



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 185 362** <sup>(13)</sup> **C2**  
 (51) МПК<sup>7</sup> **C 07 C 15/28, C 07 D 209/84, C 07 C 15/30, 13/567, C 07 D 209/86**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

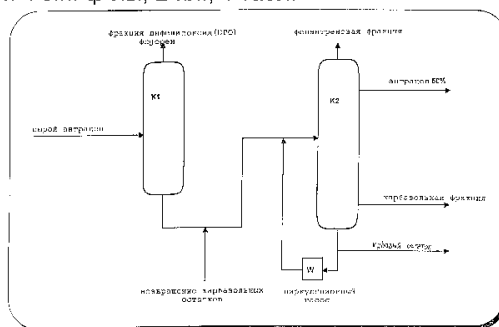
(21), (22) Заявка: 97105379/04, 02.04.1997  
 (24) Дата начала действия патента: 02.04.1997  
 (30) Приоритет: 04.04.1996 DE 19613497.8  
 (43) Дата публикации заявки: 10.04.1999  
 (46) Дата публикации: 20.07.2002  
 (56) Ссылки: Н.-G.FRANK, J.W. STANDELHOFER, Industrielle Aromatenchemie. Springer-Verlag. 1987, s. 355-366. SU 202910 A, 12.12.1967. SU 1188161 A, 30.10.1985.  
 (98) Адрес для переписки: 103735, Москва, ул. Ильинка 5/2, ООО "Союзпатент", А.А.Силаевой

(71) Заявитель: ФФТ АГ (DE)  
 (72) Изобретатель: ФУРМАНН Эдгар (DE), ТАЛБИРСКИ Йорг (DE), ЭРДМАНН Вульф (DE), АЛСМАЙЕР Фридрихельм (DE)  
 (73) Патентообладатель: ФФТ АГ (DE)  
 (74) Патентный поверенный: Силаева Алла Александровна

(54) СПОСОБ ДИСТИЛЛЯЦИИ В ЦЕЛЯХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ПРОДУКТА ИЗ СЫРОГО АНТРАЦЕНА

(57) Изобретение относится к способу получения чистых продуктов из сырого антрацена путем дистилляции и кристаллизации. Согласно изобретению предложено проводить дистилляцию в две ступени. В первой колонне дистилляции в качестве головного продукта отделяют фракцию дифенилоксида и флуорена с пределами кипения 280-320 °С при нормальном давлении. К кубовому остатку первой колонны добавляют карбазольные остатки - побочный продукт получения карбазола кристаллизацией - и эту смесь подают во вторую колонну дистилляции, в которой в головной части отбирают фракцию, содержащую фенантрен, и в виде боковых потоков отводят антраценовую и карбазольные фракции и в кубовом остатке выводят высококипящую фракцию и часть введенного карбазола. Полученные фракции, содержащие антрацен, карбазол, фенантрен и флуорен, подвергают обработке, предпочтительно кристаллизации, из полярного растворителя. Получают чистый

антраценовый продукт, содержащий менее чем примерно 60 ppm дифенилоксида, чистый флуореновый продукт, содержащий максимально примерно 5 мас.% антрацена и чистый продукт карбазола, содержащий минимально примерно 94 мас. % карбазола. Технический результат - значительное улучшение качества чистого антраценового продукта за счет снижения содержания дифенилоксида и повышение выхода карбазола за счет снижения его потерь. 4 с. и 4 з.п. ф-лы, 2 ил., 1 табл.



