



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43881

Kl. 12 o, 1/04

Rütgerswerke - Aktiengesellschaft

Frankfurt n/Menem, Niemiecka Republika Federalna

Sposób odsiarkowywania krystalizujących aromatycznych węglowodorów

Patent trwa od dnia 15 września 1959 r.

Pierwszeństwo: 27 września 1958 r. (Niemiecka Republika Federalna).

Francuski opis patentowy nr 912344 oraz brytyjski opis patentowy nr 571398 podają sposoby traktowania surowego naftalenu w celu polimeryzacji obecnych w nim olefin albo dwuolefin środkami działającymi katalitycznie, np. chlorkiem glinowym albo chlorkiem żelazowym, albo także fluorkiem borowym. Przewiedzone doświadczenia wykazały, że przy działaniu BF_3 na naftalen albo na jego roztwór w benzenie w temperaturze 100 — 150°C nie osiąga się odsiarkowania. Dopiero w temperaturach wysokich wynoszących około 400°C i przy działaniu gazowym BF_3 udaje się obniżyć zawartość siarki do około 0,13%. Operowanie gazowym BF_3 następuje z trudności aparaturowe, zwłaszcza odnośnie pomiaru ilości.

Do odsiarkowywania produktów ropy naftowej proponowano już stosować zamiast BF_3 jego produkty połączenia z wodą albo także ze związkami organicznymi, np. alkoholami,

eterami opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2657175; francuski opis patentowy nr 1048630). Nie udało się jednak mimo stosowania wysokich temperatur, podwyższonych lub wysokich ciśnień i prowadzenia procesu w obecności wodoru całkowicie odsiarkować substancje wyjściowe. Również dodatek zasadowych związków organicznych do kompleksowego związku fluorku borowego (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2745792, Chem. Abstracts 50 (1956/17421) nie wywołał przy zwykłym ciśnieniu i w temperaturze pokojowej daleko idącego odsiarkowania.

Jeżeli na naftalen, zawierający związki siarki podziela się bezpośrednio związkami kompleksowymi BF_3 w temperaturze 100 — 160°C, wówczas otrzymuje się po przeróbce naftalen zawierający jeszcze około 0,17 — 0,38% S. Związki BF_3 prawdopodobnie mieszają się nie-

dostatecznie z naftalenem z powodu ich wyższego ciężaru właściwego i nie działają w dostatecznym stopniu.

Stwierdzono, że udaje się prowadzić odsiarkowanie naftalenu i innych krystalizujących węglowodorów w sposób łatwy technicznie za pomocą kompleksowych związków BF_3 , jeżeli pracuje się w obecności rozpuszczalników, które oba składniki reakcji rozpuszczają całkowicie albo co najmniej w znacznym stopniu. Jako związki kompleksowe można stosować produkty przyłączenia BF_3 np. z kwasem mrówkowym albo octowym, metabolem albo innymi alkoholami, eterami, fenolami.

Przykład. Do roztworu 98,5 g naftalenu (zawartość siarki: 0,6%) w 100 g nitrobenzenu dodaje się w temperaturze około $100^\circ C$ 1,5 g $BF_3 \cdot 2 CH_3COOH$, przy czym mieszanina zabarwia się natychmiast silnie na kolor czerwony. Miesza się w ciągu 0,5 godziny w podanej temperaturze, po czym pozwala się jej ostygnąć i naftalen odsącza na nuczy. Po wymyciu wodą i wysuszeniu naftalen wykazuje zawartość 0,15% S. 49,5 g tego produktu rozpuszczonego w 50 g nitrobenzenu traktuje się jeszcze raz w taki sam sposób 0,5 g $BF_3 \cdot 2 CH_3COOH$.

Otrzymany naftalen wykazuje po tym zawartość tylko 0,07% S.

Nitrobenzenowe ługi macierzyste, w których pozostało rozpuszczone około 20% naftalenu można stosować do dalszej przeróbki, przy której odsiarkowany naftalen wykrystalizowuje z praktycznie ilościową wydajnością.

W taki sam sposób udaje się odsiarkowanie, jeżeli pracuje się przy zastosowaniu innych

rozpuszczalników, które naturalnie w stosunku do związków kompleksowych fluorku boru muszą być obojętne. Jako odpowiedni okazał się np. acetofenon.

Zastosowanie sposobu do acetonaftenu, który wykazuje zawartość 0,1% S, prowadzi do otrzymania produktu rafinowanego, który przy oznaczaniu siarki za pomocą chlorku borowego nie daje osadu, a więc jest wolny od siarki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odsiarkowywania krystalizujących aromatycznych węglowodorów, znamienny tym, że węglowodory zawierające siarkę traktuje się związkami kompleksowymi fluorku borowego w obecności rozpuszczalnika, który rozpuszcza całkowicie albo w znacznym stopniu zarówno węglowódor jak też związek kompleksowy.
2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że jako związek kompleksowy stosuje się fluorek borowy z dwoma cząsteczkami kwasu octowego.
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się nitrobenzen.
4. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się acetofenon.

Rütgerswerke—Aktiengesellschaft

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy