

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 15/08

C07C 7/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191508.0

[45]授权公告日 2000年9月13日

[11]授权公告号 CN 1056361C

[22]申请日 1996.1.17 [24]颁证日 2000.4.28

[21]申请号 96191508.0

[30]优先权

[32]1995.1.20 [33]FR [31]95/00746

[86]国际申请 PCT/FR96/00078 1996.1.17

[87]国际公布 WO96/22262 法 1996.7.25

[85]进入国家阶段日期 1997.7.18

[73]专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃-马迈松

[72]发明人 S·R·麦弗森 P·米基坦科

[56]参考文献

CN1072922 1993.6.9 C07C15/08

US3835198 1974.9.10 C07C7/14

US5329060 1994.7.12 C07C7/00

审查员 陈伟

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

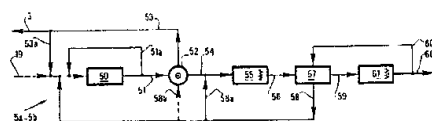
代理人 邵红 张元忠

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图页数 3 页

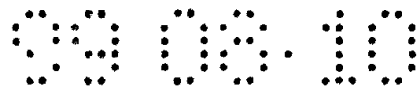
[54]发明名称 包括至少一步高温结晶和结晶部分熔融的生产对二甲苯的方法

[57]摘要

叙述一种由含二甲苯的原料出发生产对二甲苯的方法,其中将第一馏分浓缩到至少 30% (重量)对二甲苯并且在至少一个结晶区中至少进行一次高温结晶 将此馏分净化。更确切地,将所述第 1 馏分浓缩到至少 30% (重量)的对二甲苯在一个高温 T1 结晶区(50)中于 +10 ~ -25℃ 下结晶有利,回收 悬浮在母液中的结晶在至少一个初分离区(52)中将结晶从母液分离出,在至少一个部分熔融区(55)中将得到的结晶部分熔融,并回收结晶悬浮液,在至少一个分离和洗涤区(57)中分离和洗涤悬浮的结晶,回收纯的对二甲苯晶体和洗涤液(58)和看情况完全熔融(61)所述纯结晶并收集熔融的对二甲苯液(60)。在第 2 高温 T2 (低于 T1) 结晶区中结晶母液,并且如所指第 2 结晶可以部分熔融、分离和水洗。

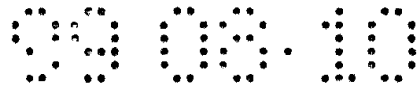


ISSN 1000-8427-4



权 利 要 求 书

1. 由一种含 C_{7-9} 芳烃的混合料的加入料出发生产可为 99.9% 纯度的高纯度对二甲苯的方法, 其中包括步骤 a) 至少将一部分加入料在用来浓缩第 1 馏分到按重量计至少 30% 对二甲苯的区内循环并且在至少一个结晶区(50)中用至少一步温度 T_1 为 $+10 \sim -34^\circ\text{C}$ 的高温结晶来净化至少一部分所述的第 1 馏分, 步骤 b) 回收悬浮在母液中的结晶, 步骤 c) 在至少一个第一分离区(52)中由母液分离结晶, 该方法特征在于如下步骤:
- 5
- d) 在至少一个再悬浮与部分熔融区(55)中将得到的结晶适当再悬浮并回收结晶悬浮液,
- 10
- e) 在至少一个分离和洗涤区(57)中分离和用适当的洗涤溶剂洗涤步骤 d) 的悬浮结晶, 并且一方面回收绝对二甲苯结晶, 另一方面回收洗涤液(58); 和
- f) 任选地将所述的纯结晶完全熔融(61)并且收集熔融的对二甲苯液流(60).
- 15
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述 T_1 为 $+10 \sim -25^\circ\text{C}$.
3. 根据权利要求 1 的方法, 其中对二甲苯提浓区至少是一个非常低温的结晶区, 在其中通入含 C_8 烃混合料的加入料, 在分离步骤之后, 排出在一个异构化区中异构化的液体及熔融的结晶至少是一部分所述第一馏分的一部分.
- 20
4. 根据权利要求 1 的方法, 其中浓缩对二甲苯区是一个装沸石吸附剂的选择吸附区(8), 在其中通入含 C_8 烃混合料的加入料, 在一种脱吸溶剂的存在下, 实现加入料的选择吸附; 回收所述富对二甲苯的第 1 馏分(9, 19)和贫对二甲苯的第 2 馏分(10, 15), 在装异构化催化剂的异构化区(21)内, 在适当的条件下将所述第 2 馏分异构化生成较富对二甲苯的异构化产物并且至少部分异构化产物循环至吸附区.
- 25
5. 根据权利要求 1-4 之一项的方法, 其中至少一部分来自步



骤 c)的母液(3)循环至浓缩区(8).

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中浓缩对二甲苯区至少是一个主要由甲苯组成的加入料歧化区, 甲苯生成含苯和二甲苯的物流, 经蒸馏除去苯和未反应的二甲苯.

5 7. 根据权利要求 1~4 和 6 中之一项的方法, 其中在低于步骤 a) 的结晶区(50)的温度 T1 的第 2 高温 T2 下, 在第二结晶区(81)中将至少一部分在步骤 c)得到的母液结晶, 回收在第 2 母液中悬浮的第 2 结晶, 在第 2 分离区(83)中由所述第 2 母液分离第 2 结晶, 在至少一个再悬浮与部分熔融区(55)中将第 2 结晶再悬浮, 回收来自步骤 d)的
10 所述第 1 结晶和第 2 结晶的悬浮液, 在至少一个分离和用洗涤溶剂洗涤的区(57)内洗涤悬浮结晶, 一方面回收绝对二甲苯结晶和另一方面回收洗涤液(58), 和任选地完全熔融(61)所述纯结晶然后收集(60)熔融的对二甲苯液流.

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中至少将一部分洗涤液(58)在第
15 1 结晶区(50)或高温结晶区(T1)中循环.

9. 根据权利要求 7 的方法, 其中至少将一部分洗涤液(58)在第
1 结晶区(50)或高温结晶区(T1)中循环.

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中将一部分洗涤液(58a)循环至
再悬浮与部分熔融区(55).

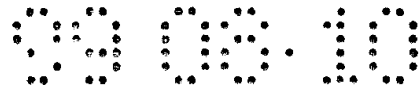
20 11. 根据权利要求 7 的方法, 其中将一部分洗涤液(58a)循环至
再悬浮与部分熔融区(55).

12. 根据权利要求 7 的方法, 其中至少一部分第 2 母液(84)循环
至吸附区(8)或者至低于 -40℃ 的特别低温结晶区.

25 13. 根据权利要求 7 的方法, 其中将一部分第 2 母液(84)在较低
温的第 2 结晶区(81)中循环.

14. 权利要求 1 的方法, 其中分离和洗涤区至少是一个逆流洗
涤塔, 在其中通入一部分熔融的对二甲苯液流(60a)作为洗涤溶剂.

15. 根据权利要求 1 的方法, 其中分离和洗涤区是一个用除净



化的对二甲苯之外的一种溶剂的逆流洗涤塔，将来自所述塔的悬浮的纯对二甲苯结晶在结晶完全熔融之前送至至少一个离心分离机或过滤器中分离洗涤溶剂并在塔内循环。

5 16. 根据权利要求 7 的方法，其中分离和洗涤区是一个用除净化的对二甲苯之外的一种溶剂的逆流洗涤塔，将来自所述塔的悬浮的纯对二甲苯结晶在结晶完全熔融之前送至至少一个离心分离机或过滤器中分离洗涤溶剂并在塔内循环。

10 17. 根据权利要求 1 的方法，其中分离和洗涤区至少是一个离心分离机或一个旋转过滤器，在其中通入一部分熔融的对二甲苯液流(60a)作为洗涤溶剂。

18. 根据权利要求 7 的方法，其中分离和洗涤区至少是一个离心分离机或一个旋转过滤器，在其中通入一部分熔融的对二甲苯液流(60a)作为洗涤溶剂。

15 19. 根据权利要求 1 的方法，其中洗涤溶剂是一种除对二甲苯之外的一种溶剂，将熔融的对二甲苯流蒸馏(63)，一方面回收特别高纯度对二甲苯，另一方面回收洗涤溶剂，至少一部分在分离和洗涤区(57)中循环，再蒸馏(64)洗涤液并且至少一部分蒸馏过的洗涤溶剂(65)在分离和洗涤区(57)中循环。

20 20. 根据权利要求 7 的方法，其中洗涤溶剂是一种除对二甲苯之外的一种溶剂，将熔融的对二甲苯流蒸馏(63)，一方面回收特别高纯度对二甲苯，另一方面回收洗涤溶剂，至少一部分在分离和洗涤区(57)中循环，再蒸馏(64)洗涤液并且至少一部分蒸馏过的洗涤溶剂(65)在分离和洗涤区(57)中循环。

25 21. 根据权利要求 7 的方法，其中分离和洗涤区(57)至少是一个离心分离机或一个旋转过滤器，在其中至少一部分洗涤液在第 1 分离区(52)中循环。

22. 根据权利要求 7 的方法，其中分离和洗涤区(57)至少是一个离心分离机或一个旋转过滤器，在其中至少一部分洗涤液在第 2 分



离区(83)中循环。

23. 根据权利要求 7 的方法, 其中第 1 结晶再悬浮与部分熔融区和第 2 结晶再悬浮与部分熔融区是分开的。

5 24. 根据权利要求 7 的方法, 其中第 1 结晶区的温度为+10~-5℃和第 2 结晶区的温度为-5~-25℃。

25. 根据权利要求 7 的方法, 其中第 1 分离区的温度基本是恒定的而且基本等于第 1 结晶区的温度。

26. 根据权利要求 1 的方法, 其中洗涤液至再悬浮与部分熔融区的再循环在所述区的上游进行。

10 27. 根据权利要求 7 的方法, 其中洗涤液至再悬浮与部分熔融区的再循环在所述区的上游进行。

28. 根据权利要求 26 或 27 的方法, 其中所述再循环被加热。

15 29. 根据权利要求 1 的方法, 其中再悬浮与部分熔融区在净化区的最冷结晶阶段的温度与纯对二甲苯的熔融温度之间的温度下操作。

30. 根据权利要求 7 的方法, 其中再悬浮与部分熔融区在净化区的最冷结晶阶段的温度与纯对二甲苯的熔融温度之间的温度下操作。

20 31. 根据权利要求 1 的方法, 其中再悬浮与部分熔融区包括加热装置。

32. 根据权利要求 7 的方法, 其中再悬浮与部分熔融区包括加热装置。

33. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 d)的悬浮液含约 35%的固体。

25 34. 根据权利要求 7 的方法, 其中步骤 d)与第二结晶之和的结晶悬浮液含约 35%的固体。

说明书

包括至少一步高温结晶和结晶
部分熔融的生产对二甲苯的方法

- 5 本发明涉及一种新的由含对二甲苯浓度高于热动力平衡的烃原料出发回收和净化对二甲苯的经济方法。本发明特别是涉及一些将其物流对二甲苯浓缩至超过 30 % 的方法，尤其是一些例如经一步特别低温结晶至少一步浓缩对二甲苯的方法，这步结晶之后至少接一步净化对二甲苯 (US 3177265 和 US 866 833) :
- 10 本发明尤其是一种由 C_8 芳烃原料出发制备和净化对二甲苯的方法，包括如作为参考的本申请人专利 FR 2681066 和 US 5284992 中所述，将选择吸附、高温结晶净化和异构化步骤结合。
- 本发明尤其用于制备生产合成纤维用的对苯二甲酸的特高纯度对二甲苯。
- 15 很久以来工业上就典型地由接近平衡的二甲苯和乙苯混合料 (C_8 芳烃馏分) 出发利用结晶分离和净化对二甲苯。
- C_8 芳烃馏分通常由重整装置或者乙烯生产装置和特别是由重整汽油出发，根据物料组成，对下游工艺杂质的敏感度和回收工艺的经济不同，经过一次蒸馏或者萃取结合蒸馏。
- 20 C_8 芳烃馏分典型重量组成大约为 22 % 对二甲苯， 16 % 乙苯， 18 % 邻二甲苯和 44 % 间二甲苯。为了由 C_8 馏分出发经结晶有效地回收对二甲苯，通常需要特别低温。另外，低共熔限制妨碍从 C_8 馏分完全回收对二甲苯。例如在一套低温结晶装置中，对于含 22 % (重量) 对二甲苯的 C_8 馏分只回收大约 50 ~ 65 % 的对二甲苯，留下的对二甲苯将存在于贫对二甲苯的母液中，可以通入异构化装置。这将使间二甲苯、邻二甲苯和在某些工艺中乙苯异构化，并且重新得到接近于平衡的二甲苯混合料 (含约 22 % 的对二甲苯) 。这个循环流与新鲜加入料结合在一起通入结晶器中以便回收更多的对二甲苯。 C_8 芳烃可以与异构化得到的副产物一起以此方式循环至消失和最多地回收对二甲苯。生成这些副产物明显是系统不能胜任的，因为每次在异构化装置中都加二甲苯，其中一部分转变成非二甲苯如甲苯。实际上，异构化化学是非常复杂的，导致二甲苯损失的主要反应是二甲苯 (歧化作用) 成甲苯和三甲苯，二甲苯脱烷基化，
- 25
- 30

和甚至在某些情况下，生成非芳烃。为此，异构化和结晶装置的总收率典型地为 60 ~ 80 % 并且需要一个大的异构化循环环路以便最大量回收对二甲苯。

七十年代，为了避免低共熔的限制，由低温结晶出发工业化另外一种方法。此法由二甲苯混合料出发吸附分离对二甲苯。吸附能由 C₈ 芳烃馏分回收更多的对二甲苯。因此，由含 22 % (重量) 的对二甲苯的加入料出发，经吸附可以回收约 97 % 的对二甲苯，母液中剩余约 1 %。以较高的效率来回收产品是有利的，因为这样为了完全循环贫对二甲苯馏分就会使用一个较小的异构化环路。这有好些优点，尤其是一套新装置或者扩大现在装置的投资费用较低，由于异构化减少损失，总收率较高，和与异构化环路相关的操作费用较少。

然而，人们指出许多与吸附回收对二甲苯系统有关的缺点：投资费高，难以得到特高纯度的对二甲苯，吸附剂对加入料杂质的敏感性，以及控制系统对加入料质量变化的敏感性。

另外，已经提出一种用分开的两步结晶法 (AMOCO 法)。由于客户要求对二甲苯纯度较高，变得只用一步结晶越来越难以得到所需的纯度。因而开发出一种方法，将由第一步特低温结晶分离出的晶体完全再熔融。完全再熔融之后，物流冷却至约 - 17 °C，将对二甲苯再结晶至所希望的纯度。此法能够在洗涤之后达到高纯度 (99.5 %)。然而，其缺点是由于完全再熔融和之后对二甲苯再结晶有关的能量费用使操作费和投资费较高。

本申请人最近申请专利的一种方法，特别是将吸附与结晶相结合；关系到 US 5284992，叙述一种选择吸附由含二甲苯混合料的加入料回收对二甲苯。然后对二甲苯由至少一次高温结晶净化。已指出在吸附和高温结晶之间存在协同作用，因为吸附是从二甲苯回收对二甲苯特别有效的方法和结晶是净化到特高纯度对二甲苯特别有效的方法，这构成两种技术之间完美的联系。另外，此法突出了较小的异构化环路全部优点由于在装置的吸附步骤中每次操作回收几乎定量对二甲苯。

另一项专利 US 5329060 指出一种方法，包括由二甲苯混合料选择吸附步骤接着二甲苯两步结晶，一步是特别低温 (- 50 ~ - 70 °C)，另一步是高温 (0 ~ 10 °C)。此法由于预先考虑在特别低温下结晶和在再结晶之前结晶完全熔融，所以操作费和投资费更加高。

另外，在一系列的吸附、结晶和尤其是异构化步骤中，为了制取特纯的对二甲苯，在不同物流中可能出现各种类型的杂质并造成装置运转中的紊乱使得到的收率降低和回收的对二甲苯纯度下降。

5 首先，当贫对二甲苯馏分异构化时，根据通入的氢分压值不同，可生成一些不同数量的烯烃。在吸附装置之前和/或者之中随后生成的聚合物可能会对循环通过吸附剂带来严重的问题，甚至破坏吸附剂。另外，挥发性介于甲苯例如脱附溶剂和二甲苯之间的 C_{8-9} 的烷烃和环烷烃均为异构化时乙苯转变成二甲苯的中间产物，其聚集可以被证实是有害的。另外， C_9 及 C_9 以上的芳烃比例小而且在蒸馏塔中分离不出，可以对工
10 艺有害，和在氧偶然溶解时生成的比起始原料更重的醛和酮一样。

最后，另一个问题是与甲醇的存在有关。这种醇有时以很小的比例加入要结晶的二甲苯混合料中以避免水和对二甲苯共结晶。实际上，干的 C_8 芳烃混合料是特别吸湿的并且当在母液中对二甲苯结晶悬浮液通入离心分离机中时，周围空气中所含的水可以吸附在母液中而且这些水看
15 情况可能结晶，这与母液温度有关。另外，某些换热器可能有泄漏，水可能意外地进入要结晶的混合料之中。

本发明的目的是以较大的灵活性和可能比较经济的费用下生产尽可能高纯度的对二甲苯。

另外一个目的是克服上述缺点。

20 最后一个目的是特别是在吸附段限制杂质含量，目的是在吸附剂对吸附区内加入料杂质特别敏感的范围之内使之处于最佳状态。

因此指出在用一步高温结晶，或最有利的几步高温结晶，最好两步接回收的结晶部分熔融，得到一种较好的回收对二甲苯而且另外还特别经济的，特别是用过的致冷剂流体易于使用的方法。另外，增加物流中
25 不希望的杂质浓度的危险也减小到最小。

更确切地，本发明是关于一种由含 C_{7-9} 芳烃混合料的加入料出发生产特高纯对二甲苯的方法。其中至少将部分加入料在适合于将第 1 馏分浓缩到至少 30% (重量) 对二甲苯的区中循环，再通过至少在至少一个结晶区中至少一次高温结晶将至少一部分所述第 1 馏分净化，此法特征在于：

30 a) 在高温 T_1 ($+10^\circ\text{C} \sim -25^\circ\text{C}$ 之间有利) 结晶区中将所述富对二甲苯的第 1 馏分结晶，

b) 回收母液中悬浮的结晶体，

c) 在至少第一分离区中将结晶由母液分离, 最好温度明显恒定和明显等于结晶温度 T_1 ,

d) 在至少一个部分熔融区中将步骤 a) 的结晶部分熔融并回收结晶悬浮液,

5 e) 在至少一个分离和洗涤区中, 分离并用适当的洗涤溶剂洗涤步骤 d) 悬浮结晶, 并且一方面回收纯对二甲苯结晶和另一方面回收洗涤液; 和

f) 看情况完全熔融所述的纯结晶并且收集熔融的对二甲苯液流。

洗涤溶剂可以包括纯对二甲苯液体产品。

10 高温结晶意思是每步结晶至少在一个结晶器中, 已经富集对二甲苯的对二甲苯溶液或悬浮液结晶, 相当于文献中称为一步净化。例如专利参考文献 US 2866833 提到在高温 (可以高达 -34°C) 下一步净化对二甲苯。

15 在实现结晶一步部分熔融时, 部分地除去表面的杂质, 将小结晶熔融并且提高结晶温度, 这能有效地操作后边所提到的对二甲苯结晶分离和洗涤装置, 结果达到特高的纯度。

部分熔融所需补充热量可以在所述部分熔融区和/或者此区上游来实现, 因为至少有一部分可能加热的洗涤液循环。

20 根据第一种变化方式, 第一馏分 (至 30% (重量) 对二甲苯) 浓缩区可以是至少一个特别低温的结晶区, 例如低于 -40°C , 所述回收段, 如专利 US 2866833 中所述或如专利 US 5329061 所述的回收段, 这两项专利均为参考文献, 在回收段中通入含 C_8 芳烃的加入料。这个浓缩区排出结晶悬浮液, 在分离区分离和回收的结晶熔融并且至少构成一部分所述的要接着净化的第 1 馏分。另外, 分离出的母液可以在异构化区内异构化, 和至少部分异构化产物循环至浓缩区 (回收区)。

25 根据第二种变化方式, 对二甲苯浓缩区可以是一个装有沸石吸附剂的选择吸附区, 在其中可通入含 C_8 芳烃的加入料。在一种脱吸溶剂的存在之下, 实现加入料的选择吸附, 回收所述的第 1 富对二甲苯馏分和第 2 贫对二甲苯馏分, 在一个装有异构化催化剂的异构化区中, 于适当的条件下异构化所述的第 2 馏分以便生成含有对二甲苯明显与异构物达到热动力平衡的异构化产物, 至少将一部分异构化产物循环至吸附区。

脱吸溶剂按常规可以根据吸附性质来选择。特别如在参考文献专利

US 886929、US 5057643 中所述，例如，可以用甲苯、对二乙基苯、二氟苯、二乙基甲苯或烷基四氢化萘汽油。

根据第三种变化方式，对二甲苯浓缩区可以是一个主要含甲苯的加入料歧化区，并用按照参考文献专利 US 4117026、4097543、
5 4851604、5173461、5243117 和 5321183 由焦炭或硅选择的催化剂。歧化物流含二甲苯、苯和未反应的甲苯，最好通过蒸馏除苯和甲苯。

最好在浓缩区出口，即例如在本申请人专利 US 5284992 中所述的选择吸附区出口处理含 50% (重量) 以上最好 75 ~ 98% 对二甲苯的物流。

至少一部分来自烃加入料高温一步结晶之后的分离步骤的母液可以
10 循环回至浓缩区，例如至吸附区。这一分离步骤可以用至少一个离心分离机或至少一个旋转过滤器来实现，这些都是专业人员熟悉的设备。

以同样方式，在同一区内实现的结晶分离和洗涤步骤可以在至少一个离心分离机或一台旋转过滤器中进行。根据一种优先的变化方式，它可以在一个分离和洗涤区中进行，在那里洗涤溶剂与要洗的对二甲苯结
15 晶、对流通入，如参考文献专利 US 4475355、US 4481169 和 CH 515703 中所述。更确切地，此分离和洗涤区可以包括至少一个洗涤塔，如 NIRO 塔。

