celu uzyskania produktu o odpowiedniej czystości. Technika wytwarzania zawiesziny wymaga więc dwóch etapów mycia i oddzielania.

Znany z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2 724 007 sposób odzyskiwania stosunkowo czystego paraksyleny w procesie jednoetapowym polega na przeprowadzeniu krystalizacji i oddzielania przy użyciu jako roztworów myjących cieczy nie mieszających się, takich jak roztwory wody i alkoholu. Choć stosowanie cieczy nie mieszających się jest korzystne, ponieważ ogranicza straty stałego placzka wynikające z rozpuszczania placzka przez ciecz myjącą, to mieszanie ich z roztworem macierzystym jest nieskuteczne i dlatego nie nadaje się do wytwarzania produktu o wysokiej czystości. Roztwory alkoholowo — wodne mają również tę wadę, że przed użyciem muszą być ochłodzone do temperatury w przybliżeniu równej temperaturze eutektiku paraksyleny. Inny jednoetapowy sposób odzyskiwania przez krystalizację jest przedmiotem opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2 823 241, w którym do przemycania stosuje się ciecz o wysokiej lotności, takie jak propan. Łatwo lotne węglowodory, takie jak propan mogą dobrze usuwać roztwór macierzysty z placzka filtracyjnego i można je łatwo oddestylować z placzka paraksyleny lecz posiadają tę wadę, że rozpuszczają większość stałego placzka, zmniejszając w ten sposób wydajność. Propan stosowany jako ciecz myjąca musi być także zamrażany przed użyciem ażeby można było wykorzystać walory tego sposobu.

Sposób według wynalazku jest wysoce wydajnym, jednoetapowym procesem krystalizacji i wydzielenia paraksyleny o wysokiej czystości, wyższej niż 99%, z mieszaniny izomerów ksylenu i innych związków aromatycznych polegającym na zastosowaniu cieczy myjącej, którą stanowi n-heksan zawierający 10—15% wagowych paraksyleny. Mieszaninę zasilającą chłodzi się w strefie krystalizacji do temperatury nieco wyższej od temperatury eutektiku paraksyleny, przy czym otrzymuje się zawieszinę kryształów czystego paraksyleny w roztworze macierzystym. Zawieszinę tę wprowadza się do wielostrefowego separatora posiadającego wlot cieczy myjącej. W pierwszej strefie oddziela się ciało stałe od cieczy przez usunięcie i odprowadzenie zasadniczej części roztworu macierzystego. Placek filtracyjny z paraksyleny, zawierający zaokrąglony roztwór macierzysty przechodzi do drugiej strefy, w której przemywa się go przy użyciu 0,4—1,2 części wagowych cieczy myjącej na jedną część wagową placzka. Odpływającą ciecz myjącą destyluje się w celu odzyskania mieszaniny izomerów ksylenu, które zawraca się do strefy krystalizacji i heksanu, który stosuje się ponownie jako ciecz myjąca. Przemity placek paraksyleny suszy się w trzeciej strefie i przenosi się z sepa-

ratora do zbiornika, w którym stapia się paraksylen. Stopiony paraksylen wprowadza się do wieży frakcjonującej gdzie oddestylowuje heksan kierowany do ponownego użycia w cieczy myjącej, a jako produkt otrzymuje się paraksylen o wysokiej czystości.

Na załączonych rysunkach fig. 1 przedstawia schemat przepływowy procesu prowadzonego sposobem według wynalazku, a fig. 2 przedstawia przekrój separatora.

Jako typową mieszaninę zasilającą stosuje się mieszaninę o następującym składzie w procentach wagowych: 5—40% etylobenzenu, 15—20% paraksyleny, 30—40% metaksyleny, 5—25% ortoksyleny oraz niewielkie ilości innych związków, takich jak toluen i nafteny.

Według schematu przedstawionego na fig. 1 proces prowadzi się przez dostarczanie ksylenu mieszaniny zasilającej o podanym poprzednio składzie do instalacji do wydzielenia 10 przewodem 12 do wymiennika ciepła 14. Wymiennik ciepła 14 składa się z wielu chłodziń, które stopniowo chłodzą mieszaninę zasilającą od temperatury około 38°C do temperatury około —22°C na drodze wymiany ciepła z zimnym odciekiem z separatora 22 dopływającym przewodem 24. Ochłodzona mieszanina zasilająca przepływa przewodem 16 do strefy krystalizacji 18, która składa się z serii chłodzonych naczyń przeznaczonych do dalszego zamrażania mieszaniny zasilającej do temperatury nieco wyższej od temperatury eutektycznej paraksyleny w zakresie od —39°C do —53°C. W celu usunięcia kryształów tworzących się na ścianach chłodzących krystalizatora zdrapuje się te kryształy w sposób ciągły.

Odciek z krystalizatora 18, który stanowi zawieszina kryształów paraksyleny w roztworze macierzystym przepuszcza się przewodem 20 do separatora 22. Separator, pokazany dokładnie na fig. 2 w przekroju jest wielostrefową wirówką misowo-sitową. Zawieszinę zasilającą wprowadza się do separatora wirówkowego 22 przewodem zasilającym 76 i umieszcza się w sekcji misowej 72. W wyniku działania sił grawitacyjnych na zawieszinę ciało stałe osiada na wewnętrznych ścianach wirówki, gdzie różnica ciężarów właściwych kryształów paraksyleny i roztworu macierzystego doprowadza do stopniowego oddzielenia faz. W strefie pierwszej, odwadniającej, cięższe kryształy paraksyleny osiadają w placzku filtracyjnym 78, podczas gdy roztwór macierzysty zbiera się na wewnętrznej powierzchni placzka skąd jest usuwany od strony zasilania wirówki jako filtrat odlotowy. Placek filtracyjny 78 jest pozbawiany nadal, po opuszczeniu strefy misowej roztworu macierzystego i w sposób ciągły transportowany jest poprzez separator 22 za pomocą nie pokazanego na rysunku przenośnika ślimakowego.

Poza strefą misową wirówki, czyli strefą osadzania znajduje się strefa przejściowa wirówki /między strefą misową 72 i sitową 74/ łącząca się ze strefą sitową 74. Strefa sitowa wirówki zbudowana jest ze strukturyowanego materiału zawierającego wielokrotne perforacje wykonane tak, aby zatrzymywać placek filtracyjny, lecz pozwalając na

przepływ roztworu macierzystego, który pod działaniem siły odśrodkowej przepływa przez otwory, w części strefy sitowej 74, w której zachodzi usuwanie roztworu macierzystego zbiera się go drenem 88, który tworzy zaokrągloną osłoną 82 i przegrodą 84. Filtrat ze strefy suszenia sitowego dostarczany jest przewodem 30 do zbiornika przejściowego 32, a następnie przewodem 34 do przewodu 16, w celu zawrócenia do strefy krystalizacji.

Placek filtracyjny transportuje się do drugiej sekcji mycia w strefie sitowej 74, do której doprowadza się przewodem 80 ciecz myjącą rozpryskiwaną nad powierzchnią placka filtracyjnego. Zadaniem etapu mycia jest wtargnięcie pod powierzchnię placka filtracyjnego i przy wykorzystaniu sił grawitacyjnych penetracja w głąb oraz usuwanie zasadniczej części pozostałego roztworu macierzystego, zaokludowanego w placku. Stwierdzono, że skuteczność etapu mycia zależy od licznych właściwości fizycznych i składu cieczy myjącej. W sposobie według wynalazku skuteczność mycia mierzy się czystością otrzymanego paraksylenu, wydajnością produktu, lub bardziej dokładnie ograniczeniem strat ciała stałego wynikających z rozpuszczania placka filtracyjnego przez ciecz myjącą.

