



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.III.1963 (P 101 314)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.XI.1965

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c

63/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Ślebodziński, Tadeusz Urbański, Jan
Bimer, Piotr Daniel Sałbut

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób utleniania węgla kamiennego do aromatycznych kwasów karboksylowych

1

Aromatyczne kwasy wielokarboksylowe powstają z węgla kamiennego przez działanie na niego w odpowiednich warunkach różnymi czynnikami utleniającymi.

Wiadomo, że przemysłowe znaczenie mają przede wszystkim sposoby polegające na utlenianiu węgla albo za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego — metoda kwaśna, albo działając elementarnym tlenem na zawiesinę węgla kamiennego w wodnym roztworze alkaliów, np. wodorotlenku lub węglanu sodowego lub potasowego — metoda alkaliczna.

W metodzie kwaśnej utlenianie węgla kamiennego do aromatycznych kwasów wielokarboksylowych przebiega prawidłowo w temperaturze 180°C i pod ciśnieniem około 80 atm. Mieszanina po reakcyjna składa się z części stałej i ciekłej. Część stałą stanowią zanieczyszczenia mineralne, drobne ilości nie roztworzonego węgla oraz kwasy huminowe. Składnikami części ciekłej są rozpuszczalne w kwasach i wodzie organiczne kwasy, głównie aromatyczne kwasy wielokarboksylowe, związki nitrowe, sole nieorganiczne w postaci azotanów oraz nieprzereagowany kwas azotowy.

Aromatyczne kwasy wielokarboksylowe wydobywa się z ciekłej części po reakcyjnej przez ekstrakcję suchej pozostałości po oddestylowaniu kwasu azotowego. Jako rozpuszczalniki stosuje się rozpuszczalniki polarne np. mieszaninę eteru etylowego z acetonem, metyloetyloketon, octan ety-

2

lu itp. Z ekstraktu przez odparowanie rozpuszczalników otrzymuje się produkt stanowiący głównie mieszaninę kwasów benzenokarboksylowych z wydajnością do 30% w przeliczeniu na węgiel kamienny.

W celu uzyskania produktu o wyższej czystości stosowano dodatkowe operacje np. organiczne związki nitrowe ekstrahowano benzenem z suchej pozostałości po oddestylowaniu kwasu azotowego przed wydzieleniem z niej mieszaniny aromatycznych kwasów wielokarboksylowych. Ten sam efekt uzyskiwano, jeśli zamiast odparowywania ekstraktu kwasów do sucha wprowadzano go po odpowiednim zagęszczeniu do benzenu.

Ponadto w celu podwyższenia wydajności aromatycznych kwasów wielokarboksylowych w procesie utleniania węgla kamiennego stosowano różne sposoby przygotowania węgla, np. wstępne traktowanie węgla kwasem siarkowym lub też wstępne utlenianie tlenem powietrza w podwyższonej temperaturze.

Przedmiotem wynalazku jest sposób pozwalający na zwiększenie wydajności mieszaniny aromatycznych kwasów wielokarboksylowych w procesie utleniania węgla kamiennego rozcieńczonym kwasem azotowym. Polega on z jednej strony na wstępnym rozluźnieniu pierwotnie spoistej struktury organicznej węgla, z drugiej zaś na zapobieganiu możliwości powstawania trudno rozpuszczalnych w polarnych rozpuszczalnikach kompleksów aro-

matycznych kwasów wielokarboksylowych z jonami metali ciężkich, które występują w cieczy poreakcyjnej w postaci azotanów.

Sposobem według wynalazku rozdrobniony surowy węgiel kamienny przed procesem utleniania poddaje się działaniu kwasu fluorowodorowego i następnie kwasu solnego, a po odmyciu wodą z jonów chlorkowych utlenia się go rozcieńczonym kwasem azotowym znanymi metodami. Z suchej pozostałości po oddestylowaniu kwasu azotowego z roztworu poreakcyjnego ekstrahuje się polarnymi rozpuszczalnikami organicznymi produkt, czyli mieszaninę aromatycznych kwasów wielokarboksylowych, których wydajność wynosi 40% w przeliczeniu na węgiel kamienny.

Stwierdzono ponadto, że można uzyskać dalsze zwiększenie wydajności procesu (do 50% w przeliczeniu na węgiel kamienny), jeśli na suchą pozostałość po oddestylowaniu nieprzereagowanego kwasu azotowego poddaje się roztworem ługu sodowego lub potasowego w celu usunięcia z pozostałości jonów metali ciężkich w postaci wodorotlenków. Takie postępowanie powoduje, że z węgla kamiennego nawet nieaktywowanego kwasem fluorowodorowym otrzymuje się aromatyczne kwasy wielokarboksylowe z wydajnością 40%.

Sposobem według wynalazku węgiel kamienny o uziarnieniu poniżej 0,2 mm poddaje się działaniu 40%-go kwasu fluorowodorowego, który następnie usuwa się. Węgiel potraktowany kwasem fluorowodorowym przemycia się następnie kwasem solnym i wodą aż do zaniku jonów chlorkowych, po czym utlenia w znany sposób rozcieńczonym kwasem azotowym. Po przeprowadzonym utlenieniu stałą pozostałość oddziela się od fazy ciekłej. Fazę ciekłą odparowuje się do sucha a pozostałość traktuje roztworem ługu sodowego lub potasowego, w celu usunięcia jonów metali ciężkich w postaci wodorotlenków, które odsąca się.

Przesącz zakwasza się i albo odparowuje do sucha, po czym kwasy wielokarboksylowe ekstrahuje się mieszaniną polarnych rozpuszczalników organicznych np. acetonem i eterem etylowym, albo ekstrakcję prowadzi się bezpośrednio z zakwaszonego roztworu polarnym rozpuszczalnikiem organicznym np. metyloetyloketonem. Z uzyskanego roztworu przez odparowanie rozpuszczalnika do sucha otrzymuje się surowy produkt, który oczyszcza się przez rozpuszczenie w mieszaninie acetonu i eteru etylowego i wytrącanie benzenem.

Przykład. 100 części wagowych węgla kamiennego o ziarnie poniżej 0,2 mm miesza się przez 1 godzinę w temperaturze otoczenia w reaktorze wyłożonym polietylenem lub polistyrenem z 500 częściami wagowymi 40%-wego kwasu fluorowodorowego. Po oddzieleniu nieprzereagowanego kwasu fluorowodorowego węgiel kamienny przemycia się dwukrotnie 250 częściami wagowymi kwasu sol-

nego ($d = 1,19$), a następnie wielokrotnie wodą aż do zaniku jonów chlorkowych. Tak przygotowany węgiel zadaje się 1500 częściami wagowymi 33%-owego kwasu azotowego i ogrzewa się w kwasoodpornym wahlwym autoklawie do temperatury 170—180°C utrzymując reaktor w tej temperaturze przez 6 godzin.

Ciśnienie wzrasta do około 100 atm. W tym czasie węgiel kamienny ulega praktycznie całkowitemu rozтворzeniu. Nieprzereagowany kwas azotowy oddestylowuje się z ciekłej części mieszaniny poreakcyjnej i łącznie ze zregenerowanymi tlenkami azotu z gazów odlotowych zawraca się do procesu utleniania. Suchą pozostałość po oddestylowaniu kwasu azotowego rozpuszcza się w 300 częściach wagowych wody i z roztworu wytrąca się wodorotlenki metali ciężkich 10%-owym wodnym roztworem ługu sodowego. Przesącz zakwasza się kwasem siarkowym lub solnym do wartości pH około 1—2 i roztwór albo odparowuje się do sucha i aromatyczne kwasy wielokarboksylowe ekstrahuje się, np. mieszanym rozpuszczalnikiem aceton — eter etylowy albo ekstrakcję przeprowadza się wprost z zakwaszonego roztworu używając do tego np. metyloetyloketonu lub octanu etylu.

Po odparowaniu ekstraktu do sucha otrzymuje się aromatyczne kwasy wielokarboksylowe z wydajnością 50 części wagowych, które oczyszcza się przez rozpuszczenie w 50 częściach wagowych mieszaniny aceton — eter etylowy i wytrącenie w 300 częściach benzenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utleniania węgla kamiennego do aromatycznych kwasów karboksylowych przez działanie kwasem azotowym w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, **znamienny tym**, że surowy węgiel kamienny o uziarnieniu poniżej 0,2 mm poddaje się działaniu kwasu fluorowodorowego, a po usunięciu kwasu fluorowodorowego, przemyciu kwasem solnym i wodą do zaniku jonów chloru utlenia się w znany sposób kwasem azotowym, po czym po oddestylowaniu kwasu azotowego z ciekłego produktu reakcji pozostałość traktuje się roztworem ługu sodowego lub potasowego w celu wytrącenia jonów metali ciężkich w postaci wodorotlenków, następnie sączy i przesącz po zakwaszeniu albo odparowuje się do sucha i kwasy aromatyczne wielokarboksylowe ekstrahuje się w znany sposób mieszaniną polarnych rozpuszczalników organicznych, np. acetonem i eterem etylowym, lub ekstrakcję przeprowadza się bezpośrednio z zakwaszonego roztworu polarnym rozpuszczalnikiem organicznym, np. metyloetyloketonem, po czym po odparowaniu rozpuszczalnika surowy produkt oczyszcza się przez rozpuszczenie w acetonie i wytrącenie benzenem.