



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 23. I. 1963 (P 100 559)

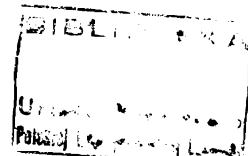
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15. LISTOP 1965

Kl. 12o, 1/04

MKP C 07 c 7/02

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Irena John, doc. dr Zygmunt Lisicki,
mgr Wiesława Orzechowska, inż. Józef Kula

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachow-
nia Śląska (Polska)

Sposób usuwania związków siarkowych z wyższych węglowo-
dorów aromatycznych, a zwłaszcza z naftalenu oraz z miesza-
nin zawierających naftalen

1

Znane są sposoby usuwania związków siarko-
wych z wyższych węglowodorów aromatycznych,
a zwłaszcza z naftalenu oraz z mieszanin zawiera-
jących naftalen za pomocą działania na nie kwa-
sem siarkowym, sodem metalicznym, stopem so-
dowo-potasowym oraz przez rafinację uwadarn-
niającą.

W praktyce przemysłowej najczęściej stosuje się
sposób rafinacji kwasowej, polegający na reakcji
sulfonowania zanieczyszczeń, które następnie jako
rozpuszczalne w wodzie kwasy sulfonowe usuwa
się z węglowodoru za pomocą przemywania wo-
dą. Uzyskany tym sposobem naftalen rafinowa-
ny zawiera jeszcze od 0,15% do 0,25% siarki i wy-
kazuje temperaturę krzepnięcia 79,5° C—79,7° C, co
odpowiada 99,1%—99,3% zawartości naftalenu.

Produkt taki nie nadaje się do syntez, zwłasz-
cza katalizowanych związkami wrażliwymi na za-
trucie siarką, jak np. do wytwarzania tetraliny czy
dekaliny, do czego niezbędny jest naftalen o za-
wartości siarki rzędu 0,02%. Ponadto stężony kwas
siarkowy w warunkach prowadzenia tego proce-
su powoduje sulfonowanie i utlenianie węglowo-
dorów aromatycznych i z tego powodu straty
rafinacyjne są dość duże. Obniżyć zaś jego stęże-
nia nie można, ponieważ reakcja sulfonowania
tionaftenu i jego homologów jest odwracalna.

Znany jest sposób rafinowania węglowodorów
aromatycznych, podany w opisie patentowym

2

nr 43 549, polegający na traktowaniu ich w zwy-
klej lub podwyższonej temperaturze aldehydem
mrówkowym, lub związkami dającymi w warun-
kach reakcji aldehyd mrówkowy, w obecności
mocnych kwasów organicznych lub nieorganicz-
nych. Sposób ten w zastosowaniu do rafinowania
wyższych węglowodorów aromatycznych wykazu-
je tę niedogodność, że nie prowadzi do całkowi-
tego usunięcia zanieczyszczeń siarkowych zawar-
tych w węglowodorach aromatycznych, ponieważ
reakcja kondensacji tych zanieczyszczeń z alde-
hydem mrówkowym w warunkach według tego
patentu nie przebiega w pełni do końca oraz
dlatego, że powstałe żywice niecałkowicie od-
dzielają się od produktu rafinowanego.

Z opisu patentowego nr 46 246 znany jest spo-
sób usuwania tiofenu z benzenu i jego homolo-
gów oraz z frakcji i mieszanin zawierających te
związki przez działanie na nie stężonym kwasem
siarkowym i aldehydami w obecności związków
fenolowych. Sposób ten w zastosowaniu do rafi-
nacji wyższych węglowodorów aromatycznych,
a w szczególności naftalenu, wykazuje tę niedo-
godność, że użycie aldehydów w środowisku bez-
wodnym w podwyższonej temperaturze w obec-
ności stężonego kwasu siarkowego prowadzi do
dużych strat produktu w wyniku zachodzących
w tych warunkach reakcji kondensacji aldehy-
dów nie tylko ze związkami siarkowymi lecz rów-
nież z samymi węglowodorami.

Stwierdzono, że związki siarkowe, a przede wszystkim tionafteń, można prawie całkowicie usunąć z aromatycznych węglowodorów wyższych, a zwłaszcza z naftalenu oraz z mieszanin zawierających naftalen, jeżeli węglowodory ogrzewa się do temperatury wyższej niż wynosi ich temperatura topnienia, np. w przypadku naftalenu najkorzystniej do 90–100°C, a następnie poddaje je intensywnemu mieszaniu z kwasem siarkowym w obecności aldehydów i niewielkich ilości fenoli oraz wody.

Obecność fenoli w środowisku reakcji, prowadzonej sposobem według wynalazku, wybitnie sprzyja powstawaniu trudno rozpuszczalnych w węglowodorach aromatycznych żywic tionafteńnowo-aldehydowo-fenolowych, zapobiegając tym samym, dzięki większej reaktywności fenoli, tworzeniu się produktów kondensacji aldehydów z węglowodorami. Okazało się przy tym, że ilości fenoli rzędu 0,1–1,0%, w zależności od zawartości zanieczyszczeń, są już wystarczające, aby reakcja przebiegała we właściwym kierunku.

Obecność w środowisku reakcji zbyt dużych ilości fenoli nie jest wskazana, ponieważ prowadzi do nadmiernego zużycia aldehydu. Dlatego też gdy węglowodory i ich mieszaniny zawierają już dostateczną ilość fenoli, w granicach wyżej podanych jak np. w przypadku naftalenu destylacyjnego itp., dodawanie fenoli do środowiska reakcji staje się zbędne.

Użycie wody do procesu obniża utleniające i sulfonacyjne właściwości kwasu siarkowego, zwłaszcza znaczne w podwyższonych temperaturach, dzięki czemu straty rafinacyjne na skutek utleniania i sulfonowania węglowodorów aromatycznych są dużo mniejsze. Prowadzenie rafinacji w obecności wody jest możliwe dlatego, ponieważ podstawę sposobu według wynalazku stanowi wyżej opisana, selektywna reakcja kondensacji. Wodę do środowiska reakcji można wprowadzać w postaci roztworu jednego z reagentów lub oddzielnie, w ilości do 200% w stosunku do zanieczyszczeń siarkowych.

Sposób rafinacji według wynalazku polega na tym, że do stopionego węglowodoru lub jego mieszaniny wprowadza się kwas siarkowy, aldehydy, fenole (jeżeli surowiec już ich nie zawiera w dostatecznej ilości) oraz wodę w postaci roztworu jednego z reagentów lub oddzielnie, całość in-

tensywnie miesza, a następnie postępuje w sposób ogólnie znany, to znaczy po oddzieleniu kwaśnych żywic, rafinat przemycwa się wodą, zubożając, ponownie przemycwa wodą i poddaje rektyfikacji.

Przykład I. Do 100 części wagowych naftalenu typu prasowanego o temperaturze krzepnięcia 79,1°C niezawierającego fenoli, zanieczyszczonego 0,32% siarki, ogrzanego uprzednio do temperatury 90–100°C, wprowadzono 0,3 części wagowe fenolu, 6 części wagowych 96%-owego kwasu siarkowego, 2 części wagowe aldehydu mrówkowego w postaci 20%-owego wodnego roztworu, całość intensywnie mieszało w ciągu 2 godzin, a następnie pozostawiono w spokoju do odstania. Po oddzieleniu żywicy rafinat przemycło kolejno wodą, ługiem i ponownie wodą, a w końcu poddano rektyfikacji. W wyniku otrzymano 98 części wagowych naftalenu o temperaturze krzepnięcia 80°C, zawierającego 0,01% siarki.

Przykład II. Do 100 części wagowych frakcji metylonaftalenowej zawierającej 0,1% ksylenu i 0,6% siarki ogrzanej do temperatury około 90°C, wprowadzono 12 części wagowych 90%-owego kwasu siarkowego i 2 części wagowe aldehydu mrówkowego w postaci 40%-owego roztworu wodnego, a następnie całość poddano intensywnemu mieszaniu w ciągu 2 godzin. Po odstaniu oddzielono żywicę, rafinat przemycło wodą, ługiem i ponownie wodą i poddano rektyfikacji. W wyniku otrzymano 97 części wagowych frakcji metylonaftalenowej, zawierającej 0,1% siarki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania związków siarkowych z wyższych węglowodorów aromatycznych, a zwłaszcza z naftalenu, oraz z mieszanin, zawierających te węglowodory przez rafinację kwasem siarkowym, wobec aldehydów i fenoli, **znamienny tym**, że węglowodory ogrzane powyżej ich temperatur topnienia, miesza się intensywnie z kwasem siarkowym, aldehydami i fenolami w obecności wody.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodę wprowadza się do procesu w postaci roztworu jednego z reagentów w ilości do 200% w stosunku do zanieczyszczeń siarkowych.