

10 grudnia 1928 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

C10g 27/02

Nr 9118.

Kl. 12 r 1.

The Selden Company
(Pittsburgh, Penns., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób oczyszczania aromatycznych węglowodorów.

Zgłoszono 20 czerwca 1927 r.

Udzielono 28 czerwca 1928 r.

Wynalazek dotyczy fabrykacji czystych aromatycznych węglowodorów, szczególnie węglowodorów benzenowych, otrzymywanych przez cząstkową destylację smoły węglowej, olejowej i podobnej, jako też olejów, osiąganych przez mycie gazów węglowych, bardzo bogatych w benzen. Wszystkie te produkty reakcji posiadają zbliżony skład chemiczny i będą poniżej oznaczane krótko jako destylaty smoły węglowej, przyczem wynalazek nie ogranicza się tylko do tych produktów.

Zwykły sposób fabrykacji używanych w handlu aromatycznych węglowodorów polega na cząstkowej destylacji smoły węglowej, jak np. tak zwanych lekkich olejów, rozłożonych przez destylację na lekkie i ciężkie benzeny. Te benzeny dzieli się na

oleje kwaśne i zasadowe, poczem myje się je silnym kwasem siarkowym. W innych wypadkach te benzeny rozdziela się na frakcje po usunięciu kwaśnych i zasadowych części składowych, poczem przemycia się pojedyncze frakcje kwasem siarkowym.

Mycie kwasem siarkowym odbywa się zwykle stopniowo, a mianowicie poddaje się surowe benzeny działaniu najpierw częściowo wyczerpanego kwasu, a następnie świeżego silnego kwasu w kilku po sobie następujących okresach. W każdym okresie muł kwasowy wydziela się przez odstanienie i musi się go szybko usunąć, gdyż posiada on skłonności do zgęszczania się w obecności substancji żywicznych. Ilość potrzebnego kwasu wynosi około 6—10%

przy lekkich frakcjach, podczas gdy przy ciężkich frakcjach benzenu ilość ta jest o wiele większą.

Zużyty kwas ma ograniczoną wartość, również i wydzielone z niego żywice posiadają po większej części tylko małą wartość lub są bezwartościowe.

W ten sposób otrzymane frakcje benzenu myje się wodą lub rozcieńczonymi roztworami alkalicznymi; po oczyszczeniu tworzą one używane w handlu benzeny. Te produkty zawierają jednak dostrzegalne ilości zanieczyszczeń, a nawet technicznie czyste benzeny, tolueny i podobne materiały, poddane silniejszemu frakcjonowaniu, zawierają małe ilości alifatycznych nasyconych lub nienasyconych węglowodorów i rozmaite siarczane związki, jak np. związki tiofenowe, dwusiarczek węgla i tym podobne związki. Oprócz tego zawierają one zależnie od surowego destylatu też inne zanieczyszczenia.

Obecność wyżej wymienionych zanieczyszczeń, z których niektóre polimeryzują żywice, jest jednak w wielu wypadkach niepożądana, szczególnie jeżeli benzen, toluen, ksylen lub podobne produkty używa się w reakcjach, popierających polimeryzację. Dwusiarczek węgla, tiofen i podobne związki siarkowe szkodzą więc w wielu wypadkach, jeżeli benzen, toluen, ksylen lub podobne produkty są używane dla celów katalitycznych, szczególnie dla hydrogenizacji i redukcji.

Celem wynalazku jest częściowe lub zupełne zastąpienie szkodliwej metody traktowania surowych benzenów siarkowymi kwasami i alkaliczną kąpielą z nieznaną ilością fenoli, jak też zupełne usunięcie w jednym przebiegu nie tylko zasadowych i nienasyconych zanieczyszczeń, lecz także związków tiofenowych CS_2 , innych organicznych i nieorganicznych związków siarkowych, fenoli i węglowodorów alifatycznych.

Dalsza zaleta wynalazku polega na tem,

że wydzielone zanieczyszczenia mogą być użyte do fabrykacji żywic, rozczynników i innych produktów. Omija się więc wszelkie straty aromatycznych węglowodorów, które powstawały w dotychczasowych sposobach mycia kwasem siarkowym.

Według wynalazku surowy lekki olej lub jego frakcje poddaje się przed lub po usunięciu kwaśnych i zasadowych związków traktowaniu chlorem lub materiałami wytwarzającymi chlor, w obecności jego nośników lub bez nich. Chlor atakuje nasycone lub nienasycone związki alifatyczne, związki tiofenowe i inne zanieczyszczenia, jak CS_2 i inne organiczne lub nieorganiczne związki siarkowe i tworzy po większej części wysokowrzące związki, z których aromatyczne węglowodory mogą być łatwo i w wysoko oczyszczonym stanie wydestylowane. Dla tego celu może też być użyty brom lub jego czynniki. Jod nie działa jednak zadawalniająco w takim procesie, wobec czego nie jest on aktywnym chlorowcem. Wyraz „aktywny chlorowiec” w opisie i w zastrzeżeniach wynalazku wyłącza więc jod i materiały wytwarzające ten pierwiastek.

Aktywne chlorowce atakują alifatyczne węglowodory, jak np. pentan, heksan, anylen, heksylen, heptylen, oktylen, alifatyczne związki, jak cyklopentadien, dicyklopentadien, dwu- i czterohydrobenzen, związki heterocykliczne, jak np. pyrol, pirydyna, tiofen, tiotolen i podobne tak, że powstają produkty dodania lub wymiany chlorowca, lub produkty zgęszczające lub polimeryzujące, zawierające chlorowce lub niezawierające ich. Aromatyczne węglowodory klas benzenowych stawiają o wiele większy opór chlorowi i bromowi tak, że zanieczyszczenia mogą być prawie zupełnie usunięte bez jakiegokolwiek wchodzącej straty benzenowych węglowodorów. Również fenole i związki zasadowe, zawarte w tak małych ilościach we frakcjach surowego benzenu, że ich obec-

ność nie może być zawsze stwierdzona, są o wiele więcej wrażliwe na chlor i brom niż węglowodory i zostają przetworzone w wysokowrzące substancje.

CS_2 i inne związki siarkowe, zawarte w surowych benzenach, zostają chemicznie przetworzone przez chlorowce w odpowiednich warunkach, głównie w obecności specyficznych nośników chlorowców, jak jodu. CS_2 zostaje np. zmieniony w CCl_4 , który tylko z trudnością wydziela się przez frakcjonowaną destylację, lecz jest względnie chemicznie wolno działającym tak, że może się znajdować w małych ilościach w ostatecznym produkcie, który nadaje się w tym wypadku dla wielu celów, jak dla fabrykacji związków używanych przy katalitycznych reakcjach np. redukcjach aromatycznych związków NO_2 na aminy.

Chlor może być zastosowany jako pierwiastek w stanie płynnym lub gazowym jako taki, lub w postaci roztynów lub materiałów, wytwarzających chlor, jak np. wódka królewska, tlenochlorek węgla, chlorek siarczyny, chlorek nitrozylu, podchloryn, chlorki i tym podobne, jak też jako chlorowódor w obecności środka utleniającego. Może być również zastosowany w brom, lub mieszaniny bromu i chloru.

Płynny chlor działa szczególnie skutecznie przy wielkich ilościach zanieczyszczeń, gdyż parowanie cieczy pochłania wielkie ilości ciepła i zapobiega miejscowemu podnoszeniu się temperatury, wywołanemu reakcją chloru z zanieczyszczeniami, odbywającą się po większej części egzotermicznie. Miejscowa zwyżka temperatury jest w wielu wypadkach niepożądaną, szczególnie jeżeli należy zapobiec chlorowaniu, przyspieszanemu zwyżką temperatury.

Wynalazek stosuje mieszaniny powyższych chlorujących czynników wraz z chlorem jako pierwiastkiem lub bez niego, w obecności nośników chloru lub bez

nich, jak też mieszaniny czynników chloru i bromu.

Jako nośniki chlorowców nadają się stosowane pojedynczo lub w mieszaninach siarka lub jej związki, jak chlorowce siarkowe (SCl_2 , $SBr...$), siarczyny, chlor, chlorek tionowy, dwuchlorek siarki benzenowy lub podobne, gdyż katalizują one chlorowanie, a szczególnie chlorowania związków acyklicznych, alicyklicznych i heterocyklicznych CS_2 i innych organicznych i nieorganicznych związków siarki, przy czym ich działanie na chlorowanie aromatycznych węglodorów jest nieznaczne. Można tu też stosować chlorek nitrozylu.

Następujące nośniki chlorowców mogą być używane pojedynczo lub w mieszaninach Żelazo, chlor lub brom żelazawy, glin, chlorowce glinu ($AlCl_3$, $AlBr_3...$), chlorowce antymonu ($SbCl_3$, $SbCl_5...$), cyna, złoto, tellur, cyrkon, uran, wanad, bizmut, molibden, cynk, węgiel zwierzęcy lub drzewny i inne. Reakcja odbywa się w obecności światła, ciepła i wyładowań elektrycznych. Nadają się również kombinacje wyżej wymienionych mieszanin chemicznych i procesów fizycznych, jak światła, ciepła i podobnych. W pewnych wypadkach mogą być zastosowane związki katalizatorów, posiadających szczególną katalityczną skuteczność wprowadzania chlorowców w związki alifatyczne lub działających jako katalizatory dla wprowadzania chlorowców w związki aromatyczne.

Oczyszczanie frakcji o wielkiej procentowości benzenu, a małej ilości toluenu odbywa się w fazie parowej. Przez działanie światła również toluen zostaje zmieniony w wysokowrzące związki.

Oczyszczanie można przeprowadzać w każdym odpowiednim aparacie, a mianowicie z przerwami lub metodą ciągłą. Celem zubożenia HCl lub innego kwasu i ochraniają aparatu od korozji można

dodać przed chlorowcowaniem lub po chlorowcowaniu ługi alkaliów lub ziemne potasowce.

Zwykle korzystnym jest zupełne wydzielenie kwasu siarkowego, co stanowi zaletę wynalazku. Nie jest on jednak ograniczony takim przebiegiem, gdyż w niektórych wypadkach może być konieczną kombinacją słabszej siarczanej kąpieli z selektywnym chlorowcowaniem. Znalezione, że kwas siarkowy atakuje łatwiej niektóre zanieczyszczenia, niż inne tak, że możliwym jest słabym kwasem usunąć pewne nienasycone zanieczyszczenia, mało wartościowe lub bezwartościowe dla handlu. Następnym traktowaniem chlorowcem otrzymuje się inne zanieczyszczenia lub produkty ich reakcji z chlorowcem, niezawierające mniej wartościowe zanieczyszczenia, które zostały usunięte przez poprzedzającą częściową kąpiel kwasu siarkowego. Osiąga się więc produkt reakcji o większej handlowej wartości, niż w wypadku przeprowadzania oczyszczania w zupełności zapomocą selektywnego chlorowcowania. Jest to szczególnie ważnym przy traktowaniu frakcyj, zawierających wielkie ilości żywicyjnych materiałów, jak kumaron i inden. Poprzedzająca kąpiel kwasu siarkowego podwyższa w niektórych wypadkach skuteczność chlorowcowania, a ślady pozostającego kwasu działają jako katalizatory chlorowcowe.

Pożądanym jest stosowanie przed traktowaniem chlorowcem przygotowującej kąpieli kwasowej, której działanie jest mniej skuteczne, niż działanie kwasu używanego w dotychczasowych handlowych sposobach. W niektórych wypadkach zachodzi jednak konieczność traktowania najpierw chlorowcem, a następnie mycia kwasem, a mianowicie, jeżeli surowy destylat zawiera zanieczyszczenia, które atakuje łatwo chlorowiec i które tworzą z nim produkty wartościowe handlowe.

Kombinacja kąpieli kwasem siarczanym

z chlorowcowaniem umożliwia usunięcie niepożądanych zanieczyszczeń dokładnie w takiej postaci, w jakiej można je najlepiej zużyć. Zanieczyszczenia, w postaci polimerycznej, mogą być usunięte przez kwas siarkowy, podczas gdy produkty, tworzące związki chlorowcowane, mogą być usunięte przez chlorowcowanie. Kombinowany przebieg usuwa więc w najbardziej zadawalniającej mierze wszelkie niepożądane zanieczyszczenia lub przekształca je w nieszkodliwe produkty. Frakcje lekkiego oleju mogą więc być oczyszczone przez usunięcie alifatycznych węglowodorów, jak pentanu, heksanu, amylenu, heksylenu, oksylenu, związków alicyklicznych, jak cyklopentadienu, dicyklopentadienu dwu i czterohydrobenzenu i podobnych związków heterocyklicznych, jak pyrołu, pirydyny, tiofenu, tiotoluenu, tioenu i podobnych. Chlorowiec atakuje inne związki siarkowe, szczególnie dwusiarczek węgla, zawarty w surowych frakcjach, i przekształca je w inne związki, jak np. w razie obecności dwusiarczku węgla w czterochlorek węgla.

Niżej są podane szczegółowe przykłady wykonania wynalazku.

Przykład I. Frakcjonowaniem lekkiego oleju wytwarza się frakcję surowego benzenu wrzącą przy 105°C , która zawiera około 4% zanieczyszczeń, składających się z wyżej podanych związków. Surowy benzen poddaje się bez żadnego poprzedniego traktowania przy temperaturze pokojowej działaniu około 6—8% na wagę gazowego chloru. Chlor wprowadza się w równomiernym szybkim prądzie do surowego benzenu, utrzymywanego w silnym ruchu. Celem zapewnienia równomiernego rozdziału chloru stosuje się korzystnie urządzenie, służące do rozdzielania tego czynnika. Jako nośnik chloru dodaje się 1—3% siarki. Rozczyn otrzymuje ciemną barwę, a chlor pochłania się ilościowo, wytwarzając małą ilość HCl .

Po ukończeniu reakcji przemywa się mieszaninę wodą i rozcieńczonym ługiem, suszy się i wydestylowuje benzen. Zwykle wystarcza jedna kolumna destylacyjna. Na żądanie można dodać rozdrobnioną żrącą sodę w ilościach mniej więcej równych pochłoniętemu chlorowi.

W ten sposób uzyskane benzenowe węglowodory posiadają wysoką chemiczną czystość i nadają się do fabrykacji pochodnych używanych przy reakcjach katalitycznych.

Przykład II. Do kotła wprowadza się frakcję surowego benzenu, wrzącą przy 105—120°C i zawierającą 8—10% zanieczyszczeń, poczem dodaje się małą ilość węgla wapniowego. Następnie przeprowadza się przez aparat, służący do rozdzielania chloru, mieszaninę chloru i powietrza tak długo, aż destylowana próbka nie barwi kwasu siarkowego.

Po ukończeniu reakcji przeprowadza się przez krótki czas powietrze celem wydzielenia ewentualnych śladów HCl i pozostającego chloru, poczem destyluje się frakcję toluenu aż do osiągnięcia wysokiej czystości, przyczem wystarcza jedna destylacja.

Przykład III. Przez frakcję surowego benzenu, opisaną w przykładzie I, przeprowadza się zapomocą aparatu rozdzielającego około 8% chloru zmieszanego z SO_2 , przyczem podczas chlorowania utrzymuje się mieszaninę w silnym ruchu. Bezwodnik kwasu siarkowego zdaje się przyspieszać reakcję, prawdopodobnie z powodu tworzenia się dwuchloru siarki, który jest doskonałym nośnikiem dla związków alifatycznych, alicyklicznych i heterocyklicznych i katalizuje chlorowanie związków siarkowych. Chlor zostaje szybko i ilościowo pochłonięty. Po zupełnej absorpcji chloru zobojętnia się i przemywa mieszaninę, poczem destyluje się węglowodór benzenowy w sposób opisany w przykładzie I.

Przykład IV. Do kotła wprowadza się 1000 kg frakcji surowego benzenu, wrzącej przy 105—120°C i zawierającej około 8% zanieczyszczeń, poczem dodaje się około 100 kg roztworu chloranu sodowego, zwolna, przy silnem mieszanu około 150 kg nasyconego kwasu chlorowodorowego. Następnie zobojętnia się mieszaninę reakcji i destyluje się frakcję toluenu.

Przykład V. Frakcję surowego benzenu, wrzącą przy 105°C i zawierającą 4—5% zanieczyszczeń, chloruje się nagle przez przeprowadzenie 8—10% gazowego chloru w obecności około 1% mialkich opilków żelaza, przyczem frakcję ogrzewa się zwolna. Mieszanina zostaje utrzymywana podczas chlorowania w silnym ruchu, a następnie zobojętniona i wymyta, poczem destyluje się węglowodory benzenowe sposobem opisanym w przykładzie I.

Przykład VI. Frakcję surowego benzenu, wrzącego przy 105°C i zawierającego około 8% zanieczyszczeń, traktuje się według przykładu V, z tą różnicą, że jako nośnik chloru stosuje się 1—3% drobno rozdzielonego siarczku żelaza.

Przykład VII. Do zbiornika, zaopatrzonego w przyrząd, służący do utrzymania zawartości w ruchu i do rozdzielania chloru, składający się z przedziurawionego krążka, wprowadza się wysokowrzącą frakcję lekkiego oleju, zawierającą głównie naftę, jak ksyleny, lub podobne produkty i 40—50% zanieczyszczeń, składających się głównie z kumaronu i indenu. Następnie dodaje się 1—3% benzochloru siarkowego ($C_6H_5.SO_2.Cl$) i przeprowadza się około 8—20% gazowego chloru którego ilość zależy od poszczególnej próbki surowego oleju. W ogólności chlorowanie powinno trwać tak długo, aż destylowana próbka nie daje żadnego zabarwienia w normalnej próbie z kwasem siarkowym. Po ukończeniu chlorowania zobojętnia się mieszaninę, przemywa się ją według przykładu I, poczem naftę destyluje się.

luje się aż do osiągnięcia wysokiego stopnia chemicznej czystości. W naczyniu destylacyjnym pozostaje wielka ilość jasno zabarwionej cieczy, którą się usuwa. Ta pozostałość składa się z produktów kumaronu i indenu, które mogą być częściowo chlorowane i polimeryzowane. Produkt ten nadaje się jako surowiec przy fabrykacji żywicy z kumaronu i indenu i jest bardziej wartościowy, niż pozostałości, uzyskane przez kąpiel kwasem siarkowym, gdyż traktowanie chlorem nie rozkłada kumaronu i indenu. W niektórych wypadkach pozostałość jest dostatecznie zżywowana tak, że może być użyta bez dalszej polimeryzacji, wobec czego potrzebny jest tylko wymycie produktu wodą celem wydzielenia związków rozpuszczalnych w wodzie.

Przykład VIII. Niskowrząca frakcja surowego benzenu, zawierająca około 2—3% toluenu i wyżej opisane zanieczyszczenia, destyluje się przez kolumnę, przy czym w dno tejże wprowadza się gazowy chlor tak, że destylat po wymyciu jest bezbarwny w normalnej próbie z kwasem siarkowym. Destylat można zebrać i wymyć wodą, lub rozcieńczonym ługiem, albo też pary jego można zgęścić w wieży kąpielowej lub HCl usunąć w inny odpowiedni sposób. Ciągły proces tego rodzaju tworzy się, o ile doprowadza się świeże ilości surowego benzenu do aparatu destylacyjnego i usuwa chlorowane zanieczyszczenia z dna aparatu od czasu do czasu przez rurę odpływową. Chlorowany toluen można odzyskać z nieużytecznego mułu, gdyż znajduje się on w nim w dostatecznych ilościach. Inne części składowe osadu nadają się również dla rozmaitych celów.

Przykład IX. Niskowrząca frakcję surowego benzenu destyluje się według przykładu VIII z tą różnicą, że pary w kolumnie prześwietla się rtęciową lampą kwarcową lub innym źródłem światła, za-

wierajacem pozafioletkowe promienie. Chlorowanie odbywa się w tym wypadku o wiele szybciej, a destylację i wprowadzanie chloru można przyspieszyć, lub też stosuje się krótszą mniej skuteczną kolumnę. Destylaty przemycia się w sposób opisany w poprzednich przykładach, a zanieczyszczenia usuwa się według przykładu VIII.

Przykład X. Niskowrząca frakcję surowego benzenu, zawierającą 2—5% toluenu i wyżej opisane zanieczyszczenia, oczyszcza się według przykładu IX z tą zmianą, że wprowadza się do kolumny zamiast chloru mieszaninę chloru i małej ilości bezwodnika siarkawego. Przez reakcję tych obu czynników powstaje dwuchlorek siarki, katalizujący silnie chlorowanie zanieczyszczeń i zezwalający na znaczną wyższą wydajność aparatu. Dwuchlorek siarki, wrzący we względnie wysokiej temperaturze, płynie zpowrotem do aparatu destylacyjnego, z którego wydala się wraz z nieużytecznym mułem. Małe ilości nieużytego dwuchloru siarki mogą się czasem dostać do destylatu, z którego usuwa się go przez alkaliczną kąpiel.

Przykład XI. Niskowrząca frakcję surowego benzenu oczyszcza się według przykładów VIII i IX z tą różnicą, że zastosowuje się w kolumnie, zamiast wolno działających materiałów, żelazo, działające jako katalizator i zezwalające na szybkie oczyszczenie, przy czym należy uważać, ażeby stosowane ilości chloru nie były większe, niż ilości, związane przez zanieczyszczające składniki, gdyż przy dostatecznej ilości chloru żelazo katalizuje chlorowanie samego benzenu.

Przykład XII. Do kotła, zaopatrzonego w urządzenie, służące do utrzymywania zawartości w ruchu i do rozdzielania płynnego chloru, wprowadza się niskowrząca frakcję surowego benzenu, zawierającą około 4% zanieczyszczeń. Następnie przeprowadza się płynny chlor w cienkim pra-

dzie przy ciąglem wstrząsaniu tak długo, aż zostały pochłonięte 6—8% na wagę chloru. Po ukończeniu tego przebiegu wstrzymuje się wprowadzenie cieczy chlorowej, a mieszaninę przemywa się wodą, a następnie rozcieńczonym ługiem, poczem produkt zostaje osuszony, a benzen wydestyłowany. Zamiast kąpieli wodnej z rozcieńczonym ługiem można dodać drobno ziarnistą kalcynowaną sodę w ilościach równych pochłoniętemu chlorowi.

Przykład XIII. Lekkie oleje traktuje się żrącą sodą celem wydalenia fenoli i frakcjonuje się je, przyczem osiąga się frakcję surowego benzenu, wrzącą ponad 105°C. Tę frakcję traktuje się 1—2% kwasu siarkowego 60°Bé, przyczem dodaje się ten kwas stopniowo silnie poruszając. Po mniej więcej 25 minutach wstrzymuje się wstrząsanie, a kwas może się osadzić w ciągu 30 minut, poczem się wydziela. Kwas ten, znany jako pirydynowy, usuwa prawie całkowitą ilość pirydyny. Mieszaninę pozostawia się w spokoju przez 20—30 minut, poczem usuwa się osad kwasu, a przez produkt wymyty wodą przeprowadza się 6—8% chloru przy temperaturze pokojowej. Celem zapewnienia dokładnego rozdzielenia należy zastosować urządzenie rozdzielające chlor i dokonać chlorowania przed wymyciem wodą, w którym to wypadku kwas siarkowy działa jako nośnik chloru. W każdym wypadku rozczyzn jest ciemny, a chlor zostaje częściowo pochłonięty. Korzystnem jest dodać 0,5—1% siarki lub chlorku żelazowego celem przyspieszenia chlorowania szczególnie dwusiarczku węgla.

Po ukończeniu reakcji mieszaninę wymywa się wodą, a następnie rozczytnym ługowym, a po osuszeniu destyluje się benzen, przyczem wystarcza zwykle jedna kolumnowa destylacja.

Korozji aparatu, możliwej z powodu wytwarzania się kwasu chlorowodorowego, zapobiega się przez dodanie miesza-

nie przed chlorowaniem sody kalcynowanej lub wapna, przez co osiąga się zobojętnienie pochłoniętego chloru. W niektórych wypadkach mogą być stosowane z korzyścią również inne zasady.

W ten sposób wytworzone węglowodory benzenowe posiadają bardzo wysoki stopień czystości i zawierają tylko małe ilości czterochlorku węgla. Produkt ten wolny od siarki i zawierający tylko małe ilości czterochlorku węgla nadaje się do fabrykacji pochodnych, używanych w reakcjach katalitycznych. Pozostałe po destylacji chlorowane produkty mogą być stosowane jako rozpuszczalniki, a mianowicie całkowitą ilość zanieczyszczeń można zużyć w ten sposób lub frakcjonować je celem uzyskania rozpuszczalników o różnych punktach wrzenia.

Przykład XIV. Frakcję surowego benzenu, wrzącą ponad 105°C, zwalnia się z fenoli i zasad w sposób znany zapomocą alkaliów i kwasu siarkowego. Otrzymany produkt traktuje się 0,2—0,5% objętościowemi kwasu siarkowego 65—66° Bé przy silnem wstrząsaniu, które trwa 10—15 minut, przyczem należy uważać, ażeby olej nie rozgrzał się. Mieszaninę pozostawia się następnie w spokoju celem osadzenia się, a kwas smołowy, osadzający się w przeciągu 10 minut, wydziela się. Po dalszych 10 minutach dalsza część kwasu osadza się i zostaje wydzielona, poczem mieszaninę wymywa się zimną lub ciepłą wodą. Tak traktowany benzen, częściowo wolny od kwasu siarkowego, poddaje się chlorowaniu, przeprowadzając przy temperaturze pokojowej i przy silnem wstrząsaniu około 5% gazowego chloru. Barwa oleju ściemnia się, a przebieg ten jest ukończony, skoro próbka destylowanego oleju nie zabarwia się przy normalnej próbie z kwasem siarkowym. Korzystną, jednak niekonieczną, jest domieszka około 0,5% chlorku glinowego, służącego jako nośnik. Z drugiej strony pożądaną jest

domieszka węglanu wapniowego w ilości wystarczającej do zobojętnienia kwasu chlorowodorowego, powstającego podczas reakcji. Po ukończeniu reakcji wymywa się mieszaninę wodą i następnie alkalkjami, aż do zobojętnienia, poczem destyluje się benzen. Zwykle wystarcza jedna destylacja.

Wytworzone węglowodory benzenowe są wolne od związków siarki i zawierają tylko małe ilości czterochloru węgla.

Osad destylacji składa się z chlorowanego oleju i może być destylowany celem uzyskania bezbarwnego lub słabo zabarwionego rozpuszczalnika dla wielu celów przemysłowych.

Przykład XV. Frakcję surowego toluenu, wrzącą przy 105—120°C, traktuje się alkalkjami celem usunięcia fenoli, a następnie rozcieńczonymi kwasami celem usunięcia zasad, poczem wprowadza się stopniowo przy silnem poruszaniu 0,2—0,5% kwasu siarkowego 60—66° Bé. Proces ten trwa 15—20 minut, poczem kwas w miarę możności osadza się i wydziela. Pozostały kwas wymywa się, a surowa frakcja toluenu częściowo chloruje się za pomocą 2,5—3,5% gazowego chloru rozcieńczonego powietrzem. Olej zciemnia się, a przebieg ten trwa tak długo, aż destylowana próbka daje zupełnie ujemny wynik w próbie z kwasem siarkowym. Jako nośnik chloru może z korzyścią być stosowany chlorek miedziowy. Przy rozpoczęciu procesu chlorowania lub po ukończeniu tegoż, można dodać zobojętniające środki, do czego nadaje się szczególnie węglan wapniowy.

Po ukończeniu chlorowania i zobojętnieniu mieszaniny wydestylowuje się toluen. Chlorowany osad może być również destylowany i wydaje bezbarwne lub lekko żółte produkty, nadające się dla wielu celów, szczególnie jako tanie rozpuszczalniki.

Przykład XVI. Frakcję surowej nafty,

wydestylowanej z lekkiego oleju i wrzącej między 130 a 150°C traktuje się najpierw alkalkjami celem usunięcia fenoli. Zasady pirydynowe usuwa się w znany sposób za pomocą kwasu siarkowego. Jeżeli frakcja zawiera wielkie ilości pirydyny, konieczną jest większa ilość kąpieli kwasowych o rozmaitych stopniach. Olej wolny od pirydyny, zawierający głównie ksylen i podobne związki, chloruje się częściowo przy stosowaniu małych ilości bromu lub bromku, jako katalizatora. Chlor wprowadza się, silnie poruszając i w razie potrzeby dodając małe ilości benzenodwuchloru siarki jako katalizatora, tak długo, aż destylowana próbka nie daje żółtej barwy z kwasem siarkowym. Celem zapobiegania korozji kotła, dodaje się małe ilości sody. Po następnej wymyciu wodą i po destylacji otrzymuje się destylat, jasny jak woda, który zostaje frakcjonowany tak, że uzyskuje się frakcje ksylenu między 136,5 a 139°C. W ten sposób sporządzony ksylen posiada szczególnie wysoką jakość i nadaje się dla fabrykacji środków pośrednich, a chlorowany osad może być stosowany jako wysokowrzący rozpuszczalnik.

Przykład XVII. Frakcję surowej nafty, wrzącej między 140 a 160°C uwalnia się od fenoli i od zasad, a następnie poddaje się ją krótkiej kąpieli kwasu siarkowego, jak opisano w przykładzie XVI. Oczyszczanie odbywa się kwasem siarkowym 65—66° Bé, w ilości 0,3—0,6%, około 15—20 minut, poczem kwas osadza się i zostaje w miarę możności usunięty. Surowy roztwór nafty, poddany temu częściowemu oczyszczeniu, reaguje jeszcze z kwasem siarkowym, wytwarzając ciemno-brunatną barwę.

