Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 814273

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 02.06.78 (21) 2620155/23-04

(51) М. Кл.[3] С 07 С 149/28// С 08 К 5/37

(23) Приоритет - (32) 02.06.77

(31) 802682 (33) США

Опубликовано 15.03.81. Бюллетень № 10

Дата опубликования описания 15.03.81

(53) УДК 547.569.1.07(088.8)

(72) Авторы изобретения: Иностранцы Киунг С. Шим и Адам Е. Скшек (США)

(71) Заявитель: Иностранная фирма ''Стауффер Кемикал Компани'' (США)

Экземпляр ... Бесплатно

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИОФЕНОЛА

1

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения тиофенола, который находит широкое применение в различных органических синтезах в качестве антиоксидантов и ингибиторов полимеризации.

Известны способы получения тиофенола на основе хлорбензола и сероводорода, например способ получения тиофенола, заключающийся во взаимодействии хлорбензола и сероводорода при 500-600°С в присутствии гомогенных катализаторов. Выход целевого продукта 20-40%, селективность процесса 50-55% [1].

Наиболее близок к предлагаемому способ получения тиофенола взаимодействием хлорбензола с сероводородом в присутствии древесного угля в качестве катализатора при 500-1100°С. Выход целевого продукта 4-25%, конверсия хлорбензола 2-12% [2].

Недостатком этого способа является образование в ходе процесса хлористого водорода и связанная с этим необходимость его улавливания, что в целом усложняет технологию процесса.

2

Цель изобретения - упрощение процесса.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения тиофенола, заключающимся в том, что бензол подвергают взаимодействию с сероводородом в присутствии угольного катализатора при 500-900°С.

В процессе предпочтительно используют в качестве угольного катализатора древесной уголь или активированный уголь, или кальцинированный нефтяной кокс с площадью поверхности 1-1000 м^2/г, и/или угольный катализатор, импрегнированный солью переходного металла.

На фиг. 1 изображена схема устройства для реализации предлагаемого способа, с неподвижным слоем катализатора; на фиг. 2 - то же, с движущимся слоем катализатора.

На схеме устройства, реализующего способ с неподвижным слоем катализатора, представлены размещенный внутри электрической печи 1 реактор 2 с неподвижным слоем катализатора, соединенный с змеевиковой секцией 3 предварительного нагрева, линии 4 и 5 для подачи в реактор 2 газообразного сероводоро-

да и бензола соответственно, а также линия 6 для вывода газообразной смеси из реактора .

На схеме устройства, реализующего способ с движущимся слоем катализатора, представлены электротермический реактор 7, графитовый электрод 8, линии 9 и 10 для подачи газообразного сероводорода и бензола соответственно в испаритель 11, линия 12 для подачи смеси из испарителя 11 в воздушную камеру 13 реактора 7, линия 14 для вывода газообразных продуктов из реактора 7 и вспомогательный канал 15 для подачи свежих порций катализатора.

Процесс проводят следующим образом.

Реагенты могут использоваться в стехиометрических количествах, однако предпочтительно используют значительные избытки сероводорода. Так, целесообразным является 10%-ный избыток сероводорода. Реакцию предпочтительно проводить при температурах в интервале 600-800°С, хотя практически предлагаемый способ можно реализовать и при 500-900°С. Может использоваться также оборудование для работы под давлением, т.е. реакцию можно проводить при давлении вплоть до 100 ф./д. (7 кг/см^2) и выше. Реакцию проводят в газовой фазе в любом подходящем аппарате. Продукт можно выделять через один проход сквозь катализатор либо осуществлять непрерывный процесс с рециркуляцией выходящего газа.

При использовании схемы устройства, изображенной на фиг. 1, газообразный сероводород подается в реактор по линии 4, а бензол - по линии 5. Смесь газообразного сероводорода и бензола испаряется и предварительно нагревается в секции 3 при температуре 300-600°С. Затем газообразную смесь пропускают через реактор 2, температуру которого поддерживают в интервале 500-900°С. Газообразные продукты, выходящие через линию 6, конденсируют с получением тиофенола. Несконденсированные побочные продукты могут пропускаться через скруббер с каустической содой (не показан).

При использовании схемы устройства, изображенной на фиг. 2, реактор 7, содержащий абсорбционный катализатор, нагревается с помощью графитового электрода 8, питаемого через трансформатор (не показан). В испаритель 11 газообразный сероводород подают через линию 9, а бензол - по линии 10. Пары смеси затем подают по линии 12, представляющей собой электрорегулируемую трубку, в воздушную камеру 13 реактора, где ее выдерживают при 200-250°С перед подачей в реактор 7. Воздушная камера 13 используется для выравнивания давления газа в реакторе 7. Как и в реакторе 2 с неподвижным слоем катализатора, температура в реакторе 7 поддерживается в интервале 500-900°С. После прохождения через реактор 7 газообразные продукты выходят по линии 14 и конденсируются с получением тиофенола. Для улавливания несконденсированных побочных продуктов может использоваться скруббер с каустической содой (не показан). Любой абсорбционный катализатор, который может теряться в результате отмучивания, наполняют свежей порцией через вспомогательный канал 15.

Пример 1. В этом примере используют реактор 2 с неподвижным слоем катализатора (фиг.1), состоящий из кварцевого сосуда (диаметром 2,54 см и длиной 33,02 см), присоединенного к змеевиковой секции 3 предварительного нагрева, выполненной из кварцевой трубки (диаметром 0,64 см и длиной 91,44 см). Реактор 2 наполняют древесным углем и нагревают до 600°С. Температуру предварительного нагревателя устанавливают равной 400°С. Бензол добавляют в предварительный нагреватель со скоростью 0,15 моль/ч, а сероводород - со скоростью 0,28 моль/ч. Перед подачей в реактор 2 реагенты испаряют и нагревают в предварительном нагревателе.

Газообразные продукты охлаждают в водяном конденсаторе, и полученные продукты идентифицируют методом ГЖХ.

Жидкий конденсат содержит, вес.%:

Тиофенол	3
Непрореагировавший бензол	97

Примеры 2-4. В этих примерах используют процесс с движущимся слоем катализатора (фиг.2).

Реактор 7 состоит из трубки из нержавеющей стали типа 310 (диаметром 7,62 см и длиной 68,58 см), имеющей расширенную часть, выполненную из трубки из нержавеющей стали типа 310 (диаметром 12,70 см и длиной в 50,80 см), которая соединена с верхом, в результате чего она может служить в качестве разъемной секции. Сверху разъемной секции (по ее стороне) расположен патрубок (1,9 см), являющийся вспомогательным каналом 15 для подачи материала каталитического слоя, который может теряться в результате отмучивания. Непосредственно напротив вспомогательного канала 15 располагается перемычка (1,9 см), используемая в качестве выходной линии 14 для продуктов реакции. Воздушная камера 13 посредством фланцев при-

крепляется к дну реактора, а между фланцами днища и воздушной камеры располагается тонкая распределительная пластина из нержавеющей стали (толщиной 0,158 см) с отверстиями (ϕ 0,73-0,24 см) на центрах треугольника. Выше распределительной плоскости (приблизительно на 15,24 см) располагается слой (0,32 см) обожженной глины, используемый для защиты распределительной панели от действия повышенных температур слоя катализатора. Через верхний фланец (выполненный из нержавеющей стали типа 310) реактора проходит графитовый электрод 8 (диаметром 1,27 см), который тщательно монтируется таким образом, чтобы он проходил через центральную линию реактора, Питание подается на центральный электрод с трансформатора Вестипгауза. В этих примерах используют однофазный переменный ток с частотой 60 Гц.

Реагенты подаются в таком количестве, чтобы создать избыток H_2S, равный 200 мол.%. Бензол, содержащийся в резервуаре, подают через стеклянную трубку (10,16 см) емкостью 7,56 л. Пары исходного вещества подают в воздушную камеру 13 реактора 7 через обогреваемую электрическим током трубку. С целью предотвращения конденсации воздушную камеру также обогревают электрическим током, а температуру газа поддерживают равной 240°С. Скорость испарения поддерживается постоянной в результате регулирования питания, подаваемого на нагревательные элементы, так что в испарителе поддерживается постоянный уровень температуры. В реакторе поддерживается температура в интервале 450-650°С.

Газообразные продукты, образовавшиеся в реакторе, выходят из него через линию 14, проходят через циклон и попадают в вертикальный стеклянный холодильник (не показаны). Линия 14 выхода из реактора и циклон обмотаны электронагревательной лентой с целью предотвращения конденсации. Холодильник для продуктов реакции представляет собой стандартный стеклянный холодильник с площадью конденсации, равной 0,28 м. Для большей эффективности конденсации в качестве охлаждающего агента используют перхлорэтилен, который подают в холодильник при -5°С. В свою очередь, перхлорэтилен обменивается с портативной охлаждающей ячейкой с постоянным потоком марки ''Вельм'', температура в которой поддерживается равной -19°С. Газы, выходящие из холодильника, сжигают и подают в выхлопную трубу утилизатора.

В реакторе 7 в качестве абсорбционного материала используют кальцинированный нефтяной кокс.

Условия реакции и конверсии различных продуктов приведены в таблице (примеры 2-16).

Примеры 5-7. Эти три опыта проводят с использованием аппарата, описанного в примерах 2-4, но в качестве абсорбционного материала применяют BPL активированный уголь вместо кальцинированного нефтяного кокса. Условия проведения реакции и полученные результаты представлены в таблице.

Примеры 8-10. В этих примерах используют абсорбционный материал, включающий 67 вес.% кальцинированного нефтяного кокса и 33 вес.% активированного угля, импрегнированного сульфидом цинка. Импрегнированный активированный уголь получают путем смачивания активированного угля ацетатом цинка, сушки смоченного угля и последующего пропускания H_2S через высушенный материал при 200°С с целью превращения ацетата цинка в сульфид цинка. Используют методику и оборудование, описанные в примерах 2-4.

Примеры 11-13. Катализатор, используемый в этих примерах, включает смесь, состоящую из 67 вес.% активированного угля и 33 вес.% импрегнированного сульфидом цинка активированного угля. Последнее вещество получают так же, как и в примерах 8-10. Применяют оборудование и методику, описанные в примерах 2-4.

Примеры 14-16. В этих примерах используют катализатор, состоящий из тщательно перемешанных 87 вес.% кальцинированного нефтяного кокса и 13 вес.% сульфида цинка. Используют оборудование и методику, описанные в примерах 2-4.

Таким образом, преимуществом предлагаемого способа является отсутствие необходимости улавливания хлористого водорода, образующегося в процессе, и использование более доступного, чем хлорбензол, бензола в качестве исходного вещества.

Условия реакции	Примеры														
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Температура, °С	500	600	650	550	660	650	550	600	650	550	600	650	550	600	650
Время, с	10,3	9,9	9,3	9,8	9,3	8,5	10,9	10,4	9,7	9,60	9,1	8,5	9,6	9,9	8,9
Количество бензола, вес,%, превращенное в:															
тиофенол	1,5	1,3	1,6	1,0	1,3	1,4	1,8	1,6	1,5	0,8	1,0	1,2	0,8	3,8	2,5
дифенилсульфид	1,8	1,2	3,9	0,4	0,8	1,3	1,8	1,3	1,4	0,2	0,4	1,4	0,7	1,7	1,8
дифенил	1,6	0,7	1,7	1,9	1,9	1,9	2,6	2,0	2,1	1,2	1,7	1,3	0,4	0,7	1,1

Формула изобретения

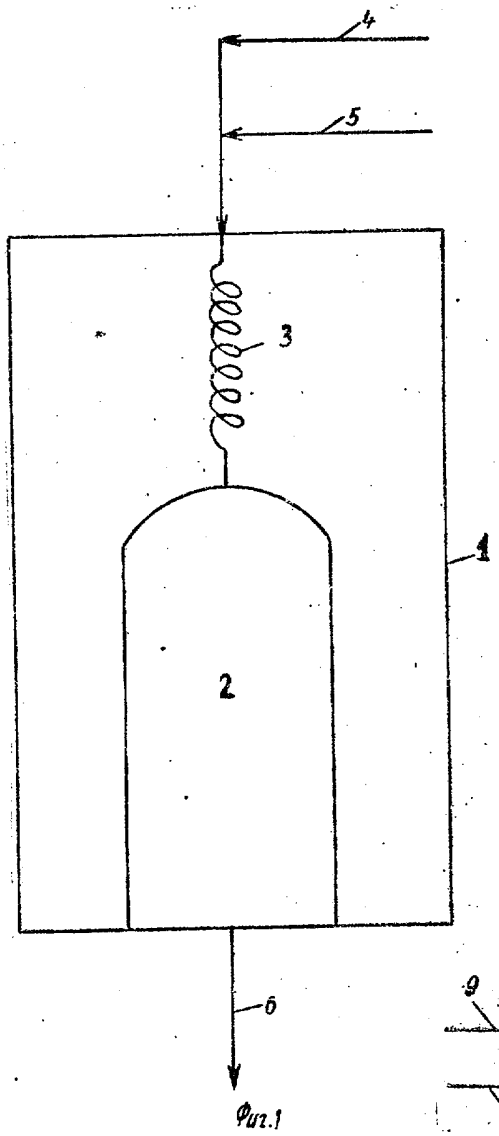
1. Способ получения тиофенола на основе сероводорода в присутствии угольного катализатора при температуре 500-900°С, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, взаимодействию с сероводородом подвергают бензол.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве угольного катализатора используют древесный уголь или активированный уголь, или кальцинированный нефтяной кокс с площадью поверхности 1-1000 $м^2/г$, и/или угольный катализатор, импрегнированный солью переходного металла.

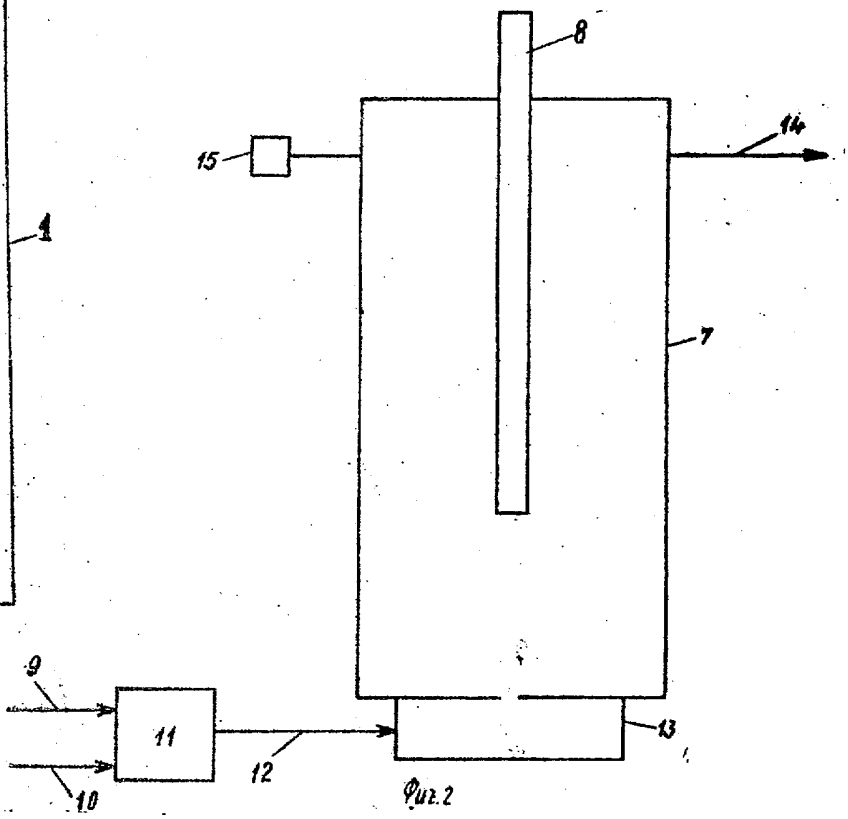
Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2522070/23-04, кл. С 07 С 149/28, 1977.

2. Патент США № 2490257, кл. 260-609, опублик. 1949 (прототип).



Фиг.1



Фиг.2

Составитель Т. Левашова
Редактор А. Гук Техред М.Голинка Корректор М. Демчик

Заказ 843/83 Тираж 443 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП ''Патент'', г. Ужгород, ул. Проектная, 4