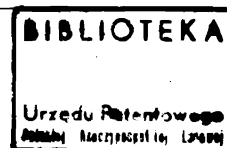


Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.X.1966 (P 117 105)

Pierwszeństwo:



Opublikowano: 30.V.1968

Kl. 12 o, 2/01

MKP C 07 c 17/38

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Józef Kasprzyk, mgr inż. Zdzisław Mikulski, mgr. Hubert Eisermann

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób oczyszczania chloroformu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania chloroformu od zanieczyszczeń, pochodzących z surowca wyjściowego lub reakcji ubocznych w procesie wytwarzania chloroformu albo powstałych w wyniku reakcji utlenienia i rozkładu produktu podczas magazynowania. Do zanieczyszczeń tego typu należą przede wszystkim obce substancje organiczne, zwłaszcza substancje zwęglające się pod działaniem kwasu siarkowego, aldehydy i inne substancje redukujące, oraz substancje takie jak fosgen, chlor, chlorowódor itp.

Znany jest sposób oczyszczania chloroformu przez kolejne wytrząsanie ze stężonym kwasem siarkowym, rozcieńczonym roztworem węglanu sodu a następnie suszenie nad bezwodnym węglanem potasu. Badania wykazały jednak, że działanie kwasem siarkowym sprzyja powstawaniu fosgenu, natomiast obecność alkaliów przyspiesza rozkład chloroformu. Usuwanie substancji organicznych tym sposobem jest niecałkowite, ponieważ liczne substancje tego typu reagują tylko bardzo powoli z kwasem siarkowym.

Znane jest również oczyszczanie chloroformu polegające na wytrząsaniu go z kwasem siarkowym i następnej destylacji znad małej ilości wapna gaszonego. Jednak i ten sposób nie prowadzi do uzyskania produktu wolnego od zanieczyszczeń, zwłaszcza organicznych.

Oczyszczanie chloroformu na drodze destylacji znad tiosiarczanu sodowego pozwala jedynie na

2

usunięcie tylko niektórych zanieczyszczeń, jak na przykład chloru, chlorowodoru itp. Destylacja chloroformu znad siarczynu sodowego z następującym przemysławaniem chloroformu roztworem chlorowodoru hydroksylaminy i destylacji znad tlenu wapnia lub węgla drzewnego, pozwala na usuwanie niektórych zanieczyszczeń, zwłaszcza substancji kwaśnych i niższych aldehydów. W przypadku obecności wyższych aldehydów nie zostają one usunięte całkowicie.

Znane jest również oczyszczanie chloroformu przez działanie chlorkiem żelazowym, przemycie alkalicznym roztworem wodnym i destylację. Inny podobny sposób przewiduje działanie dwuchlorkiem siarki i chlorkiem żelazowym. Sposoby te nie są jednak uniwersalne a ponadto wymagają dokładnego usunięcia tróchlorku żelaza, ponieważ żelazo przyspiesza wyraźnie rozkład chloroformu.

Do usuwania fosgenu zalecono stosowanie roztworu fenolanu sodowego.

Znany jest również sposób oczyszczania chloroformu od fosgenu i otrzymywanie stabilnego produktu przez domieszanie do chloroformu 0,1 — 8,0% sześciometylenoczteroaminy lub innego związku aldehydu z amoniakiem. Wprowadzony czynnik oczyszczająco-stabilizujący pozostaje w chloroformie zanieczyszczając go aldehydami i amoniakiem oraz produktami reakcji tego czynnika z fosgenem.

Jak wykazało doświadczenie sposobem tym prócz

fosgeny, nie zostają usunięte inne zanieczyszczenia takie jak np. benzen i jego homologi.

Zasadniczą wadą wszystkich znanych sposobów jest ograniczona możliwość ich stosowania tylko do chloroformu otrzymywanego przez utlenianie chlorowania alkoholu etylowego lub acetonu, w specjalnych warunkach zachowawczych. W chloroformie występują zazwyczaj wyższe aldehydy powstające w wyniku reakcji ubocznych w procesie jego wytwarzania, zwłaszcza podczas hydrolizy aldehydu tróchlorooctowego. Surowce wyjściowe do produkcji chloroformu zawierają często węglowodory aromatyczne pochodzące np. z azeotropowego odwadniania alkoholu etylowego lub w przypadku acetonu — z rozkładu wodoronadtlenku kumenu. Również metan z gazu ziemnego zawiera małe ilości węglowodorów nienasyconych typu $C_n H_n$ i aromatycznych na przykład benzenu, które w procesie chlorowania przechodzą do produktu. Znane sposoby nie nadają się w szczególności do całkowitego oczyszczania chloroformu, otrzymywanego przez chlorowanie metanu.

Sposób według wynalazku usuwa tę istotną wadę i umożliwia otrzymywanie chloroformu wysokiej czystości niezależnie od tego jakim sposobem przemysłowym chloroform wyjściowy był produkowany. Wynalazek opiera się na znanym stwierdzeniu, że dodatek formaliny do chloroformu przy badaniu obecności substancji organicznych w chloroformie za pomocą kwasu siarkowego, zwiększa znacznie czułość tej próby kolorymetrycznej. Zjawisko to polega prawdopodobnie na reakcjach, formylowania lub polikondensacji węglowodorów. Okazało się niespodziewanie, że ta próba analityczna może również służyć do usuwania węglowodorów z chloroformu.

Stwierdzono ponadto, że korzystne jest działanie dwustopniowe, przyczym w pierwszym stopniu wprowadza się do chloroformu sześciometylenocztteroaminę, stanowiącą produkt kondensacji aldehydu mrówkowego z amoniakiem, a w drugim stopniu działa się wolnym aldehydem mrówkowym w obecności kwasu siarkowego. Aldehyd mrówkowy, pozostały w chloroformie może być bez trudności usunięty w znany sposób przez działanie hydroksylaminą lub jej solą. Okazało się przy tym korzystne zwiększenie alkaliczności roztworu hydroksylaminy np. przez dodatek węglanu sodowego lub wodorotlenku sodowego, ponieważ w tych warunkach zostają usunięte również wyższe aldehydy. Stwierdzono, że posługując się znanymi metodami oczyszczania chloroformu za pomocą sześciometylenocztteroaminy jak też za pomocą hydroksylaminy można uzyskać produkt o wysokim stopniu czystości, jeżeli zastosuje się dodatkowo operację traktowania go aldehydem mrówkowym w środowisku silnie kwaśnym od kwasu siarkowego.

Sposobem według wynalazku postępuje się następująco: chloroform zawierający jako zanieczyszczenia wolny chlor, chlorowodór, fosgen, obce substancje organiczne jak na przykład: alifatyczne węglowodory nienasycone typu $C_n H_n$ zwęglające się pod wpływem działania kwasu siarkowego i aromatyczne na przykład benzen i jego homologi oraz aldehydy takie jak np. mrówkowy, octowy i wyższe

miesza się z sześciometylenocztteroaminą, po czym dodaje się stężonego kwasu siarkowego i nadal miesza.

Po rozwarstwieniu się cieczy, usuwa się dolną warstwę stanowiącą kwas siarkowy. Następnie dodaje się ponownie do chloroformu stężony kwas siarkowy i przy mieszaniu wlewa się wodny roztwór aldehydu mrówkowego zachowując przy tym stosunek objętościowy kwasu do roztworu aldehydu w granicach 100 : 1 do 100 : 15, najkorzystniej od 100 : 2 do 100 : 5. Powyższą operację polegającą na dodawaniu aldehydu mrówkowego w środowisku silnie kwaśnym od kwasu siarkowego powtarza się do momentu uzyskania bezbarwnej warstwy kwasowej, po czym oddziela się warstwę kwasową, a chloroform przemycza kilkakrotnie wodą.

Po oddzieleniu warstwy wodnej do chloroformu dodaje się sproszkowanego siarczanu hydroksylaminy a następnie bezwodnego węglanu sodowego i miesza dalej. Uzyskaną mieszaninę kilkakrotnie przemycza się wodą aż do otrzymania obojętnej wody z przemycia. Przemity chloroform suszy się nad bezwodnym chlorkiem wapnia i destyluje. Chloroform oczyszczony powyższym sposobem nie wykazuje obecności wolnego chloru, chlorowodoru, fosgeny, obcych substancji organicznych i aldehydów.

Po stabilizowaniu go 1 %-owym dodatkiem etanolu odpowiada on wymaganiom dla odczynników chemicznych.

Przykład. 450 l chloroformu, otrzymanego przez chlorowanie metanu, zawierającego jako zanieczyszczenia wolny chlor, chlorowodór, fosgen, substancje organiczne zwęglające się pod działaniem kwasu siarkowego i benzen oraz aldehyd mrówkowy, octowy itp, miesza się z 5 kg sześciometylenocztteroaminy przez okres 4 godzin, po czym dodaje się 15 litrów stężonego (96 %) kwasu siarkowego i miesza nadal przez okres 4 godzin.

Po rozwarstwieniu się cieczy, usuwa się dolną warstwę stanowiącą kwas siarkowy. Następnie dodaje się 15 litrów stężonego kwasu siarkowego i przy mieszaniu wlewa się 0,45 litra 37 %-owego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, po czym miesza się nadal przez okres 4 godzin. Po rozwarstwieniu i rozdzieleniu dodaje się ponownie kwas siarkowy i roztwór wodny aldehydu mrówkowego w wyżej podanych ilościach. Po czterogodzinnym mieszaniu oddziela się warstwę kwasową, dodaje 300 litrów wody, miesza przez 20 minut, oddziela górną warstwę wodną, przemycza ponownie wodą, jak wyżej, i po oddzieleniu warstwy wodnej dodaje się do chloroformu 4 kg sproszkowanego siarczanu hydroksylaminy, miesza się przez okres 3 godzin, po czym dodaje się 3,6 kg bezwodnego węglanu sodowego i miesza się dalej przez 2 godziny.

Po dodaniu 250 l wody i wymieszaniu przez 20 minut rozdziela się warstwę wody i chloroformu. Przemycanie powtarza się aż do otrzymywania obojętnej wody z przemycia, co uzyskuje się po 2—3 przemyciach. Warstwę chloroformu suszy się nad bezwodnym chlorkiem wapnia i destyluje.

Otrzymuje się 420 litrów chloroformu, który nie wykazuje obecności wolnego chloru, chlorowodo-

ru, fosgenu, substancji organicznych typu $C_n H_n$ zwęglających się pod działaniem kwasu siarkowego i benzenu oraz aldehydów: mrówkowego, octowego i wyższych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania chloroformu za pomocą takich substancji chemicznych jak sześciometylenocztveroamina, hydroksylamina, kwas siarkowy oraz na drodze destylacji, **znamienny tym**, że chloroform miesza się kolejno z sześciometylenocztveroaminą i ze stężonym kwasem siarkowym, po czym po od-

staniu się mieszaniny i usunięciu warstwy kwasowej warstwę chloroformową traktuje się przy ciągłym mieszaniu stężonym kwasem siarkowym oraz roztworem aldehydu mrówkowego, zachowując przy tym stosunek objętościowy kwasu do roztworu aldehydu w granicach 100 : 1 do 100 : 15, najkorzystniej 100 : 2 do 100 : 5, po czym po odstaniu się i oddzieleniu warstwy kwasowej, pozostałość przemywa się wodą, a następnie miesza najpierw z solą hydroksylaminy, potem dodaje się do niej węglanu sodowego i po dokładnym wymieszaniu przemywa wodą, oddziela warstwę chloroformową, z której po wysuszeniu nad bezwodnym chlorkiem wapnia oddestylowuje się czysty produkt.