

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 336

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,1/04

Zgłoszono: 24.VI.1969 (P 134 356)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 7/02

Opublikowano: 20.II.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Bożena Jerzykiewicz, Feliks Drynda, Bogusław Nowicki, Mieczysław Zawadzki, Wojciech Jerzykiewicz

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób oczyszczania produktów benzolowych z CS₂

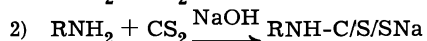
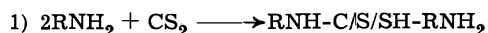
1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania produktów benzolowych od dwusiarczku węgla. W benzolu surowym jak i w produktach otrzymanych z niego takich jak benzen, toluen, ksylen, przedgon benzolowy występuje w postaci zanieczyszczeń siarka, przede wszystkim w postaci tiofenu oraz dwusiarczku węgla. W stosunku do wielu produktów benzolowych stawiane są wysokie wymagania techniczne dotyczące zwłaszcza zawartości siarki. Np. benzen do syntez powinien zawierać nie więcej jak 10 ppm siarki.

Istnieje kilka metod pozwalających na usunięcie z produktów benzolowych tiofenu oraz dwusiarczku węgla do wymaganej zawartości siarki. Z pośród znanych metod usuwania dwusiarczku węgla znaczenie przemysłowe znalazła jedynie metoda rektyfikacji, która jest powszechnie stosowana.

Metoda rektyfikacyjna pozwala na usunięcie dwusiarczku węgla z produktów benzolowych do ilości kilku ppm, jednakże proces ten jest uciążliwy, długotrwały, mało wydajny i wiąże się ze stratami oczyszczonego produktu.

Znane są również reakcje amin alifatycznych oraz aromatycznych z dwusiarczkiem węgla:



Powyższe reakcje zachodzą jednak z dużą wydajnością w zimnych alkoholowych roztworach. Niewielką wydajność tych reakcji CS₂ z niższymi

2

aminami alifatycznymi i aminami aromatycznymi w środowisku produktów benzolowych oraz trudności wynikające z usuwaniem produktów reakcji i użytych w nadmiarze amin sprawiły, że metoda ta nie znalazła dotychczas praktycznego zastosowania. Ponadto własności fizykochemiczne niższych amin alifatycznych oraz amin aromatycznych takie jak duża lotność, przykry zapach, własności toksyczne w znacznym stopniu ograniczają ich przemysłowe zastosowanie.

Celem wynalazku było znalezienie ekonomicznej i prostej metody oczyszczania produktów benzolowych od dwusiarczku węgla. Stwierdzono, że z produktów benzolowych zawierających dowolne ilości dwusiarczku węgla oraz tiofenu można całkowicie i selektywnie usunąć dwusiarczek węgla stosując wyższe aminy alifatyczne, gdyż reagują one z CS₂ w myśl wyżej przedstawionych reakcji w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym z wydzieleniem osadu.

W wymienionych warunkach w środowisku produktów benzolowych reakcja wyższych amin alifatycznych z CS₂ przebiega w sposób ilościowy. W związku z powyższym zużycie amin jest niewielkie i zależy od zawartości dwusiarczku węgla w oczyszczanym produkcie benzolowym.

Sposobem wg wynalazku produkty benzolowe zanieczyszczane dwusiarczkiem węgla traktuje się w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia technicznymi wyższymi aminami alifatycznymi

pierwszorzędowymi takimi jak: amina palmitynowo-stearynowa, oleinowa, laurynowa, mirystynowa. Stosować można również mieszaniny tych amin, aminy drugorzędowe, względnie aminy otrzymane na bazie syntetycznych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha węglowodorowego C_8-C_{23} . Aminy stosuje się w ilości 2 mole aminy na 1 mol CS_2 .

Reakcję oczyszczania produktów benzolowych od dwusiarczku węgla przy pomocy wyższych amin alifatycznych można prowadzić również w obecności alkaliów, co prowadzi do zmniejszenia zużycia amin o 50% (reakcja 2). W tym przypadku stosuje się do 1 mola aminy z dodatkiem roztworu ługu na 1 mol CS_2 . Powstałe według reakcji 1, 2 związki w postaci osadu można łatwo usunąć z produktów benzolowych np. na drodze filtracji względnie sedymentacji a oczyszczony produkt poddać zwykłej destylacji odpędowej.

W przypadku prowadzenia reakcji w obecności alkaliów proces destylacji można prowadzić bez uprzedniego wydzielania osadu. W celu zalkalizowania produktów benzolowych wprowadza się roztwory ługów, np.: KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$ lub $Ba(OH)_2$ w zależności od potrzeby uzyskania odpowiedniej soli dwutiokarbaminowej.

Sposób według wynalazku likwiduje dotychczasowe trudności występujące w przemyśle przy otrzymywaniu czystych produktów benzolowych i jest technicznie łatwy do przeprowadzenia. Stosowane w niewielkich ilościach wyższe aminy alifatyczne są łatwo dostępne.

Sposobem według wynalazku można w sposób ilościowy usunąć dowolne ilości dwusiarczku węgla z produktów benzolowych oraz oczyszczać można produkt o dowolnej zawartości innych zanieczyszczeń np. tiofenu. Usunięcie tiofenu innymi znanymi metodami oraz dwusiarczku węgla wyższymi aminami alifatycznymi według wynalazku prowadzi do uzyskania produktów benzolowych pozbawionych siarki.

Sposobem według wynalazku nie usuwa się tiofenu zawartego w produktach benzolowych, gdyż wyższe aminy w temperaturze pokojowej, bez udziału innych dodatkowych czynników reagują wyłącznie z dwusiarczkiem węgla, z czego wynika selektywność tej metody.

Przykład I. Do kolby szklanej zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się 300 g benzenu technicznego, zawierającego 1450 ppm dwusiarczku węgla i 10 ppm tiofenu oraz 3 g technicznej aminy palmitynowo-stearynowej I rzędowej. Całość miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny i poddaje filtracji. Przefiltrowany benzen wykazuje zawartości dwusiarczku węgla poniżej 1 ppm, tiofenu 10 ppm. W wyniku destylacji odpędowej otrzymuje się benzen o śladowej zawartości dwusiarczku węgla.

Przykład II. 300 g toluenu technicznego zawierającego 1450 ppm dwusiarczku węgla i poni-

żej 1 ppm tiofenu miesza się w temperaturze pokojowej z 2,5 g aminy laurynowo-mirystynowej. Po 1 godzinie toluen filtruje się. Zawartość dwusiarczku węgla i tiofenu w produkcie wynosi poniżej 1 ppm.

Przykład III. Do kolby szklanej zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się 300 g frakcji benzen-ksylen-toluen, zawierającej 10 ppm dwusiarczku węgla i 3 g ppm tiofenu oraz 0,03 g aminy oleinowej. Całość miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej i poddaje filtracji i destylacji odpędowej. Uzyskany destylat zawiera poniżej 1 ppm dwusiarczku węgla i 3 ppm tiofenu.

Przykład IV. 300 g ksyleny zawierającego 50 ppm dwusiarczku węgla i 5 ppm tiofenu miesza się w temperaturze pokojowej z 0,15 g amin otrzymanych z syntetycznych kwasów tłuszczowych długości łańcucha C_8-C_{23} . Po 1 godzinie produkt poddaje się filtracji. Uzyskany ksylen zawiera śladowe ilości dwusiarczku węgla i 3 ppm tiofenu.

Przykład V. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się 300 g benzenu technicznego zawierającego 725 ppm dwusiarczku węgla i 10 ppm tiofenu oraz 3 g technicznej aminy oleinowej II rzędowej stanowiącej pozostałość po destylacji amin I rzędowych. Całość miesza się w ciągu 1 godziny i poddaje filtracji i destylacji odpędowej. Destylat wykazuje zawartość śladowych ilości dwusiarczku węgla oraz 10 ppm tiofenu.

Przykład VI. 300 g benzenu technicznego zawierającego 1450 ppm dwusiarczku węgla i 10 ppm tiofenu miesza się w temperaturze pokojowej z 1,5 aminy palmitynowo-stearynowej i 3 ml 40% roztworu wodorotlenku sodu. Całość miesza się w ciągu 1 godziny i następnie poddaje destylacji odpędowej. Uzyskany destylat wykazuje zawartość dwusiarczku węgla poniżej 1 ppm i 10 ppm tiofenu.

Przykład VII. 300 g toluenu technicznego zawierającego 1450 ppm dwusiarczku węgla i poniżej 1 ppm tiofenu miesza się w temperaturze pokojowej z 1,25 g aminy laurynowo-mirystynowej i 3 ml 40% ługu potasowego. Po godzinie zawartość kolby poddaje się destylacji odpędowej. Uzyskany produkt zawiera poniżej 1 ppm dwusiarczku węgla i tiofenu, tj. śladowe ilości.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania produktów benzolowych z CS_2 za pomocą amin, **znamienny tym**, że jako aminy stosuje się wyższe aminy alifatyczne pierwszo- lub drugorzędowe, względnie mieszaniny tych amin, najkorzystniej: palmitynowo-stearynowe, oleinowe, oleinowo-stearynowe, laurynowo-mirystynowe, o długości łańcucha węglowodorowego C_8-C_{23} , ewentualnie z dodatkiem roztworu ługu stosując na 1 mol CS_2 do 2 moli aminy; względnie na 1 mol CS_2 do 1 mola aminy z dodatkiem roztworu ługu.