



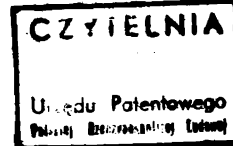
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 82 04 21 (P. 236055)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 10 24

Opis patentowy opublikowano: 1986 07 30



Int. Cl.³
C07C 7/14
C07C 15/24

Twórcy wynalazku: Jerzy Białek, Janina Werle, Maria Elżbieta
Leśniewska, Marek Plesnar, Józef Oblój, Kazimierz
Zięborak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
(Polska)

Sposób wydzielenia naftalenu z surowca naftalenowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego naftalenu z surowca naftalenowego metodą krystalizacji z rozpuszczalnika. Sposób ten służy do otrzymywania naftalenu charakteryzującego się wysoką jakością z surowca naftalenowego takiego jak naftalen techniczny, olej naftalenowy i inne frakcje olejowe zawierające naftalen.

Znane są sposoby otrzymywania naftalenu wysokiej jakości metodami krystalizacji. Można je podzielić na dwie grupy: bezpośredniej krystalizacji naftalenu ze stopionej masy surowca oraz krystalizacji z zastosowaniem odpowiednio dobrego rozpuszczalnika. Pierwszy sposób, polega na wstępnym stopieniu surowego naftalenu i kolejnym, powolnym obniżaniu temperatury, wpływającej na stopniową krystalizację składnika głównego.

Podczas krystalizacji wzrasta stężenie zanieczyszczeń w fazie ciekłej. Po jej oddzieleniu otrzymuje się produkt finalny o wyższej jakości w porównaniu z surowcem wyjściowym. Stosowana jest również wielostopniowa ciągła metoda krystalizacji naftalenu, jak też innych związków organicznych, co znane jest z Chem. Proc. Eng. 1972, 53, nr 511.

W metodach drugiej grupy, największe zastosowanie znalazł metanol jako selektywny rozpuszczalnik naftalenu. Został on wykorzystany w skali technicznej do wydzielenia naftalenu z surowców pochodzących ze smoly węglowej np: ole-

2

ju naftalenowego. Metoda ta znana jest z brytyjskiego opisu patentowego nr 755 501 i polega na rozpuszczeniu surowego naftalenu w metanolu w podwyższonej temperaturze, schłodzeniu roztworu i oddzieleniu wydzielonych kryształów od ciekłej pozostałości. Po wysuszeniu otrzymuje się czysty naftalen.

Celem wynalazku jest wydzielenie naftalenu o wysokiej jakości z surowca naftalenowego, takiego jak naftalen techniczny, naftalen gatunek destylowany, olej naftalenowy bądź inne frakcje olejowe zawierające naftalen, przez krystalizację z rozpuszczalnika.

Sposób wydzielenia naftalenu według wynalazku polega na selektywnym procesie krystalizacji surowego naftalenu z ciekłych pochodnych furanu jako rozpuszczalnika, korzystnie z alkoholu furfurylowego i/lub furfurołu. Pochodne furanu mogą być użyte pojedynczo lub w mieszaninie. W celu podwyższenia wydajności procesu krystalizacji korzystnie jest do rozpuszczalnika dodać 0,5—5% wagowych wody.

Według wynalazku surowy naftalen rozpuszcza się w podwyższonej temperaturze w rozpuszczalniku, a uzyskany roztwór schładza aż do pełnego wydzielenia fazy stałej. Korzystne jest przy tym prowadzenie etapu chłodzenia w sposób powolny. Ważną cechą użytych rozpuszczalników jest zdolność do tworzenia w nich podczas krystalizacji

dużych kryształów naftalenu. Oddziela się je od ługów pokryształizacyjnych jednym ze znanych sposobów np. przez odsączanie z zastosowaniem nuczcy. Otrzymane w wyniku sączenia kryształy naftalenu pokryte są warstewką bogatych w zanieczyszczenia ługów pokryształizacyjnych. Z tego względu korzystne jest przemycie uzyskanego osadu niskowrzącym rozpuszczalnikiem, a najlepiej metanolem i/lub etanolem.

Zabieg ten podwyższa końcową jakość oczyszczonego naftalenu, jak też ułatwia jego suszenie. Z uzyskanych roztworów przemylających regeneruje się niskowrzący rozpuszczalnik, pozostałość zaś, składającą się głównie z zanieczyszczonego naftalenu i użytego do kryształizacji rozpuszczalnika, można połączyć z ługami macierzystymi. Po wydestylowaniu części rozpuszczalnika, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem, z ługów tych można wydzielić drugą frakcję naftalenu, charakteryzującą się gorszymi wskaźnikami jakości.

Z ciekłej pozostałości po drugiej kryształizacji można oddestylować resztę rozpuszczalnika, a wydzielony przy tym naftalen o znacznej zawartości zanieczyszczeń zagospodarować np. na instalacji smoły węglowej. Zregenerowany rozpuszczalnik nadaje się do ponownego wykorzystania w procesie kryształizacji.

Podczas wydzielania naftalenu z surowca o niskiej jego zawartości, np. z oleju naftalenowego, proces można ograniczyć do wydzielenia jednej frakcji kryształów.

Przykład I. 1000 g naftalenu gatunku destylowanego rozpuszczono na gorąco w 900 ml furfuru. Uzyskany roztwór pozostawiono do kryształizacji na kilka godzin w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu tego etapu, otrzymany osad odsączono i przemyto na sączku 950 ml metanolu. Przemylanie osadu polegało na zalaniu warstwy kryształów metanolu i pozostawieniu ich na określony czas, dostateczny do przejścia do odbieralnika cieczy znajdującej się na sączku. Tak postępowano aż do wyczerpania się całej ilości alkoholu przeznaczonego na przemycie.

Poszczególne fazy mycia kończono odsysaniem pod próżnią resztek alkoholu. Otrzymany osad po wysuszeniu ważył 700 g (I frakcja). Popłuczyny metanolowe poddano destylacji w celu odzyskania metanolu, pozostałość zaś, składającą się głównie z naftalenu i furfuru, połączono z przesączem po oddzieleniu kryształów naftalenu. W kolejnej fazie procesu, przesącz ten poddano destylacji próżniowej na kolumnie rektyfikacyjnej, w celu wydzielenia części furfuru. Po wydestylowaniu 700 ml furfuru, z ciekłej pozostałości wykrystalizowano osad naftalenu (II frakcja). Osad ten odsączono i przemyto 300 ml metanolu, w sposób podany. Po wysuszeniu otrzymano 205 g naftalenu.

Z popłuczyn otrzymanych podczas mycia kryształów naftalenu (II), oddestylowano metanol, pozostałość zaś połączono z ługami po drugiej kryształizacji. Z ługów tych wydestylowano pod próżnią, na kolumnie rektyfikacyjnej resztę furfuru. Charakterystykę surowca i poszczególnych frakcji naftalenu zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Lp.	Wskaźniki jakości	Surowiec	Naftalen frakcja I	Naftalen frakcja II
1	Temp. krzepnięcia	78,4°C	79,8°C	79,2°C
2	Węglowodory lekkie	0,47	0,012	0,022
3	Tionaften (%)	2,2	0,70	1,95
4	Chinolina (%)	0,20	0,005	0,005
5	Związki kwaśne (%)	0,16	0,005	0,005
	Wydajność (%)	100	70	20,5

Przykład II. 1000 g naftalenu rozpuszczono na gorąco w 900 ml alkoholu furfurylowego. Z roztworu tego, po kryształizacji prowadzonej sposobem podanym w przykładzie I, wydzielono osad, który przesączono i przemyto 1200 ml metanolu. Po wysuszeniu, otrzymano 810 g naftalenu (frakcja I). Otrzymane popłuczyny metanolowe przebrabiono w sposób podany w przykładzie I.

W kolejnej fazie procesu, z ługów po pierwszej kryształizacji oddestylowano na próżniowej kolumnie 659 ml alkoholu furfurylowego. Z pozostałości wydzielono kryształy naftalenu, które po odsączeniu przemyto 180 ml metanolu. Po wysuszeniu otrzymano 110 g naftalenu (frakcja II.) Z pozostałych ługów pokryształizacyjnych oddestylowano pod próżnią resztę alkoholu furfurylowego. Charakterystykę surowca wyjściowego i obu otrzymanych frakcji naftalenu zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Lp.	Wskaźniki jakości	Surowiec	Naftalen frakcja I	Naftalen frakcja II
1	Temp. krzepnięcia	78,4°C	79,7°C	78,3°C
2	Węglowodory lekkie	0,47	0,025	0,025
3	Tionaften (%)	2,2	0,9	2,3
4	Chinalina (%)	0,20	0,005	0,005
5	Związki kwaśne (%)	0,16	0,005	0,005
	Wydajność (%)	100	81	11

Przykład III. 1000 g frakcji naftaleniowej rozpuszczono w podwyższonej temperaturze w 700 ml furfurolu. Ciekłą mieszaninę pozostawiono na przeciąg kilku godzin do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad odsączono i przemyto metanolem w ilości 700 ml, w sposób podany w przykładzie I. Po wysuszeniu otrzymano 610 g naftalenu.

Z pozostałości pokryształizacyjnych oddestylowano na kolumnie rektyfikacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem furfurol. Charakterystykę jakościową surowca i otrzymanego czystego naftalenu podano w tabeli 3.

Tabela 3

Lp.	Wskaźniki jakości	Surowiec	Oczyszczony naftalen
1	Temp. krzepnięcia	75,1°C	79,4°C
2	Węglowodory lekkie (%)	2,6	0,010
3	Tionaften (%)	6,3	1,5
4	2-metylotionaften (%)	0,13	0,005
5	Chinolina (%)	0,68	0,044
6	Związki kwaśne (%)	0,17	0,005
	Wydajność (%)	100	61

Przykład IX. 1000 g oleju naftaleniowego o temperaturze krzepnięcia 56°C rozpuszczono na gorąco w 500 ml alkoholu furfurylowego i pozostawiono do krystalizacji w czasie kilku godzin, w temperaturze pokojowej. Wydzielony z roztworu osad odsączono i przemyto 800 ml metanolu. Po wysuszeniu osadu otrzymano 410 g naftalenu. Charakterystykę jakościową surowca i wydzielonego z niego naftalenu podano w tabeli.

Tabela 4

Lp.	Wskaźniki jakości	Surowiec	Wydzielony naftalen
1	Temp. krzepnięcia	56,0	79,1
2	Węglowodory lekkie (%)	1,2	0,03
3	Tionaften (%)	1,5	0,8
4	2-metylonaftalen (%)	9,4	0,8
5	Chinolina (%)	2,9	0,007
	Wydajność	100	41

Przykład V. 500 g naftalenu o temperaturze krzepnięcia 79,5°C rozpuszczono na gorąco w 400 ml furfurolu, a uzyskaną mieszaninę krystalizowano w temperaturze pokojowej w sposób podany w przykładzie I. Otrzymany osad odsączono i przemyto 450 ml metanolu. Po wysuszeniu otrzymano 375 naftalenu (frakcja I). Po oddestylowaniu metanolu z popłuczyn, pozostałość połączono z ługiem macierzystym otrzymanym po oddzieleniu kryształów I frakcji naftalenu.

Z uzyskanej mieszaniny oddestylowano na kolumnie jak w przykładzie I 280 ml furfurolu. Z pozostałości po destylacji wykryształizowano naftalen. Po jego odsączeniu, przemyciu metanolem w ilości 1:0 ml i wysuszeniu, otrzymano 87,5 g naftalenu (frakcja II). Ługi po odsączeniu drugiej frakcji naftalenu poddano destylacji, aż do całkowitego oddzielenia furfurolu.

Pozostałość w kolbie wylano i wykryształizowano otrzymując frakcję pozostałości o temperaturze krzepnięcia 74,5°C i zawartości tionaftenu 8,5%. Charakterystykę surowca wyjściowego i otrzymanej I i II frakcji naftalenu zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Lp.	Wskaźniki jakości	Surowiec	Naftalen I frakcja	Naftalen II frakcja
1	Temp. krzepnięcia	79,5	80,0	79,2
2	Tionaften (%)	0,9	0,37	1,4
	Wydajność w stosunku do wsadu	100	75,0	17,5

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielenia naftalenu z surowca naftaleniowego przez rozpuszczenie tego surowca na gorąco w rozpuszczalniku, ochłodzenie i wydzielenie kryształów naftalenu, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się ciekłe pochodne furanu pojedynczo lub w mieszaninie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pochodne furanu stosuje się alkohol furfurylowy i/lub furfurol.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do rozpuszczalnika dodaje się 0,5—5% wagowych wody.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wydzielone kryształy naftalenu przemywa się niskowrzącym rozpuszczalnikiem.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako niskowrzący rozpuszczalnik stosuje się metanol i/lub etanol.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z ługów pokryształicznych po wydzieleniu kryształów naftalenu wydestylowuje się część rozpuszczalnika i wydziela pozostały naftalen przez krystalizację.