

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

REG. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY 68 271

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.VI.1968 (P. 127 534)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.IX.1973

Kl. 12o,1/04

MKP C07c 7/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: Bolesław Nowicki, Henryk Pilarczyk, Krystyna Dworżańska

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

Sposób wydzielenia dwucyklopentadienu z benzolu surowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielenia dwucyklopentadienu z benzolu surowego.

Według dotychczas znanych sposobów (patrz np. opis patentowy nr 45749) wydzielenie cyklopentadienu łącznie z dwucyklopentadienem zawartych w przedgonie benzolowym otrzymanym po destylacji benzolu prowadzi się na drodze monomeryzacji dwucyklopentadienu do cyklopentadienu pod wpływem ogrzewania i następnego wydzielenia niskowrzącej frakcji cyklopentadienu i powrotnej dimeryzacji cyklopentadienu do dwucyklopentadienu.

W przemysłowym procesie surowy benzol poddaje się najpierw procesowi destylacji utrzymując na szczycie kolumny temperaturę 70—75°C odbierając frakcję benzenową oraz przedgon zawierający 8—15% wagowych związków niearomatycznych, 10—16% wagowych dwusiarczku węgla, 15—25% wagowych cyklopentadienu łącznie z dwucyklopentadienem oraz 43—67% wagowych benzenu. Otrzymany przedgon kieruje się do kolumny destylacyjnej, w której w obecności substancji o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury wrzenia dwucyklopentadienu, użytej w charakterze cieczy wypierającej w temperaturze 160—350°C prowadzi się monomeryzację dwucyklopentadienu do cyklopentadienu. Następnie oddziela się od reszty surowca przez destylację lub rektyfikację monomer cyklopentadienu wraz z substancjami o zbliżonej temperaturze wrzenia. Uzyskany

2

półprodukt zawierający cyklopentadien dimeryzuje się do dwucyklopentadienu w temperaturze 60—140°C, pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym. Po zakończonej dimeryzacji oddziela się dwucyklopentadien w kolumnie rektyfikującej przez oddestylowanie substancji wrzących w temperaturze poniżej 90°C. Tak otrzymany surowy produkt oczyszcza się przez destylację pod obniżonym ciśnieniem rzędu 50—100 mm Hg i otrzymuje produkt zawierający ponad 99% dwucyklopentadienu z wydajnością około 90%.

Niedogodnością takiego sposobu wydzielenia dwucyklopentadienu jest bardzo rozbudowany proces technologiczny, przy czym dla realizacji poszczególnych etapów pośrednich niezbędny jest szereg odpowiednich aparatów.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wydzielenia dwucyklopentadienu z przedgonu benzolu surowego prowadzącego do lepszego oddzielenia benzenu i uzyskania przedgonu zawierającego większe niż dotychczas ilości cyklo- i dwucyklopentadienu a jednocześnie uproszczenie metody wydzielenia czystego dwucyklopentadienu.

Istota wynalazku polega na selektywnej absorpcji cyklo- i dwucyklopentadienu w rozpuszczalniku organicznym z jednoczesną dimeryzacją monomeru w tej samej operacji technologicznej.

Sposobem według wynalazku surowy benzol poddaje się procesowi selektywnej destylacji w kolumnie przedgonowej, na szczycie której utrzy-

muje się temperaturę 75°C. Odbierany ze szczytu kolumny przedgon zawiera 8—15% wagowych związków niearomatycznych, 10—16% wagowych dwusiarczku węgla, 15—25% wagowych łącznie cyklo- i dwucyklopentadienu oraz 43—67% wagowych benzenu. Przedgon kieruje się do skrubera zraszanego rozpuszczalnikiem niskowrzącym, korzystnie benzenem lub toluenem, gdzie w temperaturze 5—30°C prowadzi się absorpcję niskowrzących składników, takich jak dwusiarczek węgla, cyklopentadien i dwucyklopentadien. Niskowrzący rozpuszczalnik organiczny cyркуluje wielokrotnie w układzie do czasu całkowitego nasycenia się niskowrzącymi składnikami z przedgonu benzolowego przy czym jednocześnie w trakcie absorpcji zachodzi samorzutnie dimeryzacja cyklopentadienu do dwucyklopentadienu.

Po osiągnięciu stężenia 40—45% wagowych dwucyklopentadienu w roztworze absorbującym, roztwór poddaje się destylacji, w wyniku której oddziela się dwusiarczek węgla i związki niearomatyczne oraz regeneruje rozpuszczalnik, którego ilość ulega systematycznemu zwiększaniu o ilość wydzielaną z zabsorbowanego przedgonu. Na tej samej kolumnie przeprowadza się następnie destylację z parą wodną, prowadzącą do uzyskania dwucyklopentadienu o czystości 90 do 95%. Mieszaninę dwucyklopentadienu z wodą kieruje się do kondensatora i osuszki, z której odbiera się dwucyklopentadien o czystości powyżej 99%. Frakcję dwusiarczku węgla kondensuje się przez intensywne chłodzenie lub przetwarza bezpośrednio na ksontogeniany, stosowane do flotacji rud i metali. Natomiast frakcję benzenową wykorzystuje się częściowo jako roztwór absorbujący do pochłaniania cyklopentadienu, dwucyklopentadienu oraz dwusiarczku węgla, zaś pozostałą część zawraca się do surowego benzolu w celu ponownego przerobu. Sposób według wynalazku objaśniono na załączonym schemacie. Niskowrzące składniki benzolu surowego odbierane z kolumny 1 kierowane są poprzez chłodnicę 3 do skrubera 4 zraszanego benzenem o temperaturze 25°C. Mieszanina ta cyркуluje w obiegu absorpcyjnym dzięki pompie 13 i w czasie tej cyrkulacji następuje dimeryzacja cyklopentadienu. W sposób ciągły 25% mieszaniny odprowadza się do zbiornika przedgonu benzolu 5 a jednocześnie powstałe braki benzenu w systemie cyркуlującym skrubera 4 uzupełnia się benzenem z regeneracji.

Mieszaninę niskowrzących składników i benzenu zawierającą po dimeryzacji 43% dwucyklopentadienu ze zbiornika 5 kieruje się okresowo do kotła kolumny rektyfikacyjnej 6. Początkowo za pomocą pary pośredniej 3 atm odpędza się najpierw dwusiarczek węgla i związki niearomatyczne i kieruje się je do zbiornika 8, następnie benzen, który jest zbierany w zbiorniku 9. Po ustaniu destylacji do kotła destylacyjnego wprowadza się parę bezpośrednią i z pozostałości poddestylacyjnej odpędza się dwucyklopentadien o czystości 95%. Mieszanina wody i dwucyklopentadienu wykropłona w kondensatorze kierowana jest do rozdzielacza 10.

Górna warstwa dwucyklopentadienu przepływa

grawitacyjnie do osuszki ługowej 11 okresowo napełnianej ługiem o stężeniu 45%. Osuszony dwucyklopentadien spływa grawitacyjnie do zbiornika 12. Frakcja dwusiarczku węgla kierowana jest do dalszego przerobu lub na sprzedaż. Benzen służy częściowo do absorbowania cyklopentadienu, a w większości zwracany jest ponownie do przerobu z benzołem surowym.

Sposób według wynalazku, dzięki wyeliminowaniu z procesu wydzielania szeregu operacji technologicznych, jest bardzo korzystny w realizacji przemysłowej. Prowadzenie procesu wydzielania dwucyklopentadienu z benzolu surowego z zastosowaniem absorpcji w rozpuszczalniku niskowrzącym z równoczesną dimeryzacją cyklopentadienu, pozwala na pominięcie w procesie operacji wydzielania niskowrzących składników z przedgonu benzolu na drodze destylacji, oddzielnie prowadzonego procesu dimeryzacji frakcji cyklopentadienu oraz operacji wydzielania dwucyklopentadienu.

