

2

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 69894

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12q,26

Zgłoszono: 21.XII.1968 (P 130 788)

Pierwszeństwo: 22.XII.1967 (Węgry)

MKP C07d 63/04

Zgłoszenie ogłoszono: 31.10.1972

Opis patentowy opublikowano: 15.II.1974

Twórcy wynalazku: Lajos Hodossy, Ernő Haidegger, Gyula Kincses,
Lajos Kisgergely, Béla Szeiler, Dániel Kriza

Uprawniony z patentu: Péti Nitrogénművek, Pétfürdő (Węgry)

Sposób wytwarzania czterowodorotiofenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterowodorotiofenu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza atom wodoru lub prosty lub rozgałęziony rodnik alki-
lowy o 1—5 atomach węgla na drodze reakcji od-
powiedniego eteru cyklicznego z siarkowodorem
i/lub dwusiarczkiem węgla w obecności pary wod-
nej, przy użyciu jako katalizatorów tlenku glino-
wego lub tlenku innego metalu osadzonego na
tlenku glinowym w podwyższonej temperaturze.

Wiadomo, że czterowodorotiofen jest stabilnym
związkiem o charakterystycznym zapachu, niepo-
dobnym do zapachu innych związków. Dlatego jest
on używany w gazownictwie, zamiast uprzednio
stosowanych związków merkaptanowych, jako śro-
dek zapachowy umożliwiający wykrywanie prze-
nikania gazu do atmosfery.

Przez utlenianie czterowodorotiofenu otrzymuje
się sulfotlenek, który jest cennym aromatycznym
środkiem ekstrahującym o dużym zastosowaniu w
skali przemysłowej. W przemyśle tworzyw sztucz-
nych stosuje się czterowodorotiofen w syntezie
poliakrylonitryli. Jego pochodne chlorowcowe od-
znaczają się działaniem grzybobójczym i znajdują
zastosowanie jako środki ochrony roślin.

Znanych jest wiele metod wytwarzania cztero-
wodorotiofenu. W większości z nich jako substan-
cja wyjściowa jest czterowodorofuran, które-
go reaktywny atom tlenu, w reakcji z siarkowo-
dorem lub dwusiarczkiem węgla, w obecności pary

2

wodnej, ulega wymianie na atom siarki. Znane są
liczne katalizatory tej reakcji. Należą do nich
przede wszystkim tlenek glinowy i tlenki innych
metali, np. chromu, żelaza i toru. W znanych me-
todach reakcję prowadzi się w wysokich tempe-
raturach (około 370—450°C), uzyskując na ogół nie-
zadowalającą wydajność. I tak na przykład według
metody podanej w opisie patentowym St. Zjedn.
Am. nr 2 899 444 wysoką konwersję i wydajność
uzyskać można jedynie prowadząc proces w bar-
dzo wąskim zakresie temperatury (370—380°C) i to
tylko przy bardzo małym jednostkowym obciąże-
niu reaktora. Według Piparelliego i współpracow-
ników najwyższą wydajność, wynoszącą 85%, uzy-
skuje się w temperaturze 400°C; wydajność 90%
można osiągnąć stosując metodę fluidalną.

Dane przytoczone przez Jurieva [Z. Obszcz.
Chim. 21, 742 (1951)], a także Hirao i Hatta
[J. Pharm. Soc. Japan 74 (1954)] wskazują, że
przy użyciu jako katalizatora układu tlenek gli-
nowy—tlenek chromowy, czterowodorotiofen otrzy-
muje się już w temperaturze 300°C, jednakże przy
zaledwie 60% konwersji. Przez podwyższenie tem-
peratury uzyskano wzrost konwersji do 95%, wy-
dajność procesu spada jednak przy tym do 40—
45%. W każdym przypadku uzyskiwano wydajność
liczoną na substancję wyjściową niższą od 50%.
Przy użyciu jako katalizatora układu tlenek gli-
nowy—tlenek torowy otrzymano jeszcze gorsze
wyniki.

W cytowanych doniesieniach literaturowych nie przytoczono pewnych danych dotyczących okresu życia stosowanych katalizatorów. Niska wydajność wskazuje na to, że w procesie następowało silne zwęglanie i równocześnie dezaktywizacja katalizatora.

Poważną niedogodnością znanych metod jest fakt, że na powierzchni katalizatora odkładają się substancje żywiczne i węgiel, co powoduje, że aktywność katalizatorów szybko spada, a czas ich życia jest krótki.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskiwanie czterowodorotiofenu i alkiloczterowodorotiofenów z wysoką wydajnością, w niskiej temperaturze i przy długim okresie życia katalizatora.

Wynalazek opiera się na odkryciu, że czterowodorofuran i alkiloczterowodorofuran można przeprowadzić w pochodne tiofenu z wyższą wydajnością i selektywnością w niższej temperaturze, jeżeli znany katalizator zawiera dodatek soli fosforanowych, co jednocześnie znacznie przedłuża okres życia katalizatora.

Sposób wytwarzania czterowodorotiofenu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza atom wodoru lub prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy o 1–5 atomach węgla, na drodze reakcji odpowiedniego cyklicznego eteru siarkowodorem i/lub dwusiarczkiem węgla w obecności pary wodnej, przy użyciu jako katalizatorów tlenku glinowego lub tlenku innego metalu osadzonego na tlenku glinowym w podwyższonej temperaturze polega według wynalazku na tym, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora aktywowanego fosforanami metali ziem alkalicznych i/lub fosforanem glinowym, w temperaturze 230–300°C, albo w przypadku wytwarzania pochodnych alkilowych w temperaturze 300–370°C.

Zawartość aktywatorów w katalizatorze wynosi w przeliczeniu na ciężar substancji wyjściowej 1,5–20% wagowych, a korzystnie 4–10% wagowych.

W sposobie według wynalazku stosować można znane dotychczas katalizatory, oparte na przykład na tlenku glinowym, tlenku glinowym i żelazowym, tlenku glinowym i chromowym, albo tlenku glinowym i torowym.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się z wysoką wydajnością zarówno czterowodorotiofen, jak i alkiloczterowodorotiofeny. Wydajność procesu przekracza z reguły 90%, a w optymalnych warunkach wynosi nawet 95%.

W procesie według wynalazku można zmniejszyć stosunek molowy siarki do czterowodorofuranu lub alkiloczterowodorofuranu ze stosowanej dotychczas wartości 6–30:1 do wartości 1,2–6:1, a korzystnie 2–5:1. Proces prowadzić można także przy użyciu stechiometrycznej ilości siarkowodoru lub dwusiarczku węgla; przebiega on jednak w takim przypadku ze stosunkowo niską wydajnością. Stosowanie zbyt dużego nadmiaru związków siarki jest ekonomicznie nieracjonalne. Nadmiar siarkowodoru i dwusiarczku węgla można, po wydzieleniu z mieszaniny poreakcyjnej kondensujących produktów, zawrócić do reaktora.

Reakcję prowadzić można przy użyciu czystego

siarkowodoru, mieszanin siarkowodoru z gazem obojętnym i dwutlenkiem siarki, mieszaniny dwusiarczku węgla i pary wodnej lub dwusiarczku węgla, siarkowodoru i pary wodnej, albo też dwusiarczku węgla, siarkowodoru, pary wodnej i gazu obojętnego. Może być to proces ciągły lub okresowy. Proces ciągły przebiegać może przy użyciu stałego lub ruchomego złoża katalizatora.

Wydajność procesu ciągłego prowadzonego przy użyciu stałego złoża katalizatora jest określona przez objętościową prędkość przepływu gazu, to znaczy objętość czterowodorofuranu lub alkiloczterowodorofuranu (w przeliczeniu na temperaturę 0°C) przepływającą w jednostce czasu przez jednostkę objętości katalizatora. W procesie według wynalazku objętościowa prędkość przepływu może zmieniać się w szerokich granicach. Dobre wyniki uzyskuje się przy szybkości 80–500 części objętościowych gazu na część objętościową katalizatora i godzinę.

Otrzymany w procesie według wynalazku produkt zawierać może, zależnie od warunków reakcji i rodzaju użytych surowców, czterowodorofuran, alkiloczterowodorofuran, czterowodorotiofen, alkiloczterowodorotiofen, wodę, siarkowodór i dwusiarczki węgla. W odpowiednio dobranych warunkach osiąga się praktycznie całkowitą konwersję substancji wyjściowej. Po oddzieleniu wody otrzymuje się w takim przypadku w jednej operacji praktycznie czysty czterowodorotiofen lub alkiloczterowodorotiofen.

Najważniejsze korzyści wynikające z zastosowania sposobu według wynalazku omówiono niżej.

Proces można przeprowadzić już w temperaturze 230°C. Zastosowanie tak niskiej temperatury reakcji umożliwia wyeliminowanie lub znaczne ograniczenie odkładania się węgla na katalizatorze. Przedłuża to okres życia katalizatora i czas cyklu produkcyjnego, co ma szczególne znaczenie w instalacjach wielkoprodukcyjnych. Równocześnie otrzymuje się dzięki temu produkt o dużej czystości i z wysoką wydajnością.

Proces może być prowadzony przy stosowaniu znacznie większej objętościowej prędkości przepływu, niż w znanych metodach. Umożliwia to uzyskiwanie równoważnych ilości produktu przy użyciu znacznie mniejszych reaktorów i mniejszej ilości katalizatora. Pozwala to na zmniejszenie kosztów inwestycji i eksploatacji.

Proces prowadzić można w temperaturze znacznie niższej niż w znanych metodach, to znaczy w temperaturze 230°C w przypadku wytwarzania czterowodorotiofenu i w temperaturze 300–370°C w przypadku wytwarzania pochodnych alkilowych.

W procesie można stosować siarkowodór i dwusiarczki węgla rozcieńczone gazem obojętnym, co zwiększa ekonomiczność procesu, a ponadto stwarza możliwość stosowania przemysłowych gazów odlotowych zawierających siarkowodór lub dwusiarczki węgla.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. 122 g handlowego, tabletkowanego γ -tlenku glinowego (I) miesza się z 20% wodnym roztworem 64 g dziewięciowodnego azota

5

chromowego. Zawiesinę miesza się w ciągu 0,5 godziny, po czym suszy w temperaturze 105°C, a następnie ogrzewa w temperaturze 450°C. Otrzymuje się znany z literatury katalizator ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) (II).

135 g katalizatora oznaczonego cyfrą II dokładnie proszkuje się i zwilża 20 ml destylowanej wody, a następnie miesza dokładnie z osadem otrzymanym przez zmieszanie roztworu 9,56 g siarczanu glinowego w 80 ml wody i roztworu 7,25 g fosforanu dwuamonowego i 8,2 g octanu sodowego w 200 ml wody i przemycie produktu wodą destylowaną w celu usunięcia jonów siarczanowych i octanowych. Otrzymaną masę suszy się w temperaturze 450°C. Uzyskuje się katalizator o składzie: ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4$) (III).

Zawiesinę 122 g handlowego, tabletkowanego γ -tlenku glinowego (I) w 30% wodnym roztworze 15,7 g sześciowodnego siarczanu magnezowego miesza się w temperaturze 80°C z roztworem sporządzonym z 26,2 g krystalicznego dwunastowodnego fosforanu trójsodowego i 200 ml wody. Po półgodzinnym mieszaniu zawiesinę sący się, przemycia osad destylowaną wodą, suszy w temperaturze 105°C i wygrzewa w temperaturze 450°C. Otrzymuje się katalizator o następującym składzie: ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3$) (IV).

Do reaktora o pojemności 150 ml z rury aluminiowej o średnicy 25 mm, zaopatrzonego w elektryczny płaszcz grzejny wprowadza się 150 ml katalizatora oznaczonego cyfrą IV. Przez reaktor przepuszcza się w sposób ciągły pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 230°C pary czterowodorofuranu i siarkowodoru. Objętościowa prędkość przepływu czterowodorofuranu (THF) w przeliczeniu na temperaturę 0°C wynosi 200 ml THF/ml katalizatora i godzinę. Molowy stosunek siarkowodoru do czterowodorofuranu wynosi 3:1.

Wyniki analizy mieszaniny gazowej opuszczającej reaktor wykazują, że stopień przemiany czterowodorofuranu w czterowodorotiofen wynosi 91%. Po upływie 100 godzin pracy aktywność katalizatora nie ulega zmniejszeniu.

Jeśli w trakcie prowadzenia procesu zamiast katalizatora oznaczonego cyfrą IV zastosuje się katalizator oznaczony cyfrą II, wówczas stopień przemiany czterowodorofuranu w czterowodorotiofen wynosi tylko 52%, a aktywność katalizatora (II) po upływie 100 godzin pracy tak znacznie się zmniejsza, że stopień przemiany osiąga wtedy tylko wartość 30%.

Przykład II. Przez reaktor stosowany w procesie opisanym w przykładzie I i wypełniony 150 ml katalizatora oznaczonego cyfrą III przepuszcza się w sposób ciągły, w temperaturze 300°C, pod ciśnieniem atmosferycznym pary czterowodorofuranu i siarkowodoru. Prędkość objętościowa przepływu THF wynosi 300 ml THF/ml katalizatora i godzinę (w przeliczeniu na temperaturę 0°C). Stosunek molowy THF: H_2S wynosi 1:2,5.

Czterowodorofuran ulega przemianie w czterowodorotiofen z 92% wydajnością, na co wskazują wyniki analizy mieszaniny gazowej opuszczającej reaktor. Aktywność katalizatora nie zmienia się po upływie 100 godzin pracy.

6

W przypadku, gdy zamiast katalizatora oznaczonego cyfrą III stosuje się katalizator oznaczony cyfrą II uzyskuje się w podobnych warunkach jedynie 65% konwersję. Ponadto aktywność katalizatora spada po upływie 100 godzin pracy do połowy (wydajność 32%).

Przykład III. Reaktor stosowany w procesie opisanym w przykładzie I, wypełnia się katalizatorem oznaczonym cyfrą IV. Przez reaktor przepuszcza się w sposób ciągły, w temperaturze 300°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, czterowodorofuran i siarkowodor. Prędkość objętościowa przepływu czterowodorofuranu wynosi, w przeliczeniu na temperaturę 0°C, 150 ml THF/ml katalizatora i godzinę. Stosunek molowy H_2S :THF wynosi 4:1.

Czterowodorofuran ulega przemianie w czterowodorotiofen w 91%, na co wskazują wyniki analizy mieszaniny gazowej opuszczającej reaktor. Aktywność katalizatora nie zmienia się po upływie 24 godzin pracy.

W przypadku, gdy w identycznym procesie stosuje się katalizator oznaczony cyfrą I, uzyskuje się 60% przemianę czterowodorofuranu w czterowodorotiofen na początku procesu, a jedynie 24% po upływie 24 godzin pracy.

Przykład IV. Reaktor stosowany w procesie opisanym w przykładzie I napełnia się 150 ml katalizatora oznaczonego cyfrą IV. Przez reaktor przepuszcza się pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 320°C, pary 2-metyloczterowodorofuran (MTHF) oraz mieszaninę gazową zawierającą 50% objętościowych H_2S , 15% objętościowych CS_2 i 35% objętościowych pary wodnej. Prędkość objętościowa przepływu 2-metyloczterowodorofuranu wynosi 150 ml MTHF/ml katalizatora i godzinę. Stosunek molowy MTHF i gazu wynosi 1:3, co odpowiada stosunkowi MTHF:S jak 1:2,4.

Wyniki analizy mieszaniny gazowej opuszczającej reaktor wskazują, że 2-metyloczterowodorofuran ulega w 90% przemianie w 2-metyloczterowodorotiofen. Po upływie 24 godzin pracy katalizator nie wykazuje objawów zmniejszania aktywności.

Przykład V. Reaktor stosowany w procesie opisanym w przykładzie I napełnia się 150 ml katalizatora oznaczonego cyfrą III. Przez reaktor przepuszcza się pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 350°C, pary 3-butyloczterowodorofuranu (BTHF) oraz mieszaninę gazową o następującym składzie:

H_2S	51,0% objętościowych
H_2	21,2% objętościowych
CO_2	5,0% objętościowych
CO	15,0% objętościowych
N_2	7,7% objętościowych
O_2	0,1% objętościowych

Prędkość objętościowa przepływu 3-butyloczterowodorofuranu wynosi 100 ml BTHF/ml katalizatora i godzinę. Stosunek molowy BTHF do gazu wynosi 1:4, co odpowiada stosunkowi BTHF:S jak 1:2,04.

Wyniki analizy mieszaniny gazowej opuszczającej reaktor wskazują, że 3-butyloczterowodorofuran ulega 92% przemianie w 3-butyloczterowodo-

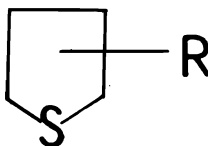
rotiofen. Po upływie 48 godzin pracy aktywność katalizatora nie ulega zmianie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czterowodorotiofenu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza atom wodoru lub prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, na drodze reakcji odpowiedniego cyklicznego eteru z siarkowodorem i/lub dwusiarczkiem węgla w obecności pary wodnej, przy użyciu jako

katalizatorów tlenku glinowego lub tlenku innego metalu osadzonego na tlenku glinowym w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora aktywowanego fosforanami metali ziem alkalicznych i/lub fosforanem glinowym, w temperaturze 230—300°C, albo w przypadku wytwarzania pochodnych alkilowych w temperaturze 300—370°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się aktywator w ilości 1,5—20% wagowych, korzystnie 4—10% wagowych, w przeliczeniu na ilość katalizatora.



Wzór