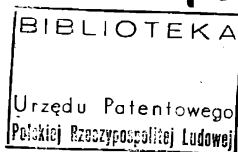


COAc 7/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43549

Kl. 12 o, 1/04

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób rafinowania węglowodorów aromatycznych

Patent trwa od dnia 8 lipca 1958 r.

Pierwszeństwo: 17 lipca 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Węglowodory aromatyczne, z alifatycznymi łańcuchami bocznymi, można w temperaturach 50—300°C w fazie ciekłej, ewentualnie przy zastosowaniu ciśnienia i katalizatorów, utleniać powietrzem lub innymi gazami zawierającymi tlen do wodoronadtlenków, ketonów, alkoholi lub kwasów albo do mieszanin tych produktów. Jednakże węglowodory różnego pochodzenia i różnie wstępnie traktowane, mimo takich samych lub bardzo podobnych właściwości chemicznych i fizycznych, zachowują się różnie, to znaczy dają się łatwiej lub trudniej utleniać. Często utlenienie jest w ogóle niemożliwe. W celu polepszenia zdolności utleniania się takich węglowodorów proponowano różne sposoby rafinacji.

Znany jest np. sposób zwiększania zdolności utleniania się ksylenów przez traktowanie ich chlorkiem glinowym w podwyższonej temperaturze. Również rafinacja stężonym kwasem siarkowym i następnie gotowanie z metalicznym sodem lub potasem poprawia zdolność utlenia-

nia się węglowodorów aromatycznych. Wreszcie rafinacja stężonym kwasem siarkowym, następne przemycanie i traktowanie roztworem octanu rtęciowego.

Wymienione sposoby rafinowania są wszystkie skuteczne i poprawiają więcej lub mniej zdolność utleniania się węglowodorów trudno utleniających lub wcale nie dających się utleniać. Wszystkie one jednak powodują straty co najmniej 5—10% użytego węglowodoru, poza tym zużycie chemikaliów jest duże, a przeróbka rafinowanego produktu, przy której zawsze ma miejsce przemycanie wodą, jest trudna, wskutek tworzenia się emulsji. Specjalna rafinacja za pomocą chlorku glinowego ma tę wadę, że zachodzi przy niej wyraźna izomeryzacja i przekształcanie rafinowanych węglowodorów.

Stwierdzono obecnie, że można otrzymywać przy bardzo małym zużyciu chemikaliów i prawie bez strat, produkty rafinowane, których zdolność utleniania się jest ogólnie lepsza niż produktów otrzymywanych dotychczasowymi

sposobami. Sposób według wynalazku polega na traktowaniu węglowodoru w fazie ciekłej 0,05—5% molowymi formaldehydu i 0,01—10% molowymi mocnego kwasu nieorganicznego lub organicznego. Formaldehyd można przy tym wprowadzać w postaci gazowej albo dodawać w roztworze, np. w roztworze wodnym lub wodno-metanolowym. Można też formaldehyd w mieszaninie reakcyjnej uwalniać z jego acetalu lub polimerów. Acetale lub polimery formaldehydu, jak np. acetal dwumetylowy formaldehydu albo trójksymetylen, dają łatwo w warunkach reakcji, to znaczy w obecności mocnych kwasów monomeryczny formaldehyd.

Na ogół do rafinacji wystarczy 0,1—0,5% molowych formaldehydu. Jeśli rafinację przeprowadza się w nieobecności wody i bądź wprowadza się aldehyd do mieszaniny reakcyjnej, bądź stosuje spolimeryzowany formaldehyd, wystarczają katalityczne ilości mocnego kwasu. Przy użyciu wodnych lub wodno-metanolowych roztworów formaldehydu, potrzebne są nieco większe ilości kwasu, jednakże stosowanie większych ilości mocnych kwasów od 2% molowych w stosunku do ilości węglowodoru, nie przynosi przeważnie żadnych korzyści. Rafinację przeprowadza się zazwyczaj w temperaturze 0—25°C, można jednakże stosować również wyższe temperatury. Sposób według wynalazku odznacza się tą zaletą, że dzięki użyciu niewielkich ilości kwasu, można pominąć przemycanie wodą. Węglowódor poddawany rafinacji można bezpośrednio zubożnić stałym lub gazowym związkiem zasadowym takim, jak na przykład wapno lub amoniak i w ten sposób uniknąć trudności związanych z tworzeniem się emulsji z wodą. Oczywiście jednak możliwe jest również przemycanie wodą i (lub) zubożnienie roztworami alkalicznymi.

Produkty rafinacji wykazują zwykle już po zubożnieniu większą zdolność utleniania się, wskazane jest jednak poddanie ich dalszemu fizycznemu oczyszczaniu, najkorzystniej destylacji. Produkt rafinacji można też dodatkowo oczyszczać przez krystalizację lub przez adsorbację, np. za pomocą ziemi bielącej.

Przykład I. 1060 (10 moli) 96%-owego ksyleny otrzymanego przez wymrożenie z ksylenowej frakcji smoły węgla kamiennego, miesza się w temperaturze 20°C, w ciągu 4 godzin, z 5 g 35%-owego wodno-metanolowego roztworu formaldehydu (około 0,05 mola formaldehydu) i 10 g (około 0,1 mola) stężonego kwasu siarkowego. Fazę ksylenową dekantuje się z nad wydzielonego żywcowego szlamu i miesza ją

w ciągu jednej godziny z 14 g (około 0,1 mola) bezwodnego węglanu potasowego. Rafinowany produkt, po przesączeniu przedestylowuje się, a następnie poddaje utlenianiu za pomocą powietrza pod ciśnieniem 70 atm w temperaturze 180°C. Tlen wprowadzanego powietrza zostaje całkowicie zużyty (zawartość tlenu w gazie odlotowym 0%). Nie rafinowany p-ksylen, w tych samych warunkach utleniania nie pobiera wcale tlenu (zawartość tlenu w gazie odlotowym 20—21%), podczas gdy p-ksylen, rafinowany 10%-mi (objętościowymi) stężonego kwasu siarkowego, następnie przemity wodą, zubożniony węglanem potasowym i przedestylowany, pobiera 60—80% doprowadzonego tlenu (zawartość tlenu w gazie odlotowym 4—6%).

Przykład II. 1060 g (1 mol) p-ksyleny stosowanego w przykładzie I, miesza się w temperaturze 20°, w ciągu 4 godzin z 0,75 g (0,025 mola) trójksymetyleny i 1 g (około 0,01 mola) stężonego kwasu siarkowego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się mieszając 5 g (około 0,05 mola) sproszkowanego, bezwodnego węglanu sodowego. Produkt odsącza się i destyluje. Przy próbnym utlenianiu w temperaturze 180°C, pod ciśnieniem 70 atm, tlen doprowadzanego powietrza zostaje w całości zużyty.

Przykład III. 1320 g (10 moli) świeżo przedestylowanego czterowodoronafталenu tetraliny) miesza się w temperaturze 20°C, w ciągu 4 godzin z 2 g (około 0,025 mola) acetalu dwumetylowego formaldehydu i 8,5 g (około 0,05 mola) kwasu p-toluenosulfonowego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się mieszając, 10 g (około 0,1 mola) bezwodnego węglanu sodowego. Po przesączeniu i przedestylowaniu poddaje się 500 g rafinowanego produktu utlenianiu w temperaturze 75°C, za pomocą powietrza pod zwykłym ciśnieniem, przepuszczanego w ilości 10 NI/godzinę. Po 5 godzinach zawartość wodoronadtlenku tetraliny, oznacza ona jodometrycznie, wynosi 15%. Nie rafinowana tetralina, utleniana tak samo, wykazuje po 5 godzinach zawartość tylko 9% wodoronadtlenku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rafinowania węglowodorów aromatycznych, znamieny tym, że węglowodory przeznaczone do rafinacji traktuje się w zwykłej lub podwyższonej temperaturze, 0,05—5%-ami molowymi formaldehydu i 0,01—10%-ami molowymi mocnego kwasu nieorganicznego lub organicznego, następnie —

ewentualnie po mechanicznym oddzieleniu utworzonych produktów kondensacji i fazy nieorganicznej — zubożeniu się je stałym, rozpuszczonym lub gazowym związkiem zasadowym, po czym otrzymany produkt podaje się, w razie potrzeby, jeszcze fizycznemu dodatkowemu oczyszczaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zamiast formaldehydu stosuje się takie

związki, które, jak zwłaszcza acetale i polimery formaldehydu, dają w warunkach reakcji formaldehyd.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy