



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40918

Kl. 23 b, 1/05

VEB Leuna Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób otrzymywania czystych związków aromatycznych z technicznych mieszanin węglowodorów

Patent trwa od dnia 2 października 1956 r.

Wzrastające zapotrzebowanie przez współczesną technikę na niskowrzące węglowodory aromatyczne nie znajduje pokrycia w dotychczasowych źródłach, mianowicie w smołe z węgla kamiennego. Z tego powodu jako surowiec do wytwarzania tych związków zaczęto stosować inne techniczne mieszaniny węglowodorów, które zawierają związki aromatyczne. Takie techniczne mieszaniny węglowodorów otrzymuje się na przykład przy wytłewaniu albo uwodornianiu węgla brunatnego albo przy uszlachetnianiu (reformowaniu) benzyn naturalnych albo syntetycznych. Węglowodory aromatyczne nie mogą być z tych mieszanin otrzymywane za pomocą zwykłej destylacji dlatego, że w mieszaninach tych znajdują się inne węglowodory o takim samym zakresie temperatur wrzenia. Z tego względu oprócz oddzielania aromatycznych węglowodorów na drodze destylacji azeotropowej, proponowano cały szereg sposobów ekstrakcji. Jako środki ekstrakcyjne wymieniono silikażel, ciekły kwas siarkowy, dwuetylenoglikol, eter β , β' -dychlorodwuetylowy i podobne związki. Wszystkie te sposoby ekstrakcji mają tę wadę, że albo mieszaninę węglowodorów trzeba rozdzielić na frakcje, wrzące w wąskich granicach temperatur odpowiadających temperaturze wrzenia związków aromatycznych, a następnie dopiero eks-

trahować, albo też należy prowadzić ekstrakcję w temperaturze podwyższonej, co wymaga znowu pracy pod ciśnieniem.

Stwierdzono, że związki aromatyczne można otrzymywać w sposób ekonomiczny z dużą wydajnością i o wysokiej czystości z technicznych mieszanin węglowodorów (zawierających te związki) jeżeli z mieszanin tych wyekstrahuje się je za pomocą rozpuszczalnika, następnie odciągnie od tego rozpuszczalnika za pomocą drugiego rozpuszczalnika, od którego następnie oddziela się te związki aromatyczne przez destylację.

Jako rozpuszczalnik do pierwszej ekstrakcji zgodnie z wynalazkiem bierze się pod uwagę formamid albo jego pochodne N-alkilowane.

Najkorzystniejsze jest stosowanie nie samego formamidu, jak również jego pochodnych w stanie czystym, lecz w mieszaninie z wodą, gdyż wtedy wzrasta jego selektywne działanie jako środka ekstrakcyjnego w stosunku do związków aromatycznych. Potrzebny do tego celu dodatek wody wynosi poniżej 20 %.

Najprostszą formą przeprowadzania pierwszej ekstrakcji jest powszechnie znany sposób ekstrakcji w układzie ciecz—ciecz w kolumnie ekstrakcyjnej. Zrozumiałe jest, że zamiast kolumny można

stosować baterię mieszalników, między którymi znajdują się rozdzielacze i w których prowadzi się ekstrakcję w przeciwnym kierunku.

Przy prowadzeniu pierwszej ekstrakcji w kolumnie ekstrakcyjnej jest obojętne, które z obu mediów stosuje się jako fazę rozproszoną. Działanie ekstrakcji można podnieść w znany sposób, przez włączenie do kolumny rozdzielczej kolumny wzmacniającej, do której zawraca się pewną część otrzymanych związków aromatycznych. Związki aromatyczne rozpuszczone w czasie pierwszej ekstrakcji w formamidzie lub w jego pochodnych można bez trudności oddestylować, a po oddzieleniu i zawróceniu wody, która przeddestylowała łącznie z substancjami aromatycznymi można otrzymać je w postaci czystej.

Na skutek nietrwałości formamidu w wyższych temperaturach występowałyby przy tym straty rozpuszczalnika tak, że bardziej ekonomicznie jest zgodnie z wynalazkiem ekstrahowanie związków aromatycznych zawartych w tym rozpuszczalniku za pomocą drugiego rozpuszczalnika.

Drugą ekstrakcję prowadzi się również w dowolny sposób. Jako rozpuszczalniki do drugiej ekstrakcji wchodzi w grę przede wszystkim butan i pentan albo inne techniczne mieszaniny węglowodorów, których temperatury wrzenia leżą powyżej 200° C. Mogą być stosowane wszystkie substancje, które stanowią dobry rozpuszczalnik węglowodorów aromatycznych i które nie mieszają się i nie rozpuszczają się wcale lub w niewielkim stopniu w rozpuszczalniku użytym do pierwszej ekstrakcji i których temperatury wrzenia leżą wystarczająco poniżej albo powyżej granic wrzenia odnośnych związków aromatycznych.