Mechanizm wymywania obejmuje wnikanie roztworu myjącego do placka filtracyjnego połączone z ciągłym przenoszeniem ciepła między plackiem i cieczą myjącą. Kiedy roztwór myjący dostaje się początkowo do zimnego placka następuje gwałtowna wymiana ciepła, ponieważ małe kryształy tworzące pory placka stanowią olbrzymią powierzchnię wymiany ciepła. Wymiana ta powoduje wytapianie przez roztwór powierzchni kryształów, które doprowadza do wzbogacenia cieczy myjącej w paraksylen przy równoczesnym obniżeniu temperatury mycia. W miarę jak penetracja cieczy myjącej sięga dalej w głąb placka obniża się jej temperatura i jeżeli placek jest odpowiednio gruby, albo ciecz myjąca zawiera odpowiednio stężenie paraksylenu, to staje się ona bardzo zimna. W tym stadium może dojść do przerwania rozpuszczenia placka, a zamiast tego może rozpocząć się krystalizacja polegająca na odkładaniu się w placku, na powierzchni zimnych kryształów rozpuszczonego paraksylenu.

W przypadku, kiedy ciecz myjąca jest bogata w paraksylen szybka wymiana ciepła doprowadza do krystalizacji paraksylenu w placku i zatykania porów, a co za tym idzie zahamowania usuwania istotnych ilości roztworu macierzystego. Dlatego też uzyskany wzrost czystości zależy w większym stopniu od dodania bogatej w paraksylen cieczy myjącej, niż od stopnia w jakim usunięto zawartą w placku zanieczyszczenia. W pierwszym przypadku, użycie rozpuszczalnika jako cieczy myjącej doprowadza wprawdzie do wzrostu czystości placka ale kosztem obniżenia wydajności, wynikającego z rozpuszczania znacznych ilości kryształów placka.

Stwierdzono, że skuteczność etapu mycia można nieoczekiwanie poprawić jeżeli zastosuje się jako ciecz myjącą mieszaninę węglowodorów i paraksylenu o odpowiednim składzie. Dokładniej wę-

glowodorowa ciecz myjąca powinna mieć /1/ temperaturę zamarzania poniżej -53°C , czyli temperatury eutektiku paraksylanu, /2/ temperaturę wrzenia wyższą od 21°C i /3/ lepkość mniejszą niż 1,0 cp. Wiadomo, że wiele związków odpowiada tym ograniczeniom, np. pewne alkohole, eter, acetal, aldehydy, ketony, estry i aminy, ale w tym przypadku celem było wybranie jako cieczy myjącej substancji łatwo dostępnej w rafinerii węglowodorów, a ponadto takiej, która nie zawiera składników stanowiących trucizny katalizatorów używanych w procesie izomeryzacji. Korzystnymi substancjami są węglowodory o 5—8 atomach węgla i ich mieszaniny, takie jak izopentan, heksan, izoheptan i toluen. Spośród nich najkorzystniejszy jest heksan, łatwo dostępny po odpowiedniej cenie. Heksan ma niską lepkość, wynoszącą 0,46 cP, która ułatwia penetrację placka i odciąganie cieczy i ma niską temperaturę wrzenia 68°C , dzięki czemu można go łatwo oddzielić od produkowanego paraksylenu podczas frakcjonowania. Heksan jest ponadto cieczą nie krystalizującą, całkowicie mieszącą się z roztworem macierzystym i tylko nieznacznie rozpuszczającą kryształy paraksylenu.

Ciecz myjąca zawiera poza n-heksanem 10—15 części wagowych paraksylenu. Stwierdzono, że paraksylen dodawany do cieczy myjącej w większej ilości obniża wydajność produktu. Zawartość paraksylenu utrzymana w podanych wyżej granicach uniemożliwia, jak stwierdzono zatykanie porów placka, a równocześnie zapobiega istotnym stratom paraksylenu, które mogłyby doprowadzić do obniżenia wydajności. Reasumując, skuteczność mycia wynikająca z temperatury, w której się ją prowadzi musi być osiągnięta między wysoką temperaturą przemywania, doprowadzającą do nadmiernych strat związanych z rozpuszczaniem paraksylenu i niską temperaturą mycia, powodującą przedwczesną krystalizację paraksylenu w porach placka i doprowadzającą do zatkania ich. W przypadku stosowania korzystnej cieczy myjącej heksanu stwierdzono, że wyniki dobre uzyskuje się prowadząc przemywanie w temperaturze 21°C . Temperatura ta jest również korzystna dlatego, że przed myciem nie trzeba zamrażać cieczy myjącej.

Po wprowadzeniu cieczy myjącej do strefy przemywania placek filtracyjny transportuje się do strefy trzeciej — suszenia, w której odciąga się ciecz z placka filtracyjnego. Odciek zbiera się w drenie 90 utworzonym między okrągłą osłoną 86 i przegrodą 84, skąd przepływa przewodem 36 do zbiornika przejściowego 38. Odciek ten doprowadza się następnie przewodem 40 do wieży frakcjonującej 42, w której oddestylowuje się ciecz i przesyła przewodem 44 do zbiornika cieczy myjącej 60. Mieszane ksyleny z odcieku z mycia odzyskuje się również w wieży frakcjonującej 42 i odprowadza się przewodem 46 w celu zawrócenia do strefy krystalizacji. Po przejściu przez strefę suszenia placek filtracyjny opuszcza separator 22 przewodem 48 i przechodzi do zbiornika 50, w którym zostaje stopiony. Stopiony paraksylen przepływa przewodem 52 do wieży frakcjonującej 54,

w której oddestylowuje pozostały roztwór myjący. Roztwór ten przepływa przewodem 56 do przewodu 58, którym dopływa do zbiornika 60. Uzupełniająca ciecz myjąca dopływa do zbiornika 60

Jest oczywiste, że sposób ten jest zilustrowany w zasadniczych cechach w powyższym opisie, a różne jego modyfikacje mieszczą się w zakresie wynalazku.

Tablica

Nr próby	1	2	3	4	5	6
Ciecz myjąca		toluen	heksan	heksan	heksan	heksan
temperatura mycia °C	—	—44	—39	—39	—39	—39
zawartość paraksyleny % wagowy	—	0	0	0	34,3	12,3
udział wagowy cieczy myjącej w stosunku do udziału paraksyleny w placku		0,71	1,04	1,04	0,94	0,56
Przemyty placek paraksyleny						
czystość produktu %	81,4	96,8	99,8	99,6	99,5	99,6
wydajność produktu % /1/	100	96,1	80,2	88,0	86,3	96,7

/1/ wydajność obliczano w odniesieniu do całkowitej zawartości paraksyleny w dostarczonym ciecie stałym i cieczy myjącej.

przewodem 58. Strumień stopionego paraksyleny pobierany jest przewodem 52 i kierowany przewodem 64 do zbiornika 60, w którym przygotowuje się ciecz myjącą, przesyłaną następnie przewodem 28 do separatora 22. Produkowany paraksylen, otrzymany w wieży frakcjonującej 54 przesyła się przewodem 62 do magazynu.

Przykład. Mieszaninę zasilającą, zawierającą w stosunku wagowym 36,3% etylobenzenu, 17,3% paraksyleny, 32% metaksyleny, 12,3% ortoksyleny i 2% innych związków chłodzi się do temperatury około —50°C w celu otrzymania zawiesiny kryształów czystego paraksyleny w roztworze macierzystym. Zawiesinę wiruje się w różnych warunkach, w perforowanej wirówce misowej, przy 775 G. Przed myciem zawiesinę odwirowuje się w ciągu 10—15 sek., a następnie spryskuje się cieczą myjącą powierzchnię placka, który suszy się następnie obracając przez okres około 10 sek. W każdym przypadku czas obracania podczas mycia i suszenia wynosi 30—40 sek. Podstawowe warunki i uzyskane wyniki zestawione są w tablicy.

Z danych zawartych w tablicy wynika, że paraksyleny o czystości 99% nie można uzyskać w jednoetapowym procesie krystalizacji bez skutecznie przeprowadzonego przemycania, co wynika z prób nr 1 i 2. Porównanie prób 2 i 6 wykazuje, że czystość produktu może być lepsza ponad tę, którą otrzymuje się nie przemycając placka, jeżeli zastosuje się korzystną substancję przemycającą według wynalazku /próba 6/ tak, że otrzymuje się dodatkowo wydajność zwiększoną do ponad 95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania paraksyleny z cieklej w normalnej temperaturze mieszaniny izomerów ksyleny i związków aromatycznych o 8 atomach węgla, polegający na chłodzeniu mieszaniny w strefie krystalizacji do temperatury nieco wyższej od temperatury eutektyku paraksyleny, przy czym otrzymuje się zawiesinę kryształów paraksyleny w roztworze macierzystym, z której oddziela się kryształy paraksyleny jako produkt, **znamienny tym**, że zawiesinę wprowadza się do zasilanego w sposób ciągły wielostrefowego separatora odśrodkowego, posiadającego wlot cieczy myjącej w strefie pośredniej i z zawiesiny tej oddziela się w pierwszej strefie zasadniczą część roztworu macierzystego, przy czym formuje się porowaty placek paraksyleny, zawierający zaokludowany w nim roztwór macierzysty, przemycany się placek paraksyleny w drugiej strefie separatora przy użyciu 0,4—1,2 części wagowych cieczy myjącej na część wagową paraksyleny, przy czym ciecz myjącą stanowi n-heksan zawierający 10—15% wagowych paraksyleny, oddziela się zasadniczą część cieczy myjącej z przemytego placka paraksyleny w trzeciej strefie separatora i odzyskuje się paraksylen o czystości wyższej od około 99% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do separatora wprowadza się ciecz myjącą o temperaturze około 21°C.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się ciecz myjącą zawierającą węglowodory o lepkości 0,40—1,00 cP.

FIG. 1

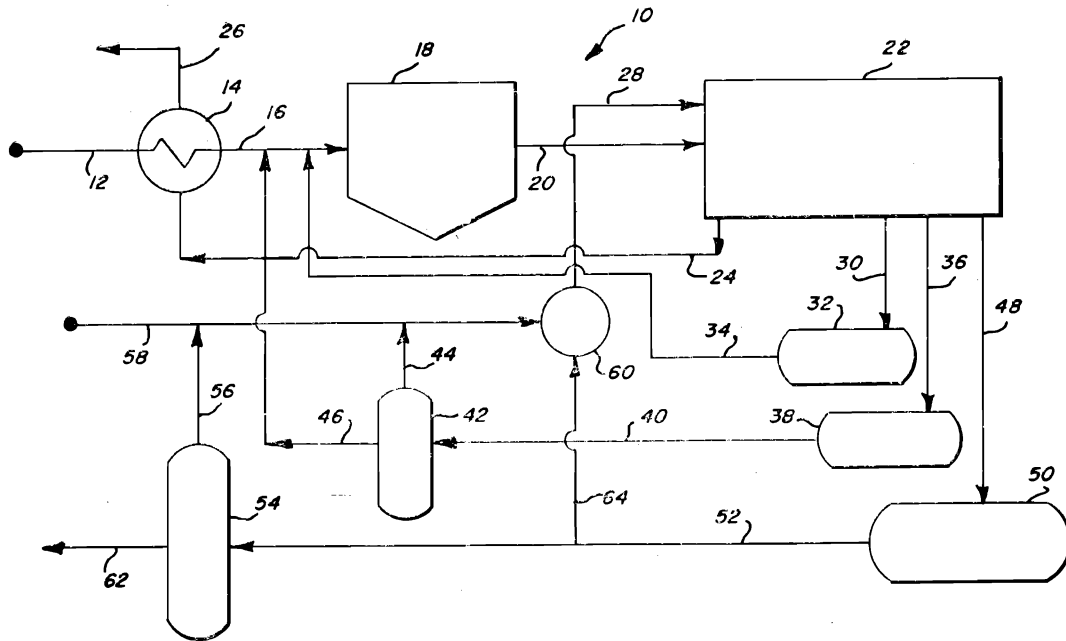


FIG. 2

