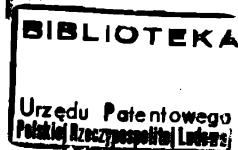


COYC Y10



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46263

Kl. 12 o, 1/04
Kl. internat. C 07 c

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla *)

Zabrze, Polska

Sposób otrzymywania fenantrenu i karbazolu o wysokich czystościach

Patent trwa od dnia 11 października 1960 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania wzbogaconego fenantrenu, a także wzbogaconego karbazolu od antracenu na drodze ekstrakcji i krystalizacji z selektywnego rozpuszczalnika.

W literaturze są opisane stosunkowo proste metody wyodrębniania i wzbogacania fenantrenu oraz karbazolu ze smół koksowniczych do produktów o zawartości około 90% czystego produktu. Otrzymywanie zaś produktów bardzo czystych, a więc powyżej 99% czystości z surowców wzbogaconych było możliwe dotychczas tylko przy stosowaniu metod chemicznych w kombinacji z fizycznymi, bez względu na sposób wzbogacania fenantrenu czy karbazolu, bowiem antracen występujący jako główne zanieczyszczenie może być ilościowo usunięty np. z fenantrenu tylko w reakcji z bezwodnikiem

maleinowym i krystalizacji otrzymanej mieszaniny z odpowiednio dobranego rozpuszczalnika. Metoda ta ze względu na wysoką cenę bezwodnika maleinowego jest droga, wskutek czego znajduje zastosowanie przy oczyszczaniu surowców zawierających małe ilości antracenu, rzędu 2—3%. Konieczność uzyskiwania jednak fenantrenu o tak niewielkim zanieczyszczeniu antracenenem, np. za pomocą dotychczas stosowanych selektywnych rozpuszczalników, zwłaszcza alkoholu metylowego lub bezwodnego acetonu na skutek wielokrotnego powtarzania krystalizacji, prowadzi do dużych strat surowca oczyszczanego i rozpuszczalnika co jeszcze bardziej podraża tę metodę.

W holenderskim opisie patentowym nr 74130 opisano wprawdzie sposób otrzymywania wysokoprocenowego karbazolu na drodze ekstrakcji surowego antracenu najpierw toluenem, a następnie bezwodnym acetonem, ale w tym przypadku otrzymuje się karbazol zanieczyszczony prawdopodobnie metylokarbazolami, którego to

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Leon Lewicki i inż. Anna Orzechowska.

faktu nie uwzględnia się w dotychczas stosowanej analizie ilościowej przeliczając całość na karbazol podwyższając zatem wynik. Tak np. 9,1% mola 2-metylokarbazolu obniża temperaturę topnienia karbazolu z 244,8° na 241°C, podczas gdy 9,5% mola antracenu obniża ją do 238°C. Temperatura topnienia karbazolu określonego w powyższym opisie patentowym jako karbazol powyżej 97%-owy, leży właśnie w granicach od 233° do 238°C.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wzbogacony fenantren lub karbazol poddaje się jednorazowej ekstrakcji wodnym roztworem acetonu w temperaturze 20—40°C, a następnie krystalizacji z tego rozpuszczalnika, przy czym do oczyszczania fenantrenu stosuje się aceton około 80%-owy, a w przypadku karbazolu aceton około 90%-owy. Warunkiem koniecznym jest, aby produkt wyjściowy był dobrze odolejony i ewentualnie wolny od rozpuszczalników organicznych nie mieszczących się z wodą, w przeciwnym bowiem przypadku może nastąpić rozwarstwienie z wydzieleniem wody.

Zdolności selektywnego rozpuszczania w układzie aceton — woda nie były dotychczas znane i wykorzystywane w technologii przerobu smoły koksowniczej na czyste produkty. Podane w literaturze np. w czasopiśmie „Koks, smoła, gaz” Nr. 5 str. 158, 1960 r., rozpuszczalności karbazolu, fenantrenu czy antracenu odnoszą się wyłącznie do acetonu czystego. Stwierdzono, że selektywność acetonu stosowanego w układach fenantren lub karbazol — antracen wzrasta do pełnej granicy wraz z rozcieńczeniem acetonu wodą. Zalety takiego rozpuszczalnika polegają nie tylko na zwiększeniu jego zdolności rozdziału w stosunku do bezwodnego, ale również na zmniejszeniu jego lotności, a więc strat. Stosunkowo wysoka rozpuszczalność fenantrenu w uwodnionym około 80%-owym acetonie w porównaniu z rozpuszczalnością karbazolu powoduje, że proces oczyszczania jest korzystniejszy dla fenantrenu ze względu na możliwość stosowania mniejszych objętości rozpuszczalnika względnie większego jego rozcieńczenia. Efekt rozdziału i wydajność są bardzo dobre. Przy kilku do kilkunastoprocentowej zawartości antracenu w produkcie wyjściowym już po pierwszej ekstrakcji otrzymuje się fenantren o wysokim stopniu czystości. Krystalizacja otrzymanego produktu z wymienionego wyżej rozpuszczalnika prowadzi z kolei do fenantrenu, który nie zawiera już antracenu, względnie zawiera tylko jego ślady.

Sposób według wynalazku może być stosowany do oczyszczania surowców wzbogaconych dowolnymi metodami. Sposób jest szczególnie korzystny do otrzymywania powyżej 99%-owego fenantrenu z produktu około 90%-owego, który otrzymuje się przez destylację benzenowego ekstraktu antracenu surowego, rafinowanego następnie 94%-owym kwasem siarkowym z jednoczesną krystalizacją z łyselem. Wzbogacony do 90% fenantren zawiera jako główne zanieczyszczenie antracen, który usuwa się łatwo właśnie wodnym roztworem acetonu. W celu pozbycia się związków siarki produkt poddaje się jeszcze krystalizacji z metanolem.

Sposób usuwania antracenu według wynalazku okazał się również korzystnym w zastosowaniu do oczyszczania karbazolu wzbogaconego na drodze stapiania surowego karbazolu z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym, a następnie jego rafinacji 78—82%-owym kwasem siarkowym w toluenie z jednoczesną krystalizacją. Otrzymany w ten sposób karbazol powyżej 90%-owy zawiera antracen jako główne zanieczyszczenie i ten z kolei usuwa się uwodnionym 90%-owym acetonem. Jeżeli karbazol wzbogacony był za pomocą rektryfikacji na wysokosprawnej kolumnie, wówczas do uzyskania produktu powyżej 99%-owego wystarczająca jest rafinacja kwasem siarkowym i dalsze postępowanie jak wyżej.

Przykład. W ekstraktorze o pojemności 100 l zaopatrzonym w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną poddaje się ekstrakcji 10 kg produktu wyjściowego o zawartości 86,2% fenantrenu i 9,7% antracenu za pomocą 43 kg 82%-owego wodnego roztworu acetonu, w temperaturze 33—36°C. Po 1 godzinie mieszania odsąca się nierozpuszczony produkt, z przesączu oddestylowuje się aceton, pozostałość zaś odwirowuje się na wirówce i przemywa małą ilością alkoholu metylowego. Otrzymuje się 6,98 kg fenantrenu o zawartości 0,1% antracenu, który poddaje się krystalizacji w 40 kg 82%-owego wodnego roztworu acetonu w temperaturze 20—25°C. Po krystalizacji otrzymuje się 6,03 kg fenantrenu, który nie zawiera już antracenu.

W analogicznych warunkach prowadzi się oczyszczanie 4 kg karbazolu zawierającego 6,3% antracenu za pomocą 60 kg 90%-owego wodnego roztworu acetonu. Otrzymuje się 3,18 kg karbazolu o zawartości 0,3% antracenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania fenantrenu i karbazolu o wysokich czystościach z surowców wstępnie wzbogacanych przez ekstrakcje acetonem, znamienny tym, że odolejony i najkorzystniej wolny od nie mieszających się z wodą rozpuszczalników organicznych surowiec poddaje się jednorazowej ekstrakcji wodnym roztworem acetonu w temperaturze 20—40°C, a następnie

krystalizacji z tego rozpuszczalnika, przy czym do oczyszczania fenantrenu stosuje się około 80%-owy wodny roztwór acetonu, a w przypadku oczyszczania karbazolu roztwór około 90%-owy.

Instytut Chemicznej Przeróbki
Węgla

Zastępca: mgr Tadeusz Szczepanik
rzecznik patentowy

ZG „Ruch” W-wa zam. 907-62 B5 — 100 egz.

BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej