

COA & 91/48



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 43721

Kl. 12 p, 4

Dolnośląskie Zakłady Chemiczne*)

Żarów, Polska

Sposób oczyszczania surowego 2-merkaptobenzotiazolu

Patent trwa od dnia 15 lipca 1958 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania zanieczyszczonego 2-merkaptobenzotiazolu, otrzymanego w procesie ciśnieniowej reakcji $C_6H_5NH_2$, CS_2 i S.

Znany jest sposób oczyszczania 2 merkaptobenzotiazolu (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2730528), polegający na tym, że surowy produkt po przemyciu wodą w temperaturze 60° — $70^{\circ}C$ traktuje się 50%-owym roztworem $NaOH$ z nadmiarem 0,01% w stosunku do ilości stechiometrycznej, ogrzanie następuje do temperatury $80^{\circ}C$ i po odsączeniu osadu traktuje się środkami utleniającymi, a w końcu usuwa wydzielające zanieczyszczenia.

Czysty produkt otrzymuje się przez zakwaszenie roztworu soli sodowej 2-merkaptobenzotiazolu.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Henryk Szulc, inż. Jerzy Niewiadomski i Kazimiera Wójcikowska.

Według opisanego sposobu, jako utleniacze stosuje się nadsiarczany, nadborany, nadmanganiany, K_2O_2 , BaO_2 , CaO_2 , chloryny, podchloryny.

Według innych znanych sposobów oczyszczania surowego merkaptobenzotiazolu prowadzi przez krystalizację z solvent-nafty, rozpuszczając w niej żywice. Wykrystalizowany z solvent-nafty 2-merkaptobenzotiazol nie zostaje jednak całkowicie pozbawiony żywici i zawiera je jeszcze w ilości 3—5%. Oprócz żywici solvent-nafta rozpuszcza także część merkaptobenzotiazolu, którego się nie regeneruje. Straty merkaptobenzotiazolu na skutek rozpuszczalności w solvent-naftcie sięgają 9%.

Znane sposoby są wysoce nieekonomiczne. Sposób według wynalazku w odróżnieniu do znanych umożliwia uzyskiwanie produktu o wysokiej jakości przy równocześnie wysokiej wydajności procesu oczyszczania.

Polega on na utlenianiu podchlorynochlorem wapniowym zanieczyszczeń występują-

cych w surowym merkaptobenzotiazolu, przy czym utlenianie przeprowadza się w roztworze soli wapniowej 2-merkaptobenzotiazolu, w temperaturze 70—80°C. Utlenione zanieczyszczenia oddzielają się od roztworu, tworząc kleistą masę, którą można łatwo usunąć.

Według wynalazku surowy produkt zawierający około 90% czystego 2-merkaptobenzotiazolu i około 10% żywicy zadaje się mlekiem wapiennym, w ilości 20% nadmiaru w stosunku do ilości stechiometrycznej 2-merkaptobenzotiazolu. Powstaje rozpuszczalna sól wapniowa 2-merkaptobenzotiazolu, przy czym do roztworu przechodzą również żywice. Proces rozpuszczania stopu w mleku wapiennym można prowadzić w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, jednak ze względu na szybkość reakcji wskazane jest stosowanie temperatury 70°C—90°C. Po rozpuszczeniu całkowitej ilości stopu roztwór chłodzi się do temperatury 70°C, a następnie wkrapla uprzednio przygotowaną zawiesinę wodną podchlorynochloru wapniowego (5 części wagowych wody i 1 część wagowa $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$), w ilości potrzebnej do utlenienia całkowitej ilości żywicy z niewielkim nadmiarem (na 1 część wagową żywicy zużywa się 0,5—0,7 części wagowej $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ — 34% chloru aktywnego). Całkowite utlenienie żywicy uzyskuje się przez odpowiedni czas prowadzenia procesu utleniania, który wynosi 50—60 minut, po wkropleniu całkowitej ilości podchlorynochloru wapnia. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się następnie czterokrotną ilością wody w stosunku do ilości użytego stopu, podgrzewa się do temperatury 70°C i miesza w ciągu 30 minut. Po tej operacji rozcieńcza się mieszaninę powtórnie, dodając pięć do piętnastokrotnej ilości wody w stosunku do ilości użytego stopu (zaleca się wyższe rozcieńczenie), następnie dodaje węgiel aktywny w ilości trzydziści trzy razy mniej w stosunku do ilości użytego stopu, podgrzewa do temperatury około 90°C i w tej temperaturze miesza w ciągu 60 minut. Mieszaninę chłodzi się do temperatury otoczenia (20°C—25°C) i oddziela wytrącone zanieczyszczenia przez odsączenie. Oczyszczoną sól wapniową 2-merkaptobenzotiazolu zakwasza się do pH=4,5, odsąca wytrącony produkt, przemawia i suszy.

Przykład. Do zlewki pięciolitrowej wsypuje się 104 g (100%owego) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dodaje się

200 ml wody i mieszając zawartość zlewki podgrzewa do temperatury 90°C. Po uzyskaniu temperatury 90°C wprowadza się 200 g zanieczyszczonego 2-merkaptobenzotiazolu o zawartości około 10% żywicy i utrzymując temperaturę 90°C miesza w ciągu 60 minut. W tym czasie następuje całkowite rozpuszczenie zanieczyszczonego 2-merkaptobenzotiazolu. Po rozpuszczeniu zawartość zlewki chłodzi się do temperatury 70°C, po czym wkrapla zawieszinę podchlorynochloru wapnia (50 ml wody i 10 g $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ — 34% chloru aktywnego), w czasie 7 minut, mieszając zawartość zlewki. Po wkropleniu podchlorynochloru wapnia temperatura winna wynosić około 70°C. W celu całkowitego utlenienia zanieczyszczeń mieszaninę miesza się w ciągu około 30 minut, utrzymując temperaturę 70°C. Następnie rozcieńcza się zawartość zlewki dodając 800 ml wody podgrzewa do temperatury 70°C i miesza w ciągu 30 minut. Zawartość zlewki rozcieńcza się powtórnie dodając 3000 ml wody, po czym dodaje się 6 g węgla aktywnego, podgrzewa do temperatury 90°C i w tej temperaturze miesza w ciągu 60 minut. Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury otoczenia (20°C—25°C), po czym oddziela wytrącone zanieczyszczenia przez odsączenie i przemawia osad na sączku 750 ml wody. Oczyszczona sól wapniowa w ilości około 4800 ml zakwasza do pH=4,5. Wytrącony 2-merkaptobenzotiazol odsąca się, przemawia i suszy.

Otrzymany produkt zawierał 98,3% czystego 2-merkaptobenzotiazolu, 0,06% popiołu oraz posiadał temperaturę topnienia 175°—177°C.

Wydajność procesu oczyszczania wyniosła 99,5%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania surowego 2-merkaptobenzotiazolu, uzyskanego w wyniku ciśnieniowej reakcji $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, CS_2 i S przez utlenienie żywicznych zanieczyszczeń w roztworze, znamieny tym, że stop rozpuszcza się w wodnym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i następnie traktuje podchlorynochlorkiem wapniowym w temperaturze 70—90°C.

Dolnośląskie Zakłady
Chemiczne
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy