



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.73 (P. 167569)

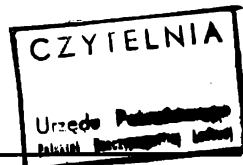
Pierwszeństwo: 23.02.72 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP
C07c 45/24
C07c 49/68

Int. Cl.²
C07C 45/24
C07C 49/68



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer AG. Leverkusen
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób oczyszczania antrachinonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania antrachinonu oraz zużytkowania otrzymywanego w tym sposobie ługu macierzystego.

W procesie oczyszczenia surowego antrachinonu otrzymywanego przez utleniania antracenu znane jest już stosowanie zasad pirydynowych, nitrobenzenu lub aniliny lub ich homologów jako rozpuszczalników. Wymienione rozpuszczalniki mają jednak duże wady, a mianowicie oprócz nieprzyjemnego zapachu, ich stężenia w miejscu pracy, ze względu na toksyczność mogą wynosić najwyżej dla pirydyny 5 ppm, nitrobenzenu 1 ppm, aniliny 5 ppm, co zmusza do stosowania odpowiednio kosztownej aparatury. Ponadto związki te w temperaturze podwyższonej nie są całkowicie trwałe, a za tym przy ich odzyskiwaniu przez destylację występują straty.

Oprócz tego nie można praktycznie odzyskać nieprereagowanego antracenu z antrachinowych ługów macierzystych, ponieważ pozostałość otrzymana po odpędzeniu rozpuszczalnika zawiera oprócz nieprereagowanego antracenu, towarzyszące mu zanieczyszczenia i ich produkty utleniania, a w przypadku utleniania chromianem również składniki nieorganiczne i rozdzielanie takiej pozostałości jest nieopłacalne. Ponadto pozostałość ta koksowata, topniejąca w wysokiej temperaturze i bardzo twarda ze względu na właściwości ściernie stwarza poważny problem aparaturowy.

Stwierdzono, że można wyeliminować trudności technologiczne i straty występujące przy odzyskiwaniu rozpuszczalników stosowanych do oczyszczania surowego antrachinonu, jeżeli do oczyszczania surowego antrachinonu

2

jako rozpuszczalniki stosuje się cykloheksanon i/lub jego homologi metylowe ewentualnie w mieszaninie z cykloheksanolem i/lub homologami metylowymi.

W dalszej części opisu pod określeniem cykloheksanon i cykloheksanol każdorazowo rozumie się również ich homologi metylowe.

Jako domieszkę można stosować już 1 część wagową cykloheksanolu na 9 części wagowych cykloheksanonu, korzystnie jednak stosuje się przeważnie mieszaninę cykloheksanonu z większą zawartością cykloheksanolu. Na ogół stosuje się mieszaniny zawierające 3–7 części wagowych cykloheksanonu i 7–3 części wagowych cykloheksanolu.

Korzystnie, stosunek wagowy rozpuszczalników wynosi 5:5, to jest mieszanina zawiera równe wagowo ilości cykloheksanonu i cykloheksanolu.

W stosunku do surowego antrachinonu stosuje się około 3–8-krotną, korzystnie 4–6-krotną wagowo ilość cykloheksanonu względnie mieszaniny cykloheksanonu z cykloheksanolem.

Według wynalazku proces prowadzi się w sposób polegający na tym, że surowy antrachinon zawierający nieznaczne ilości fenantrenu, fluorenu, antronu i innych 3- lub wielopierscieniowych związków aromatycznych oraz ich produktów utleniania ogrzewa się, mieszając, w odpowiedniej ilości cykloheksanonu lub mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu prawie do temperatury wrzenia rozpuszczalnika względnie mieszaniny rozpuszczalników. Destyluje przy tym woda z nieznaczną ilością rozpuszczalnika zawarta jeszcze w surowym antrachinonie. Wprowa-

dzony antrachinon w większości przechodzi do roztworu razem z zanieczyszczeniami.

Następnie chłodzi się do temperatury pokojowej to jest do około 30°C, przy czym wykrystalizowuje czysty antrachinon, a zanieczyszczenia pozostają w roztworze. Czysty antrachinon odsąca się, odmywa się go od okładowanego ługu macierzystego świeżym cykloheksanem lub mieszaniną cykloheksanon-cykloheksanol i suszy.

Rozpuszczalnik stosowany do przemywania czystego antrachinonu można stosować z korzyścią do oczyszczania surowego antrachinonu w następnym wsadzie. Natomiast odsączony ług macierzysty zawierający oprócz 3- i wielopierścieniowych związków aromatycznych i ich produktów utleniania jeszcze nieznaczne ilości antrachinonu i nieutlenionego antracenu można stosować bardzo korzystnie w znany sposób (opis patentowy RFN nr 389878) do oczyszczania antracenu przed procesem jego utleniania. Oczyszczenie takie przeprowadza się korzystnie w dwóch etapach. Surowy antracen, zawierający przeważnie około 40–70% wagowych antracenu, 55–20% wagowych fenantrenu, 5–10% wagowych karbazolu, akrydyny i innych związków heterocyklicznych zawierających azot oraz 3- i wielopierścieniowych związków karbocyklicznych razem z około podwójną ilością ługu macierzystego otrzymanego przy krystalizacji antrachinonu ogrzewa się, mieszając, do temperatury około 90–100°C to jest prawie do temperatury topnienia fenantrenu, przy czym większość fenantrenu rozpuszcza się i/lub topnieje i miesza z roztworem, następnie chłodzi się do temperatury około 30°C, to jest do temperatury prawie pokojowej, odsąca się tak wstępnie oczyszczony antracen od ługu macierzystego i przemywa około 1/2 do 2 krotną ilością ługu macierzystego pochodzącego z krystalizacji antrachinonu.

Wstępnie oczyszczony antracen wprowadzony do około 1/2–2-krotnej ilości ługu macierzystego z krystalizacji antrachinonu ogrzewa się mieszając, do temperatury od ponad 100°C do temperatury wrzenia rozpuszczalnika względnie mieszaniny rozpuszczalników, zwłaszcza temperatury około 120–150°C, utrzymuje się w tej temperaturze około 15–60, korzystnie około 30 minut, po czym chłodzi się do temperatury pokojowej około 30°C, wykrystalizowany czysty antracen odsąca się i przemywa około 1/2–1-krotną wagowo ilością świeżego rozpuszczalnika to jest cykloheksanonu lub mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu.

Oczywiście tę ostatnią ciecz przemywającą można następnie użyć w drugim etapie oczyszczania antracenu zamiast ługu macierzystego z krystalizacji antrachinonu lub rozcieńczyć tą cieczą ług.

Z ługów macierzystych pochodzących z procesu oczyszczania antracenu można odzyskać rozpuszczalnik względnie mieszaninę rozpuszczalników w znany sposób, np. przez destylację.

Obieg zamknięty rozpuszczalnika przedstawia załączony schemat. Ponieważ już przy szerzowym przeprowadzaniu sposobu według wynalazku tworzy się praktycznie zamknięty obieg rozpuszczalnika, sposób można też prowadzić korzystnie jako operację ciągłą. Stosowanie cykloheksanonu ewentualnie z domieszką cykloheksanolu do oczyszczania antrachinonu ma cały szereg zalet.

Znacznie mniejszą toksyczność rozpuszczalnika stosowanego w sposobie według wynalazku w porównaniu z rozpuszczalnikami stosowanymi obecnie do oczyszczania antrachinonu zmniejsza zagrożenie dla pracowników. Zmniejszone niebezpieczeństwo upraszcza wyposażenie

aparaturowe sposobu ze względu na mniej kosztowne środki techniczne. Ponadto zużywa się mniej energii na obróbkę i odzyskiwanie rozpuszczalnika względnie mieszaniny rozpuszczalników ze względu na niższą temperaturę wrzenia cykloheksanonu i cykloheksanolu w porównaniu z nitrobenzenem i aniliną.

Oprócz tego nieprzereagowany antracen znajdujący się w ługu macierzystym z krystalizacji antrachinonu przy oczyszczaniu surowego antracenu wytrąca się razem z nim i doprowadza do operacji utleniania antracenu. Dodatkową zaletą sposobu jest wyżej opisane wykorzystanie ługu macierzystego z krystalizacji antrachinonu do oczyszczenia antracenu co zaoszczędza zużycie świeżego rozpuszczalnika.

W znanym sposobie do oczyszczania antracenu i antrachinonu stosuje się różne rozpuszczalniki, które należy oddzielnie przerabiać i odzyskiwać co powoduje ich częściowe straty, natomiast w sposobie według wynalazku do obu oczyszczeń stosuje się jeden rozpuszczalnik i tym samym zmniejsza straty rozpuszczalnika przy obróbce względnie odzyskiwaniu.

Przykład I. a) Oczyszczenia antrachinonu. W jednym kilogramie mieszaniny cykloheksanon-cykloheksanol (około 1:1) ogrzewa się do temperatury 160°C 200 g surowego antrachinonu, zawierającego 92,8% wagowych antrachinonu i w podanej temperaturze miesza się przez 1/2 godziny, przy czym oddestylowuje woda zawarta w surowym antrachinonie z małą ilością rozpuszczalnika, a większość antrachinonu rozpuszcza się. Następnie chłodzi się do temperatury 30°C, przy czym antrachinon wykrystalizowuje, krystalizat odsąca się i przemywa 200 ml mieszaniny cykloheksanon-cykloheksanol. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 179 g antrachinonu o zawartości 99,6% wagowych czystej substancji co odpowiada wydajności wynoszącej 96% wprowadzonego antrachinonu (100%).

Ług macierzysty zawiera około 0,9 części wagowej antracenu, 0,3 części wagowej antrachinonu i około 0,4 części wagowej innych zanieczyszczeń.

b) Oczyszczenia antracenu. W 450 ml antrachinonowego ługu macierzystego ogrzewa się do temperatury 100°C 300 g surowego antracenu 52,2% wagowych 100% antracenu; miesza się w tej temperaturze przez 30 minut, następnie chłodzi się do temperatury 30°C. Składniki nierozpuszczalne i ponownie wykrystalizowany antracen odsąca się i przemywa 200 ml antrachinonowego ługu macierzystego. Placek filtracyjny suszy się w temperaturze 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się 160 g antracenu o zawartości 94% wagowych 100% antracenu, co odpowiada 96,1% wagowym wprowadzonego 100% antracenu.

W 275 ml antrachinonowego ługu macierzystego ogrzewa się, mieszając do temperatury 140°C 160 g tak wstępnie oczyszczonego antracenu, miesza się przez około 30 minut w podanej temperaturze, po czym chłodzi się do temperatury 30°C. Następnie odsąca się substancję stałą, przemywa 90 ml czystej mieszaniny cykloheksanon-cykloheksanol (1:1) i suszy w temperaturze 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 147 g antracenu o zawartości 98,3% wagowych 100%-owego antracenu co odpowiada 96% wagowym wprowadzonego wstępnie oczyszczonego antracenu.

Ogólna wydajność antracenu w obu operacjach oczyszczania wynosi 92,2% wagowych wprowadzonego 100% antracenu.

Przykład II.

a) Oczyszczanie antrachinonu. W 3,6 kg cykloheksanonu ogrzewa się do temperatury 156°C 600 g surowego antrachinonu o zawartości 94,6% wagowych 100% antrachinonu i miesza się w tej temperaturze przez 1/2 godziny, przy czym oddestylowują nieznaczne ilości wody zawartej w surowym antrachinonie razem z małą ilością rozpuszczalnika, a większości surowego antrachinonu rozpuszcza się. Następnie chłodzi się do temperatury 30°C, składniki nierozpuszczone oraz ponownie wykrystalizowany antrachinon odsąca się i placek filtracyjny przemywa 700 g cykloheksanonu.

Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 551 g antrachinonu o zawartości 99,6% wagowych antrachinonu (100%) co odpowiada wydajności 96,7% wagowych wprowadzonego 100% antrachinonu.

b) Oczyszczenie antracenu. W 1000 ml ługu macierzystego z oczyszczenia antrachinonu ogrzewa się do temperatury 100°C, 600 g surowego antracenu (54,9% wagowych 100% antracenu) i w podanej temperaturze miesza się przez 30 minut. Następnie chłodzi się do temperatury 30°C, pozostałość i krystalizat odsąca się i przemywa 200 ml ługu macierzystego z oczyszczania antrachinonu. Placek filtracyjny suszy się w temperaturze 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 323 g antracenu o zawartości 93,3% wagowych antracenu 100%, co odpowiada 91,5% wagowym wprowadzonego 100% antracenu.

W 300 ml ługu macierzystego z oczyszczania antrachinonu ogrzewa się do temperatury 140°C 175 g tak wstępnie oczyszczonego antracenu i miesza się w tej temperaturze przez około 30 minut.

Następnie chłodzi się do temperatury 30°C pozostałość i krystalizat odsąca się i przemywa 100 ml czystego cykloheksanonu. Placek filtracyjny suszy się w temperaturze 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 162,5 g antracenu o zawartości 98,9% wagowych 100% antracenu, co odpowiada wydajności 98,9% wagowych wprowadzonego 100% antracenu. Wydajność w obu operacjach odpowiada 90,5% wagowym wprowadzonego 100%-owego antracenu.

Przykład III.

a) Oczyszczanie antrachinonu. W 1 kg mieszaniny izomerów metylocykloheksanonu ogrzewa się do temperatury 174°C 200 g surowego antrachinonu o zawartości 94,4% czystego antrachinonu i miesza się w podanej temperatu-

rze przez 1/2 godziny, przy czym destyluje woda ewentualnie obecna we wsadzie z małą ilością rozpuszczalnika, a surowy antrachinon częściowo rozpuszcza się. Następnie chłodzi się do temperatury 30°C, odsąca się i przemywa 200 ml mieszaniny izomerów metylocykloheksanonu. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 184 g antrachinonu o zawartości 99,6% czystego antrachinonu co odpowiada wydajności 97,1% wsadu.

b) Oczyszczanie antracenu. W 900 ml przesączu z oczyszczenia surowego antrachinonu ogrzewa się do temperatury 100°C 600 g surowego antracenu (zawartość czystej substancji 58,0%) i w podanej temperaturze miesza się przez 1/2 godziny, po czym chłodzi się do temperatury 30°C i sączy. Przemywa się 400 ml tego samego rozpuszczalnika. Placek filtracyjny suszy się w temperaturze 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 353 g antracenu o zawartości 94,6% substancji czystej, co odpowiada 95,9% wsadowego antracenu. Otrzymany antracen w ilości 353 g ogrzewa się do temperatury 140°C w 570 ml przesączu z krystalizacji surowego antrachinonu, miesza się w podanej temperaturze przez 1/2 godziny, chłodzi się do temperatury 30°C, sączy i przemywa się 190 ml mieszaniny izomerów metylocykloheksanonu. Placek filtracyjny suszy się w temperaturze 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 307 g antracenu o zawartości 99,1% wagowych, co odpowiada wydajności 95,9% wsadowego antracenu (100%).

Ogólna wydajność antracenu w obu operacjach oczyszczania wynosi 87,4% wagowych wsadowego antracenu (100%).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania antrachinonu, **znamienny tym**, że do oczyszczania surowego antrachinonu stosuje się jako rozpuszczalnik cykloheksanon i/lub jego homologi metylowe, ewentualnie w mieszaninie z cykloheksanolem i/lub jego homologami metylowymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę 3-7 części wagowych cykloheksanonu i 7-3 części wagowych cykloheksanolu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę równych części wagowych cykloheksanonu i cykloheksanolu.

