



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.VIII.1966 (P 116 226)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.X.1968

Kl. 12 o, 1/04

MKP C 07 c 7/14

UKD

Twórca wynalazku: mgr inż. Bronisław Kawalec

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Fizycznej),
Warszawa (Polska)

**Sposób oddzielania 1-metylnaftalenu od 2-metylnaftalenu,
zawartych w mieszaninach monometylnaftalenów**

1

Najprostszą ze znanych dotychczas metod oddzielania mieszaniny 2-metylnaftalenu od 1-metylnaftalenu zawartych w mieszaninach monometylnaftalenów jest krystalizacja w obniżonych temperaturach. Ponieważ temperatura krzepnięcia 2-metylnaftalenu wynosi 34°C i jest znacznie wyższa od temperatury krzepnięcia 1-metylnaftalenu, która wynosi -30°C, przy czym oba izomery tworzą eutektyk doskonały o składzie 80% 1-metylnaftalenu i temperaturze krzepnięcia -40°C, przeto teoretycznie możliwe jest wydzielanie z mieszaniny obu izomerów, wzbogaconej w 2-metylnaftalen, znacznej części tego ostatniego, na drodze krystalizacji w granicach temperatur od +34 do -40°C. W praktyce natomiast wskutek dużych przechłódzeń roztworu i znacznej jego lepkości prowadzenie krystalizacji aż do punktu eutektycznego jest bardzo utrudnione i w związku z tym w roztworze pozostaje znacznie więcej niż 20% 2-metylnaftalenu.

Wydzielenie 1-metylnaftalenu na drodze krystalizacji teoretycznie byłoby możliwe jedynie w granicach temperatur od -30 do -40°C i to w przypadku, gdyby zawartość jego w mieszaninie przekraczała 80%. W praktyce jednak ze względu na wspomniane przechłody i wysoką lepkość roztworu w niskich temperaturach prowadzenie krystalizacji jest bardzo utrudnione nawet podczas oczyszczania czystego technicznego 1-metylnaftalenu o zawartości powyżej 90% tego składnika.

2

W związku z tym zwrócono uwagę na możliwość zastosowania krystalizacji kompleksów w miejsce czystych substancji w celu ułatwienia procesu rozdzielania monometylnaftalenów.

Opierając się na pracach B. W. Mienszutkina (Żurnal Russkogo Fizyko-Chimicznego Obszczestwa rok 1911 i 1912), który badał kompleksy utworzone przez chlorek antymonawy z węglowodarami aromatycznymi, głównie homologami benzenu, wykonano badania nad równowagami ciecz — ciało stałe w układach utworzonych z 1-metylnaftalenu, 2-metylnaftalenu i chlorku antymonawego i stwierdzono, że w układach tych tworzą się połączenia międzycząsteczkowe, w których na jedną cząsteczkę węglowodoru przypadają dwie cząsteczki chlorku antymonawego.

Oznaczono temperatury krzepnięcia tych kompleksów i stwierdzono, że są one znacznie wyższe od temperatur krzepnięcia czystych związków, przy czym kompleks 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym krzepnie w temperaturze 75°C, a kompleks 2-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym w temperaturze niższej i wynoszącej 54°C.

Wyniki badań nad równowagą ciecz — ciało stałe w układzie utworzonym z kompleksu 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym i kompleksu 2-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym wykazały, że w punkcie eutektycznym układ ten wykazuje zawartość kompleksu 1-metylnaftalenu 27% wagowych, a temperatura krzepnięcia 51°C.

Prowadząc zatem krystalizację w układzie kompleks 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym — kompleks 2-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym otrzymuje się kryształy kompleksu 1-metylnaftalenu, o ile stężenie 1-metylnaftalenu w mieszaninie wyjściowej przekracza 27%. Jak wykazały dalsze badania, stała równowagi reakcji podwójnej wymiany w środowisku wolnych metylnaftalenów i ich związków z chlorkiem antymonawym jest przesunięta w stronę tworzenia się kompleksu 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym. Stwarza to dodatkowo korzystne warunki dla wydzielania kompleksu 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym i pozwala na stosowanie niedomiaru chlorku antymonawego i prowadzenie krystalizacji kompleksu 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym w obecności niezwiązanego w postaci kompleksu 2-metylnaftalenu.

Tak więc według wynalazku z frakcji metalonaftalenu lub z innej mieszaniny zawierającej monometylnaftaleny wydziela się 1-metylnaftalen w postaci kompleksu z chlorkiem antymonawym na drodze krystalizacji, natomiast 2-metylnaftalen krystalizuje się w postaci niezwiązanej, przy czym do rozłożenia połączeń kompleksowych stosuje się kwas solny lub inny znany sposób.

Sposobem według wynalazku 1-metylnaftalen i 2-metylnaftalen przekształca się w związek kompleksowy przez wprowadzenie do mieszaniny mononaftalenów chlorku antymonawego w ilości potrzebnej do związania w kompleks zarówno 1-jak i 2-metylnaftalenu, lub w ilości niezbędnej do związania tylko 1-metylnaftalenu, po czym mieszaninę ogrzaną do temperatury około 75°C oziębia się i wydziela z niej na drodze krystalizacji w temperaturze około 55°C najpierw kompleks 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym, który rozkłada się kwasem solnym wydzielając 1-metylnaftalen, a pozostały ług pokrystalizacyjny zawierający 2-metylnaftalen lub jego kompleks z chlorkiem antymonawym zadaje się kwasem solnym, po czym z uzyskanej mieszaniny wydziela się na drodze krystalizacji w temperaturze 30—40°C czysty 2-metylnaftalen, a ług pokrystalizacyjny zawraca ewentualnie do procesu.

W przypadku wiązania w kompleks tylko 1-metylnaftalenu stosuje się chlorek antymonawy w takiej ilości, ażeby jego stosunek molowy do 1-metylnaftalenu wynosił jak 2:1, zaś w przypadku wiązania w kompleks 1- i 2-metylnaftalenu chlorek antymonawy stosuje się w ilości takiej, ażeby stosunek molowy tych wiązanych mononaftalenów do chlorku wynosił 1:4.

Otrzymany sposobem według wynalazku kompleks 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym korzystnie jest przed rozłożeniem oczyścić przez krystalizację z czterochlorku węgla lub innego bezwodnego rozpuszczalnika, w celu usunięcia ługu macierzystego.

Badania rozpuszczalności kompleksów 1- i 2-metylnaftalenów z chlorkiem antymonawym w czterochlorku węgla wykazały, że pierwszy z tych kompleksów rozpuszcza się nieco gorzej niż drugi co polepsza dodatkowo efekt rozdzielania obu tych związków.

Przykład I. Do 1000 g mieszaniny składającej się z 70% 1-metylnaftalenu i 30% 2-metylnaftalenu dodaje się chlorku antymonawego w ilości 4000 g wystarczającej dla całkowitego związania obu składników, po czym ogrzewa się do około 75°C i wychładza do około 55°C, w tym czasie wykrystalizują czyste kryształy kompleksu 1-metylnaftalenu w ilości około 300 g. Po ich oddzieleniu, ług macierzysty o składzie 30% kompleksu 1-metylnaftalenu i 70% kompleksu 2-metylnaftalenu zadaje się kwasem solnym celem rozłożenia kompleksów i wydzielenia wolnych monometylnaftalenów. Reakcja rozłożenia kompleksu przebiega ilościowo w temperaturze od 40 do 60°C.

Z mieszaniny tej której temperatura krystalizacji wynosi około 10°C krystalizuje czysty 2-metylnaftalen w temperaturze do -40°C, przy czym otrzymuje się ług pokrystaliczny o zawartości 70% 1-metylnaftalenu. W ten sposób cykl rozdzielania monometylnaftalenów zamyka się i operację można prowadzić od nowa aż do pełnego rozdzielania mieszaniny.

Przykład II. Do 1000 g mieszaniny składającej się z 50% 1-metylnaftalenu i z 50% 2-metylnaftalenu, dodaje się chlorku antymonawego w ilości 2000 g niezbędnej do związania całej ilości 1-izomeru. W wyniku powstaje mieszanina o składzie: 80% kompleksu 1-metylnaftalenu i 20% 2-metylnaftalenu. Temperatura krystalizacji tej mieszaniny wynosi około 70°C. Schładzając tę mieszaninę od około 70 do około 15°C otrzymuje się czyste kryształy kompleksu 1-metylnaftalenu w ilości około 2000 g oraz ług macierzysty o zawartości 50% kompleksu 1-metylnaftalenu. Rozkładając go następnie kwasem solnym w temperaturze od 40—60°C otrzymuje się mieszaninę o zawartości 25% 1-metylnaftalenu i 75% 2-metylnaftalenu, z której znowu prostym schładzaniem można wykrystalizować czysty 2-metylnaftalen.

W ten sposób stosując naprzemian krystalizację 1-metylnaftalenu w postaci kompleksu z chlorkiem antymonawym i krystalizację czystego 2-metylnaftalenu można rozdzielić mieszaniny o dowolnym składzie na czyste składniki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania 1-metylnaftalenu od 2-metylnaftalenu, zawartych w mieszaninach monometylnaftalenów, **znamienny tym**, że 1-metylnaftalen i 2-metylnaftalen przekształca się w związek kompleksowy przez wprowadzenie do mieszaniny monometylnaftalenów chlorku antymonawego w ilości niezbędnej do związania w kompleks 1-metylnaftalenu lub w ilości potrzebnej do związania w kompleks zarówno 1-metylnaftalenu jak i 2-metylnaftalenu, po czym mieszaninę ogrzaną do temperatury około 75°C oziębia się i wydziela z niej na drodze krystalizacji w temperaturze 55°C najpierw w kompleks 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym, który rozkłada się kwasem solnym na 1-metylnaftalen, a pozostały ług pokrystalizacyjny zawierający 2-metylnaftalen lub kompleks 2-metylnaftalenu z chlorkiem antymonawym

wym oraz resztą niewykrystalizowanego kompleksu 1-metylnaftalenu z chlorkiem antymonowym zadaje się kwasem solnym, po czym z uzyskanej mieszaniny wydziela się na drodze krystalizacji w temperaturze od +30 do -40°C czysty 2-metylnaftalen, a ług pokrystalizacyjny zwraca ewentualnie do procesu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu związania w związek kompleksowy 1-metylnaftalenu, do mieszaniny monometylnaftalenów wprowadza się chlorek antymonawy w takiej ilości, ażeby jego stosunek molowy do 1-metylnaftalenu wynosił 2:1.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu związania w związek kompleksowy 1- i 2-metylnaftalenu, do mieszaniny monometylnaftalenów wprowadza się chlorek antymonawy w takiej ilości, ażeby stosunek molowy 1- i 2-metylnaftalenu do chlorku wynosił 1:4.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymany kompleks 1-metylnaftalenu najpierw oczyszcza się przez krystalizację z czterochlorku węgla lub innego bezwodnego rozpuszczalnika, a następnie dopiero rozkłada kwasem solnym.