

Revisoren:
Dr. Klöpfer
Dr. Fochinke.

Reine Amieoldung

3042-116 1K

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I F6 326 II d/120
Geheim!

30/4.02
Ble

Unser Zeichen: O.Z. 14478.
Ludwigshafen/Rh., den 24. Nov. 1943.

116001454

Rh/K.

1847/4

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 23 StGB.
2. Mitteilungen nur an geschlossenen, bei Postbeförderung als „Geheim“ zu kennzeichnen.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimerem Verschluss.

Verfahren zur Abtrennung aromatischer Kohlenwasserstoffe von nichtaromatischen.

Es ist bekannt, dass man aromatische Kohlenwasserstoffe aus Gemischen mit anderen, insbesondere aliphatischen, Kohlenwasserstoffen durch azeotrope Destillation unter Verwendung von Hilfsflüssigkeiten abtrennen kann. Dieses Verfahren lässt sich nur dann in technisch brauchbarer Weise durchführen, wenn es gelingt, die Hilfsflüssigkeit wiederzugewinnen, um sie erneut zu verwenden. Dies ist jedoch in der Regel mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Arbeitet man so, dass mit der Hilfsflüssigkeit nur wenig aromatische Kohlenwasserstoffe übergehen, so erhält man zwar ein Destillat, das sich verhältnismässig leicht in Hilfsflüssigkeit und Kohlenwasserstoffe trennen lässt, die in der Blase zurückbleibenden aromatischen Kohlenwasserstoffe sind aber noch stark durch andere Kohlenwasserstoffe verunreinigt. Destilliert man dagegen so, dass fast nur aromatische Kohlenwasserstoffe in der Blase zurückbleiben, so erhält man als Destillat ein Gemisch, aus dem sich die Hilfsflüssigkeit nicht abscheidet. Will man sie abtrennen, so muss man das Destillat entweder mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahieren oder eine azeotrope Destillation unter Zusatz einer besonderen Hilfsflüssigkeit durchführen. In vielen Fällen sind sogar beide Massnahmen erforderlich.

Es wurde nun gefunden, dass man reine aromatische Kohlenwasserstoffe aus Gemischen mit nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen durch azeotrope Destillation unter Vermeidung dieser Nachteile erhält, wenn man unter Verwendung einer Hilfsflüssigkeit soweit destilliert, dass in der Blase im wesentlichen nur aromatische Kohlenwasserstoffe zurückbleiben, und das Destillat durch Tiefkühlung in zwei Schichten zerlegt, von denen

14478

- 2 -

die die Hauptmenge der Hilfsflüssigkeit enthaltende, gegebenenfalls nach weiterer Anreicherung an Hilfsflüssigkeit, in die Destillierkolonne zurückgeführt wird.

Die Temperatur, auf die das Destillat zu kühlen ist, hängt von seiner Zusammensetzung ab und lässt sich durch Vorversuche in einfacher Weise ermitteln. Sie liegt unter etwa 10° , in der Regel zwischen etwa -20 und -40° . Die Kühlung kann auch in mehreren Stufen durchgeführt werden.

Die durch Tiefkühlung erhaltene, an Hilfsflüssigkeit reiche Schicht kann unmittelbar in die Destillierkolonne zurückgeführt werden. Gewünschtenfalls kann man auch zuvor die darin enthaltenen geringen Mengen nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe durch eine Hilfsstoff-Destillation abtrennen. Aus der anderen Schicht des Destillats, die im wesentlichen aus nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, kann eine geringe Menge Hilfsflüssigkeit durch azeotrope Destillation zurückgewonnen werden. Das dabei erhaltene Destillat wird zweckmässig, ebenso wie das aus der erstgenannten Schicht gegebenenfalls erhaltene, nichtaromatische Kohlenwasserstoffe enthaltende Destillat, frischem, durch Tiefkühlung zu zerlegendem Destillat zugesetzt.

Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Es wird nur sehr wenig Hilfsflüssigkeit verbraucht, da sie, wie gezeigt wurde, fast restlos aus den Destillaten wiedergewonnen und in das Verfahren zurückgeführt werden kann. Die Destillation des Ausgangsgemisches wird zweckmässig in Gegenstromkolonnen, vorteilhaft in Glockenboden- oder Füllkörperkolonnen, durchgeführt.

Als Hilfsflüssigkeiten kommen Alkohole, z.B. Methanol, Ketone, Ester oder Stickstoffverbindungen, wie Acetonitril, in Betracht. Sie werden dem zu zerlegenden Gemisch in der Blase der Zerlegungskolonne zugesetzt oder in die Kolonne selbst eingeführt. Beim kontinuierlichen Arbeiten führt man zweckmässig beide Stoffe getrennt in die Kolonne ein. Um dabei den Rückstand möglichst frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu halten, ist es vorteilhaft, die Hilfsflüssigkeit in die untere, das Kohlenwasserstoffgemisch in die obere Hälfte der Kolonne, jedoch soweit unter dem Kopf einzuführen, dass noch genügend

Böden für eine Rektifikation vorhanden sind.

Das Verhältnis von Hilfsflüssigkeit zu Kohlenwasserstoffgemisch, das im allgemeinen unter 1:1 liegt, ist abhängig von der Zusammensetzung des letzteren und von der Wirkungsweise der Kolonne. Es wird soviel Hilfsflüssigkeit zugesetzt, dass der Destillationsrückstand nur noch aromatische Kohlenwasserstoffe enthält.

Die Ausgangsgemische, die der Kolonne kalt oder vorgewärmt zugeführt werden, können beliebiger Herkunft sein. Auch Gemische, die weniger als 30 % aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, können verarbeitet werden. Im Gegensatz zu den bekannten Zerlegungsverfahren ist es nicht nötig, verhältnismässig enge, an einem bestimmten aromatischen Kohlenwasserstoff angereicherte Fraktionen zu verwenden. Es ist vielmehr auch möglich, Gemische, z.B. von Toluol und Xylol, frei von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen zu erhalten.

Beispiel 1.

100 Gewichtsteile eines Kohlenwasserstoffgemisches vom Siedebereich 100 bis 115° und einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 92 % werden stündlich auf den 32. Boden der kontinuierlich arbeitenden 42bödigen Glockenbodenkolonne 1 (s. Abb.) gegeben. Auf den 13. Boden werden anfangs stündlich 37,5 Gewichtsteile Acetonitril eingespritzt. Das Rücklaufverhältnis beträgt 1:10. Aus der Blase werden stündlich 90 Gewichtsteile reines Toluol vom spezifischen Gewicht 0,866 (bei 20°) abgezogen. Das durch Leitung 2 abziehende Destillat wird in der Kühlvorrichtung 3 auf -30° gekühlt, wobei es sich in zwei Schichten trennt, von denen die untere durch Leitung 4 laufend an Stelle von reinem Acetonitril auf den 13. Boden der Kolonne 1 gegeben wird. Die obere Schicht wird zur Abtrennung geringer Mengen Acetonitril in die kontinuierlich arbeitende Kolonne 5 mit 10 bis 12 theoretischen Böden eingeführt, wobei ungefähr 1 Gewichtsteil stündlich abdestilliert und durch Leitung 6 in die Kühlvorrichtung 3 zurückgeführt wird. Durch Leitung 7 werden stündlich 10 Gewichtsteile Kohlenwasserstoffgemisch mit ungefähr 20 % aromatischen Kohlenwasserstoffen abgezogen.

Beispiel 2.

100 Gewichtsteile eines Kohlenwasserstoffgemisches vom

14478

- 4 -

Siedebereich 106 bis 112°, dem spezifischen Gewicht 0,856 (bei 20°) und einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 94 % werden zusammen mit 50 Gewichtsteilen wasserfreiem Methanol in einer Füllkörperkolonne mit ungefähr 15 theoretischen Böden rektifizierend destilliert. Folgende Fraktionen werden abgenommen:

- | | |
|--|--|
| 1. bis 63,5° : | 37 Gewichtsteile |
| 2. 63,5 bis 110° :
(vorwiegend bei 64°) | 37 Gewichtsteile |
| 3. 110 bis 110,7° : | 76 Gewichtsteile reines
Toluol ($d_{20} = 0,864$) . |

Aus der ersten Fraktion werden durch Abkühlen auf -50° 5 Gewichtsteile nichtaromatische Kohlenwasserstoffe als Oberschicht abgetrennt. Die Unterschicht wird mit Fraktion 2 einer weiteren rektifizierenden Destillation zugeführt, wobei wiederum bis 63,5° abdestilliert wird. Beim Abkühlen dieses Destillats auf -50° scheiden sich nochmals 3,5 Gewichtsteile nichtaromatische Kohlenwasserstoffe als Oberschicht ab.

Die Unterschicht und der Rückstand der zweiten Destillation, die fast nur aus Methanol und Toluol bestehen, werden vereinigt und als Hilfsstoffe für die Zerlegung weiterer Mengen des Kohlenwasserstoffgemisches verwendet. Die beiden Oberschichten werden zur Entfernung des Methanols gemeinsam destilliert, wobei ungefähr 0,5 Gewichtsteile azeotrop abdestillieren, während 8 Gewichtsteile mit 25 % aromatischen Kohlenwasserstoffen zurückbleiben.

Das Verfahren kann auch, ähnlich wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, kontinuierlich durchgeführt werden.

Beispiel 3.

85 Gewichtsteile eines Kohlenwasserstoffgemisches vom Siedebereich 105 bis 144°, dem spezifischen Gewicht 0,833 (20°) und einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 86 Vol.% werden mit 47 Gewichtsteilen Acetonitril in einer Füllkörperkolonne mit 15 bis 20 theoretischen Böden fraktioniert destilliert. Folgende Fraktionen werden erhalten:

- | | |
|--------------------------------------|------------------|
| 1. bis 81° | 39 Gewichtsteile |
| 2. 81 bis 109°
(vorwiegend 81,5°) | 32 Gewichtsteile |

Als Rückstand verbleiben 61 Gewichtsteile reine aromatische Kohlenwasserstoffe vom spezifischen Gewicht 0,865 (20°), die fast ausschliesslich aus Toluol und Xylol bestehen.

Die erste Fraktion wird auf -30° gekühlt. Dabei scheiden sich 11 Gewichtsteile als Oberschicht ab, die neben paraffinischen und cycloparaffinischen Kohlenwasserstoffen 13 Vol.-% aromatische Kohlenwasserstoffe und etwa 3 Vol.-% Acetonitril enthalten. Letzteres kann ähnlich wie in Beispiel 1 durch fraktionierte Destillation entfernt werden.

Die Unterschicht und die Fraktion 2 werden ohne weitere Aufarbeitung als Hilfsflüssigkeit für eine weitere Kohlenwasserstoffzerlegung verwendet.

Patentanspruch.

Verfahren zur Gewinnung reiner aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Gemischen mit nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen durch Hilfsstoff-Destillation, dadurch gekennzeichnet, dass man so weit destilliert, dass in der Blase nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe zurückbleiben, und das Destillat durch Tiefkühlung in zwei Schichten zerlegt, von denen die die Hauptmenge Hilfsflüssigkeit enthaltende, gegebenenfalls nach weiterer Anreicherung an Hilfsflüssigkeit, für die azeotrope Destillation frischen Ausgangsstoffes verwendet wird.

