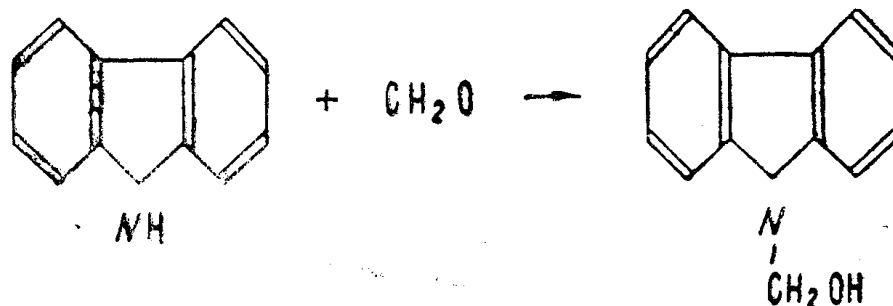


ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО МЕТОДА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КАРБАЗОЛА И АНТРАЦЕНА ИЗ СЫРОГО АНТРАЦЕНА

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 Михалея [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

№ п.п.	Щелочь	К-во щелочи в % к весу карба- зола	К-во фор- мальдеги- да в мо- лях на моль кар- базола	К-во ме- танола в молях на моль кар- базола	Продол- житель- ность ки- пяч. мин.	Выход 9-оксима- ти-кар- базола, % от теор.	Темпер. плавле- ния 9-оксима- тилкар- базола, °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. кип. чен., 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	5	5	30	30	86.3	98.2	94.9
3.	1.5	10	5	30	30	82.3	97.3	93.6
4.	1.5	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. кип. чен., 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. Афремов В. И. АКП, 1, 9, 1931.
6. Bojanowski L., Seniow S., Przem. Chem., 4, 285, 1948, С. А., 43; 209, 1948.
7. Insinger T. Ам. пат. 2464811; С. А. 43, 4450, 1949.
8. Swietoslawski 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., Заикин 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. Амер. 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, Coal Tar 4, 357, 1952; С. А. 47, 6119; 1953.
23. Голл. пат. 74130; С. А. 48, 12395, 1954.
24. Staniscarbon N. V. Англ. пат. 726860; С. А. 49, 11264, 1955.
25. Kleiss L., Marwil S. Амер. пат. 2715647; С. А. 49, 15216, 1955.
26. Lien A. P. Амер. пат. 2426624; С. А. 42, 223, 1948.
27. Бородин В. Ф. ЖПХ, 23, 763, 1950.
28. Венкатараман К. Химия синтетических красителей, т. I, ГХИ, Л., 1956.
29. Rottschaefer V. Амер. 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 Bruijn H. Амер. 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, Издг-инлит, М., 1958.
44. Глузман Л. Д. Кокс и химия, 4, 35, 1958.
45. Гофман М. В., Емельянова В. П. Труды Уральского политехническо-го 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 стр.	электроноакцепторные	электронодонорные
21	11 стр.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 стр.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 стр.	азотпроеизводимых	азотпроеизводимых
33	7 стр.	акильных	алкильных
37	3 стр.	п-ацетаминобензальдегиду	п-ацетаминобензальдегида
38	23 стр.	сукцинооксидизы	сукцинооксидазы
39	21 стр.	интенсивные	интенсивно
48	16 стр.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 стр.	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6 стр.	хнояновый	ановый
93	2 стр.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 стр.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 стр.	Сульфат	Сульфит
118	11 стр.	ПН	АН
126	15 стр.	20—30	20—23
127	1 стр.	углем	угля
127	6 стр.	приведенных	проеведенных
129	16 стр.	при температурах	при различных температурах
132	12 стр.	разделенный	раздельный
164	4 стр.	летучие горючие	летучие на горючую массу
169	9 стр.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 стр.	исходящую	нисходящую