

Warszawa, dnia 15 lutego 1952 r.

C 07 c 7/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34645

Kl. 12 r, 1/04

Jerzy Kowalski

(Zabrze, Polska)

Sposób oczyszczania surowego benzolu

Udzielono z mocą od dnia 17 czerwca 1948 r.

Benzol surowy zawiera jak wiadomo pewną ilość żywicy oraz takich substancji, z których żywice tworzą się przez polimeryzację, utlenianie i kondensację pod działaniem powietrza lub tlenu, światła, podwyższonej temperatury itd. Wskutek obecności tych substancji w benzolu używanym do napędu silników spalinowych zawory, dysze itd. tych silników zatykają się i tym samym utrudniają ruch silnika albo uniemożliwiają jego pracę. Przed użyciem w silniku musi więc benzol być oczyszczony. Oczyszczanie polega na usuwaniu żywicy i tych substancji, z których mogą tworzyć się żywice. Do tego celu używa się kwasu siarkowego; dawniej używano kwasu stężonego, a obecnie używa się kwasu 85%-owego. Przy takim oczyszczaniu benzolu niszczy się również i składniki, które nie są szkodliwe, a nawet i takie, które posiadają dodatni wpływ na działanie silnika. Są przypadki, w których całkowicie rezygnuje się z oczyszczania benzolu i tylko poddaje się go destylacji z dodatkiem tak zwanych inhibito-

tworzeniu się żywicy z substancji zdolnych do jej tworzenia.

Stwierdzono, że oczyszczanie benzolu da się przeprowadzić za pomocą chlorku cynku. Chlorek cynku stosuje się już do oczyszczania benzyny. Do oczyszczania benzolu chlorku cynku dotąd jednak nie zastosowano, gdyż próby oczyszczania za pomocą tej substancji dawały niedostateczne wyniki. Próbowano również bez skutku wydzielać z benzolu za pomocą chlorku cynku żywicę kumaronową.

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania surowego benzolu przy pomocy chlorku cynku i uzyskania z niego żywicy kumaronowej. Przede wszystkim usuwa się w ten sposób szkodliwe dla silnika dwuolefiny. W celu oczyszczania benzolu chlorkiem cynku należy pracować w podwyższonej temperaturze w granicach 70° — 160°C, najkorzystniej 90° — 130°C i oczyszczanie prowadzić w fazie ciekłej. W niższych temperaturach od zawartych w podanej grani-

cy temperatur można pracować bez nadciśnienia, w wyższych zaś temperaturach konieczna jest praca pod podwyższonym ciśnieniem.

W sposobie oczyszczania według wynalazku niezwykle ważne jest dobre przemieszanie zawartości autoklawu. Chlorek cynku bowiem bardzo szybko powleka się cienką warstwą żywicy, zbija się i stracony zostaje wskutek tego do dalszego użytku, o ile przez niezwykle silne mieszanie nie spowoduje się odsłaniania coraz to nowych powierzchni. W laboratorium można stosować mieszadła wirówkowe posiadające szybkość większą niż 500 obrotów na minutę, o ile skrzydła mieszadła zajmują cały przekrój autoklawu. W skali przemysłowej tego rodzaju mieszadło naturalnie nie da się zastosować. Stwierdzono, iż można jednakże uzyskać również dobre wyniki, jeśli zastosować mieszadło, powodujące przymusowe krążenie cieczy, i pracować z mniejszą szybkością obrotów. Do tego przede wszystkim nadaje się mieszadło tajfun, które obraca się z szybkością 60 — 250 obrotów na minutę, najkorzystniej 80 — 150 obrotów na minutę.

W tych warunkach wystarczy tylko mała ilość chlorku cynku w stosunku do benzolu, np. 0,3 — 1%, najkorzystniej 0,4 — 0,7%. Ilość ta zależy naturalnie i od temperatury, w której się pracuje, oraz od ilości substancji tworzących żywicę, a także od zawartości pirydyny, siarkowodoru i wody w benzolu. W temperaturze wyższej i przy mniejszych ilościach wymienionych wyżej składników zużycie chlorku cynku spada. Nie jest konieczne stosowanie chlorku cynku w stanie stałym, można też stosować roztwory chlorku cynku, jednakże zawartość chlorku cynku w roztworze, o ile chodzi o roztwory wodne, nie powinna wynosić mniej niż 50% (należy przy tym uwzględnić zawartość wody w benzolu).

Usuwanie fenoli z benzolu surowego jest niekonieczne, a nawet niekorzystne. O ile usunąć fenole, należy zastosować wtedy podwyższone temperatury i ponadto liczyć się z większym zużyciem chlorku cynku. Większe ilości fenoli niż 0,5% można jednak usunąć. Pirydyna w mniejszych ilościach, około 0,5%, nie jest szkodliwa. Przez kondensację z pirydyny i fenolu tworzą się prawdopodobnie inhibitory, które działają skutecznie na trwałość benzolu i jego barwę. Pirydyna jednak na skutek tworzenia z chlorem cynku soli podwójnych zużywa część tego ostatniego.

Czas trwania procesu oczyszczania uzależniony jest naturalnie od temperatury, ilości chlorku cynku i od rodzaju i ilości zanieczyszczeń.

Normalnie jednakże do tego celu wystarcza 1 do 6 godzin. Ze względu na zużycie chlorku cynku korzystne jest usuwanie z benzolu siarkowodoru znanym sposobem, poza tym benzol można suszyć. Jako tworzywa na mieszalniki można używać takich materiałów, które wytrzymałe są na działanie chlorku cynku w roztworze wodnym, np. ołowiu, kwasoodpornych stali itd., wystarczy jednakże i żelazo.

Po zakończeniu oczyszczania do benzolu dodaje się korzystnie wody w takich ilościach, by rozpuścić chlorek cynku, i osiadły wodnisty muł odciąga się. Uwalnia się w ten sposób benzol od chlorku cynku oraz od straconych żywicy. Przy następującej potem destylacji nie mogą więc powstać z żywicy przez depolimeryzację, przegrzewanie itd. żadne nowe szkodliwe składniki.

Korzystnie jest, by przy destylacji nie stosować wyższych temperatur niż 135°C i destylować np. za pomocą pary wodnej. Destylować można albo wprost z mieszalnika albo zawartość mieszalnika przeprowadzić do kotła destylacyjnego. Wskazane jest zastosowanie połączenia między mieszalnikiem a kolumną destylacyjną. Wówczas oddestylowują, po otwarciu kurka, najłżejsze składniki, ciśnienie w mieszalniku ustępuje i można prawie bezpośrednio po ukończeniu oczyszczania zawartość wypuścić do kotła destylacyjnego. Wyniki powyższego postępowania są znacznie lepsze od wyników uzyskiwanych według dotychczas znanych sposobów.

Sposobem według wynalazku oczyszczać można nie tylko benzol pochodzący z koksowni i gazowni, ale także benzole, które uzyskuje się przez wysysanie gazów ze środka ubijanego węgla. Również możliwe jest zastosowanie tego sposobu do oczyszczania innych produktów, np. do wyrobu czystego toluenu. Należy wtedy jednakże pracować w temperaturach 130° — 160°C, a w razie potrzeby należy zużyć większe ilości chlorku cynku. Ponieważ przy produkcji toluenu praktycznie należy usunąć wszystkie składniki, które chemicznie nie są toluenem, ogólnie sposób ten znajduje zastosowanie tylko przy produkcji benzolu silnikowego albo oczyszczaniu solvent nafty i wydzielaniu żywicy kumaronowej.

Przy wydzielaniu żywicy kumaronowej konieczne jest możliwie całkowite usunięcie fenoli i pirydyny. Bez usunięcia fenoli wydzielanie żywicy kumaronowej nie następuje. Temperaturę ustala się 90° — 200°C, korzystnie 110° — 180°C. Stosuje się takie same ilości chlorku cynku jak powyżej wspomniano. Wydzielanie ży-

wicy kumaronowej według znanego sposobu kwasem siarkowym, chlorkiem glinu, fluorkiem boru itd. przebiega jak wiadomo na drodze reakcji egzotermicznej i już przy niskich temperaturach odbywa się często błyskawicznie. Regulowanie procesu oczyszczania i uzyskanie wskutek tego dobrego gatunku żywicy jest zwykle trudne; w przeciwieństwie do tego proces wydzielania żywicy kumaronowej za pomocą chlorku cynku można z łatwością regulować, tak iż zawsze otrzymuje się bardzo jasną żywicę. Poza tym należy wymienić, iż wytwarzanie żywicy kumaronowej z benzoli oczyszczanych chlorkiem cynku, przy oczyszczaniu za pomocą kwasu siarkowego prowadzi często do otrzymywania czarnych żywic.

Z osadu, który pozostaje po oczyszczaniu benzolu, odzyskuje się z powrotem chlorek cynku w znacznej części (do 95%). Do osadu dodaje się wody (tak by roztwór albo mieszanina zawierała około 10 — 15% chlorku cynku) i wraz z osadem destyluje się.

Otrzymuje się około 30% benzolu, który połączyć można z benzołem silnikowym. Ponadto otrzymuje się większą część pirydyny, którą odzielić można zwykłym sposobem. Osad można np. dalej ogrzewać i doprowadzić do suchości, potem ogrzewać jeszcze do temperatury około 400°C, by zwęglić składniki żywiczne i z pozostałości drogą ekstrakcji wodą uzyskać roztwór chlorku cynku, który można przerobić zwykłym sposobem, przez wyparowanie, na suchy chlorek cynku. W celu wywołania łatwiejszego rozkładu żywicy można przy tym przy wyparowywaniu do suchości lub przy następującym potem rozgrzewaniu do 400°C dodawać substancji utleniających jak chloranu potasu itd. Ponadto korzystnie jest w celu przeprowadzenia innych związków cynku w chlorek cynku dodać trochę kwasu solnego. Drogą tą odzyskuje się około 95% chlorku cynku. Można też wysuszony po oddestylowaniu benzolu i pirydyny osad od razu ługować wodą, roztwór wyparować, przez rozgrzewanie do 400°C zniszczyć składniki organiczne i z pozostałości wyciągnąć wodą chlorek cynku. Przez dwukrotne ługowanie pierwotnego osadu, następnie wyparowywanego do suchości, uzyskuje się około 70% chlorku cynku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania surowego benzolu, znamieny tym, iż benzol w stanie ciekłym mie-

sza się przez dłuższy czas w temperaturze 70° — 160°C w obecności małej ilości chlorku cynku, po czym oddestylowuje się benzol i regeneruje chlorek cynku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że benzol z chlorkiem cynku miesza się za pomocą wolno obracającego się mieszadła, np. mieszadła tajfun.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że chlorek cynku stosuje się w postaci roztworu, przy czym w roztworze wodnym zawartość chlorku cynku nie wynosi mniej niż 50%.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, iż benzol odwadnia się przed oczyszczaniem.
5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że benzol przed oczyszczaniem uwalnia się od siarkowodoru.
6. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, iż benzol oczyszcza się nie usuwając fenoli.
7. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, iż do benzolu po oczyszczeniu, ciągle mieszając, dodaje się wody, a osiadły wodnisty muł odciąga się przed destylacją.
8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tym, iż podczas destylacji oczyszczonego benzolu nie przekracza się temperatury 135°C.
9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tym, iż do osadu, który pozostaje po oddestylowaniu benzolu, dodaje się wody, otrzymaną mieszaninę poddaje się destylacji i wyparowaniu do suchości, zakwasza kwasem solnym, rozgrzewa do 400°C, pozostałość ługuje za pomocą wody i otrzymany roztwór chlorku cynku przerabia w zwykły sposób na stały chlorek cynku.
10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamieny tym, iż pozostałość po wyparowaniu do suchości od razu ługuje się za pomocą wody.
11. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 10, z równoczesnym wydzielaniem żywicy kumaronowej, przy czym oczyszczanie przeprowadza się po usunięciu fenoli oraz korzystnie zasad, znamienna tym, że przy oczyszczaniu stosuje się temperatury 90° — 200°C, korzystnie 110° — 180°C.

Jerzy Kowalski