

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 103451

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

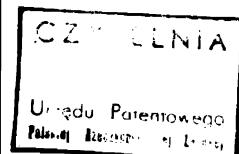
Zgłoszono: 02.06.77 (P. 198594)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.78

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1979

Int. Cl². C07B 23/00



Twórcy wynalazku: Zdzisław Bruszewski, Stanisław Gacek, Andrzej Artung,
Jacek Szulc, Edward Rzyziński

Uprawniony z patentu: Zakład Doświadczalny „Chemipan” Instytutu Chemii Fizycznej
i Instytutu Chemii Organicznej PAN,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania benzenu-d₆

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania benzenu-d₆, który służy jako rozpuszczalnik w badaniach spektroskopowych takich, jak protonowy rezonans jądrowy (NMR) i spektroskopia w podczerwieni (IR).

Jeden ze znanych sposobów wytwarzania benzenu-d₆ polega na wymianie wodorów na deuterium w benzenie pod wpływem kwasu deuterosiarkowego o stopniu zdeuterowania powyżej 99,5%. Proces prowadzi się w ten sposób, że benzen wytrząsa się ze znacznym nadmiarem świeżo przygotowanego 85% roztworu w D₂O kwasu deuterosiarkowego w ciągu czterech dni i następnie oddestylowuje pod próżnią częściowo zdeuterowany benzen. Po czterokrotnym powtórzeniu tej operacji uzyskuje się benzen-d₆ o stopniu zdeuterowania powyżej 99,5% z wydajnością zaledwie 50%.

Podstawową wadą tego znanego sposobu jest bardzo duże zużycie kwasu deuterosiarkowego, wynoszące 34,8 kg na 1 kg benzenu-d₆, co ze względu na wysoki koszt tlenu deuteru, potrzebnego do sporządzenia tego kwasu, powoduje nieopłacalność procesu w skali technicznej. Ponadto czas trwania wymian w znanym procesie jest bardzo długi i wynosi łącznie 384 godziny.

Celem wynalazku jest zmodyfikowanie tego znanego sposobu wytwarzania benzenu-d₆ aby zarówno skrócić czas reakcji, jak też zmniejszyć zużycie kwasu deuterosiarkowego, a więc polepszyć ekonomikę procesu.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się jeżeli w sześciostopniowym procesie kolejnych wymian wodoru na deuterium, do każdej oprócz ostatniej n-tej wymiany w danej szarży produkcyjnej używa się częściowo oddeuterowany kwas deuterosiarkowy, pochodzący z (n+1)-tej wymiany poprzedniej szarży produkcyjnej, przy czym n przybiera wartości całkowite w przedziale 1–5. Do ostatniej wymiany doprowadza się świeżo przygotowany 85% roztwór w D₂O kwasu deuterosiarkowego o stopniu zdeuterowania powyżej 99,5% a otrzymany benzen-d₆ o stopniu zdeuterowania powyżej 99,5% wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej przez rozdzielanie w rozdzielniku i oczyszcza w znany sposób, zwłaszcza przez osuszenie i destylację. Dzięki takiemu prowadzeniu procesu zużycie kwasu deuterosiarkowego wynosi zaledwie 5,3 kg na 1 kg benzenu-d₆, jest więc prawie siedmiokrotnie niższe niż w znanej metodzie.

W istocie swej sposób według wynalazku wykorzystuje znaną zasadę współprądowego prowadzenia reakcji, która jest powszechnie znana w technice. Jednak w tym konkretnym sposobie trudno było się spodziewać że zasada ta, powodująca stosowanie tylko częściowo zdeuterowanego kwasu siarkowego pozwoli osiągnąć zadowalający wynik, biorąc pod uwagę fakt, że deuterowanie przebiega zgodnie z mechanizmem podstawienia elektrofilowego, a więc wytwarzanie całkowicie zdeuterowanego benzenu wymaga użycia dużego nadmiaru kwasu deuterosiarkowego o wysokim stopniu zdeuterowania.

Sposób według wynalazku przedstawiono schematycznie na załączonym rysunku.

Każda szarża produkcyjna obejmuje sześć kolejnych wymian. Do pierwszej wymiany danej szarży używa się częściowo oddeuterowany kwas deuterosiarkowy, pochodzący z drugiej wymiany szarży poprzedniej. Kwas ten po wymianie traktuje się jako odpad, nieprzydatny do dalszych wymian, który podaje się regeneracji bądź po zubożeniu usuwa się.

Do drugiej wymiany danej szarży używa się częściowo oddeuterowany kwas deuterosiarkowy z trzeciej wymiany szarży poprzedniej. Kwas ten po wymianie kieruje się do pierwszej wymiany szarży następnej itd. Do ostatniej, szóstej wymiany każdej szarży, używa się zgodnie z wynalazkiem świeżo przygotowanego 85% kwasu deuterosiarkowego o stopniu zdeuterowania powyżej 99,5%, który po wymianie kieruje się do piątej wymiany następnej szarży produkcyjnej.

Uogólniając można stwierdzić, że w sposobie według wynalazku w kolejno po sobie następujących szarżach produkcyjnych k i l z których każda składa się z sześciu wymian, doprowadzenie częściowo oddeuterowanego kwasu deuterosiarkowego, uchodzącego z szarży k dokonuje się w ten sposób, aby do wymiany n w szarży 1 był kierowany kwas po wymianie (n+1) szarży k, przy czym n przyjmuje wartości całkowite w przedziale 1–5. Natomiast 85% roztwór w D_2O kwasu deuterosiarkowego o stopniu zdeuterowania powyżej 99,5% doprowadza się do ostatniej wymiany tj. szóstej każdej szarży. Kwas pozostały po pierwszej wymianie każdej szarży traktuje się jako odpad.

Kolejne wymiany prowadzi się w aparaturze, składającej się np. z reaktora ułożonego na wytrząsarce i rozdzielacza. Czas konieczny do wykonania każdej wymiany wynosi 24 godziny. Łączny czas sześciu wymian wynosi 144 godziny i jest dwu i półkrotnie krótszy od czasu trwania wymian w znanej metodzie. Po zakończeniu każdej kolejnej wymiany zawartość reaktora przenosi się do rozdzielacza i oddziela kwas od deuterobenzenu.

Oczyszczanie surowego benzenu- d_6 , otrzymanego po szóstej wymianie, dokonuje się w znany sposób przez osuszenie np. nad tlenkiem baru i destylację.

Poniższy przykład wyjaśnia sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d . W suchej, jednoszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 6 l umieszcza się 0,76 kg (10 moli) benzenu bez tiofenu i 4,0 kg 85% kwasu deuterosiarkowego, pozostałego po drugiej wymianie z poprzedniej szarży produkcyjnej. Kolbę zamyka się szczelnie i umieszcza na wytrząsarce. Mieszaninę reakcyjną wytrząsa się w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie przenosi się zawartość kolby do rozdzielacza o pojemności 5 l i po godzinnym odstaniu oddziela się kwas od warstwy benzenu. Kwas z pierwszej wymiany, po zubożeniu usuwa się do ścieków. Benzen przenosi się do kolby i dodaje 4,0 g kwasu deuterosiarkowego, pozostałego po trzeciej wymianie z poprzedniej szarży i wytrząsa ponownie w ciągu 24 godzin. Po rozdzieleniu, kwas po drugiej wymianie kieruje się do pierwszej wymiany szarży następnej, a do benzenu dodaje się kwas deuterosiarkowy, pozostały z czwartej wymiany poprzedniej szarży. Kwas po trzeciej wymianie kieruje się do drugiej wymiany szarży następnej. Postępując analogicznie przeprowadza się kolejno czwartą i piątą wymianę, stosując kwas deuterosiarkowy pozostały po piątej i szóstej wymianie szarży poprzedniej. Wyczerpane kwasy po tych wymianach używa się odpowiednio do trzeciej i czwartej wymiany następnej szarży. Do szóstej, ostatniej wymiany, stosuje się świeżo przygotowany 85% roztwór w D_2O kwasu deuterosiarkowego o stopniu zdeuterowania powyżej 99,5%. Kwas po szóstej wymianie kieruje się do piątej wymiany szarży następnej.

Stopień zdeuterowania surowego benzenu- d_6 kontroluje się za pomocą widma NMR. Jeżeli widmo NMR wykaże zawartość deuteru wyższą od 99,5%, produkt poddaje się oczyszczaniu umieszczając go w 2 l kolbie nad 0,1 kg wysuszonego tlenku borowego. Po 12 godzinach benzen- d_6 dekantuje i destyluje pod normalnym ciśnieniem, przy czym aparaturę do destylacji starannie uprzednio wysuszoną, zabezpiecza się przed dostępem wilgoci atmosferycznej za pomocą rurki z pięciotlenkiem fosforu. Benzen- d_6 zbiera się jako frakcję wrzącą w temperaturze 79–80°C/760 mm Hg. Otrzymuje się 0,73 kg benzenu- d_6 , co stanowi 87% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania benzenu- d_6 przez wielokrotną wymianę wodorów na deuterium w benzenie za pomocą kwasu deuterosiarkowego, z n a m i e n n y t y m, że w sześciostopniowym procesie kolejnych wymian w danej szarży stosuje się w każdej n -tej wymianie częściowo oddeuterowany kwas deuterosiarkowy, pochodzący z $(n+1)$ wymiany poprzedniej szarży, przy czym n przybiera wartości całkowite w przedziale 1–5, a do ostatniej, szóstej wymiany doprowadza się świeżo przygotowany 85% roztwór w D_2O kwasu deuterosiarkowego o stopniu zdeuterowania powyżej 99,5% zaś wyodrębniony przez rozdzielenie produkt oczyszcza się w znany sposób, zwłaszcza przez osuszenie i destylację.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że produkt końcowy suszy się zwłaszcza nad tlenkiem baru.