RU 2 185 362 C 2

RU 2 185 362 C 2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 185 362** <sup>(13)</sup> **C2**  
 (51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07 C 15/28, C 07 D 209/84,**  
**C 07 C 15/30, 13/567, C 07 D 209/86**

RUSSIAN AGENCY  
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97105379/04, 02.04.1997  
 (24) Effective date for property rights: 02.04.1997  
 (30) Priority: 04.04.1996 DE 19613497.8  
 (43) Application published: 10.04.1999  
 (46) Date of publication: 20.07.2002  
 (98) Mail address:  
 103735, Moskva, ul. Il'inka 5/2, OOO  
 "Sojuzpatent", A.A.Silaevoj

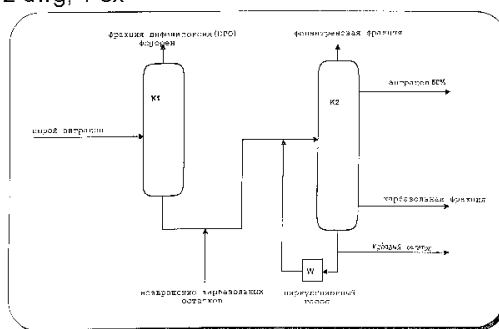
(71) Applicant:  
 FFT AG (DE)  
 (72) Inventor: FURMANN Ehdgar (DE),  
 TALBIRSKI Jorg (DE), EhRDMANN Vul'f  
 (DE), ALSMAJER Fridkhel'm (DE)  
 (73) Proprietor:  
 FFT AG (DE)  
 (74) Representative:  
 Silaeva Alla Aleksandrovna

(54) **METHOD OF DISTILLATION FOR IMPROVEMENT OF PROCESS OF PREPARING PURE PRODUCT FROM CRUDE ANTHRACENE**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to a method of preparing pure products from crude anthracene by distillation and crystallization. Invention proposes to carry out a distillation for two stages. In the first distillation column a fraction of diphenyloxyde and fluorene with boiling limit points 280-320 C is separated as a head product under normal pressure. To a vat residue from the first column by-side product of carbazole synthesis obtained by crystallization as carbazole residues are added and this mixture is fed in the second distillation column where phenanthrene-containing fraction is removed in head part and anthracene and carbazole fractions are removed from side flows and high-boiling fraction and part of added carbazole are removed from a vat residue. Obtained fractions containing anthracene, carbazole, phenanthrene and fluorene are subjected for the treatment, preferably by crystallization, from a polar solvent. Pure

anthracene product comprising less about 600 ppm of diphenyloxyde, pure fluorene product comprising maximally about 5 wt.% of anthracene and carbazole pure product comprising minimally about 94 wt.% of carbazole are obtained. Method provides decrease of diphenyloxyde content and decreased loss of carbazole. EFFECT: improved method of distillation, significant improvement of quality of pure anthracene product, increased yield of carbazole. 8 cl, 2 dwg, 1 ex



RU 2 185 362 C2

RU 2 185 362 C2

Изобретение относится к непрерывному способу дистилляции в целях совершенствования процесса получения чистого продукта из сырого антрацена.

Сырой антрацен представляет собой кристаллическую фракцию, которую получают путем кристаллизации суспензии антраценового масла, фракции, кипящей при температуре 300-400°C при очистке сырой смолы. Сырой антрацен представляет собой смесь различных многоядерных ароматических углеводородов с фенатреном, антраценом и карбазолом в качестве основных составляющих частей, наряду с многими другими ароматическими углеводородами. Из-за такого сложного состава это сырье нельзя использовать непосредственно для получения чистого продукта путем кристаллизации, если нужно получить несколько содержащихся в составе веществ.

Из публикации Н.-G. Frank, J.W. Stadelhofer, Industrielle Aromatenchemie, Springer-Verlag (1987), s. 355/366 известно, что сырой антрацен подвергают дистилляции и при этом достигают обогащения антраценом примерно до 50%. Затем следует обработка в чистый антрацен с содержанием более 95% путем рекристаллизации в полярных растворителях. В данном способе дистилляции получение антрацена 50% из сырого антрацена осуществляется в дистилляционной колонне. Головным продуктом является головной погон антрацена, а боковыми потоками - антрацен 50% и карбазольная фракция. Продукты боковых потоков должны быть в дальнейшем обработаны.

Недостатком этого способа является то, что полученный антрацен содержит легкокипящие компоненты, в частности дифениленоксид, что в некоторых случаях наносит вред при его применении.

Сырье, используемое для получения антраценовой и карбазольной фракций путем дистилляции и представляющее собой сырой антрацен, вследствие своего происхождения содержит в качестве высококипящего компонента в основном карбазол. Из соображений техники безопасности на производстве кубовый остаток до настоящего времени не может выводиться без карбазола, так как колонна должна эксплуатироваться с минимальным отводом кубового остатка, чтобы компенсировать тепловые потери в трубопроводах с кубовым остатком и снизить слишком длительное время пребывания в кубе, которое приводит к коксованию.

Задачей изобретения является устранение указанных выше недостатков.

Сущность изобретения состоит в том, что в способе получения чистых продуктов из сырого антрацена путем дистилляции и кристаллизации согласно изобретению дистилляцию проводят в две ступени, в первой колонне дистилляции в качестве головного продукта отделяют фракцию дифенилоксида и флуорена с пределами кипения 280-320 °C при нормальном давлении, к кубовому остатку первой колонны добавляют карбазольные остатки - побочный продукт получения карбазола кристаллизацией и эту смесь подают во вторую колонну дистилляции, в которой в головной части отбирают фракцию,

содержащую фенантрен, и в виде боковых потоков отводят антраценовую и карбазольные фракции и в кубовом остатке выводят высококипящую фракцию и часть введенного карбазола.

5 Способ согласно изобретению позволяет на первой стадии дистилляции в качестве дистиллята получать фракцию дифенилоксида и флуорена, не содержащую антрацен. Эту фракцию можно  
10 непосредственно подвергнуть кристаллизации для получения флуорена. Другие преимущества заключаются в том, что возвращение части карбазола после кристаллизации обратно в процесс  
15 дистилляции заметно повышает выход чистого карбазола по отношению к исходному сырому антрацену, так как потери при кристаллизации компенсируются большей частью дистилляцией. Далее возврат остатков после кристаллизации с высоким  
20 содержанием карбазола и компонентов кубового остатка приводит к повышению концентрации карбазола в питающей среде дистилляционной колонны и к повышенной  
25 нагрузке критической отгонной части колонны. При соблюдении минимального количества кубового остатка можно выводить кубовый остаток при более высокой температуре и вместе с тем обедненный карбазолом. Благодаря этому потери карбазола при подпитке кубовым остатком минимальны, и выход карбазола в способе  
30 значительно повышается.

35 Согласно предпочтительному варианту выполнения изобретения часть кубового остатка второй дистилляционной колонны отбирают и направляют его снова в эту колонну.

40 По другому предпочтительному варианту выполнения способа согласно изобретению в качестве дистиллята на первой стадии дистилляции получают фракцию дифенилоксида и флуорена, не содержащую антрацена. Предпочтительно дистилляцию проводят в тарельчатой колонне.

45 Загружаемые согласно изобретению карбазольные остатки получают при кристаллизации карбазола, которой подвергают содержащуюся во второй дистилляционной колонне карбазольную фракцию. Они содержат наряду с примерно 40 масс. % карбазола преимущественно высококипящие и образующие кубовый остаток составные части.

50 Предпочтительным является то, что полученные фракции, содержание антрацен, карбазол, фенантрен и флуорен, подвергают обработке путем кристаллизации из полярного растворителя.

55 Целесообразным является то, что чистый антраценовый продукт, полученный путем обработки сырого антрацена, содержит менее чем примерно 60 ppm дифениленоксида.

60 Предпочтительным является то, что чистый флуореновый продукт, полученный путем обработки сырого антрацена, содержит максимально примерно 5 мас.% антрацена.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения изобретения чистый продукт карбазола, полученный путем обработки сырого антрацена, содержит минимально примерно 94 мас.% карбазола.

Далее качество продуктов, полученных способом согласно изобретению,

сравнивается с качеством продуктов, полученных в соответствии с уровнем техники (см. таблицу).

Эти результаты отчетливо демонстрируют преимущество способа согласно изобретению.

Способ согласно изобретению схематически поясняется технологической схемой 1 (фиг. 1). Технологическая схема 2 (фиг.2) относится к известному уровню техники.

Далее описывается приведенный в качестве примера вариант выполнения способа согласно изобретению.

Жидкий расплав сырого антрацена подают в качестве питающей среды в колонну и в головной части этой колонны отводят фракции с пределами кипения 280-320 °С (при нормальном давлении). Эту не содержащую антрацена фракцию можно непосредственно подвергнуть кристаллизации с целью получения флуорена.

Освобожденный от низкокипящих кубовый остаток колонны 1 вместе с карбазольными остатками, побочным продуктом получения карбазола в качестве питающей среды, подают в следующую колонну 2. Затем часть кубового остатка из колонны 2 в качестве питающей среды возвращают в колонну 2.

В головной части колонны 2 отбирают фракцию с пределами кипения 320-335 °С (при нормальном давлении), которая содержит в качестве основной составляющей части фенантрен.

В виде боковых потоков отводят антраценовую фракцию с пределами кипения от 335 до 345 °С и карбазольную фракцию с пределами кипения от 345 до 370 °С.

Через куб колонны 2 вводят высококипящую фракцию, а также часть введенного карбазола. Подпитка карбазольных остатков в колонну 2 позволяет повысить нагрузку куба колонны 2 высококипящими и с другой стороны повысить концентрацию карбазола, использовать часть карбазола из этого потока для получения карбазольной фракции. Частичное возвращение кубового остатка колонны 2 обратно в питающую среду колонны повышает нагрузку отгоночной части колонны, вследствие чего возможна соответственно более высокая нагрузка ее возгоночной части. Благодаря этому можно повысить флегмовое число в головной части колонны 2, вследствие чего повышается разделение в колонне в ее возгоночной части.

Для получения чистого продукта из фракций дистилляционной переработки сырого антрацена, в частности фракции, содержащей в особенности флуорен, антрацен и карбазол, используют в растворной кристаллизации предпочтительно полярные растворители. Такими растворителями являются, например, диметилформамид,  $\overset{-}{N}$ -метилпирролидон, ацетофенон и циклогексанон. Кристаллизация может проходить в обратных холодильниках периодическим способом.

Содержание растворителя и предельные температуры охлаждения при кристаллизации устанавливают в зависимости от свойств компонентов фракции и желаемых свойств продукта. Для отделения чистого продукта от маточного раствора предпочтительно

используют центрифугу. В случае необходимости остаток, полученный при центрифугировании, подвергают последующей сушке для удаления растворителя в чистых продуктах.

5 Состав чистых продуктов согласно изобретению включает флуорен, антрацен, карбазол. Флуореновую фракцию невозможно получить известными одноступенчатыми способами дистилляции. Полученный 10 растворной кристаллизацией флуорен был в значительной степени загрязнен антраценом, так как его едва ли можно отделить путем кристаллизации. Состав чистого продукта флуорена, полученного согласно изобретению, обеднен антраценом и 15 содержит максимум 5 мас.%, предпочтительно 3 мас.%, и особенно предпочтительным образом менее 2 мас.% антрацена.

20 Содержащий антрацен чистый продукт содержит менее 60 ppm, предпочтительно примерно 1-40 ppm дифениленоксида.

Содержащий карбазол чистый продукт 25 содержит более 94 мас.%, предпочтительно более 96 мас.% карбазола.

Типичные составы чистых продуктов, 30 которые получены путем кристаллизации из растворителей фракций, полученных при дистилляции сырого антрацена согласно изобретению, представлены ниже:

Флуорен  
Основные компоненты - Содержание, 35 мас.%

аценафтен - 1,25  
дифениленоксид - 0,86  
флуорен - 95,43  
фенантрен - 0,12  
антрацен - 0,57

Антрацен  
Основные компоненты - Содержание, 40 мас.%

дифениленоксид - примерно 1 ppm  
флуорен - примерно 20 ppm  
фенантрен - 1,69  
антрацен - 96,68  
карбазол - 0,89  
высококипящие соединения - 0,08

Карбазол  
Основные компоненты - Содержание, 45 мас.%

фенантрен - 0,001  
антрацен - 0,63  
карбазол - 96,87  
высококипящие соединения - 1,73

С помощью двухступенчатой 50 дистилляционной обработки сырого антрацена согласно изобретению можно значительно улучшить качество состава чистого продукта относительно содержания низкокипящих. В качестве низкокипящих 55 компонентов для этих соединений следует рассматривать дифениленоксид. Таким образом, можно обеспечить качество антрацена из сырья, представляющего собой сырую смолу, которое в отношении 60 загрязнения низкокипящими может конкурировать с материалом, полученным путем синтеза антрацена. Благодаря этому область применения продукта, полученного согласно изобретению, значительно расширяется. Он пригоден в особенности для применения в процессе получения целлюлозы из древесины.

Пример

В колонну 1 диаметром примерно 2 м, содержащую примерно 20 тарелок, погружают 2370 л/час сырого антрацена, плавящегося при примерно 280 °С. При флегмовом числе R/D= 50/1 и давлении в головной части колонны 1 отводят примерно 260 л/час флуореновой фракции.

Продукт куба, практически не содержащий дифенилоксида, в количестве 2110 л/час, совместно с 390 л/час плавких остатков карбазола в качестве питающей среды загружают в колонну 2 диаметром 2 м, содержащую, по меньшей мере, 60 тарелок. Далее, примерно 1000 л/час кубового остатка колонны 2 возвращают в эту колонну. При флегмовом числе R/D=20/1 и давлении около 300 мбар из головной части колонны 2 отводится примерно 320 л/час фенантеновой фракции. Из верхнего бокового вывода колонны 2 отводится примерно 1070 л/час антраценовой фракции и из нижнего бокового вывода колонны 2 - примерно 730 л/час карбазольной фракции.

Флуореновая фракция, не содержащая антрацена, фенантеновая фракция, не содержащая низкокипящих, антраценовая фракция и карбазольная фракция подвергаются дальнейшей переработке известным способом перекристаллизации, так что в случае антрацена получают продукт с содержанием дифенилоксида менее 1 ppm. Путем окисления антрацена можно получить антрахинон, не содержащий дифенилоксида.

#### Формула изобретения:

1. Способ получения чистых продуктов из сырого антрацена путем дистилляции и кристаллизации, отличающийся тем, что дистилляцию проводят в две ступени, в первой колонне дистилляции в качестве головного продукта отделяют фракцию

дифенилоксида и флуорена с пределами кипения 280-320 °С при нормальном давлении, к кубовому остатку первой колонны добавляют карбазольные остатки - побочный продукт получения карбазола кристаллизацией - и эту смесь подают во вторую колонну дистилляции, в которой в головной части отбирают фракцию, содержащую фенантрен, и в виде боковых потоков отводят антраценовую и карбазольные фракции и в кубовом остатке выводят высококипящую фракцию и часть введенного карбазола.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что часть кубового остатка второй колонны отводят и снова подают в эту колонну.

3. Способ по любому из пп. 1 и 2, отличающийся тем, что в качестве головного продукта первой колонны дистилляции отводят фракцию дифенилоксида и флуорена, не содержащую антрацена.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что дистилляцию проводят в тарельчатых колоннах.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полученные фракции, содержащие антрацен, карбазол, фенантрен и флуорен, подвергают обработке путем кристаллизации из полярного растворителя.

6. Чистый антраценовый продукт, полученный путем обработки сырого антрацена по любому из пп. 1-5, содержащий менее чем примерно 60 ppm дифенилоксида.

7. Чистый флуореновый продукт, полученный путем обработки сырого антрацена по любому из пп. 1-5, содержащий максимально примерно 5 мас. % антрацена.

8. Чистый продукт карбазола, полученный путем обработки сырого антрацена по любому из пп. 1-5, содержащий минимально примерно 94 мас. % карбазола.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

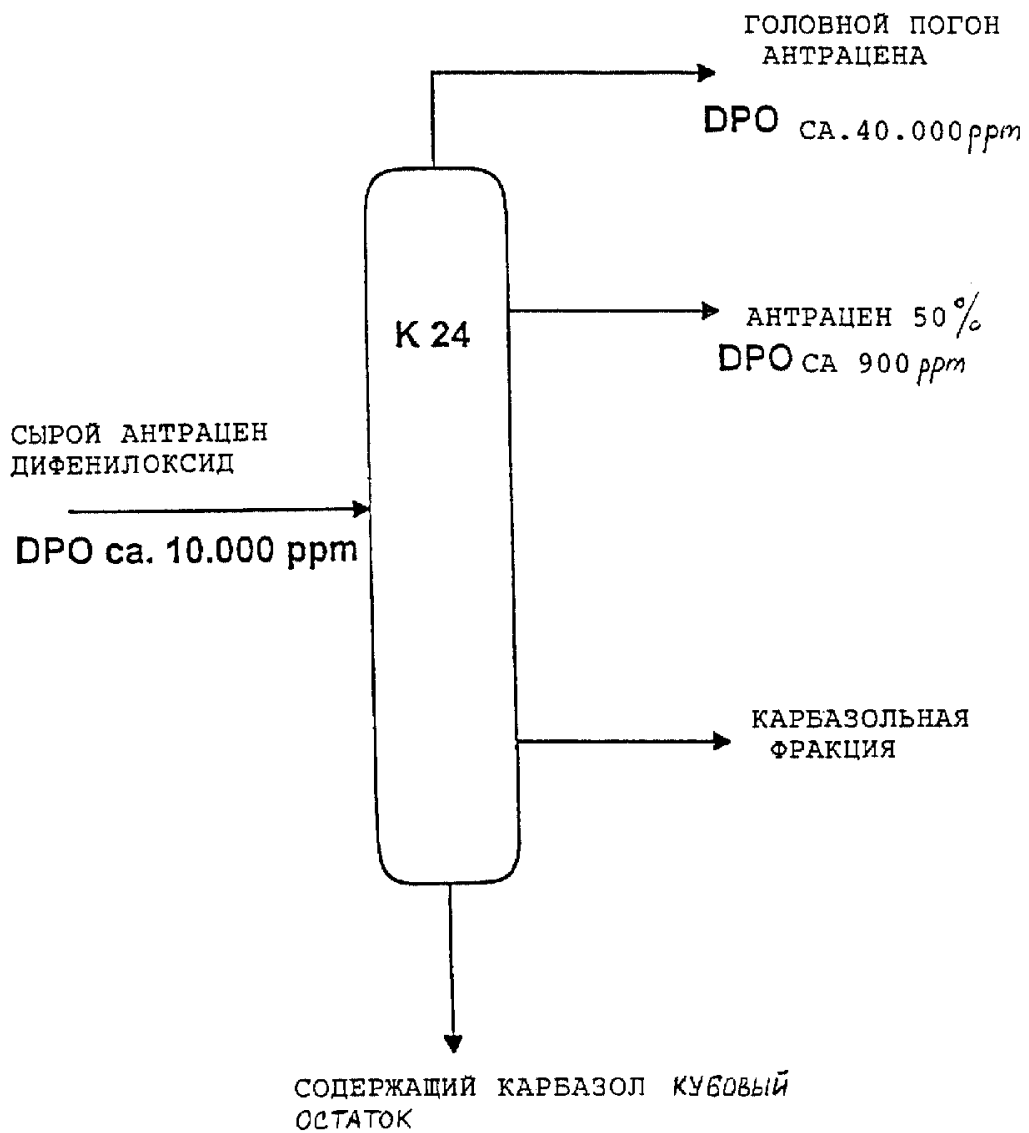
Изобретение Уровень техники

Содержание DPO в антрацене 50 %	менее 10 ppm	примерно 900 ppm
Содержание DPO в чистом антрацене	примерно 1 ppm	примерно 70 ppm
Выход карбазола при дистилляции	примерно 75%	примерно 70%
Выход карбазола при кристаллизации	примерно 66%	примерно 66%
Выход чистого карбазола	примерно 66%	примерно 46%

RU 2185362 C2

RU 2185362 C2

ОБЫЧНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ 50% -НОГО АНТРАЦЕНА  
ПУТЕМ ДИСТИЛЛЯЦИИ



Фиг.2