Oddzielony od związków aromatycznych pierwszy rozpuszczalnik zawraca się do wyżej wymienionej kolumny ekstrakcyjnej i w ten sposób osiąga się zamknięty obieg kołowy.

Otrzymany z tego obiegu kołowego przez drugą ekstrakcję roztwór związków aromatycznych rozdziela się przez destylację na czyste związki aromatyczne i drugi rozpuszczalnik.

Jeśli stosować jako drugi rozpuszczalnik substancję o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia związków aromatycznych, otrzymuje się wówczas rozpuszczalnik w postaci destylatu, zaś związki aromatyczne w postaci pozostałości poddestylacyjnej. Jeśli stosuje się rozpuszczalnik o wyższej temperaturze wrzenia, wówczas otrzymuje się związki aromatyczne jako destylat zaś rozpuszczalnik jako pozostałość poddestylacyj-

ną. Rozpuszczalnik odzyskany w pierwszy albo w drugi sposób zawraca się do drugiej kolumny ekstrakcyjnej i w ten sposób krąży on również w zamkniętym obiegu kołowym. Otrzymaną mieszaninę związków aromatycznych można rozdzielić za pomocą destylacji na benzen, toluen i frakcje ksylenowe i te ostatnie ewentualnie dalej przerabiać.

Aby uniknąć niepotrzebnego obciążenia aparatury ekstrakcyjnej korzystna jest przeróbka mieszaniny węglowodorów w zakresie temperatur wrzenia odpowiadającym temperaturze wrzenia połączonych związków aromatycznych.

Dlatego celowe jest usunięcie za pomocą destylacji tych składników mieszaniny, których temperatura wrzenia leży poniżej 65° C albo 70° C i powyżej 145° C ewentualnie 160° C.

Szczególną zaletą tego sposobu jest to, że otrzymuje się wyjątkowo czyste związki aromatyczne.

Przy użyciu dobrych produktów wyjściowych substancje aromatyczne rozdzielone za pomocą destylacji odpowiadają od razu przyjętym normom.

Przy użyciu gorszych surowców wyjściowych, jedynie benzen wymaga nieco dodatkowego oczyszczenia. W obu jednak przypadkach zawartość związków aromatycznych w otrzymanym produkcie wynosi powyżej 99 %.

P r z y k ł a d. W kolumnie ekstrakcyjnej I o normalnej budowie ekstrahuje się w przeciwnym kierunku otrzymany przy wylewaniu węgla brunatnego i odsiarczony za pomocą rafinacji odwodniający olej lekki o temperaturze wrzenia 70°—150° C, 6-ciokrotną ilością mieszaniny składającej się z 90 % monometyloformamidu i 10 % wody. Powstający przy tym roztwór związków aromatycznych w monometyloformamidzie odciąga się u dołu kolumny ekstrakcyjnej I i ekstrahuje następnie w kolumnie ekstrakcyjnej II za pomocą technicznej frakcji węglowodorów o granicy wrzenia 230°—300° C. Stosunek roztworu zawierającego monometyloformamid do technicznej frakcji węglowodorów wynosi 1:1. Wychodzący u dołu kolumny ekstrakcyjnej II roztwór zawierający monometyloformamid, pozbawiony całkowicie związków aromatycznych, doprowadzany jest z powrotem do głowicy (górnej części) kolumny ekstrakcyjnej I. Z wychodzącej głowicy kolumny ekstrakcyjnej II mieszaniny węglowodorów oddziela się związki aromatyczne w kolumnie destylacyjnej. Otrzymaną w czasie tej destylacji pozostałość poddestylacyjną stanowi techniczna frakcja o temperaturze wrzenia 230°—300° C, którą po schłodzeniu zawraca się do kolumny ekstrakcyjnej II.

Otrzymaną przez destylację mieszaninę związków aromatycznych poddaje się destylacji frakcjonowanej i rozdziela na pożądane składniki, przy czym uzyskuje się produkty odpowiadające normom.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania czystych związków aromatycznych z technicznych mieszanin węglowodorów, zawierających te związki za pomocą ekstrakcji w układzie ciecz—ciecz, znamienny tym, że związki aromatyczne ekstrahuje się za pomocą formamidu, albo podstawionych przy azocie jego pochodnych alkilowych stanowiących rozpuszczalnik pierwszy, po czym związki te odciąga się z nich za pomocą rozpuszczalnika drugiego, od którego następnie oddziela się je przez destylację.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że formamid i jego podstawione przy azocie pochodne alkilowe stosuje się jako rozpuszczalnik pierwszy w mieszaninie z mniej niż 20 procentami wody.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że jako drugi rozpuszczalnik stosuje się substancje, które dobrze rozpuszczają węglowodory aromatyczne, nie mieszają się i nie rozpuszczają się wcale albo tylko w bardzo małym stopniu w pierwszym rozpuszczalniku i których temperatury wrzenia leżą dostatecznie daleko poniżej albo powyżej zakresu temperatur wrzenia otrzymywanych substancji aromatycznych.

VEB Leuna Werke „Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych