(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 7/14

(45) 공고일자 2002년09월17일
(11) 등록번호 10-0332947
(24) 등록일자 2002년04월03일

(21) 출원번호	10-1996-0705479	(65) 공개번호	특1997-0702231
(22) 출원일자	1996년10월02일	(43) 공개일자	1997년05월13일
번역문제출일자	1996년10월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1995/03519	(87) 국제공개번호	WO 1995/26947
(86) 국제출원일자	1995년03월20일	(87) 국제공개일자	1995년10월12일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국 싱가포르 EP 유럽특허 : 그리스 모나코 포르투칼		

(30) 우선권주장 08/223,063 1994년04월04일 미국(US)

(73) 특허권자 엑손모빌 오일 코포레이션
미국 텍사스주 75039-2298 어빙 라스 콜리나스 불바드 5959
(72) 발명자 알렉산더 디트마 프레머스
미합중국 펜실바니아 19047 랑혼 콜로니얼 드라이브 207
윌리암 디. 엑클리
미합중국 버지니아 23451 버지니아 비치 아파트먼트 2플레밍 서클 1031
존 레슬리 픽케링 주니어
미합중국 텍사스 77345 킹우드 마운트 포레스트 드라이브 2002
(74) 대리인 김석중, 최규팔

심사관 : 최차희

(54) 파라크실렌을회수하기위한단일온도단계결정화방법

명세서

<1> 본 발명의 방법은 고농도의 파라크실렌을 갖는 공급물을 결정화하기 위한 방법에 관한 것이다.

<2> 결정화 방법을 사용하여 에틸벤젠을 함유하는 C_8 방향족 출발물질로부터 파라크실렌(p-크실렌) 뿐만 아니라 3가지 크실렌 이성체를 분리할 수 있다. 개개의 C_8 이성체의 융점이 상당한 온도차를 갖는다는 사실을 이용한다. p-크실렌은 13.3℃의 빙점을 갖고 메타크실렌은 -47.9℃의 빙점을 가지며 오르토크실렌은 -25.2℃의 빙점을 갖는다. 그러나, 통상적인 결정화 방법은 많은 비용을 사용하여 99.5중량%이상의 순도를 갖는 p-크실렌을 제조하는데 사용할 수 있다.

<3> C_8 방향족 화합물의 혼합물로부터 p-크실렌을 회수하는 결정화 방법은 개질물로부터 평형공급 혼합물의 냉각 또는 크실렌 이성화 방법을 필요로 한다. 왜냐하면 융점이 다른 C_8 방향족의 융점보다 훨씬 더 높고 p-크실렌은 스트림의 냉각후 결정화기(Crystallizer)에서 쉽게 분리된다. 통상적인 p-크실렌 결정화 방법에서, 공급물은 약 22 내지 약 23 중량%의 p-크실렌을 함유한다. 용액으로부터 대부분의 p-크실렌을 결정화하기 위해 공급물을 약 -65℃ 내지 -70℃(약 -85° F 내지 -95° F)조 냉각시켜야 한다. 통상적인 결정화 방법은 미합중국 특허 제 3,662,013호에 기술된 방법으로 조작한다.

<4> 통상적인 결정화에서 이론적인 p-크실렌 최대 회수량은 결정화 유니트에서 가장 저온의 결정화기 온도에 의해 고정된다. 그 온도는 공융온도에 의해 제한되고, 제 2 성분, 일반적으로 m-크실렌이 결정화하기 시작하고 p-크실렌 결정을 오염시킨다. 결정화기 공급물 내의 크실렌의 평형 혼합물을 제조하기 위해 가장 저온의 결정화기를 공융온도의 -15℃ 내지 -12℃ (5° F 내지 10° F) 이내로 냉각시켜 p-크실렌 회수량을 최대화시킨다. 이론적으로 p-크실렌 회수량은 공융온도에서 약 70%로 제한시켜야 한다. 60 내지 65%의 p-크실겐 회수량이 전형적이다.

