[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 15/28
C07C 7/14
C07D209/84

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804079.1

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1229314C

[22] 申请日 2002.1.23 [21] 申请号 02804079.1
[30] 优先权
[32] 2001. 1.24 [33] DE [31] 10103208.0
[86] 国际申请 PCT/EP2002/000605 2002.1.23
[87] 国际公布 WO2002/064533 德 2002.8.22
[85] 进入国家阶段日期 2003.7.24
[71] 专利权人 拉特格斯化学公开股份有限公司
地址 德国卡斯特罗普 - 劳克塞尔
[72] 发明人 托马斯·W·比特纳
乌尔里希·克尼珀斯
康拉德·施托尔岑贝格
约尔格·塔尔比尔斯基
埃德加·富尔曼
弗里德海姆·阿尔斯密尔
沃尔夫冈·贝尔金斯
西格弗里德·吉尔特勒
迪特马尔·肖尔 贝恩德·菲尔豪斯
克劳斯·迪亚勒 鲁道夫·比斯霍夫
阿里·尼克扎德
审查员 张 靖
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 丁业平 王维玉
权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 通过熔融结晶制备蒽和咔唑

[57] 摘要

本发明涉及由蒸馏煤焦油所获得的蒽油或其纯化产物制备蒽和咔唑以及后续产物的方法。 不加入溶剂，将蒽油或纯化产物粗蒽转变为熔融物。使所述熔融物冷却至咔唑和蒽的结晶点以下。 将如此获得的结晶产物从液相中分离出来并蒸馏所获得的结晶产物以获得纯蒽和纯咔唑。

ISSN1008-4274

1. 一种由煤焦油蒸馏过程中所获得的蒽油或其纯化产物粗蒽制备蒽和咔唑及其后续产物蒽醌的方法，其特征在于不加入溶剂，将蒽油或其纯化产物粗蒽转化为熔融物，使所述熔融物冷却至咔唑和蒽的结晶点以下，将所获得的结晶产物从液相中分离并蒸馏结晶产物，以获得纯蒽和纯咔唑。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于以二至四个步骤进行所述熔融结晶。

3. 权利要求 2 所述的方法，其特征在于通过二步或三步进行所述熔融结晶。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于在板式结晶器上进行熔融结晶。

5. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于在结晶板上结晶出 55-65 重量%的熔融物并分离残余的熔融物。

6. 权利要求 4 所述的方法，其特征在于使晶体产物在结晶板上发汗并且使 10%先前在结晶板上固化的物质排出，并再次冷却结晶板。

7. 权利要求 5 所述的方法，其特征在于使晶体产物在结晶板上发汗并且使 10%先前在结晶板上固化的物质排出，并再次冷却结晶板。

8. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于使用起始沸点高于 300℃的蒽油作为原料。

9. 权利要求 8 所述的方法，其特征在于将残留的二苯并呋喃作为蒸馏分离蒽-咔唑混合物过程中的塔顶产物分离。

10. 权利要求 1 或 9 所述的方法，其特征在于再结晶通过蒸馏获得的蒽馏分。

11. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于将所获得的纯蒽氧化成蒽醌。

12. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于将所获得的纯咔唑、纯蒽或蒽醌造粒并再次研磨。

通过熔融结晶制备蒽和咔唑

技术领域

本发明涉及通过熔融结晶制备咔唑和蒽的方法。

咔唑是制备染料、颜料、杀虫剂和聚合物的中间产品。咔唑最重要的应用是紫罗兰 23 和海昌蓝 R。紫罗兰 23 颜料的特征是颜色强度和耐晒性高。它是生产印刷油墨和汽车漆以及着色塑料，如聚氯乙烯的主要成分。海昌蓝 R 是一种极其适合染棉材料的重要的耐晒染料。在氧化成蒽醌以后，蒽是用于制备蒽醌染料的起始物质，蒽醌的不褪色性能是非常好的。自从染料化学产生以来，它们已成为除偶氮染料以外最重要的一类颜料。

DE 196 13 497C1 描述了通过结晶和气相蒸馏由煤焦油中的蒽油制备蒽醌和咔唑，上述制备方法的基础是在 120~210℃的范围内使用溶剂。由于溶剂的再蒸馏消耗大量能量，这些方法是非常昂贵的。

DE 19 633 609A1 中所描述的催化合成咔唑的方法在经济上无法与从煤焦油制备咔唑的方法竞争。DE 757 530A1 所描述的通过氢化煤焦油中的粗蒽制备蒽和咔唑的方法从成本的角度考虑目前是没有竞争力的。EP 799 813A1 描述了通过精馏制备不含苯并呋喃的蒽或蒽醌的方法。

发明概述

本发明的目的是从煤焦油产品，如粗蒽和蒽油制备不含苯并呋喃的纯色的纯蒽和咔唑，并且能够提高产率和改进能量效率。

上述目的通过由煤焦油蒸馏过程中所获得的蒽油或粗蒽制备蒽、

咔唑和可能的后续产物，如蒽醌的方法实现，其中使熔融的粗蒽或蒽油结晶，以及从液相中分离晶体产物并蒸馏，以获得纯蒽和纯咔唑。

采用本发明的方法，能够在不使用溶剂的条件下获得高纯度的蒽和咔唑，并且产物中不含通常存在于蒽油中的低沸点组分。

具体而言，本发明方法是一种由煤焦油蒸馏过程中所获得的蒽油或其纯化产物粗蒽制备蒽和咔唑及其后续产物蒽醌，其特征在于不加入溶剂，将蒽油或其纯化产物粗蒽转化为熔融物，使所述熔融物冷却至咔唑和蒽的结晶点以下，将所获得的结晶产物从液相中分离并蒸馏结晶产物，以获得纯蒽和纯咔唑。

本发明方法中，还以二至四个步骤进行所述熔融结晶，优选通过二步或三步进行所述熔融结晶。

本发明方法中，还在板式结晶器上进行熔融结晶，特别地，结晶出 55-65 重量%的熔融物并分离残余的熔融物。

本发明方法中，还使晶体产物在结晶板上发汗并且使 10%先前在结晶板上固化的物质排出，并再次冷却结晶板。

本发明方法中，还使用起始沸点高于 300℃的蒽油作为原料，并且优选将残留的二苯并呋喃作为蒸馏分离蒽-咔唑混合物过程中的塔顶产物分离。

本发明方法中，还再结晶通过蒸馏获得的蒽馏分。

本发明方法中，还将所获得的纯蒽氧化成蒽醌。

本发明方法中，还将所获得的纯咔唑、纯蒽或蒽醌造粒并再次研

磨。

优选实施方案的详细描述

本发明方法的起始物质是粗蒽或蒽油。粗蒽由煤焦油蒸馏过程中产生的蒽油获得。煤焦油的蒸馏和粗蒽的制备描述在，例如Franck/Collin, Steinkohlenteer[煤焦油],Springer-Verlag 1968 中。可以按照已知的方法通过例如在搅拌结晶器中冷却结晶，然后离心分离从蒽油中制备粗蒽。通过这种方法，获得粗蒽 30。根据本发明的优选实施方案，通过静态熔融结晶制备粗蒽。但是，本发明方法的起始原料也可以是蒽油。例如，可以在前述的煤焦油蒸馏过程中从低沸点油中提取此种蒽油。

在结晶器，优选静态结晶器中将蒽油缓慢冷却至 100~20℃。同时，蒽、咔唑和菲在结晶器的表面结晶。在使熔融物冷却至 60~20℃后，从结晶器中提取出非固化的残余油。然后缓慢加热位于结晶器表面的结晶层。在结晶产物的加热过程中，杂质、隙间液体和晶体中所含的外来分子被熔融并从其余的晶体层中排出。持续进行这一称作发汗(Sweating)的过程直至排出足够数量的晶体产物，如 1~20 重量%。例如，通过结晶器中贮油槽的水平可观察发汗出的油的数量。

