POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

OPIS PATENTOWY

146 343

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.[4] C07C 7/14

Zgłoszono: 84 12 07 (P. 250871)

Pierwszeństwo ———

URZĄD PATENTOWY PRL

Zgłoszenie ogłoszono: 86 06 17

Opis patentowy opublikowano: 89 09 30

CZYTELNIA Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Tadeusz Żak, Zygmunt Specjał, Teodor Bek, Jerzy Czyż, Ryszard Dudziński, Józef Kołt, Karol Kosibór, Jerzy Marszycki, Adam Mazur, Bronisław Rolnik

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice; Zakłady Chemiczne „Blachownia", Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób otrzymywania naftalenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania naftalenu krystalicznego metodą krystalizacji z roztworu rozpuszczalników.

Znany jest z niemieckiego opisu patentowego nr 974 925 sposób otrzymywania naftalenu, w którym stosuje się do krystalizacji mieszaninę benzenu, alkoholu metylowego i wody.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 139 996 sposób otrzymywania naftalenu, w którym stosuje się do krystalizacji naftalenu destylowanego wieloskładnikową mieszaninę rozpuszczalników nie różniących się między sobą polarnością lub różniących się nieznacznie, zwłaszcza mieszaninę składającą się z dwóch selektywnych rozpuszczalników polarnych.

Mieszaniny w tym sposobie korzystnie dobiera się odpowiednio parami rozpuszczalniki z grupy alkoholi i glikoli alifatycznych ich prostych estrów i amidów kwasów karboksylowych, amin alifatycznych lub ich oksyamin, kwasów karboksylowych, estrów ketonów, aldehydów i węglanów oraz wody. W trakcie realizacji tego sposobu w skali przemysłowej stwierdzono szereg niedogodności związanych z regeneracją stosowanych rozpuszczalników różniących się znacznie między sobą temperaturą wrzenia.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 132 236 sposób przerobu olejów naftalenowych, w których do ekstrakcji i/lub krystalizacji naftalenu z oleju naftalenowego stosuje się dwuskładnikową mieszaninę rozpuszczalników różniących się lotnością o co najmniej 30°C, przy czym składnik mniej lotny znajduje się w mieszaninie w ilości 5-85% wagowych. Korzystne jest również, aby stosowane rozpuszczalniki różniły się oprócz lotności również polarnością.

Stosowane rozpuszczalniki w znanym rozwiązaniu nie tworzą azeotropów i różnią się między sobą o więcej niż 30°C, przez co wymagają oddzielnych aparatów do ich regeneracji.

Przykładowo stosuje się mieszaninę 70% glikolu etylenowego i 30% metanolu, 91% etanoloaminy i 9% metanolu lub 18,4 % furfuralu i 81,6% metanolu.

Nieoczekiwanie okazało się, że niedogodności tych można uniknąć przy realizacji procesu krystalizacji naftalenu z dwuskładnikowej lub wieloskładnikowej mieszaniny rozpuszczalników nie różniących się między sobą polarnością, lotnością i temperaturą wrzenia lub różniących się nieznacznie. Sposób otrzymywania naftalenu krystalicznego metodą krystalizacji z roztworu mieszaniny dwu- lub wieloskładnikowej rozpuszczalników zawierających alkohol metylowy, według wynalazku polega na tym, że jako mieszaninę dwuskładnikową lub wieloskładnikową stosuje się mieszaninę rozpuszczalników różniących się temperaturą wrzenia nie więcej niż 30°C i/lub tworzących niskowrzące azeotropy dwuskładnikowe lub wieloskładnikowe, takich jak aceton, heksan, heptan, etery, benzyny alifatyczne oraz chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych. Jako rozpuszczalniki mogą być korzystnie stosowane frakcje techniczne zawierające żądane rozpuszczalniki będące produktami ubocznymi.

Przykładowo stosuje się następujące mieszaniny rozpuszczalników różniące się:

1. tylko temperaturą wrzenia o mniej niż 30°C:

alkohol metylowy	temperatura wrzenia	64,72°C
i eter etylowo-III-rz-butylowy	temperatura wrzenia	73,0 °C
alkohol metylowy	temperatura wrzenia	64,72°C
i eter etylobutylowy	temperatura wrzenia	92,0 °C
alkohol metylowy	temperatura wrzenia	64,72°C
i eter etylowy-II-rz-butylowy	temperatura wrzenia	81,0 °C
względnie ich mieszaniny		

2. temperaturą wrzenia o mniej niż 30°C i tworzące jednocześnie azeotropy:

	temp. wrzenia	temp. wrzenia azeotropu
alkohol metylowy	64,72°C	55,7 °C
i aceton	56,15°C	
alkohol metylowy	64,72°C	64,5 °C
i keton metylowoetylowy	79,6 °C	
alkohol metylowy	64,72°C	
i heksan	68,95°C	50,57°C
alkohol metylowy	64,72°C	
i eter propylowy	90,4 °C	63,8 °C
alkohol metylowy	64,72°C	
i chlorek butylu	78,05°C	57,2 °C

3. tworzące tylko azeotropy:

alkohol metylowy	64,72°C	
i heptan	98,4 °C	58,8 °C
alkohol metylowy	64,72°C	
i oktan	125,75°C	62,75°C
alkohol metylowy	64,72°C	
i czterochloroetylen	121,1 °C	63,75°C

Tak dobrane mieszaniny rozpuszczalników charakteryzują się specyficznym oddziaływaniem na towarzyszące naftalenowi zanieczyszczenia, takie jak fenole, zasady chinolinowe, związki siarkowe, węglowodory alkiloaromatyczne, dzięki czemu naftalen uzyskuje się z wysoką wydajnością i czystością. Ponadto sposobem według wynalazku można uzyskać czysty naftalen z surowca o znacznie niższej jakości niż naftalen destylowany.

Stosowanie sposobu według wynalazku ilustrują poniższe przykłady, które nie ograniczają jednakże zakresu jego stosowania.

Przykład I. Próbkę 100 g naftalenu destylowanego o temperaturze krzepnięcia 78,2°C i zawartości tionaftenu 2,05% miesza się w temperaturze 60°C z 150 g mieszaniny rozpuszczalników o składzie 130 g metanolu i 20 g heksanu do całkowitego rozpuszczenia naftalenu. Uzyskany roztwór naftalenu schładza się do tempertury około 20°C, po czym osącza się lub odwirowuje wytrącony naftalen, a następnie przemywa czystym metanolem. Otrzymany produkt poddaje się

odmetanolowaniu przez odparowanie resztek rozpuszczalnika i oznacza temperaturę krzepnięcia i wykonuje test z kwasem siarkowym. Ługi macierzyste poddaje się regeneracji rozpuszczalników metodą destylacyjną w postaci azeotropu /azeotrop metanol - heksan o temperaturze wrzenia azeotropu 50,57°C/, a po jego wyczerpaniu oddestylowuje metanol. Rozpuszczalniki zawraca się do obiegu, natomiast pozostałość tzw. naftalen pokrystaliczny przerabia się razem z olejem naftalenowym.

Przykład II. Do krystalizatora o pojemności 2 dcm^3 wprowadza się 400 g naftalenu destylowanego o temperaturze krzepnięcia 78,6°C i zawartości tionaftenu 1,98% i miesza się z 500 g rozpuszczalnika dwuskładnikowego, o składzie 90% metanolu i 10% rozpuszczalnika S zawierającego ponad 60% acetonu i 10% octanu etylu oraz innych składników w temperaturze 60°C do całkowitego rozpuszczenia. Roztwór schładza się następnie do temperatury otoczenia, a wydzieloną fazę krystaliczną odwirowuje się od roztworu pokrystalizacyjnego. Po przemyciu i oddzieleniu resztek rozpuszczalnika uzyskuje się naftalen o t_k-79,8°C i zabarwieniu z kwasem siarkowym równym 1 według wzorca. Ługi macierzyste poddaje się regeneracji rozpuszczalników metodą destylacji.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I dla rozpuszczalnika o składzie 80% metanolu i 20% frakcji po destylacji chlorku winylu otrzymuje się naftalen krystaliczny o temperaturze krzepnięcia powyżej 79,6°C i o zawartości około 0,7% tionaftenu. Ługi macierzyste poddaje się regeneracji rozpuszczalników metodą destylacji.

Przykład IV. Próbkę 500 g naftalenu destylowanego o temperaturze krzepnięcia 78,5°C i zawartości tionaftenu 1,56% rozpuszczono w 500 g rozpuszczalnika o składzie 70% metanolu i 30% przedgonu "tri" /składającego się z tri, chloroformu i dwuchlorometylenu/. Uzyskany roztwór naftalenu schładza się dwustopniowo do temperatury około 10°C, po czym oddziela się znaną metodą kryształy naftalenu od roztworu macierzystego. Otrzymany produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia 80°C i zawartością 0,58% tionaftenu oraz śladowymi ilościami wody i rozpuszczalników. Ługi macierzyste poddaje się regeneracji rozpuszczalników metodą destylacji.

Przykład V. Próbkę 200 g naftalenu o temperaturze krzepnięcia 76,0°C zawierającego: 1,76% tionaftenu, 0,58% monometylonaftalenów, 0,21% związków nienasyconych, 1,5% fenoli i 0,25% związków zasadowych poddano krystalizacji z mieszaniny składającej się w 90% z metanolu i 10% acetonu, w wyniku której otrzymano 162 g naftalenu o temperaturze krzepnięcia 80°C i zawartości 0,58% tionaftenu oraz 0-0,1% metylonaftalenów. Pozostałe zanieczyszczenia wystąpiły w śladowych ilościach. Regenerację rozpuszczalników prowadzi się w taki sposób, jak w przykładzie I.

Przykład VI. Postępując jak w przykładzie I dla rozpuszczalnika o składzie 90% metanolu, 6% acetonu i 4% frakcji heksanonowej otrzymuje się naftalen czysty o temperaturze krzepnięcia 80,05°C i o zawartości tionaftenu równym 0,48% oraz o zabarwieniu z kwasem siarkowym 0,8 według skali wzorcowej. Regenerację rozpuszczalników prowadzi się w taki sposób, jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania naftalenu krystalicznego metodą krystalizacji z roztworu mieszaniny dwu- lub wieloskładnikowych rozpuszczalników zawierających alkohol metylowy, **znamienny tym,** że jako mieszaninę dwuskładnikową lub wieloskładnikową stosuje się mieszaninę rozpuszczalników różniących się temperaturą wrzenia nie więcej niż 30°C i/lub tworzących niskowrzące azeotropy dwuskładnikowe lub wieloskładnikowe, takich jak aceton, heksan, heptan, etery, benzyny alifatyczne oraz chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako rozpuszczalniki stosuje się frakcje techniczne zawierające żądane rozpuszczalniki będące produktami ubocznymi procesów chemicznych.