



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

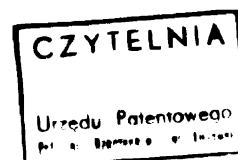
Zgłoszono: 86 03 14 (P. 258444)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 12 28

Opis patentowy opublikowano: 1990 06 30

Int. Cl.⁴ C07C 149/06



Twórcy wynalazku: Stanisław Łuczyn, Marian Krzyżanowski, Stanisław Pohl,
Ignacy Lachman, Krystyna Janusz, Anna Bernacka

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia“, Kędzierzyn-Koźle;
Biuro Projektów i Realizacji Inwestycji
Przemysłu Syntezy Chemicznej „Prosynchem“,
Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania merkaptanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania merkaptanów z olefin, otrzymywanych w procesie oligomeryzacji ciśnieniowej wobec katalizatora fosforowego.

Otrzymywanie merkaptanów polega na addycji siarkowodoru do olefiny. Reakcja ta katalizowana jest przez katalizatory Friedel-Craftsa, głównie przez bezwodny chlorek glinu, ponieważ przebiega pod niskim ciśnieniem i w niskich temperaturach. Reakcja addycji siarkowodoru pod wpływem $AlCl_3$ nie jest reakcją selektywną. Jednocześnie zachodzi reakcja polimeryzacji i depolimeryzacji olefin oraz synteza tioeterów z olefin i powstających merkaptanów.

Ze względu na deaktywację katalizatora i zachodzące reakcje uboczne, skład surowca olefinowego, w szeregu rozwiązaniach, jest ściśle zdefiniowany. Charakterystyka olefiny zawiera zakres temperatur wrzenia pod normalnym ciśnieniem, udział procentowy poszczególnych węglowodórów we frakcji oraz informację z jakiego monomeru została ta olefina otrzymana i na jakim katalizatorze.

Z francuskiego opisu patentowego nr 1 292 246 wynika, że tetramer propylenu wstępnie nasyca się siarkowodorem, następnie wprowadza katalizator - 20% roztwór $AlCl_3$ we frakcji olefinowo-merkaptanowej. Produkt syntezy rozdziela się od katalizatora w dekanderze, odmywa katalizator wodnym roztworem chlorowodoru i wodą. Tak otrzymany surowy merkaptan destyluje się. Syntezę prowadzi się w temperaturze 258-278 K pod ciśnieniem atmosferycznym. Wydajność merkaptanu, w przeliczeniu na tetramer propylenu, wynosi 93%, a udział katalizatora - $AlCl_3$ około 2% wagowych.

W sposobie firmy Monsanto Chemical Corporation syntezę merkaptanu prowadzi się w obecności trójfluorku boru. W wyniku syntezy uzyskuje się surowy merkaptan o stężeniu 87% wagowych, który poddany rektyfikacji pod obniżonym ciśnieniem daje produkt o stężeniu 95% wagowych.

W sposobie znanym z opisu patentowego ZSRR nr 159 837 do syntezy merkaptanu używa się tetrameru propylenu, który jest otrzymywany na drodze oligomeryzacji frakcji propylenowo-propanowej w obecności kwasu ortofosforowego jako katalizatora. Syntezę merkaptanu prowadzi się przy udziale 0,4-2% wagowych chlorku glinu. W wyniku reakcji otrzymuje się produkt zawierający 74-78% merkaptanu. W sposobie tym podkreśla się, że wydajność merkaptanu związana jest z jakością surowca, który musi być pozbawiony nadtlenu. Prowadząc syntezę z użyciem dimeru-2-metylo-pentenu-1 uzyskuje się w produkcie zawartość merkaptanu równą 88% wagowych.

Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 531 602 opisuje syntezę merkaptanu, którą prowadzi się z użyciem trójizobutyleny w obecności 0,3 mola AlCl_3 pod ciśnieniem 0,4 MPa. Wydajność tego procesu wynosi 50%.

Inny sposób, znany z polskiego opisu patentowego nr 102 838, polega na dwukrotnym dozowaniu katalizatora do mieszaniny olefin. Sumaryczna ilość katalizatora, którą używa się w tym sposobie wynosi $2 \div 2,4\%$ wagowego. Wyjściową olefinę otrzymuje się przez oligomeryzację frakcji propylen-propan w obecności kwasu ortofosforowego jako katalizatora. Olefina ta jest mieszaniną prostych i rozgałęzionych węglowodorów nienasyconych o następującym udziale składników $\text{C}_{10} = 4,39 \div 4,59\%$ wagowych; $\text{C}_{11} = 6,36 \div 6,56\%$ wagowych; $\text{C}_{12} = 67,9 \div 68,3\%$ wagowych; $\text{C}_{13} = 16,01 \div 16,23\%$ wagowych i $\text{C}_{14} = 4,50 \div 4,72\%$ wagowych. W sposobie tym katalizatora nie oddziela się od otrzymanego merkaptanu, ale całą zawartość reaktora poddaje się działaniu wodą. Po odmyciu katalizatora produkt rektyfikuje się. Według polskiego opisu patentowego nr 135 346 syntezę merkaptanu prowadzi się w obecności AlCl_3 jako katalizatora, pod zwiększonym ciśnieniem siarkowodoru, wynoszącym 0,5-1,3 MPa, w temperaturze 273-313 K, a po zakończeniu procesu katalizator dezaktywuje się wodą, przed redukcją ciśnienia siarkowodoru.

W sposobie według opisu patentowego NRD nr 62 828 tert-dodecylomerkaptan otrzymuje się z tetrameru propylenu lub trimeru izobutyleny w obecności 0,8-2% wagowych AlCl_3 , roztworzonego w nitrometanie. Surowy produkt zawiera 91% wagowych merkaptanu. Otrzymany surowy merkaptan oczyszcza się najczęściej poprzez rektyfikację pod zmniejszonym ciśnieniem. W czasie tego procesu merkaptan ulega częściowo destrukcji.

Z polskich opisów patentowych nr nr 126 857 i 128 238 wynika, że korzystniejszymi metodami są ekstrakcja czy destylacja prosta pod obniżonym ciśnieniem. Unika się w ten sposób emisji merkaptanów do atmosfery.

Istotą sposobu jest umożliwienie prowadzenia procesu wytwarzania merkaptanów z surowców o różnym poziomie zanieczyszczeń, bez pojawiania się w reaktorze syntezy substancji stałych, ze stałym poziomem zużycia katalizatora syntezy i eliminacją procesu rektyfikacji powstałego produktu. Merkaptan bez rektyfikacji może być wykorzystany jako nawaniacz gazu lub regulator długości łańcucha butadienowo-styrenowego. Pozwala to na całkowite wykorzystanie surowca olefinowego. Olefiny nasyca się wstępnie siarkowodorem do uzyskania ciśnienia 0,2 do 0,8 MPa, prowadzi reakcję bez zmiany ciśnienia w temperaturze 293-298 K bez użycia katalizatora, następnie wprowadza się katalizator w sposób ciągły i intensywnie mieszając zawartość reaktora, dalej prowadzi się reakcję addycji w obecności dwusiarczku węgla, następnie w otrzymanym merkaptanie deaktywuje się katalizator wodą pod ciśnieniem siarkowodoru wynoszącym co najmniej 0,2 MPa, neutralizuje merkaptan, odmywa z niego katalizator, a następnie desorbuje się siarkowódór i dwusiarczek węgla i suszy otrzymany merkaptan bezwodnym węglanem sodu.

W sposobie według wynalazku reakcji addycji poddaje się frakcję tetrameru propylenu o zawartości około 93% wagowych tetrameru propylenu, nie więcej niż 5,5% wagowych węglowodorów C_{10} - C_{14} , nie więcej niż 1% wagowy olefin C_9 oraz nie więcej niż 0,5% wagowy olefin C_{15} . Frakcja olefinowa przemysłowa zawiera związki z grupą hydroksylową, epoksytlenki, kwasy i zwykle są to ilości większe niż 0,008 gramorównoważnika na 100 gram frakcji olefinowej. Dodatek dwusiarczku węgla w ilości do 3% wagowych w trakcie syntezy, zapobiega wypadaniu uciążliwych osadów, które powodują zatykanie króćców reaktorów. Merkaptan otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje małe wahania zużycia jako regulator długości łańcucha kauczków butadienowo-styrenowych. Następuje tylko 10% wzrost zużycia w porównaniu z merkaptanem rektyfikowanym. Opisany sposób zapewnia wysoką konwersję olefiny w reakcji do merkaptanu dochodzącą do 98%.

Korzystne jest stosowanie bezwodnego węglanu sodu do procesu osuszania otrzymanego surowego merkaptanu. Stosując sposób według wynalazku eliminuje się proces rektyfikacji, który daje uciążliwe odpady chemiczne - przedgon i pogon. Węglan sodu wykorzystuje się dalej do osuszania surowca olefinowego, a w postaci roztworu wodnego - do neutralizacji posyntezyowego merkaptanu, neutralizacji rozłożonego katalizatora i neutralizacji chlorowodoru w gazach dopływających do instalacji Clausa. Surowiec olefinowy o zwiększonym poziomie zanieczyszczeń, powyżej 0,008 gramorównoważnika na 100 g frakcji, zwiększa ilość potrzebnego w reakcji addycji katalizatora. Powoduje to powstawanie w dolnej części autoklawów ciśnieniowych, trudnych do usunięcia, stałych produktów odpadowych. Zastosowanie dwusiarczku węgla jako ich rozpuszczalnika zapobiega tym reakcjom i prowadzi do uciąglenia procesu produkcji merkaptanu. Sposób otrzymywania merkaptanów przedstawiono w przykładach.

P r z y k ł a d p o r ó w n a w c z y. Do autoklawu o pojemności 0,6 dcm³, zaopatrzonego w bełkotkę, rurę wgłębną, termometr, manometr i mieszadło wprowadzono 100 cm³ frakcji tetrameru propylenu (przygotowanej jak niżej) oraz 4% wagowych bezwodnego chlorku glinu, zatopionego w szklanej ampulce. Frakcję tetrameru otrzymano przez hydrolizę estrów 5% wodnym roztworem ługu sodowego w temperaturze 60-70°C, ekstrakcję wodą i następnie rektyfikację pod ciśnieniem 13,3 kPa. Pod tym ciśnieniem odebrano frakcję destylatu o zakresie temperatur 374-393 K. Tak otrzymana frakcja zawierała 9% wagowych trimeru propylenu, około 1% wagowego dienów lub alkinów, związków hydroksylowych, estrów, kwasów i epoksytlenków w ilości 0,0156 gramorównoważnika na 100 g frakcji olefinowej i 0,06% wagowych wody. Reaktor po załadowaniu frakcji tetrameru i katalizatora przedmuchano siarkowodorem do momentu, gdy zawartość gazów inertnych spadła do 10%, i zamykano zawór odlotowy. Reaktor zasilano siarkowodorem do ciśnienia 0,8 MPa w temperaturze 283-293 K. Reakcję prowadzono przez 1,8 ks bez uruchamiania mieszadła; w tym czasie przereagowały z H₂S dieny lub alkiny. Uruchamiano mieszadło, ampulka szklana z katalizatorem ulegała stłuczeniu, następowało szybkie wiązanie siarkowodoru oraz wzrost temperatury o kilka stopni. Reakcję prowadzono przez 3,6 ks. Koniec syntezy objawiał się zatrzymaniem ciśnienia na wartości około 0,4 MPa. Redukowano ciśnienie do atmosferycznego. Merkaptan rozdzielono od stałej masy zdeaktywowanego katalizatora. Stwierdzono, że zdeaktywowane zostało 52,5% katalizatora, który występował w postaci stałego osadu. Zdeaktywowaną masę rozłożyło wodą, otrzymano 2 g ruchliwej organicznej fazy tioeterowej o zawartości 3,4% wagowych siarki.

Fazę merkaptanu poddano pod ciśnieniem siarkowodoru 0,2 MPa rozkładowi i ekstrakcji wodą. Merkaptan po desorpcji siarkowodoru i ekstrakcji wodą zawierał 0,05% wagowych wody i osuszono go dodając 0,8% wagowych bezwodnego węglanu sodu. Otrzymano klarowny, bezbarwny merkaptan o zawartości siarki merkaptanowej 15,4% wagowych i wody 0,01% wagowego. Merkaptan poddano testowi na zdolność regulacji długości łańcucha kauczków butadienowo-styrenowych. Zużycie tak otrzymanego merkaptanu było o 45% większe od tert-dodecylomerkaptanu, otrzymanego jako destylat z rektyfikacji pod obniżonym ciśnieniem. W celu poprawienia jakości tak uzyskanego merkaptanu należałoby go rektyfikować.

Przykład I. Wykorzystując aparaturę i sposób, jak w przykładzie porównawczym do autoklawu wprowadzono frakcje dimeru propylenu wrzącą w zakresie 319-370 K. Frakcja dimeru propylenu zawierała olefiny o długości łańcucha C₄-0-1% wagowego, C₅-1-1,5% wagowego, C₆-76,8-93% wagowych, C₇-6-16,6% wagowych, C₈-0-0,4% wagowych oraz zanieczyszczenia takie, jak związki hydroksylowe, epoksytlenki, estry i kwasy w ilości 0,0069 gramorównoważnika na 100 g frakcji. Syntezę prowadzono pod ciśnieniem 0,8 MPa, przez nasycenie frakcji siarkowodorem w temperaturze 283 K w czasie 1,9 ks do przereagowania dienów i następnie z udziałem 2% wagowych bezwodnego chlorku glinu. Produkty syntezy rozkładano wodą pod ciśnieniem siarkowodoru wynoszącym 0,2 MPa.

Produkt po rozłożeniu wodą pod ciśnieniem siarkowodoru i ekstrakcji wodą osuszono przez dodanie 1 g drobnokrystalicznego węglanu sodu, do zawartości wody 0,0075% wagowego. Produkt zawierał 76,4% wagowych merkaptanu tert-heksylowego i był doskonałym nawaniaczem gazu ziemnego. Wydajność otrzymywania nawaniacza wynosiła 99,8% w stosunku do ilości wprowadzanego surowca olefinowego.

Porównawczo przeprowadzono syntezę tej samej frakcji zawierającej powyżej 0,008% wagowych gramorównoważników zanieczyszczeń, dodano 3% wagowych CS_2 i syntezę prowadzono, jak wyżej. Po syntezie uzyskano dwie fazy ciekłe, które poddano identycznemu procesowi wydzielania i uzyskano te same własności produktu.

Przykład II. Wykorzystując aparaturę i sposób, jak w przykładzie porównawczym do autoklawu wprowadzono frakcje trimerowo-tetramerowe propylenu. Prowadzono syntezę i wydzielanie, jak w przykładzie porównawczym. Stosując frakcję złożoną w 30% wagowych z węglowodorów C_9 i około 34% wagowych węglowodorów C_{12} i węglowodorów C_{10} - C_{11} , C_{13} - C_{15} z zawartością zanieczyszczeń w postaci związków hydroksylowych, epoksytlenuków, estrów i kwasów w ilości poniżej 0,008 gramorównoważnika na 100 g zużywano w syntezie 2,0% wagowych chlorku glinu. Po syntezie otrzymano dwufazowy płynny produkt, który po rozłożeniu wodą pod ciśnieniem siarkowodoru, odmyciu wodę katalizatora i osuszeniu węglanem sodu stosowano jako nawaniacz gazu ziemnego. Konwersja olefin była wyższa od 95,5%, a wydajność w stosunku do surowca olefinowego prawie równa 100%. Porównawczo syntezę przeprowadzono z tej samej frakcji, zawierającej powyżej 0,008% wagowych gramorównoważników zanieczyszczeń, dodano 3% wagowych CS_2 i syntezę prowadzono, jak wyżej. Po syntezie uzyskano dwie fazy ciekłe, które poddano identycznemu procesowi wydzielania i uzyskano te same własności produktu.

Przykład III. Wykorzystując aparaturę i sposób, jak w przykładzie porównawczym do autoklawu wprowadzono tetramer propylenu, zawierający zanieczyszczenia takie, jak związki hydroksylowe, epoksytlenuki, estry i kwasy w ilości 0,013 gramorównoważnika na 100 g frakcji. Skład frakcji był następujący: 93% wagowych tetramery propylenu, 5,5% wagowych węglowodorów C_{10} - C_{14} , 1% wagowy olefin C_9 i 0,5% wagowych olefin C_{15} . Syntezę prowadzono pod ciśnieniem 0,8 MPa w obecności 4,8% wagowych chlorku glinu i 3% wagowych dwusiarczku węgla. Po syntezie uzyskano dwie fazy płynne. Rozdzielony od fazy dolnej merkaptan, zdeaktywowano wodą pod ciśnieniem siarkowodoru wynoszącym 0,2 MPa, przemyto wodę i uwolniono przez desorpcję od siarkowodoru i dwusiarczku węgla. Merkaptan zawierał około 3% wagowych nieprzereagowanych olefin. Wydajność tak uzyskanego merkaptanu wynosiła 93% w stosunku do ilości wprowadzanej i przereagowanej olefiny. Tak uzyskany merkaptan stosuje się jako regulator długości łańcucha kauczuku butadienowo-styrenowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania merkaptanów w reakcji addycji siarkowodoru do olefin, otrzymanych w procesie oligomeryzacji ciśnieniowej wobec katalizatora fosforowego, która to reakcja addycji prowadzona jest w obecności bezwodnego chlorku glinu jako katalizatora, a olefiny nasyca się wstępnie siarkowodorem do uzyskania ciśnienia 0,2 do 0,8 MPa i prowadzi reakcję bez zmiany ciśnienia w temperaturze 283-298 K bez użycia katalizatora, następnie wprowadza się katalizator w sposób ciągły i intensywnie mieszając zawartość reaktora dalej prowadzi się reakcję addycji, a następnie w otrzymanym produkcie deaktywuje się wodą katalizator pod ciśnieniem siarkowodoru co najmniej 0,2 MPa, po czym otrzymany merkaptan poddaje się neutralizacji i odmyciu katalizatora wodą, a następnie poddaje desorpcji i osusza się merkaptan bezwodnym węglanem sodu, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się frakcję tetramery propylenu o zawartości około 93% wagowych tetramery propylenu, nie więcej niż 5,5% wagowych węglowodorów C_{10} - C_{14} , nie więcej niż 1% wagowy olefin C_9 i nie więcej niż 0,5% wagowego olefin C_{15} , przy czym reakcję addycji siarkowodoru do olefin prowadzi się w obecności dwusiarczku węgla w ilości do 3% wagowych.