得到的洗涤液，看情况如果需要进行蒸馏，至少部分在结晶区内循环有利，一部分可以送至部分熔融以保持结晶率在适当水平。

20 然而，当分离和洗涤区是一个离心机时，也可以将部分洗涤液在结晶步骤的出口分离区内循环，这能使得得到对二甲苯最终纯度较高。

根据另一种特别有利的使用方式能减少工艺使用费，可以在至少两步高温 T1 和 T2 (最好 + 10 ~ - 25 °C 之间) 结晶中进行对二甲苯净化。在此情况下，实现此前所述的 a、b、c 和 d 步骤，将在第 2 高温 T2
25 (低于步骤 a) 的结晶区 T1 温度) 结晶区中至少一部分由步骤 c) 得到母液结晶，回收悬浮在第 2 母液中的第 2 结晶，在第 2 分离区中从所述第 2 母液分离所述第 2 结晶，在至少一个部分熔融区中部分熔融第 2 结晶，回收步骤 d) 得到的所述第 1 结晶和第 2 结晶，在至少一个分离和用洗涤溶剂洗涤的区内分离和洗涤得到的结晶，一方面回收纯对二甲苯
30 结晶，另一方面回收洗涤液和看情况完全熔融所述的纯结晶然后收集熔融的对二甲苯液流。

在第 1 结晶区中至少可以循环一部分洗涤液，另一部分可以循环至

部分熔融区，回收两个结晶区的结晶体，以便保持这个容器中结晶例如浓度大约为 35 % (重量)。

如前所述，在部分熔融步骤之后，结晶分离和洗涤步骤可以或者在至少一个逆流洗涤塔中，或在至少一个离心分离机或一个旋转过滤器实现。整个悬浮结晶体可以在同一设备内分离和洗涤，或者第一悬浮结晶可以在至少一个塔，一个离心分离机或者一个旋转过滤器中分离和洗涤，第二悬浮结晶可以至少一个塔，一个离心分离机或一个旋转过滤器 (分开的) 中分离和洗涤。在用至少一台离心分离机或一台旋转过滤器洗涤的情况下，可以在后接第一步结晶的第一分离区中循环一部分洗涤看情况在第 2 步结晶出口的第二分离区中回收一部分洗涤液。

根据最好包括两步结晶的方法的一个特征，在第二分离区出口至少一部分母液可以循环至浓缩区，更精确地至选择吸附区或者至特别低温结晶区。

在第一结晶物流和第二结晶物流中保持一定数量，例如大约 30 % (重量) 的结晶可能特别有利。为此，可以在第一结晶区循环一部分第一母液和在第二结晶区内循环一部分第二母液。因此分别控制各结晶器中的温度和结晶率。

已经指出第一结晶温度 T_1 介于 $+10 \sim -5^\circ\text{C}$ 之间操作有利，最好是 $+5^\circ \sim -1^\circ\text{C}$ 之间，在第二结晶温度 T_2 介于 $-5 \sim -25^\circ\text{C}$ 之间最好是 $-9 \sim -25^\circ\text{C}$ 下操作，得到最佳结果，根据致冷剂类型和浓缩步骤 (例如通过吸附)，结晶和最终洗涤之间的最佳化选择最佳温度。

根据方法的一个特征，在工艺最后对二甲苯最终洗涤在至少一个离心分离机或者一个旋转过滤器中或者在至少一个逆流洗涤塔 (例如一个 NIRO 塔) 中实现，可以用来自完全熔融步骤的一部分对二甲苯液流 (用作洗涤溶剂) 来进行。

根据方法的另一个特征，在工艺最后，在至少一个离心分离机或一个旋转过滤器中或至少在一个逆流洗涤塔 (例如 NIRO 塔) 中实现对二甲苯最终洗涤，可以用除对二甲苯、甲苯之外的一种洗涤溶剂，如己烷或戊烷。在此情况下，将熔融的对二甲苯流蒸馏，一方面回收非常高纯度对二甲苯，另一方面至少一部分洗涤溶剂在分离和洗涤区中循环，而且再蒸馏含少量洗涤溶剂的洗涤液并且在分离和洗涤区中至少循环一部分这样蒸馏过的洗涤溶剂。

在用逆流洗涤塔操作时，用一种除对二甲苯之外的溶剂，最好用一个过滤器或一个离心分离机分离从此塔出来的对二甲苯结晶悬浮液，在对二甲苯熔融步骤之前并且在洗涤塔中循环这样分离的溶剂。

如此前所指，在蒸馏之后，洗涤液通常循环。

- 5 部分熔融区通常在介于净化区最冷的结晶步骤的温度和纯对二甲苯熔融温度之间，最好介于 $0 \sim 11^{\circ}\text{C}$ 之间操作，这样熔融例如 $5 \sim 60\%$ 的结晶。

此区通常包括一个收集结晶的储存器和加热装置，例如水蒸汽加热。

- 10 可以只用一个部分熔融区，回收第 1 和第 2 结晶。

然而，可以优先地被证实部分熔融第 1 和第 2 晶体，其纯度在两个分开的区中不同。在此情况下，可以考虑在两个区的每个区中循环洗涤液以保持结晶率在适当的水平。得到的悬浮液可以在分开的分离和洗涤区中进行处理。

- 15 根据本发明的方法可以得到特高纯度的对二甲苯。

然而，已经观察到通过所有水平上控制可能损害对二甲苯在吸附剂上选择吸附和对二甲苯的结晶作用的杂质比例，有可能改善设备工况，不管是在芳烃加入料、异构化产物还是循环的母液水平。（本申请人专利的申请书 n° 94/15896）。

- 20 更通常地是，在至少部分原料中选一部分，至少一部分母液，至少一部分的异构化产物可能在用粘土或相当材料的处理区内循环，并且回收第 1 流，至少部分通入吸附区或特别低温的结晶区内。

- 25 根据一步结晶带净化的变化方式，可以将来自分离步骤的母液循环入浓缩区之前，分别在至少一个用粘土处理的区内，特别是在吸附区或特低温结晶区内循环。

根据两步结晶带净化的变化方式，在第 2 结晶区出口分离结晶得到第 2 母液通入用粘土处理的反应器内。

这些用粘土的处理可以至少除去尤其是在异构化步骤中生成的部分烯烃和至少一部分重质杂质，在浓缩、结晶和异构化环形区中循环。

- 30 可以实现各种变化方式：

至少一部分母液可以通入在异构化区下游区蒸馏塔中有利。此塔也处理异构化区物流并排出含轻质化合物（水、甲醇、 C_7 ）的塔顶馏分

和另一个含有经过蒸馏的母液和异构化产物的混合料馏分，然后通入用粘土的处理区中。

含重质化合物的蒸馏尾部馏分也可以由蒸馏塔取出，这能减少下游装置的尺寸。

- 5 一部分母液也可以混入如同从用粘土的处理区出来那样的物流，在用粘土的处理区中异构化产物、母液或物料循环的物流或在用粘土的处理区中循环生成的物流，在通入选择吸附区中之前，含所述母液和异构化产物的馏出混合料的蒸馏馏分。

- 10 最后的这些变化方式产生的物流可以在至少一个蒸馏塔（称之为再蒸馏）中蒸馏，排出含一些重质化合物的尾部馏分和顶部馏分看情况与一部分母液一起通入吸附塔中。

按常规，吸附或除去在粘土上不希望的化合物的条件如下：

- 温度：100 ~ 300 °C，最好 160 ~ 230 °C。
- 时空速度：1 ~ 8，最好 1 ~ 4（加入料小时体积/粘土体积）。
- 15 · 粘土类型：活性天然硅酸铝，例如在 ENGELHARD 的 F54 参照土。
- 压力：3 ~ 100 巴，最好 4 ~ 20 巴。

紧接异构化的蒸馏塔通常具有以下特征：

- 压力：1 ~ 20 巴，最好 3 ~ 8 巴。
- 塔底温度：150 ~ 280 °C，最好 200 ~ 240 °C。
- 20 · 塔板数：30 ~ 80，最好 50 ~ 70。

位于用粘土的处理区和选择吸附区之间的称之为再蒸馏的蒸馏塔通常有如下特征：

- 压力：1 ~ 20 巴，最好 3 ~ 8 巴。
- 塔底温度：160 ~ 290 °C，最好 210 ~ 250 °C。
- 25 · 塔板数：40 ~ 200，最经常为 50 ~ 90。

根据本发明的另一个特征，中间挥发性组分含量可以保持在脱吸溶剂含量和对二甲苯含量之间在可容许的水平上。在此情况下，至少一部分母液可以在通入用粘土的处理区之前排出。

- 30 在循环之前，至少排出一部分贫或富对二甲苯馏分蒸馏步骤生成的脱吸溶剂并且例如或者在加入料中，或者在吸附区上游通入新鲜的溶剂来补偿溶剂的排出。

如所指出的，根据不希望的化合物含量多少，可能在装置不同地方

循环结晶的母液，但最好将这些不同的循环在它们之间结合，例如，在利用现有设备蒸馏异构化产物、粘土处理或称之为再蒸馏的蒸馏和当这些设备中的一个已经在其最大流量下操作时。

5 在想要降低在环路环路中一种杂质的含量不要求将其完全除掉时，也可以将这些不同的循环和排料结合在一起。

考虑到以不加限制的方式说明使用本发明的几种方法的下图，将更好地了解本发明，其中：

· 图 1 图示本方法，结合有一个吸附，一个结晶和一个异构化以及母液，加入料及异构化产物上游处理。

10 · 图 2 和 3 说明只有一步高温结晶净化对二甲苯，分别包括用熔融对二甲苯和甲苯洗，和

· 图 4 表示出用两步高温结晶净化对二甲苯。

作为实例，浓缩对二甲苯区包括一个在吸附剂上选择吸附区，其中 C_8 芳烃加入料循环。

15 在模拟移动床吸附的操作条件（例如对流）要选择得便于含间二甲苯、邻二甲苯和乙苯的第一馏分为抽余液，和主要含对二甲苯的第 2 馏分为萃取物。这些条件在参考文献专利 US 5284992 中已经叙述。

用管 1（图 1）输送含约 20% 乙苯、18% 对二甲苯、45% 间二甲苯和 17% 邻二甲苯的加入料。经管 2 通入其中一种含乙苯量明显较低（典型为 8 ~ 13%）并且含杂质的循环物流。经管 3 和 30，通入另一种循环物流，其对二甲苯含量较高（典型为 25 ~ 45%）。管 4 回收加入料和这两种物流，输送组成大约 20 ~ 22.5% 对二甲苯、9 ~ 14% 乙苯、20 ~ 22.5% 邻二甲苯、45 ~ 50% 间二甲苯的混合料通入模拟对流的吸附区 8 中，此区包括一个或几个装有沸石吸附剂的塔 6 和/或 7，各塔均
20 分成有限数目的床，各塔床数可以介于 4 ~ 20 之间，相对于生成的对二甲苯表示的生产率大约为 0.07 米³/米³分子筛·小时（在周围条件下表示的）。用甲苯（约 1.45 米³甲苯/米³加入料）操作温升几乎为 160℃。用管 10 由此装置取出主要含甲苯、间二甲苯、乙苯和邻二甲苯的贫邻二甲苯抽余液并且通管 9 取出主要含甲苯和对二甲苯的富对二甲苯组成的
25 萃取物，主要杂质是乙苯。残液通入蒸馏塔 12（例如塔顶温度 125℃，塔底温度 160℃）。在塔顶用管 14 取出例如含不到 2% C_8 芳烃化合物的甲苯（例如大约 30% 通入吸附塔的量）并用管 15 从此塔底取出富乙
30

