

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Cv7c 49/68

Nr 2196.

Kl. 12 o 10.

Chemische Fabriken Worms Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wyrabiania antrachinonu i jego pochodnych.

Zgłoszono 25 lutego 1922 r.

Udzielono 8 czerwca 1925 r.

Znane jest przetwarzanie antracenu w antrachinon w ten sposób, że ogrzewa się antracen w obojętnych lub alkalicznych środkach rozpuszczających lub suspensyjnych, jak np. amonjak i pirydyna, zastępując odpowiednio katalizatory, wraz z powietrzem lub tlenem pod ciśnieniem, przy czym wchodzi w rachubę temperatury o mniej więcej 170° — 175°. Jako przenośników tlenu używa się tlenku miedziowego, połączeń niklu, kobaltu, żelaza i ołowiu.

Teraz zaś znaleziono, iż można w znacznie prostszy sposób dojść do bardzo dobrego antrachinonu, jeżeli się użyje jako rozpuszczalnika lub środka suspensyjnego kwasów organicznych, najlepiej kwasu octowego, samych lub zmieszanych z sobą, lub też w mieszaninie z substancjami, które same przez się nie mogą służyć jako rozpu-

szczalniki ani jako środki suspensyjne, jak woda, nitrobenzol, dwuchlorobenzol, a jako katalizator zastosuje się tlenki azotu w małej ilości. Nie potrzeba wtedy pracować pod ciśnieniem, lecz wystarczy ogrzanie do niespełna 100° i doprowadzenie tlenu lub gazów, zawierających tlen. Na dobre mieszanie się gazów z płynem należy bacznie zważać, aby wywołać silną absorbcję. Działanie tlenków azotu można wspomagać przez dodanie metali.

Wyrobiano już dawniej antrachinon z antracenu zapomocą dwutlenku azotu w roztworze octowym (porównaj Journal of the American Chemical Society 1880, tom II, str. 424), lecz metoda ta wymaga obliczonej ilości dwutlenku azotu. O zastosowaniu małej ilości tlenku azotu i doprowadzaniu tlenu nie ma wogóle żadnej wzmianki. Przez

to jednak staje się ten sposób wyrabiania antrachinonu dopiero praktycznym.

Po za tem stosowano już tlenki azotu w małych ilościach, około 10%, oraz tlen, w myśl niemieckiego patentu Nr 256623, już przy temperaturze 100° i poniżej celem utleniania antracenu na antrachinon. Wedle tego sposobu zostaje antracen w stanie suchym, sam lub zmieszany z materjami nieczynnymi, poddany działaniu tlenku azotu i tlenu, przyczem dodaje się doń środków, wiążących kwas azotowy, jak pyłu cynkowego, lub glejty ołowianej, albo wreszcie dodaje się także tlenku molibdenu jako katalizatora.

W myśl niniejszego wynalazku natomiast operuje się środkiem rozpuszczającym lub suspensyjnym. Przytem można obejść się bez jakichkolwiek dalszych dodatków, pominąwszy konieczny dodatek tlenku azotu w małej ilości. Trudno było oczekiwać, aby regenerowanie tlenku azotu odbywało się w dostatecznej mierze przy tych zmienionych warunkach, gdyż do tego nadają się rzeczywiście tylko kwasy organiczne, jak kwas octowy, kwas propionowy, lecz nie nadają się obojętne środki rozpuszczające, jak nitrobenzol, dwuchlorobenzol i inne, których można domieszać do kwasów.

Znaleziono następnie, że można znacznie uprościć dodatek zawierających tlen związków azotu przez to, iż do kwaśnego roztworu substancji, mających dokonać utlenienia, dodaje się podczas doprowadzania tlenu rozpuszczonych w H_2O azotynów, i to w małej ilości. Azotyn, działający jako katalizator, np. azotyn sodowy, zostaje przetwarzany przez kwas octowy, używany jako środek rozpuszczający lub suspensyjny, na octan sodowy. Szkodliwemu działaniu tworzącego się ewentualnie HNO_3 przeciwdziała tedy powstały octan sodowy, przyczem wytwarza się azotan sodowy.

Przy zastosowaniu niniejszego sposobu można również dodawać kwasu azotowego

lub tlenków azotu w postaci gazu do środka rozpuszczającego lub suspensyjnego podczas działania tlenu, jako przenośników tlenu. W tym razie koniecznem jest jednak dodanie tak wielkiej ilości octanu sodowego lub podobnych, łatwo rozpuszczalnych i wiążących kwas azotowy środków do materiału początkowego, aby kwas azotowy, dodany wraz z tlenkami azotu wzgl. powstały podczas reakcji kwas azotowy, został związany.

Tego rodzaju zastosowanie sposobu w myśl wynalazku ma pewne zalety w porównaniu do znanego sposobu. Tak np. nie mogą tworzyć się żadne szkodliwe produkty azotowe, jeżeli użyje się roztworu azotynu sodowego. Również zostaje unieszkodliwionym dodany lub ewentualnie powstały z tlenków azotu kwas azotowy wskutek domieszania octanu sodowego, co naturalnie miarodajnem jest ze względu na stopień czystości produktu ostatecznego.

Przykład I. 100 kg oczyszczonego antracenu miesza się w kotle z 500—1000 kg stężonego kwasu octowego gruntownie przy temperaturze mniej więcej 80—90° C, dodając dymiącego kwasu azotowego w małej ilości i doprowadzając tlen. Potrzebna teoretycznie ilość tlenu zostaje żywo pochłonięta, a po niespełna 3—5 godzinach skończonem jest utlenianie. Surowy produkt ma punkt topliwości przy 273°. Wydajność wynosi 95%, stopień czystości również 95%.

Przykład II. 50 kg antracenu miesza się w kotle z 500 kg 100%-ego kwasu octowego i 100 g azotanu kobaltowego przy 80 — 90°, doprowadzając tlen, w którym zawarta jest domieszka gazów tlenków azotowych w niewielu %. Utlenienie ukończone jest również po kilku godzinach. Wydajność wynosi 95—98% teoretycznej, punkt topliwości otrzymanego antrachinonu surowego 276°.

Przykład III. 50 kg 95%-ego antracenu ogrzewa się w zamkniętem naczyniu

wraz z 250 kg kwasu propionowego do 90°, mieszając przytem, następnie doprowadza się tlen, przyczem równocześnie dopływa kroplami w małej ilości płynny dwutlenek azotu lub też w postaci gazu. Tlen zostaje bardzo chciwie pochłaniany, a antracen przetwarza się na antrachinon. Po kilku godzinach kończy się reakcja. Antrachinon zostaje następnie wyssany. Wydajność tegoż wynosi 90 — 95%, punkt topliwości 278°, stopień czystości 95%.

Przykład IV. Postępuje się jak pod III podano, jako środka rozpuszczającego lub suspensyjnego używa się jednakowoż 100%-ego kwasu octowego, dodając 20% dwuchlorobenzolu. Wydajność, punkt topliwości, stopień czystości, jak pod I.

Przykład V. Postępuje się jak pod IV podano, lecz używa się jako środka rozpuszczającego lub suspensyjnego kwasu octowego, do którego domieszano 20% wody. Wydajność 95 — 98%, punkt topliwości 276°, stopień czystości 92 — 95%.

Przykład VI. 100 kg 91%-ego antracenu ogrzewa się w zamkniętem naczyniu wraz z 500 kg kwasu octowego do mniej więcej 90°, mieszając przytem, oraz dodając niespełna 1—5 kg azotynu sodowego w roztworze wodnym i doprowadzając tlen. Skoro absorbowanie tlenu ustało, pozostawia się produkt do ochłodnięcia i otrzymuje powstały antrachinon przez odssanie. Wydajność wynosi około 95%, punkt topliwości 281°, antrachinon jest mniej więcej 98%-owy.

Przykład VII. 100 kg 85%-ego antracenu ogrzewa się w zamkniętem naczyniu wraz z 500 kg kwasu octowego do mniej więcej 90°, mieszając i dodając powoli mniej więcej 1—5 l dymiącego HNO_3 , następnie doprowadza się tlen. Celem związania kwasu azotowego dodaje się mniej więcej 10—20 kg octanu sodowego. Wydajność wynosi około 95%, punkt topliwości 279—280°, antrachinon jest mniej więcej 97%-owy.

Przykład VIII. 100 kg 95%-owego antracenu ogrzewa się w zamkniętem naczyniu wraz z 200 kg kwasu propionowego, 200 kg benzolu, mieszając i dodając 1—5 kg azotynu sodowego w roztworze wodnym, a następnie doprowadzając tlen. W dal-szym ciągu postępuje się, jak podano w przykładzie I. Wydajność i czystość antrachinonu zgadza się z przykładem VI.

W podobny sposób można utleniać pochodne, jak np. sulfo-kwasy antracenu, na związki chinonowe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania antrachinonu i jego pochodnych z odpowiednich związków niższych stopni utlenienia, znamienne tem, że mające być utlenionemi związki poddaje się w kwasach organicznych, jako środkach rozpuszczających lub suspensyjnych, np. w kwasie octowym, na działanie tlenu albo gazów lub par, zawierających tlen, w obecności małych ilości zawierających tlen związków azotu, a w danym razie i innych przenośników tlenu lub katalizatorów.

2. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1 lub 2, znamienne tem, że używa się kwasów organicznych w mieszaninie z substancjami, które same przez się nie mogą służyć ani jako rozpuszczalniki, ani jako środki suspensyjne.

3. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1, 2 lub 3, znamienne tem, że dodaje się łatwo rozpuszczalnych oraz wiążących kwas azotowy środków, jak octan sodowy, i używa jako katalizatora kwasu azotowego, np. dymiącego, tlenków azotu w postaci gazu lub wodnych roztworów azotynu sodowego.

Chemische Fabriken
Worms Aktiengesellschaft.
Zastępca: A. Bolland,
rzecznik patentowy.