



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47586

Kl. 12 o, 11
Kl. internat. C 07 c 57/14

Scientific Design Company, Inc.*)

Nowy Jork, Stany Zjednoczone Ameryki

Sposób odbarwiania ciemnego wodnego roztworu surowego kwasu maleinowego

Patent trwa od dnia 18 maja 1961 r.

Pierwszeństwo: 17 czerwca 1960 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu odbarwiania ciemnego wodnego roztworu surowego kwasu maleinowego.

Kwas maleinowy otrzymywany przez utleniania benzenu powietrzem w postaci ciemno zabarwionego roztworu do wielu celów jest nieodpowiedni, np. do konwersji do kwasu fumarowego o wysokiej jakości. Z tego względu metoda odbarwiania roztworów surowego kwasu maleinowego w sposób ekonomiczny stanowi poważny problem.

Wynalazek rozwiązuje powyższy problem, dostarczając metody odbarwiania ciemnego wodnego roztworu surowego kwasu maleinowego za pomocą zasadniczo dwustopniowego oczyszczania. W tym celu przeprowadza się

surowy roztwór kwasu maleinowego przez strefę zawierającą aktywowany węgiel, a następnie przez strefę zawierającą żywicę kationitową (postać kwasu). Korzystnie jest jednak przeprowadzać po tym ponownie przez strefę zawierającą aktywowany węgiel. Temperatura w każdej ze stref wynosi 10—110°.

Przy przeprowadzaniu przez strefę zawierającą aktywowany węgiel, przepuszcza się roztwór w ilości 10—450 części wagowych na 0,5 części aktywowanego węgla, a przy przeprowadzaniu przez strefę z żywicy kationitowej przepuszcza się taką samą ilość roztworu na 0,12 części żywicy.

Szybkość przepływu wynosi 0,011—5,5 części na sekundę.

Można również zamiast kolejnych stref z węgla i żywicy stosować mieszaninę węgla z żywicą.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest inż. Harry Olenberg.

Wynalazek wyjaśniają, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których części i procenty są wagowe, chyba że zaznaczono inaczej.

Przykład I. Urządzenie stanowią trzy wypełnione kolumny, z których dwie zawierają węgiel aktywowany, jedna żywicę kationitową. Wszystkie kolumny mają 61 cm długości, średnicę wewnętrzną 0,8 cm. Proces prowadzi się w temperaturze pokojowej, stłusząc świeże absorbenty. Przez układ przechodzi 38%-owy wodny roztwór kwasu maleinowego o zabarwieniu 8 według skali Gardner'a (Gardner Color Standard 1933, opis znajduje się w „Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors” 9 wyd. 1939. Institute of Paint and Varnish Research, Washington, D. C. by H.A. Gardner) z szybkością 0,11 g/sekundę. Stosuje się w jednym procesie 350 g roztworu.

I kolumna = 15 g aktywowanego węgla

II kolumna = 20 g żywicy kationitowej (postać kwasowa, polistyren i kwas sulfonowy)

III kolumna = 15 g aktywowanego węgla. Otrzymuje się odciek z III kolumny o zabarwieniu 35 według skali APHA (APHA — Standard Color Test, znany jako Hazen Platinum Cobalt Scale, opis podany w „Standard Methods of Chemical Analysis” przez W. W. Scott'a str. 2048, 5 wyd.).

Przykład A porównawczy. Powtarza się postępowanie z przykładu I stosując:

I kolumna = 15 g aktywowanego węgla

II kolumna — opuszczona

III kolumna = 15 g aktywowanego węgla.

Zabarwienie odcieku z III — kolumny = 70 według skali APHA.

Jest oczywiste z tych wyników, że włączenie kolumny z żywicą zgodnie z przykładem I daje około dwukrotne polepszenie wyników w porównaniu z tym przykładem.

Przykład B porównawczy. Powtarza się postępowanie z przykładu I, stosując:

I kolumna = żywica kationitowa

II kolumna = 20 g aktywowanego węgla

III kolumna = 15 g aktywowanego węgla.

Odcinek z III kolumny ma zabarwienie 65 według skali APHA.

Oczywiste jest z tych wyników, że sposób postępowania z przykładu I daje około dwukrotne polepszenie w porównaniu z przykładem, w którym żywica poprzedza węgiel.

Przykład II. Powtarza się postępowanie z przykładu I z wyjątkiem tego, że węgiel i ży-

wicę umieszcza się w jednej kolumnie w układanych w szachownicę warstwach i otrzymuje się podobne wyniki.

Przykład III. Powtarza się postępowanie z przykładu II z wyjątkiem tego, że węgiel i żywicę miesza się dokładnie i przez otrzymaną mieszaninę przeprowadza roztwór i otrzymuje się porównywalne wyniki. Tego rodzaju mieszaninę można traktować jako sekwencję, w której najpierw występuje węgiel, a następnie żywica. Ważnym jest według wynalazku, żeby przynajmniej część żywicy następowała po węglu.

Przykład IV. Postępowanie z przykładu I powtarza się z wyjątkiem tego, że materiałem wyjściowym jest ciecz o zabarwieniu 15 według skali Gardner'a. Zabarwienie odcieku z 3 kolumny wynosi 60 według skali APHA.

Porównywalne z poprzednimi wyniki, można otrzymywać przy różnych modyfikacjach, obejmujących następujące zmiany: Szybkość przepływu może wynosić 0,011 — 5,5 części, pożądane jest 0,01 — 2, najkorzystniej 0,11 części na sekundę. Ilość roztworu wynosi 10 — 450 części na 0,5 części węgla, na 0,12 części żywicy.

Temperatura może wynieść 10 — 110°C, pożądana 20 — 50°C, najkorzystniej około 25°C. Stosunek żywicy do węgla może być 0,01 — 5 części na 1 część węgla, pożądane jest 0,05 — 2, najkorzystniej 0,1 — 1.

Zabarwienie materiału wyjściowego może być 1 — 18 według skali Gardniera, pożądane 1 — 8, korzystne 1 — 4.

Różne znane żywice kationitowe mogą być stosowane. Przykładowymi przedstawicielami takich żywic kationitowych są związki organiczne zawierające grupy sulfonowe, fosfonowe, karboksylowe lub fenolowe. Także związki nieorganiczne, takie jak krzemiany sodowo-glinowe mogą być stosowane.

Żywice kationitowe typu kwasu sulfonowego, stanowiące najkorzystniejszą grupę żywic stosowanych w sposóbie według wynalazku mogą być wytwarzane w różny sposób. Np. można je wytwarzać przez kopolimeryzację styrenu i dwuwinylobenzenu, przy czym styren stanowi większą część, a dwuwinylobenzen — mniejszą i następnie sulfonowanie produktów polimeryzacji kwasem siarkowym. Wartościowym produktem jest Dow EX 50W — 8X firmy Dow Chemical Co.

Żywice kationitowe typu żywic fenolowych wytwarza się w znany sposób, np. przez reakcję wielowodorowego fenolu z formaldehydem.

Żywice kationitowe typu kwasu karboksylogowego można wytwarzać według znanych sposobów, na przykład przez reakcję kwasu rezorcyłowego, formaldehydu i wodorotlenku sodowego.

Odpowiednie w sposobie według wynalazku są żywice, które zawierają więcej niż jeden ze wskazanych rodników, np. żywica zawierająca rodniki sulfonowe i fenolowe, wytworzona przez kondensację formaldehydu, fenolu i kwasu sulfonowego. Mieszanki jeżeli to jest pożądane mogą być także stosowane.

Jako czynniki odbarwiające stosuje się aktywowany węgiel drzewny lub aktywowany węgiel kostny, lecz aktywowany węgiel drzewny jest najkorzystniejszy, można go wytwarzać przez ogrzewanie zwykłego węgla drzewnego w nieobecności tlenu. Handlowym odpowiednim produktem jest węgiel OL firmy Pittsburgh Coke & Chemical Co.

Jest to istotnie nieoczekiwane, że sposób według wynalazku daje bezbarwny kwas maleinowy z dobrą wydajnością nawet z pierwotnie brunatno zabarwionych handlowych roztworów kwasu maleinowego ze skrubera, zwłaszcza, gdy bierze się pod uwagę znaczne ilości metod, które badano i stwierdzono, że są nieodpowiednie do tego celu.

Z punktu widzenia tych wyjaśnień zmiany i modyfikacji oczywiste dla fachowca są objęte

zakresem wynalazku, z wyjątkiem tych, które wychodzą poza zakres zastrzeżeń patentowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odbarwania ciemnego wodnego roztworu surowego kwasu maleinowego, znamienny tym, że roztwór ten wprowadza się w zetknięcie z aktywowanym węglem i żywicą kationitową (postać kwasowa) w temperaturze 10—110°C, za pomocą przeprowadzania roztworu przez strefę zawierającą aktywowany węgiel, a następnie strefę zawierającą żywicę kationitową i ewentualnie ponownie przez strefę aktywowanego węgla w ilości 10—450 części na 0,5 części wagowych aktywowanego węgla i 0,12 części żywicy.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się szybkość przepływu 0,011—5,5 części roztworu na sekundę.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że roztwór przeprowadza się przez jedną strefę, składającą się z mieszaniny węgla aktywowanego i żywicy kationitowej.

Scientific Design Company, Inc.

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy