

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54172

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 1/04

Zgłoszono: 06.VIII.1966 (P 115 991)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c

4/00

Opublikowano: 30.IX.1967

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Witold Tęcza, mgr inż. Irena John,
mgr Wiesława Orzechowska, doc. dr Zygmunt
Lisicki

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Sposób odzyskiwania naftalenu z kwasów odpadkowych pochodzących z rafinacji naftalenu stężonym kwasem siarkowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania naftalenu z kwasów odpadkowych pochodzących z procesu oczyszczania naftalenu stężonym kwasem siarkowym.

W procesie rafinacji naftalenu lub mieszanin zawierających naftalen stężonym kwasem siarkowym, otrzymuje się jako produkt odpadowy kwas porafinacyjny, który jest mieszaniną nieprzereagowanego kwasu siarkowego z polimerami i kwasami sulfonowymi naftalenu. Jak wiadomo proces oczyszczania naftalenu stężonym kwasem siarkowym przebiega w temperaturze powyżej 80°C, w związku z tym podczas procesu rafinacji naftalenu obok reakcji polimeryzacji związków nienasyconych i sulfonowania połączeń siarkowych, przebiegają również reakcje sulfonacji naftalenu.

Ze wzrostem temperatury procesu rafinacji oraz ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego wzrasta także ilość naftalenu ulegającego reakcji sulfonowania, co powoduje zwiększanie się zawartości kwasu naftaleno-sulfonowego w kwasie odpadowym w postaci izomeru kwasu α -naftaleno-sulfonowego i kwasu β -naftaleno-sulfonowego. Znanym jest fakt, że w temperaturze poniżej 100°C sulfonowanie naftalenu przebiega głównie w kierunku tworzenia kwasu α -naftaleno-sulfonowego. Ponieważ proces rafinacji naftalenu kwasem siarkowym przebiega w temperaturze poniżej 100°C, dlatego też w procesie rafinacji naftalenu powstaje głównie kwas α -naftaleno-sulfonowy. Temperatura

2

i czas procesu rafinacji oraz stężenie kwasu siarkowego wywierają zasadniczy wpływ zarówno na ilość powstających sulfokwasów jak i na ich rodzaj.

Z tego względu w warunkach przemysłowych, gdzie proces rafinacji naftalenu prowadzony jest zazwyczaj w sposób periodyczny, co znacznie komplikuje dokładność przestrzegania poszczególnych parametrów rafinacji, ilości oraz skład odpadkowych kwasów porafinacyjnych jest różny mimo stosowania tego samego surowca do rafinacji. Odpadowe kwasy porafinacyjne pochodzące z rafinacji naftalenu ze względu na swój skład są bardzo uciążliwym odpadem, który bardzo często likwidowany jest poprzez wywiezienie na hałdy.

Próby regeneracji kwasu siarkowego z odpadkowych kwasów porafinacyjnych przeprowadzane sporadycznie w niektórych zakładach przemysłowych nie mają większego znaczenia ze względu na niską jakość otrzymywanego kwasu siarkowego oraz trudności aparaturowe wynikłe z powodu konsystencji tych odpadów. W trakcie badań nad przerobem odpadkowych kwasów porafinacyjnych nieoczekiwanie okazało się, że z odpadów tych można odzyskiwać naftalen na drodze hydrolizy kwasów naftaleno-sulfonowych za pomocą przegrzanej pary wodnej. Ilość odzyskiwanego naftalenu uzależniona jest od właściwości i składu kwasów porafinacyjnych.

Wiadomo, że reakcja hydrolizy sulfokwasów naft-

talenu przebiega szybko szczególnie w obecności kwasu mineralnego jak np. w obecności kwasu siarkowego, przy czym szybkość hydrolizy kwasu α -naftaleno-sulfonowego jest większa niż szybkość hydrolizy kwasu β -naftalenosulfonowego. Ponieważ jak powyżej zaznaczono, w odpadkowym kwasie porafinacyjnym z rafinacji naftalenu większość sulfokwasów naftalenu występuje w postaci kwasu α -naftaleno-sulfonowego, dlatego też hydrolizie będzie ulegał głównie ten izomer.

Sposobem według wynalazku kwasy odpadkowe ogrzewa się do temperatury 130—200°C przy jednoczesnym doprowadzaniu przegrzanej pary wodnej o temperaturze 130—200°C przy czym powstający w wyniku hydrolizy naftalen zostaje natychmiast odpędzony ze środowiska reakcyjnego na drodze destylacji z parą wodną. Ogrzewanie oraz doprowadzanie przegrzanej pary wodnej prowadzi się tak długo, aż naftalen przestanie destylować. Z destylatu wydziela się naftalen przez ochłodzenie.

W sposobie według wynalazku połączono więc w jeden zabieg znane i prowadzone dotychczas niezależnie od siebie procesy hydrolizy kwasów naftaleno-sulfonowych i oddestylowania z parą wodną naftalenu.

Przykład I. Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w doprowadzenie przegrzanej pary wodnej i połączonej z chłodnicą wodną, odważa się 500 g ciekłych kwasów porafinacyjnych z rafinacji kwasowej naftalenu. Ciężar właściwy surowca $d = 1.358 \text{ g/cm}^3$, zawartość wolnego kwasu siarkowego i sulfokwasów wynosi 45,5% wagowych. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 140°C i jednocześnie doprowadza przegrzaną parę wodną

o temperaturze 160—200°C. Wytworzony w procesie hydrolizy naftalen oddestylowuje się w tym zakresie temperatur w znany sposób z doprowadzaną parą wodną aż do zaniku naftalenu w destylacie. Po schłodzeniu i oddzieleniu wody otrzymuje się 75 g naftalenu o temperaturze krzepnięcia 78,8°C.

Przykład II. Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę wodną i doprowadzenie przegrzanej pary wodnej odważa się 500 g ciekłych kwasów porafinacyjnych z rafinacji naftalenu kwasem siarkowym, o ciężarze właściwym $d = 1.426 \text{ g/cm}^3$ i o zawartości kwasu siarkowego i sulfokwasów wynoszącej 52,4% wagowych. Całą mieszaninę podgrzewa się do temperatury 140°C, jednocześnie doprowadza się przegrzaną parę wodną o temperaturze 160—200°C. Powstały w wyniku reakcji desulfonacji sulfokwasów naftalen oddestylowuje z parą wodną. Po schłodzeniu destylatu i oddzieleniu wody otrzymuje się 25 g naftalenu o temperaturze krzepnięcia 78,4°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania naftalenu z kwasów odpadkowych pochodzących z rafinacji naftalenu stężonym kwasem siarkowym **znamienny tym**, że do ogrzanych do temperatury 130—200°C kwasów odpadkowych wprowadza się przegrzaną parę wodną o temperaturze 130—200°C w celu shydrolizowania kwasów naftalenosulfonowych do naftalenu i jednoczesnego oddestylowania naftalenu z parą wodną, po czym z destylatu po oziębieniu wyodrębnia się naftalen.