令人惊奇的是，即使没有通常所加入的溶剂也没有沸程在280~300℃的油，如芴和苊，上述纯化步骤也可完成，所述芴和苊油含有首先干扰由蒽制备蒽醌的二苯并呋喃。

在排出发汗油以后，充分熔融残余晶体产物并收集。此种油的组成相当于通常所制备的粗蒽。

可以按照上文所述方法，通过进一步结晶的步骤纯化该物质。根据所需要的产品质量，再进行上文所述熔融结晶中的熔融二至四次。同时，从形成混合晶体的目标产物蒽和咔唑中分离菲。优选在再次结

晶步骤中的结晶和熔融温度比前一次步骤的温度升高。

本发明的方法能够用于多种蒽油或粗蒽是有利的。所使用的馏分可以具有浓度范围为 5~40 重量%的蒽，3~25 重量%的咔唑和高达 35 重量%的菲。所获得的产物是浓度为所有参与反应物质总量的 5~1%的蒽-咔唑混合物。

用已知的方法对所获得的晶体产物进行蒸馏，分离出纯蒽和纯咔唑。此种蒸馏描述在，例如 DE196 13 497C1 中，但该文献是从粗蒽开始。优选在真空，特别优选在填充塔中进行蒽、咔唑以及少量菲的混合物的蒸馏，以避免被覆层(coating)和变色并使能耗最低。蒸馏塔具有至少约 60 个理论塔板。含有纯蒽的馏分在蒸馏塔上层的侧出口收集，含有纯咔唑的馏分在蒸馏塔的下层侧出口收集。蒽馏分的沸点是 335~345℃（常压），咔唑馏分的沸点是 345~370℃（常压）。

为提高蒽的纯度，可以在下游结晶中再结晶热液态蒽馏分。同时，分离共沸菲的上次残留物，从而将蒽的纯度提高至 96~99.5%或更高。经过此种处理的含有菲的馏分可以进行再结晶，以提高产率。

本发明的方法还允许使用初始沸点高于 300℃的蒽油作为起始物质。在熔融结晶以后仍然存在的残留二苯并呋喃可以在后续蒸馏分离蒽/咔唑混合物的过程中作为塔顶产物分离。

可以按照已知的方法，如通过氧气和过氧化氢将蒽氧化成蒽醌。其他方法，如气相氧化法描述在 H.-G.Franck, J.W. Stadelhofer, Industrielle Aromatenchemie[工业芳香物质化学] Springer-Verlag (1987)，第 358-360 页。

下列实施例将更详细地说明本发明，而不限制本发明。

实施例

在加热器中将含有 7%蒽、25.1%菲和 3.3%咔唑的蒽油加热至约200℃。所获得的熔融物从加热器泵送至板式结晶器(plate crystallizer)中。所述结晶板最初也具有约 200℃的温度，然后冷却。熔融物在结晶板上结晶。然后以部分结晶的熔融物再次转化为液体并排出的方式稍微加热结晶板。所排出的熔融物约占在结晶板中结晶物质的 10 重量%。收集发汗出的部分并可在粗蒽制备中再循环。

再次加热结晶板上残留的物质，液化至熔融物并泵送至第二个结晶器的结晶板上再次结晶。所述结晶板的初始温度高于蒽-咔唑混合物的熔融温度，然后冷却。熔融物结晶并且约占结晶物质 10%的部分被再次发汗出来。在该第二个结晶步骤中发汗出的物质可以在第一个结晶步骤中循环使用。

再次熔融第二个结晶步骤中经发汗后所获得的物质，并转移到第三个结晶器。结晶该物质并进行重新发汗。发汗出的物质可以在第二个结晶步骤中循环使用。

残余物质约含有 63%蒽、33%咔唑和 2%菲。

与通常在明显更低的温度（50~150℃）使用的溶剂结晶相比，在本发明的高温熔融结晶中需要大约等量的能量用于加热和冷却过程。通过省却溶剂，减少了被加热和冷却的物质量，使得更高的温度不需要消耗更多的能量。然而，在分离蒽和咔唑的后续蒸馏中，通过省却溶剂，降低了能耗，使得总能耗降低至通常悬浮结晶能量消耗的 50%以下。

由于详细说明和描述了本发明的优选实施方案，对本发明进行各种修改和改进对本领域的技术人员而言将是明显的。因此，应对本发明的实质和范围进行广义的解释，并且本发明的范围仅由后附权利要求而不是上文的说明书限定。