<5> 통상적인 두 단계 결정화기에서 C_8 방향족 화합물 평형공급물을 약-34.4℃ 내지 -40℃(약 -30° F 내지 -40° F)로 냉각시켜 제 2단계 여액과 혼합시키고 이어서 많은 결정화기에서 순차적으로 결정화시키며, 각각의 결정화기는 공급물을 추가로 냉각시키고, 가장 저온의 결정화기를 전형적으로 약-62.2℃ 내지 -67.8℃ (약 -80° F 내지 -90° F)에서 작동한다. 슬러리 고체 및 액체, 즉 모액을 원심분리에 의해 분리한다. 제 1 단계에서 고체는 약 8 내지 12중량%의 p-크실렌만을 함유하는 액체에 의해 충전된 공극을 갖는 습윤 케이크가 된다. 이러한 낮은 p-크실렌 액체는 원심분리의 건조 효능에 좌우되어 5 내지 15%까지 결정을 오염시키고, p-크실렌 농도는 필요한 99.5+중량%의 순도를 달성하는데 방해한다. 남은 액체는 폐여액(reject filtrate)로서 회수한다. 이러한 습윤 케이크는 완전히 또는 부분적으로 용융되고 오염물을 제거하기 위해 재결정화 하거나 세척하여 필요한 고순도의 p-크실렌을 제조한다.

<6> 재 2 단계는 제 1 단계 생성물을 재결정화하고 용액 이외의 제 2 단계 재순환 여액으로부터 p-크실렌을 여과한다. 결정 및 모액의 생성된 슬러리를 원심분리한다. 습윤성 p-크실렌 결정 케이크를 세척시키고 남은 액체는 재순환된 여액증가될 수 있다고 추가로 믿어진다. 따라서, 고정된 p-크실렌 공급물 농

도에서 결정화기 온도가 감소함에 따라 p-크실렌 회수량이 증가한다.

<7> 공급물 중의 고농도의 p-크실렌을 사용하여, 공용온도는 공융온도의 냉각이 높은 p-크실렌 회수율을 수득하기에 필요하지 않기 때문에 본 발명의 결정화기의 조작에 있어서의 요소는 아니다. 공급물 중의 고농도의 p-크실렌과 모액 중의 고농도의 p-크실렌 때문에 단일 온도 단계에서 적어도 99.5중량%의 달성가능한 p-크실렌 순도를 달성할 수 있다.

<8> 본 발명의 단일 온도 단계 결정화기는 p-크실렌 생성물을 사용한 세척제를 사용한다. 톨루엔과 같은 또 다른 유형의 세척제가 99.5중량%의 p-크실렌 순도를 제조하기 위해 필요하지 않다. 본 발명의 p-크실렌 생성물은 추가 가공이 필요하지 않다.

<9> 그러므로, 본 발명은

<10> 약 -28.9℃ 내지 약 10℃(약-20° F 내지 약50° F)범위의 온도에서 p-크실렌이 풍부한 공급물을 단일 온도 결정화 단계에서 접촉시키고;

<11> 단일 온도 결정화 단계로부터 p-크실렌 결정을 함유하는 슬러리를 회수하고;

<12> 슬러리를 분리수단에 통과시켜 케이크를 형성시키고, 이 케이크를 p-크실렌으로 세척하고;

<13> 케이크를 용융드럼에 통과시켜 p-크실렌 생성물을 형성시키고, 이 p-크실렌 생성물을 회수하고;

<14> 분리수단으로부터의 폐 여액의 일부분을 단일 온도 결정화 단계에 재순환시키고;

<15> 나머지 폐 여액을 모액 생성물로서 회수함을 특징으로 하여, p-크실렌이 풍부한 공급물로부터 p-크실렌을 회수하는 단일 단계 결정화 방법을 포함한다.

<16> 제 1 도는 본 발명의 방법을 나타내는 간단한 도식이다.

<17> 본 발명의 방법은 적어도 약 97중량%의 p-크실렌을 함유하는 고중량%의 p-크실렌 공급원료를 사용한다. 미합중국 특허 제 4,851,604호, 제 5,173,461호, 제 5,243,117호; 및 WO 93/17788에 기술되고 참조문헌으로 인용된 바와 같이, 고농도의 p-크실렌을 가진 적합한 공급원료는 실리카-개질된 촉매를 사용한 톨루엔의 p-크실렌으로의 선택적 불균등화 반응에 대한 방법의 생성물을 포함한다.

<18> 고농도의 p-크실렌 공급원료는 미국특허 제 5,365,004 호 및 제 5,367,099호에 기재된 적어도 두 개의 타반응계 선택화 순서에 대한 노출에 의해 개질된 실리카-개질된 촉매를 사용하여 수득할 수 있다. 미합중국 특허 제 5,365,004호 및 제5,367,099호에서는 유기 또는 수성 담체에서 촉매를 선택화제와 접촉시킨 후 이어서 촉매적 분자체를 하소시키는 단계를 포함하는 타반응계 선택화 순서를 설명하고 있으며 이는 참조 문헌으로 분 원에서 인용되고 있다.

<19> 상이한 p-크실렌 농도 공급물을 또한 배합할 수 있고 본 발명의 고농도의 p-크실렌 공급원료로서 사용할 수 있다.

<20> 본 발명의 방법에서 p-크실렌이 풍부한 공급물은 고 순도의 p-크실렌 생성물이 생성된 단일 온도 결정화 단계에 유입된다.

<21> 본 발명의 결정화 방법은 순도 약 99.5%이상, 바람직하게는 99.8중량의 p-크실렌에 대한 약 80% 이상의 회수량, 바람직하게는 90%의 회수량을 얻는다.

<22> 본 방법은 약 -28.9℃ 내지 약 10℃(약 -20° F 내지 약 50° F), 바람직하게는 약 -6.7℃ 내지 약 4.4℃(약 20° F 내지 약 40° F)범위(여기에서 고순도의 p-크실렌을 회수한다)의 온도에서 조작된 결정화 단계를 포함한다.

<23> 단일 온도 결정화 단계를 전형적으로 약 137.9kPa 내지 약 206.8kPa(약 20 psia 내지 약 30 psia)범위의 압력에서 조작한다. 단일온도 결정화 단계는 약 3 내지 약 8 시간 범위, 더욱 전형적으로 각각의 단계에 대해 약 4 내지 약 6시간 범위의 체류 시간동안 전형적으로 측정한다.

<24> 본 발명의 방법은 단일 단계 냉장 시스템을 사용하여 본 방법을 목적하는 온도로 냉각한다. 프로판 또는 프로필렌을 단일 냉장 단계를 위한 냉각제로서 사용할 수 있다. 결정화 단계의 온도는 목적하는 p-크실렌 순도 규격에 일치할 수 있는 경우 두 단계 냉장 시스템을 사용하지 않고서 -28℃(-20° F)로 낮출 수 있다.

<25> 본 발명의 연속방법은 제 1 도에 도시되어 있다. 공급물 탱크(10)으로부터 공급물을 함유하는 적합한 p-크실렌을 라인(12)을 통해 초기에 냉각시킨 열교환기(14)로 통과시킨다. 냉각된 공급물을 이어서 라인(16)을 통해 단일 온도 결정화 단계(18)로 통과시킨다. 단일온도 생성 단계는 순차적으로 조작된 하나 또는 그 이상의 결정화기 용기를 포함한다. 단일온도 결정화 단계에서 공급물을 p-크실렌이 공급물 중의 다른 크실렌 이성체의 결정화 없이 결정화하는 온도로 냉각시킨다. 이 온도는 공급물 중의 다양한 성분의 양에 좌우된다.

<26> 단일온도 결정화 단계로부터 슬러리를 라인(20)을 통해 회수하고 원심분리 분리수단(22)로 통과시킨다. 다른 방법으로, 분리를 위해 필터 또는 하이드로클론(hydroclone)을 사용할 수 있다. 원심분리된 케이크를 재순환된 p-크실렌 생성물로 세척시킨다. 세척된 케이크를 라인(26)을 통해 통과시키고 용융드럼(28)에서 용융시킨다. p-크실렌 생성물의 일부분을 라인(24)을 통해 세척액으로서 재순환시킨다. 남은 p-크실렌 생성물을 라인(30)을 통해 저장탱크 (32)로 통과시킨다. 단일 온도 결정화 단계로부터 폐 여액, 즉 모액 및 원심분리기 (22)으로부터 폐 p-크실렌 세척제를 라인(34)을 통해 여액 탱크(36)로 통과시킨다. 폐 여액의 일부분은 라인(40)을 통해 저장 탱크(42)로 통과한다. 남은 폐 여액을 새로운 공급물과 배합하여 라인(38)을 통해 단일 온도 결정화 단계로 공급한다.

<27> 폐여액의 p-크실렌 농도는 일반적으로 -28.9℃(-20° F)에서 약 30 중량%내지 4.4℃(40° F)에서 약 80중량%이다. 단일 온도 결정화 단계로 재순환된 폐 여액의 일부분은 조작온도 및 p-크실렌 슬러리의

고체농도에 좌우된다.

<28> 하기 실시예는 본 발명의 방법을 기술하고 있다.

<29> 실시예

<30> 본 원에서 참조문헌으로 인용된 미합중국 특허 제 4,851,604호에 상술한 바와 같이 MTPX 방법으로부터 수득한 생성물을 본 발명의 단일 온도 결정화 방법에 대한 공급물로서 사용한다. C_8 방향족화합물 생성물은 모든 C_8 방향족 화합물 중 약 97 중량%의 양으로 p-크실렌을 함유한다. C_8 방향족 화합물을 회수하여 제 1 도에 기술한 바와 같이 단일 온도 결정화 단계로 보낸다.

<31> 3가지 작동을 -6.7℃ 내지 4.4℃(200 내지 40° F)범위의 온도에서 수행하여 〉99.5 중량%의 p-크실렌 순도를 갖는 p-크실렌 생성물을 생성한다. 작동 1에 있어서, 단일 온도 결정화 단계를 약-6.7℃(20° F)의 온도에서 조작하여 92%의 p-크실렌 회수량을 얻는다. 작동 2에 있어서, 단일 온도 결정화 단계를 1.7℃(35° F)에서 조작하여 88%의 P-크실렌 회수량을 얻는다. 작동 3에 있어서, 단일 온도 결정화 단계를 4.4℃(40° F)에서 조작하여 80%의 p-크실렌 회수량을 얻는다. 작동 3에서, 용융드럼으로부터 회수한 p-크실렌의 순도는 〉99.9중량%이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

약 -28.9℃ 내지 약 10℃(약 -20° F 내지 약 50° F)범위의 온도에서 p-크실렌이 풍부한 공급물을 단일 온도 결정화 단계에서 접촉시키고;

단일 온도 결정화 단계로부터 p-크실렌 결정을 함유하는 슬러리를 회수하고, 슬러리를 분리수단에 통과시켜 케이크를 형성하고, 이 케이크를 p-크실렌으로 세척하고;

케이크를 용융드럼에 통과시켜.p-크실렌 생성물을 형성시키고, 이 p-크실렌 생성물을 회수하고;

분리수단으로부터의 폐 여액(reject filtrate)의 일부분을 단일온도 결정화 단계에 재순환시키고;

나머지 폐 여액을 모액 생성물로서 회수함을 특징으로하여, p-크실렌이 풍부한 공급물로부터 p-크실렌을 회수하는 단일 온도 결정화 방법

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단일 온도 결정화 단계를 약 -6.7℃ 내지 약 4.4℃(약 20° F 내지 약 40° F) 범위의 온도에서 가동시키는 방법

청구항 3

제 1 항에 있어서, p-크실렌이 풍부한 공급물이 적어도 97중량%의 p-크실렌을 함유하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 회수된 p-크실렌 생성물이 적어도 약 99.5중량%의 p-크실렌 생성물 순도를 갖는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 회수된 p-크실렌 생성물이 적어도 악 99.8중량%의 p-크실렌 생성물 순도를 갖는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 케이크를 용융 드럼으로부터 재순환된 p-크실렌 생성물로 세척하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 분리수단이 원심분리기를 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 공급물이 실리카-개질된 촉매를 사용한 톨루엔 불균등화 반응의 생성물인 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어시, 실리카-개질된 촉매가 적어도 두 가지 타 반응계 선택화 순서에 노출되어 개질된 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 타 반응계 선택화 순서가 촉매를 유기 또는 수성담체중의 선택화제와 접촉시키고 계속해서 촉매적 분자체를 하소시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 공급물 중의 p-크실렌을 80%이상 회수하는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 공급물 중의 p-크실렌을 90%이상 회수하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 단일 온도 결정화 단계를 약 137.9 kPa 내지 약 206.8 kPa(약 20 내지 약 30 psig)범위의 압력에서 가동시키는 방법.

요약

본 발명은 p-크실렌 회수를 위한 결정화방법이다. 단일 온도 결정화 단계를 톨루엔 불균등화반응과 같이 본 명세서의 p-크실렌평형농도를 갖는 공급물로부터 p-크실렌을 생성하기 위해 사용한다.

대표도

도1

도면

도면1

