

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 13/567 (2006.01)

C07C 7/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510026998.3

[45] 授权公告日 2009年7月1日

[11] 授权公告号 CN 100506764C

[22] 申请日 2005.6.22

[21] 申请号 200510026998.3

[73] 专利权人 上海宝钢化工有限公司

地址 201900 上海市宝山区同济路 1800 号

[72] 发明人 王仁远 伊汀吕苗

[56] 参考文献

JP9-157188 A 1997.6.17

溶剂结晶法制取精苊的研究. 龚俊库. 燃料与化工, 第 29 卷第 4 期. 1998

审查员 罗玲

[74] 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

代理人 衷诚宣

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

苊的结晶精制方法

[57] 摘要

本发明提供一种苊的结晶精制方法, 先用二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物对苊馏分进行溶剂结晶, 主要去除非极性杂质, 然后用醇类或酮类溶剂对晶体进行洗涤, 主要去除极性杂质。由于采用了上述技术方案, 本发明与已有技术相比, 具有显而易见的突出特点和优点。本发明所做的技术改进主要有两点: 一是降低溶剂结晶时的二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物的用量; 二是增加了醇类或酮类溶剂的洗涤。由于苊在非极性溶剂中有较高的溶解度, 降低非极性溶剂的用量有助于提高苊的收率; 增加醇类或酮类溶剂的洗涤, 有助于去除氧苊等极性杂质, 提高苊产品的纯度。

1、一种茆的结晶精制方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤 1，溶剂结晶：将茆含量在 50~90.0%之间的茆馏份按一定重量比和二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物混合，茆馏份与二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物的重量比从 1 : 0.3 到 1 : 1，升温到 70~100℃，使茆馏分完全溶解，然后将系统温度缓慢降到常温，降温速率为每分钟降低 0.1℃到 0.5℃，排去液体，得到茆的粗晶体；

步骤 2，晶体洗涤：将茆的粗晶体按一定重量比用醇类或酮类溶剂洗涤，茆与溶剂的重量比从 1 : 0.3 到 1 : 1；

步骤 3，真空干燥：将洗涤后得到的茆晶体经过真空干燥即得到较高纯度茆产品，真空干燥的绝对压力在 5~30kPa 之间，温度为 30~80℃。

2、根据权利要求 1 所述的茆的结晶精制方法，其特征在于，所述的醇类溶剂选自甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇。

3、根据权利要求 1 所述的茆的结晶精制方法，其特征在于，所述的酮类溶剂选自丙酮或丁酮。

芴的结晶精制方法

技术领域

本发明涉及煤焦油深加工技术，特别是涉及从煤焦油中提取芴的提纯精制方法。

背景技术

芴是一种重要的有机合成原料，可合成三硝基芴酮、芳基透明尼龙、芴醛树脂等；用于制药，可合成杀虫剂、除草剂、消毒剂等；用于染料，可合成荧光染料、还原染料等等。由于芴的特殊结构，它在有机合成工业中用途很广。随着精细化工的发展，芴的应用领域正不断扩大。

鞍钢技术，2000年10期第6页报道了一篇论文，题目为“从重质洗油中提取工业芴的工艺研究”，其工业芴的生产工艺流程为：以含芴20~30%的重质洗油为原料，利用高效填料塔，通过间歇蒸馏切取芴含量大于60%的芴主馏分置于计量槽中，再将芴主馏分和溶剂二甲苯以一定的比例置于反应釜中加热，全熔后降温结晶，结晶混合物经过滤器、离心机，使工业芴晶体与二甲苯残液分离，而得纯度 $\geq 95\%$ 的工业芴产品，产品对原料的收率可达12%。

鞍钢南台精细化工厂自1995年正式投产到现在，实现了两个质量等级的生产，即纯度 $\geq 93\%$ 和纯度 $\geq 95\%$ 的产品。通过对操作参数的标定及工艺的不断完善，产品的收率不断提高，到2000年5月该厂产品对原料的收率达到12%，被认为大大降低了成本，提高了企业的经济效益。

从上述已有技术可以看出：鞍钢提取芴的技术水平仍较低，这主要表现在芴的产品纯度较低和收率较低两个方面。

发明内容

本发明所要解决的技术问题在于提供一种芴的结晶精制方法，以提高芴的收率和产品的纯度。

本发明所用的原料是从洗油通过蒸馏切取苈含量在 50~90.0%之间的苈馏份。苈馏份中的主要杂质是茈和氧苈，由于苈和茈是非极性物质，而氧苈为极性物质，因此本发明采用先用二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物对苈馏分进行溶剂结晶（主要去除非极性杂质），然后用醇类或酮类极性溶剂对晶体进行洗涤（主要去除极性杂质）的技术方案。

本发明采用的技术方案的具体工艺步骤如下：

步骤 1，溶剂结晶：将苈含量在 50~90.0%之间的苈馏份按一定重量比和二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物混合，苈馏份与二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物的重量比从 1 : 0.3 到 1 : 1，升温到 70~100℃，使苈馏分完全溶解，然后将系统温度缓慢降到常温，降温速率为每分钟降低 0.1℃到 0.5℃，排去液体，得到苈的粗晶体。

步骤 2，晶体洗涤：将苈的粗晶体按一定重量比用醇类或酮类溶剂洗涤，苈与溶剂的重量比从 1 : 0.3 到 1 : 1。所述的醇类溶剂选自甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇。所述的酮类溶剂选自丙酮或丁酮。

步骤 3，真空干燥：将洗涤后得到的苈晶体经过真空干燥即可得到较高纯度苈产品，真空干燥的绝对压力在 5~30kPa 之间，温度为 30~80℃。

由于采用了上述技术方案，本发明与已有技术相比，具有如下显而易见的突出特点和优点：本发明所做的技术改进主要有两点：一是降低溶剂结晶时的二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物的用量；二是增加了醇类或酮类溶剂的洗涤。由于苈在二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物中有较高的溶解度，降低二甲苯、甲苯、苯或这些化合物的混合物的用量有助于提高苈的收率；增加醇类或酮类溶剂的洗涤，有助于去除氧苈等极性杂质，提高苈产品的纯度。

与已有的鞍钢技术相比，应用本发明技术，苈产品的纯度提高一个等级，从 95%提高到 97%以上（参见实施例六、七、九、十、十一、十二和十三），产品对原料（含苈 20~30%的重质洗油）的收率可以提高一倍以上，收率从 12%提高到 25%以上。显然，本发明的苈的结晶精制技术要比已有的鞍钢技术先进。

具体实施方式

实施例一：

以原料茆含量 67.42%的茆馏份为原料，按甲苯:茆馏分=0.4:1.0 的溶剂质量配比，将 40 克甲苯和 100 克茆馏份放入结晶器，升温至 80℃，搅拌使茆全部溶解，计算机程序控温以每分钟 0.1℃的降温速率将系统温度降到终温 30℃，开启真空泵，将残液抽至缓冲罐中排出，打开结晶器，取出茆晶体称重，用气相色谱分析茆含量，得到纯度 93.08%的产品 33.82 克，茆的收率为 46.7%。

实施例二：

以原料茆含量 67.42%的茆馏分为原料，按二甲苯:茆馏分=0.3:1.0 的溶剂重量配比，将 30 克二甲苯和 100 克茆馏分放入结晶器，升温至 100℃，搅拌使茆全部溶解，计算机程序控温以每分钟 0.1℃的降温速率将系统温度降到终温 30℃，开启真空泵，将残液抽至缓冲罐中排出，打开结晶器，取出晶体称重，用气相色谱分析茆含量，得到纯度 92.95%的产品 40.11 克，茆的收率为 55.3%。

实施例三：

以原料茆含量 72.23%的茆馏分为原料，按二甲苯:茆馏分=0.4:1.0 的溶剂重量配比，将 40 克二甲苯和 100 克茆馏分放入结晶器，升温至 80℃，搅拌使茆全部溶解，计算机程序控温以每分钟 0.1℃的降温速率将系统温度降到终温 30℃，开启真空泵，将残液抽至缓冲罐中排出，打开结晶器，取出晶体称重，用气相色谱分析茆含量，得到纯度 93.94%的产品 40.77 克，茆的收率为 53.0%。

实施例四：

以原料茆含量 67.42%的茆馏份为原料，按二甲苯:茆馏分=0.6:1.0 的溶剂质量配比，将 60 克甲苯和 100 克茆馏份放入结晶器，升温至 80℃，搅拌使茆全部溶解，计算机程序控温以每分钟 0.3℃的降温速率将系统温度降到终温 30℃，取出茆晶体称重，用气相色谱分析茆含量，得到纯度 94.35%的产品 30.15 克，茆的收率为 42.2%。

实施例五：

以原料茆含量 53.67%的茆馏份为原料，按二甲苯:茆馏分=1.0:1.0 的溶剂质量配比，将 100 克甲苯和 100 克茆馏份放入结晶器，升温至 70℃，搅拌使茆全部溶解，计算机程序控温以每分钟 0.5℃的降温速率将系统温度降到终温 30℃，取出茆晶体称重，用气相色谱分析茆含量，得到纯度 90.05%的产品 15.08 克，茆的收率为 25.3%。

实施例六：

以茆含量 93.94%的产品为原料，按甲醇:茆晶体=0.3:1.0 的溶剂重量配比，用 3 克甲醇洗涤 10 克茆晶体，在温度 50℃、压力 10kPa 下真空干燥，得到纯度 97.01%的产品 8.53 克，茆的收率为 88.1%。

实施例七：

以茆含量 93.08%的产品为原料，按甲醇:茆晶体=0.5:1.0 的溶剂重量配比，用 5 克甲醇洗涤 10 克茆晶体，在温度 50℃、压力 10kPa 下真空干燥，得到纯度 97.04%的产品 8.37 克，茆的收率为 87.3%。

实施例八：

以茆含量 90.05%的产品为原料，按甲醇:茆晶体=1.0:1.0 的溶剂重量配比，用 10 克甲醇洗涤 10 克茆晶体，在温度 50℃、压力 10kPa 下真空干燥，得到纯度 95.32%的产品 7.73 克，茆的收率为 81.8%。

实施例九：

以茆含量 93.94%的产品为原料，按乙醇:茆晶体=0.3:1.0 的溶剂重量配比，用 3 克乙醇洗涤 10 克茆晶体，在温度 60℃、压力 10kPa 下真空干燥，得到纯度 97.31%的产品 8.58 克，茆的收率为 88.9%。

实施例十：

以茆含量 93.08%的产品为原料，按乙醇:茆晶体=0.5:1.0 的溶剂重量配比，用 5 克乙醇洗涤 10 克茆晶体，在温度 60℃、压力 10kPa 下真空干燥，

得到纯度 97.52%的产品 8.47 克，茆的收率为 88.7%。

实施例十一：

以茆含量 93.94%的产品为原料，按异丙醇:茆晶体=0.3:1.0 的溶剂重量配比，用 3 克异丙醇洗涤 10 克茆晶体，在温度 70℃、压力 10kPa 下真空干燥，得到纯度 97.73%的产品 8.60 克，茆的收率为 89.5%。

实施例十二：

以茆含量 93.08%的产品为原料，按异丙醇:茆晶体=0.5:1.0 的溶剂重量配比，用 5 克异丙醇洗涤 10 克茆晶体，在温度 70℃、压力 10kPa 下真空干燥，得到纯度 98.02%的产品 8.31 克，茆的收率为 87.5%。

实施例十三：

以茆含量 94.35%的产品为原料，按正丙醇:茆晶体=0.5:1.0 的溶剂重量配比，用 5 克正丙醇洗涤 10 克茆晶体，在温度 80℃、压力 5kPa 下真空干燥，得到纯度 97.26%的产品 8.43 克，茆的收率为 86.9%。

实施例十四：

以茆含量 92.95%的产品为原料，按丙酮:茆晶体=0.5:1.0 的溶剂重量配比，用 5 克丙酮洗涤 10 克茆晶体，在温度 30℃、压力 30kPa 下真空干燥，得到纯度 95.28%的产品 8.25 克，茆的收率为 84.6%。

实施例十五：

以茆含量 92.95%的产品为原料，按丙酮:茆晶体=1.0:1.0 的溶剂重量配比，用 10 克丙酮洗涤 10 克茆晶体，在温度 30℃、压力 30kPa 下真空干燥，得到纯度 95.96%的产品 7.92 克，茆的收率为 81.8%。

实施例十六：

以茆含量 92.95%的产品为原料，按丁酮:茆晶体=0.5:1.0 的溶剂重量配比，用 5 克丁酮洗涤 10 克茆晶体，在温度 60℃、压力 5kPa 下真空干燥，得到纯度 96.85%的产品 8.23 克，茆的收率为 85.8%。