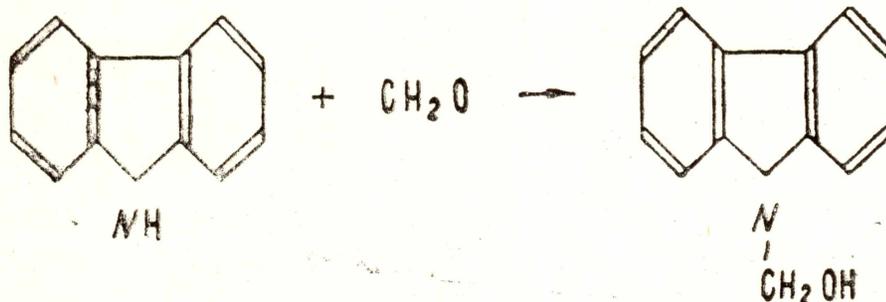


ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО МЕТОДА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КАРБАЗОЛА И АНТРАЦЕНА ИЗ СЫРОГО АНТРАЦЕНА

Л. П. КУЛЕВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

Выделение из сырого антрацена трех основных компонентов — антрацена, карбазола и фенантрена не может считаться удовлетворительно решенным до настоящего времени. Предложены десятки способов переработки сырого антрацена, но большинство из них мало эффективны. Промышленное применение приобрели только два метода: калиплавления и пиридиновый [1, 2]. В обоих методах разделению антрацена и карбазола предшествует удаление основной массы фенантрена и масел промывкой такими растворителями, в которых антрацен и карбазол плохо растворимы. Однако все варианты метода калиплавления [1, 2, 3, 4, 5, 6], включая и недавно предложенный способ удаления карбазола обработкой обогащенного антрацена алкоголями или фенолями калия [7, 8, 9, 43], весьма трудоемки и энергоемки. Не свободен от недостатков и пиридиновый метод [1, 2, 6, 10—16, 43, 44]. Значительные затруднения, в частности, создают токсичность и дефицитность пиридиновых оснований при организации крупнотоннажного производства карбазола. В последнее время разрабатывались и другие способы разделения антрацена и карбазола, например: азеотропная перегонка сырого антрацена с этиленгликолем [16, 17], диэтиленгликолем [18] или октанолом [19]; экстракция карбазола циклогексиламином [20], производными фурана [21, 22] и ацетоном [23, 24]; экстракция антрацена метиловым эфиром диэтиленгликоля [25] или жидким безводным фтористым водородом [26]. Продолжали совершенствоваться сернокислотные способы разделения сырого антрацена [27—32], а также метод ректификации [37, 45, 46]. Промышленное значение могут иметь из них только два последних, хотя, как показывают исследования В. В. Свентославского [43], путем ректификации невозможно достичь полного отделения карбазола от других компонентов и, по-видимому, требуется дополнительное введение в этот метод химических процессов извлечения и очистки карбазола.

Из многих способов разделения карбазола и антрацена заслуживает внимания формальдегидный метод, основанный на использовании для выделения карбазола реакции взаимодействия его с формальдегидом: приводящей к получению 9-оксиметилкарбазола. Антрацен и другие компоненты сырого антрацена с формальдегидом не реагируют. 9-оксиметил-



карбазол хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, благодаря чему легко может быть отделен от антрацена. Карбазол регенерируется из 9-оксиметилкарбазола при кипячении последнего в водных растворах щелочей или при обработке водяным паром. На возможность разделения карбазола и антрацена этим способом указано в патенте Михаэля [33]. Исследованию формальдегидного процесса извлечения карбазола из сырого антрацена посвящены работы Б. В. Максорова [34] и Юра и Ода [35], однако в них отсутствуют многие данные, необходимые для осуществления указанного процесса в производственных условиях.

Целью данной работы являлось систематическое исследование влияния основных факторов на выход 9-оксиметилкарбазола для установления оптимальных условий при выделении карбазола из сырого антрацена, а также условий регенерации формальдегида. Исследованию подвергались образцы чистого карбазола, искусственных смесей его с антраценом и сырой антрацен Кемеровского коксохимического завода. При этом выяснилось влияние щелочных добавок, их количества, характера растворителя, продолжительности нагревания реакционной смеси и продолжительности выдержки ее после нагревания. При работе с сырым антраценом из него предварительно удалялись основные количества фенантрена и масел, так как последние в условиях формальдегидного процесса переходили в раствор вместе с 9-оксиметилкарбазолом и загрязняли выделенный карбазол.

Содержание карбазола определялось по нитрозному методу В. И. Хмелевского и И. С. Левина [38, 39], а в ряде случаев непосредственно по весу 9-нитрозокарбазола или по методу М. А. Ильинского и Р. Б. Рошаль [36]. Анализы на антрацен производились по методике И. Я. Постовского и В. И. Хмелевского [39, 40, 41] с применением малеинового ангидрида, а содержание фенантрена устанавливалось по методу В. И. Хмелевского и И. С. Левина [39, 40, 41].

При изучении влияния щелочных добавок на выход 9-оксиметилкарбазола было обнаружено, что образование последнего возможно и в отсутствии щелочей (опыты проводились в кварцевой посуде), но лишь в очень незначительной степени. Введение же щелочей существенно ускоряет реакцию образования 9-оксиметилкарбазола. С целью установления оптимальных количеств щелочных добавок нами проводились опыты с различными веществами.

Результаты некоторых из этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ пп.	Щелочь	К-во щелочи в % к весу карбазола	К-во формальдегида в молях на моль карбазола	К-во метанола в молях на моль карбазола	Продолжительность кипяч. мин.	Выход 9-оксиметилкарбазола, % от теор	Темпер. плавлен. 9-оксиметилкарбазола, °С
1.	Едкий натр	10	5	30	20	88,7	127
2.	« «	20	5	30	20	98,2	128
3.	« «	25	5	30	20	95,4	127
4.	Едкое кали	10	5	30	20	89,4	126,5
5.	« «	20	5	30	20	95,8	127,5
6.	« «	30	5	30	20	84,1	127
7.	Карбонат натрия	10	5	30	20	89,8	127
8.	« «	20	5	30	20	98,8	128
9.	« «	30	5	30	20	95,2	127
10.	Сульфат натрия	10	5	30	20	79,8	126
11.	« «	20	5	30	20	96,3	128
12.	« «	30	5	30	20	92,2	127
13.	Гидрат окиси кальция	2	5	30	30	89,7	125,5
14.	« «	3	5	30	30	93,6	126
15.	« «	5	5	30	30	95,4	128
16.	« «	10	5	30	30	94,3	128
17.	« «	15	5	30	30	81,5	127

Приведенные данные (табл. 1) показывают, что по мере увеличения количества добавляемой щелочи выходы 9-оксиметилкарбазола возрастают до определенного максимума, после чего начинают снижаться. Последнее объясняется тем, что в присутствии больших количеств щелочей образуются более сложные продукты конденсации. В некоторых опытах удалось извлечь немного аморфных веществ с т. пл. 290°C, из которых карбазол не регенерируется. Максимальные выходы 9-оксиметилкарбазола (выше 90%) были получены в присутствии 15—30% щелочи (кроме извести) от веса карбазола. В этих опытах было обнаружено, что высокие выходы 9-оксиметилкарбазола могут быть достигнуты в присутствии извести, причем оптимальными количествами являются добавки 3—10% извести.

Установлено также, что выдерживание реакционной смеси после нагревания, как это рекомендуется Максоровым [34], не является необходимым. Результаты, полученные в опытах с известью, были уточнены при выделении карбазола из искусственных смесей его с антраценом и из обогащенного антрацена. Данные этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ п.п.	Отношение г карбазола г антрацена	К-во извести в % к весу карбазола	К-во формальдегида в молях на моль карбазола	К-во метанола в молях на моль карбазола	Продолж. кипячен., мин.	Выход 9-оксиметилкарбазола, % от теор.	Выход антрацена, % от теор.	Содерж. антрацена %
1.	1,5	3	5	30	30	85,4	95,7	91,3
2.	1,5 искусств. смесь	5	5	30	30	86,3	98,2	94,9
3.		10	5	30	30	82,3	97,3	93,6
4.		15	5	30	30	68,0	99,6	76,7
5.	Обогащенный антрацен	3	5	30	30	77,8	99,2	73,7
6.	»	5	5	30	30	87,3	93,8	80,3
7.	»	10	5	30	45	84,2	91,7	85,8
8.	»	15	5	30	45	72,3	98,3	73,2

Таким образом, высокий выход 9-оксиметилкарбазола может быть достигнут в присутствии извести и при выделении карбазола из смесей его с антраценом и из обогащенного антрацена. Одновременно получается 80—85% антрацен с выходом 90—95% от содержания его в обогащенном антрацене.

Опыты показали, что продолжительность кипячения в спирте при извлечении карбазола из обогащенного антрацена — 30—45 мин. Дальнейшее нагревание приводит к снижению выхода 9-оксиметилкарбазола и образованию сложных продуктов конденсации.

Следует отметить, что для получения высоких выходов 9-оксиметилкарбазола из обогащенного антрацена требуется значительный избыток формальдегида (в среднем 5 молей на моль карбазола, табл. 3).

Таблица 3

№ п.п.	Количество извести в % к весу карбазола	Количество формальдегида в молях на моль карбазола	Количество метанола в молях на моль карбазола	Продолж. кипячения, мин.	Выход 9-оксиметилкарбазола, % от теор.
1	3	1	30	45	16,6
2	3	3	30	45	67,3
3	3	5	30	45	86,3
4	3	7	30	45	83,1
5	10	1	30	45	20,2
6	10	3	30	45	59,3
7	10	5	30	45	84,7
8	10	7	30	45	85,6

Из испытанных растворителей лучшими оказались низшие алифатические спирты — этиловый и метиловый, причем последний имеет экономические преимущества при организации промышленного выделения карбазола этим способом. Оптимальными являются количества растворителя до 30 молей на моль карбазола.

Применение формальдегидного метода к сырому антрацену, содержащему большие количества фенантрена и масел, не привело к удовлетворительным результатам. Проверка способов предварительного удаления фенантрена и масел показала, что для использования формальдегидного способа пригоден антрацен, обогащенный путем перекристаллизации из каменноугольных сольвентов. Оптимальное количество сольвента от веса сырого антрацена Кемеровского коксохимического завода должно составлять 120—150%. Отмывка от фенантрена производилась при 80°C. После охлаждения раствора до 20°C выпавший осадок содержит 5—10% фенантрена и других примесей к антрацену и карбазолу (в осадке обогащенного антрацена содержится в среднем 32—36% антрацена и 57—60% карбазола). Полного удаления этих примесей, которые растворяются в спиртах и загрязняют 9-оксиметилкарбазол, не удается добиться ни обработкой горячей водой, ни отгонкой их с паром. Дальнейшее улучшение качества выделяемого карбазола может быть достигнуто при уменьшении содержания масел в сыром антрацене.

Регенерация карбазола из его 9-оксиметилпроизводного легко осуществляется при кипячении последнего с концентрированным водным раствором аммиака в течение 30 мин. Полученный карбазол имеет чистоту в пределах 93—97%. Одновременно с регенерацией карбазола утилизируется и формальдегид (выделяющийся при разложении 9-оксиметилкарбазола) в виде уротропина, чистота которого достигает 97%. При выделении уротропина может быть отогнан и растворитель.

На основании проведенных нами укрупненных лабораторных опытов получены данные, которые могут быть положены в основу разработки технологического процесса выделения карбазола и антрацена из сырого антрацена. Расход основного сырья на 1 т обогащенного антрацена составляет: щелочи (извести или едкого натра) 25—60 кг, формальдегида (40-проц.) 1,5 т, растворителя 3,45 т; 95—97% формальдегида утилизируется в виде уротропина, а растворитель находится в обороте.

Формальдегидный метод выделения карбазола легко осуществим, приводит к хорошим результатам в отношении качества и полноты разделения антрацена и карбазола и может быть рекомендован для промышленной проверки. Он может быть использован также в качестве одной из заключительных стадий при получении чистого карбазола любыми другими методами.

Выводы

1. Изучено влияние различных щелочных катализаторов на выход 9-оксиметилкарбазола. Найдено, что в присутствии извести (3—10% от веса карбазола) могут быть получены высокие выходы (90—95%) 9-оксиметилкарбазола.

2. Проведены опыты по выделению карбазола формальдегидным методом из искусственных смесей и предварительно обогащенного сырого антрацена. При оптимальных условиях могут быть достигнуты высокие выходы 9-оксиметилкарбазола до 84—87% и одновременно получен 80—85% антрацен с выходом до 90—95% от содержания его в обогащенном антрацене.

3. Установлено, что при разложении 9-оксиметилкарбазола аммиаком весь формальдегид может быть утилизирован в виде уротропина, чистота которого после выделения из маточного раствора достигает 97%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов К. А., Переработка химических продуктов коксования. *Металлург-издат*, Х.-М., 1949.
2. Никольский Н. А., Сырой антрацен каменноугольной смолы и методы его переработки, *ГОНТИ*, Х., 1938.
3. Цукерман И. И., Даева-Степаненко И., *ПОХ*, 3, 143, 1937.
4. Цукерман И. И. *ПОХ*, 5, 248, 1938.
5. Аффремов В. И. *АКП*, 1, 9, 1931.
6. Wojanowski I., Seniow S., *Przem. Chem.*, 4, 285, 1948, С. А., 43; 209, 1948.
7. Insinger T. Ам. пат. 2464811; С. А. 43, 4450, 1949.
8. Swietoslowski W. Ам. пат. 2464833; С. А. 43, 4451, 1949.
9. Gorzunska J. *Przem. Chem.* 10, 411, 1954.
10. Пилюгин Г. Т. *ЖПХ*, 5, 1059, 1932.
11. Гулинов В. Г. *Кокс и химия*, 10, 16, 1933.
12. Ильинский М. А., Зайкин А. А., Бранбург Л. И. *АКП*, 4, 152, 1934.
13. Глузман Л. Д. *Труды УХИН*. 5—6, 104, 1937.
14. Григорьев С. М., Хаджинов В. Н. *ПОХ*, 4, 345, 1937; *Труды УХИН*, 8, 199, 1937.
15. Clark I. M. *Jnd. Eng. Chem.*, 11, 204, 1919.
16. Bellet E., С. А., 48, 4809, 1954.
17. Saunier A., Фр. пат. 976773; С. А. 47, 2464, 1953.
18. Feldman J. Orchin M. Ам. пат. 2590096; С. А. 46, 10208, 1952.
19. Andrews J. Ам. пат. 2675345; С. А. 48, 9658, 1954.
20. Hatton J., May R., Англ. пат. 611554 С. А. 43, 2641, 1949.
21. Costabella D. Ит. пат. 444330; С. А. 45, 3148, 1951.
22. Ashida S., Shimizu Y., *Coal Tar* 4, 357, 1952; С. А. 47, 6119; 1953.
23. Голл. пат. 74130; С. А. 48, 12395, 1954.
24. Steamcarbon N. V. Англ. пат. 726860; С. А. 49, 11264, 1955.
25. Kleiss L., Marwil S. Ам. пат. 2715647; С. А. 49, 15216, 1955.
26. Lien A. P. Ам. пат. 2426624; С. А. 42, 223, 1948.
27. Бородкин В. Ф. *ЖПХ*, 23, 763, 1950.
28. Венкатараман К. *Химия синтетических красителей*, т. 1, ГХИ, Л., 1956.
29. Rottschaefer V. Ам. пат. 2459135; С. А. 43, 3465, 1949.
30. Голл. пат. 67753; С. А. 45, 9084, 1951.
31. Голл. пат. 68993; С. А. 46, 9608, 1952.
32. de Vrijn H. Ам. пат. 2575314; С. А. 46, 8152, 1952.
33. Michael I. Герм. пат. 386597; *Friedländer*, 14, 544, 1926.
34. Максоров Б. В. *ЖХП*, 6, 41, 1929.
35. Jura S., Oda R. J. *Soc. Chem. Ind. Jap.*, 43, 392, 1940; С. А. 35; 4019; 1941.
36. Ильинский М. А., Рошаль Р. Б. *ДАН СССР*, Нов. серия, 17, 117, 1937.
37. Цыпкина О. Я. *ЖПХ*, 28, 185, 1955.
38. Хмелевский В. И., Левин И. С. *ПОХ*, 17, 308, 1940.
39. Хмелевский В. И., Постовский И. Я. *ЖПХ*, 17, 463, 1944.
40. Постовский И. Я., Хмелевский В. И. *ЖПХ*, 10, 759, 1937; *Труды Уральского индустр. института*, 6, 64, 1938.
41. Ластовский Р. П. *Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей*, 2-е изд. ГХИ, М.-Л., 1949.
42. Хмелевский В. И., Левин И. С. *ПОХ*, 7, 241, 1940.
43. Свентославский В. В. *Физическая химия каменноугольной смолы*, Издательств. М., 1958.
44. Глузман Л. Д. *Кокс и химия*, 4, 35, 1958.
45. Гофтман М. В., Емельянова В. П. *Труды Уральского политехнического института*, 59, 47, 1957.
46. Исаенко И. П., Маркачева Г. М. *Кокс и химия*, 12, 35, 1958.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.:	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 сн.	электроакцепторные	электрондонорные
21	11 сн.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 сн.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 св.	азопроизводимых	азопроизводных
33	7 сн.	акильных	алкильных
37	3 св.	п-ацетаминобензальдегидину	п-ацетаминобензальдегида
38	23 сн.	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21 св.	интенсивные	интенсивно
48	16 св.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 сн.	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6 сн.	хнояновый	яновый
93	2 сн.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 сн.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 сн.	Сульфат	Сульфит
118	11 сн.	ПН	АН
126	15 сн.	20—30	20—23
127	1 св.	углем	угля
127	6 св.	приведенных	проведенных
129	16 сн.	при температурах	при различных температурах
132	12 сн.	разделенный	раздельный
164	4 сн.	Летучие горючие	Летучие на горючую массу
169	9 сн.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 сн.	исходящую	нисходящую