苯、间二甲苯和邻二甲苯并且贫对二甲苯（例如不到 3 %）的液体（无溶剂的残液）送入异构化装置 21 中。此残液与用管 20 通入的氢气和以发光沸石和载于三氧化二铝上的铂为基础的催化剂在 380 °C 左右相接触。管 22 将异构化产物从反应器出口通入气体组分分离釜（图上未表示出），然后去蒸馏塔 23（例如塔顶温度 90 °C，塔底温度 160 °C）。用管 24 在塔顶取出 C₁₋₅ 烃、己烷、环己烷、苯和甲苯，并在此塔底用管 2 取出含 8 ~ 13 % 乙苯、21 ~ 24 % 对二甲苯、21 ~ 24 % 邻二甲苯、45 ~ 50 % 间二甲苯和杂质的物流，送至吸附塔 8。

管 9 将萃取物通入蒸馏塔 16，从此塔顶取出 C₈ 芳烃化合物不到 2 % 的甲苯（例如，通过吸附的数量的 70 % 左右）用管 17 和 11 循环至吸附装置的脱附溶剂进料处。在塔 16 底部，大约 160 °C 下，用管 19 取出富含对二甲苯（约 90 % 对二甲苯）的物流通入结晶装置 5a 和 5b（例如在 -10 °C 下一步操作）中，用管 25 由这步取出纯对二甲苯。

这套结晶装置以及下游处理装置均在图 2 中表示出。

例如含 90 %（重量）对二甲苯的结晶加入料用管 19 通入至少一个结晶器 50 中，结晶器 50 通常在结晶器上游包括一个确切地称之为结晶加入料槽（未示出），在其中通入加入料和后边提到的各种循环料。

用管 51 生成在母液中结晶悬浮液，由管 51a 部分循环至结晶器 50，剩余部分通入至少一个离心分离机 52 或一个旋转过滤器中。与晶体分离的母液，至少一部分用管 53 和管 3 循环通至吸附装置 8 中。一部分这种母液经管 53a 循环到结晶加入料槽 50 中。得到的浸母液的结晶，用管 54 送入至少一个部分熔融区 55 中，此区使用温度约 10 °C。可以通过用管 58a 通入一部分后边所述的洗涤液循环和用适当设备加热来控制部分熔融器中结晶率。用管 56 回收新的结晶悬浮液，通入至少一个 NIRO 型的洗涤塔 57 中，在其中在悬浮入口用管 60a 对流通入洗涤溶剂。在塔出口用管 59 回收纯对二甲苯结晶，在至少一个熔融器 61 中完全熔融，经管 60 排出特纯的对二甲苯液流。一部分这种对二甲苯液体可以作为洗涤液经管 60a 通入塔 57。最后用管 58 由塔 57 回收洗涤液，至少一部分循环入结晶器 50 中，另一部分可以用管 58a 循环入部分熔融器 55。

根据这种装置的一种变化形式，当在逆流洗涤塔 57 处用至少一个离心分离机（例如推送式）时，通常推荐一台离心分离机 52，在其中用呈虚线的 58b 管通入的一部分洗涤液洗涤在结晶器 50 出口悬浮结晶。

根据用与图 2 变化方式相同参考文献, 由图 3 表示的另一种变化方式, 使用一种除了高纯度熔融对二甲苯外而且比起来更轻的洗涤溶剂, 如甲苯, 在部分熔融区 55 出口的结晶悬浮液经分离和用管 66 通入的甲苯和循环的甲苯洗涤。实际上, 用管 60 在熔融器 61 出口收集含甲苯的熔融对二甲苯流, 在蒸馏塔 63 中蒸馏。一方面用管 60a 收集特高纯度对二甲苯液体, 另一方面用管 62 收集在洗涤塔 57 或者离心分离机 57 中循环并在其中洗涤的甲苯。由管 58 收集的也含溶剂的洗涤液通入另一个蒸馏塔 64 中, 然后如前所述循环。回收的溶剂也用管 65 在洗涤区 57 中循环。

10 图 4 表示, 几步结晶 (5a, 5b 区) 净化对二甲苯的一种变化的方式。与图 2 功能相同的装置标号相同。

温度为 T_1 (约 0°C) 的第 1 步结晶出来的第 1 结晶悬浮液用管 51 通入至少一个离心分离机 52 中。这样分出的第 1 结晶用管 54 送入部分熔融区 55 中, 在那里至少一部分较小的结晶熔融。在离心分离机 52 出口的母液至少一部分用管 80 通入第 2 结晶器 81, (操作温度 T_2 相当于约 -18°C) 中。一部分这种母液可以用管 80a 循环入第 1 结晶器目的是在那里保持结晶率约 30%。在第 2 母液中第 2 结晶悬浮液用管子 82 回收并且至少一部分通入至少一个第 2 离心分离机 83 中, 另一部分悬浮液看情况经管 82a 循环入第 2 结晶器 81 中。一方面由接在离心分离机上的管 84 收集第 2 母液至少一部分用管 84 和 3 循环至吸附区 8。一部分这种第 2 母液用管 84a 循环入第 2 结晶器内以保持在流体中大约 30% 的结晶。另一方面用管 85 由离心分离机回收浸母液的第 2 结晶, 通入部分熔融区 55 中, 根据图 4, 此区为对二甲苯的第一和第 2 晶体共有的。通常全部尺寸小的结晶都熔融而且固体百分比大约 35% 的新的结晶悬浮液可以用一部分在分别通入第 1 和第 2 结晶的管 54 和 85 中通入的洗涤液 58a 调整。如前所述, 这种新的结晶悬浮液分离和洗涤例如在洗涤塔 57 中洗涤, 在此塔中用管 60a 对流通入来自完全熔融区 61 的特高纯度的熔融对二甲苯。至少一部分洗涤液用管 58 循环并且可以与第 1 结晶加入料混合。

30 当洗涤区 57 例如是一个推送式离心分离机时, 一部分洗涤液可以用虚线表示的管 58b 循环至第 1 离心分离机 52 和/或第 2 离心分离机 83。另外用管 59 收集对二甲苯结晶。

另外，当洗涤溶剂是除了熔融对二甲苯之外的一种溶剂时，如前所述（图3）装置需要在熔融器61出口熔融对二甲苯蒸馏来得到例如99.9%纯度和洗涤液蒸馏58能在各循环管58a、58b和67中（图3和4）循环明显无溶剂的洗涤液。

5 总之，已经证实在塔中逆流洗涤比在离心分离机中洗涤更有利。实际上，在同样对二甲苯纯度下，在离心分离机中洗涤需要中间洗涤以及在较高温下部分熔融的步骤，这导致生成更大量的洗涤液要循环到结晶器，因而增加热交换表面和负大卡消耗，以及数目更多的离心分离机。

10 另外，包括用塔洗涤的方法接受非常不同的所有组成的加入料，例如在浓缩区出口85~95%的对二甲苯，设备无明显改变。

如图1所示，来自结晶装置5a、5b的母液循环至吸附装置8。在两步结晶的情况下，对二甲苯晶体分离（图4管84）之后，母液来自结晶的最冷的结晶阶段。在吸附、结晶、异构化装置环路中循环的杂质可以是一些烯烃，以及烷烃和环烷烃或其它的含氧化合物。它们特别可以来自催化重整以及异构化需要处理的加入料。因而这些杂质循环并且能够存在于所有馏分之中，尤其是在萃取物中和因此在结晶步骤得到的母液之中。这种母液可以由连接管3和管84（图4）的管32通入至少一个，最好两个安置在吸附装置上游的用粘土处理的反应器26中，并用管27与吸附装置相连。装要处理的加入料的管1和装异构化产物的管2可以与管32相连接，这三种物流这样在反应器26中进行混合处理。

根据另一种变化方式，加入料1可以在另一个用粘土处理的反应器中（在图中未表示）进行预处理。异构化产物2也是如此，在通入蒸馏装置23之后也可进行最初的预处理。

25 根据一种优先的变化方式，母液3可以直接通入去异构化物蒸馏装置23的管22中，在处理之前，与蒸馏过的异构化产物在用粘土处理的反应器26中相混。这种变化方式可以明显地除掉不仅仅由异构化产物而且由母液除去所有最有挥发性的化合物。

30 当蒸馏装置经调节在塔底排出含大部分重质化合物（ C_9 ·烃类、醛类、酮类）的外加馏分，含异构化产物蒸馏过的混合料用粘土处理而且母液因而有很大改善。

一部分母液也可以经管31循环至反应器26的物流27。

用粘土处理的反应器物流和看情况还可以含有一些如 C_9 的重质烃，

结晶母液 31 均用管 27 通入蒸馏塔 28 中，在塔底（管 29）排出不希望有的杂质和在塔顶排出相当于净化的 C₈ 馏分的馏出液，用管 4 通入吸附装置 8 中。一部分母液也可以经管 30 通入管 4 中。

5 例如当关系到再利用现有蒸馏 23、粘土处理 26 或蒸馏 28 设备对和在这些设备中的一个已经在其最大流量下操作时或者还有在想降低环路中杂质含量又不要完全除去时，这些不同的循环在其间可以结合。换言之，由管 3 输送的结晶装置（最冷的步骤）的母液可以或者直接用管 30，或者间接用管 31、32 或 33 部分循环至吸附装置 8。

10 为了抑制中间挥发性（介于脱吸溶剂甲苯和二甲苯之间）组分的含量在一个可容许的水平上，例如低于 5%，至少用或者与管 17，或者与管 14 或者与管 11 相连的管 35 排出用所述组分污染的甲苯，收集全部循环的溶剂吸附装置 8。

另外，如果其中中间挥发性组分含量特大，还可以排出一部分由结晶出来的母液。用与管 3 相连接的管 34 排出。

15 排出的甲苯由补充的甲苯来补偿。已知芳香族 C₈ 馏分（管 1a）最主要的来源来自催化重整、甲苯重新分配（歧化）成苯和二甲苯以及甲苯 - C₉ 芳烃烷基转移，这些装置流出料通常在一系列蒸馏装置中部分净化，其中塔 28 是一个至少一部分可以用或者在装粘土的反应器 26 之前甲苯蒸馏塔 40（管 42）塔顶产物或者由管 1b 旁路至少一部分与塔 40
20 塔底物流混合的加入料（管 1a），或者由于塔 40 失调通入净化的加入料（管 1）的料作为被补充甲苯的来源能保证提供希望比例的甲苯通入 C₈ 馏分。

用下列实例说明本发明：

25 根据图 4 结晶加入料（10 吨/小时）含 88.5%（重量）对二甲苯，并且送入第一结晶步骤，与循环的一部分洗涤液（2.7 吨/小时），循环的第 1 晶体（127 吨/小时）和第 1 母液（13.1 吨/小时）悬浮液一起冷却至 2℃。在由第 1 结晶悬浮液分离之后得到的第 1 结晶用一部分洗涤液（10 吨/小时）悬浮并送至部分熔融槽。第 1 母液通入第 2 结晶步骤并且冷却至 -18℃，同时第二母液（3.7 吨/小时）和第二结晶悬浮液循环
30 （41.7 吨/小时）。一方面在离心分离之后回收 43.9%（重量）对二甲苯的第 2 母液流（5.7 吨/小时），2 吨/小时循环至吸附，和另一方面第 2 晶体用另一部分洗涤液（3.1 吨/小时）悬浮并送至部分熔融，其温度

保持在 7℃。

在一个用熔融对二甲苯作为洗涤溶剂的逆流洗涤塔中将由部分熔融槽出来的结晶悬浮液洗涤，这样回收 15.8 吨/小时洗涤液和 8 吨/小时纯度 99.9 % 的对二甲苯。

5

10

15

20

25

30