Przykład. Do kolumny destylacyjnej 1 doprowadza się w sposób ciągły surowy benzol w ilości 4,5 tysiąca kg/h i odbiera ze szczytu kolumny w temperaturze 75°C przedgon w ilości 54 kg/h zawierający 12% wagowych związków niearomatycznych, 14% wagowych dwusiarczku węgla, 25% wagowych cyklopentadienu łącznie z dwucyklopentadienem oraz 49% wagowych benzenu. Przedgon kieruje się do skrubera 4 wypełnionego pierścieniami Raschiga zraszanego benzenem, w którym w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem atmosferycznym absorbuje się niskowrzące składniki takie jak: dwusiarczek węgla, węglowodory niearomatyczne, cyklo- i dwucyklopentadien oraz benzen.

Wprowadzając przedgon w ilości 280 kg/h w przeciwnym kierunku do cyркуlującego rozpuszczalnika uzyskuje się po około 5 godzinach całkowite nasycenie benzenu niskowrzącymi składnikami, przy czym cyklopentadien ulega samorzutnej dimeryzacji do dwucyklopentadienu. Część otrzymanego roztworu (w ilości 70 kg/h) zawierającego 40% dwucyklopentadienu kieruje się w sposób ciągły do zbiornika 5. Okresowo pompą 14 napełnia się tym roztworem (w ilości 15 ton) kocioł kolumny destylacyjnej 6, oddestylowuje się kolejno frakcję dwusiarczku węgla w temperaturze 40—60°C w ilości 6300 kilogramów zawierającą węglowodory niearomatyczne i frakcję benzenową w temperaturze 60—85°C w ilości 4000 kilogramów a dwucyklopentadien pozostaje w kubie destylacyjnym. Surowy dwucyklopentadien oczyszcza się na drodze destylacji z parą wodną o temperaturze nie wyższej niż 105°C stosowanej w ilości 2,1 tony na 1 tonę otrzymywanego dwucyklopentadienu.

W czasie destylacji z parą wodną w kolumnie 6 temperatura wynosi 97°C, a w skraplaczu 7 panuje ciśnienie atmosferyczne. Otrzymaną w wyniku destylacji mieszaninę dwucyklopentadienu i wody w ilości 14 000 kilogramów kieruje się do rozdzielacza 10 z którego dwucyklopentadien o czystości 95% przelewa się grawitacyjnie do flaszki osuszającej 11, w której znajduje się warstwa 45% roztworu ługu sodowego.

Po osuszeniu otrzymuje się w zbiorniku 12 dwu-

cyklopentadien o czystości 99,7% w ilości 4500 kilogramów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania dwucyklopentadienu z benzolu surowego na drodze oddestylowania z benzolu surowego w temperaturze 75°C przedgonu zawierającego od 8—15% wagowych związków niearomatycznych, 10—16% wagowych dwusiarczku węgla, 15—25% wagowych cyklopentadienu łącznie z dwucyklopentadienem, oraz 43—67% wagowych benzenu, dimeryzacji zawartego w przedgonie cyklopentadienu do dwucyklopentadienu i następnej destylacji otrzymanego roztworu, **znamienny tym**, że oddestylowany z benzolu surowego przedgon poddaje się kondensacji, po czym otrzymane nieskroplone składniki przedgonu takie jak: cyk-

lopentadien i niskowrzące składniki poddaje się w temp. 5—30°C procesowi absorpcji w cyrkulującym niskowrzącym rozpuszczalniku stanowiącym wykroplony składnik przedgonu benzolu, korzystnie w benzenie lub toluenie, podczas którego następuje jednocześnie samorzutna dimeryzacja cyklopentadienu do dwucyklopentadienu po czym po osiągnięciu stężenia dwucyklopentadienu w roztworze absorbującym 40—45% wagowych, oddestylowuje się z otrzymanego roztworu składniki niskowrzące i rozpuszczalnik, które kieruje się do dalszych procesów zaś pozostały w kubie destylacyjnym dwucyklopentadien oddestylowuje się z parą wodną doprowadzoną do kolumny, po czym z otrzymanej mieszaniny pary wodnej i dwucyklopentadienu wydziela się dwucyklopentadien znany sposobem.