Po wymyciu nafty wodą przeprowadza się 4—5% chlor, silnie poruszając w postaci cienkiego prądu płynnego chloru rozpylanego pod powierzchnią; przyczem utrzymuje się temperaturę niżej 30°C. Po-

między innymi zanieczyszczeniami cyklopentadieny, dicyklopentadieny, styroleny, hidryndeny i inne związki przekształcają się w wysokowrzące chlorowane produkty, podczas gdy kumaron i inden zostają zaledwie dotknięte. Produkt ten wymywa się w zwykły sposób wodą i wydestylowuje się naftę tak, że powstaje bezbarwny olej. Aromatyczne węglowodory usuwa się zapomocą polimeryzacji kumaronu i indenu, zgęszczonym kwasem siarkowym albo zapomocą destylowania parą lub bez niej. Węglowodory te, jak też sama nafta, są doskonałymi rozpuszczalnikami i wolne od związków siarczanych, jak też od związków, wywołujących zabarwienie przy dłuższem działaniu światła.

Przykład XVIII. Frakcje lekkiego oleju, wrzące między 160 a 180°C, zwalnia się z zasad i fenoli w sposób znany i wymywa się jeden lub dwa razy całkowitą ilością 0,5—1% kwasu karbolowego 65—66° Bé. Kwas ten wymywa się dokładnie w sposób opisany w przykładzie XVII, a produkt chloruje się gazowym chlorem. Ciężkie olejowe materiały przekształcają się w wysoko chlorowane produkty tak, że otrzymuje się po destylacji bezbarwny ciężki benzen. Dalsze traktowanie ciężkiego benzenu przeprowadza się w podobny sposób, jak opisano w przykładzie XVII.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania surowych aromatycznych węglowodorów, znamienny tem, że destylaty surowej smoły węglowej lub podobne mieszaniny poddaje się selektywnemu chlorowaniu celem przekształcenia zanieczyszczeń w substancje, dające się łatwo oddzielić od aromatycznych węglowodorów, lub w związki nieszkodliwe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny zastosowaniem przed lub po selektywnem chlorowaniu ograniczonego traktowania kwasem siarkowym.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny przez przeprowadzanie chlorowania w obecności nośnika chlorowego.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny zastosowaniem nośników chlorowych, jak np. siarki lub jej związków, katalizujących selektywnie chlorowanie związków alifatycznych, alicyklicznych i heterocyklicznych.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że przeprowadza się go przy zastosowaniu przebiegów fizycznych, jak światła, ciśnienia, ciepła lub wyładowań elektrycznych, które popierają chlorowanie i częściowe chlorowanie związków alifatycznych, alicyklicznych i heterocyklicznych.

6. Sposób według zastrz. 1—5, dla materiałów bogatych w benzen i zawierających nieco toluenu, znamienny tem, że przeprowadza się reakcję w obecności nośników chlorowych, lub przy przebiegach fizycznych, popierających selektywne chlorowanie związków alifatycznych, alicyklicznych i heterocyklicznych i chlorowanie aromatycznych związków, jak toluen.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny przez zastosowanie płynnego chlorowca, jako czynnika i zużycie ukrytego ciepła parowania tegoż, celem utrzymania temperatury reakcji w odpowiednich granicach.

8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny przez dodanie do mieszaniny reakcji celem zubożenia wytworzonego kwasu środków, jak np. alkaliów lub rozkładalnych węglianów.

9. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że ostatnia część chlorowania odbywa się w fazie parowej i najkorzystniej w obecności gazowych nośników chlorowca, jak np. bezwodnika siarkowego i innych związków.

10. Sposób według zastrz. 1—9, znamienny tem, że co najmniej część produktów reakcji zanieczyszczeń i chlorowca

zostaje odzyskana w postaci używanej w handlu, np. w postaci rozpuszczalników.

11. Sposób według zastrz. 4, znamien-ny tem, że co najmniej jedno traktowanie kwasem siarkowym popiera selektywne chlorowanie, a co najmniej część zastosowanego kwasu może pozostać w miesza-ninie reakcji, jako nośnik chlorowca.

12. Sposób według zastrz. 9, znamien-ny tem, że surowy materiał destyluje się z kwasem siarkowym lub bez tego, a pary

zostają poddane selektywnemu chlorowa-niu w fazie parowej, poczem produkty reakcji zostają częściowo zgęszczone ce-lem dokonania oddzielenia aromatycznych węglowodorów od zanieczyszczeń reak-cyjnych.

The Selden Company.

Zastępca: Inż. H. Sokal,

rzecznik patentowy.