

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

266 122

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 277/78

C 07 D 277/80

C 07 D 295/22

(21) PV 6001-87.P

(22) Prihlášené 14 08 87

(40) Zverejnené 14 03 89

(45) Vydané 13 09 90

(75)

Autor vynálezu

KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., PŘIEVIDZA, FABIAN PETER RNDr.,
RÁZTOČNO, PÍŠ JURAJ ing., KOŠ

(54)

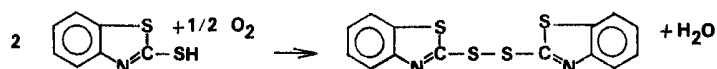
Spôsob regenerácie butanolu a morfolínu

(57) Regenerácia butanolu z výroby 2,2'-dibenzťiazylsulfenamidu a súčasná regenerácia morfolínu z výroby N-/3-oxa-pentametylén/-2-benzťiazylsulfenamidu spojením filtrátov a preplachovacích roztokov z oboch výrob, jedno- alebo viacnásobným odparením spojených prúdov a rektifikáciou.

Vynález rieši spôsob regenerácie butanolu z výroby 2,2'-di-benzotiazylidisulfidu reakciou 2-merkaptobenzotiazolu za prítomnosti butanolu a oxidačného činidla a regenerácie morfolínu z výroby N(3-oxa-pentametylén)-2-benzotiazylsulfenamidu reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s morfolínom za prítomnosti oxidačného činidla, ktorým sa investične a prevádzkovo výhodným postupom dosiahne potrebného rozdelenia spracovávaných zmesí.

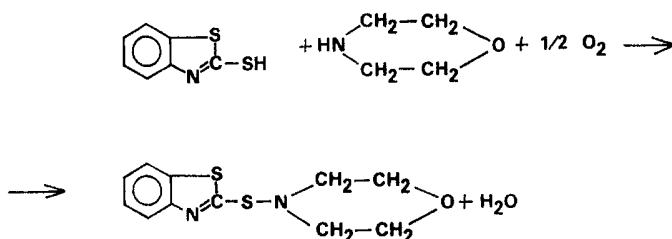
Medzi urýchľovačmi vulkanizácie kaučuku zaujíma významné miesto 2-merkaptobenzotiazol (2-MBT), obchodným názvom označovaný ako Captax, Pneumax M a podobne, a jeho deriváty, najmä 2,2'-di-benzotiazylidisulfid, obchodne označovaný ako Altex, Pneumax DM a pod., a produkt reakcie 2-merkaptobenzotiazolu a morfolínu, N(3-oxa-pentametylén)-2-benzotiazylsulfenamid (Sulfenamid M, Sulfenax MOR a pod.).

Prvá látka 2,2'-di-benzotiazylidisulfid, vzniká kondenzáciou 2-merkaptobenzotiazolu za prítomnosti oxidačného činidla, napr. chlórhanu sodného alebo peroxidu vodíka, podľa rovnice



Reakcia prebieha vo vhodnom rozpúšťadle, ktorým je spravidla alifatický alkohol C₄ až C₇. Podľa dostupnosti a výrobcových možností sa užívajú rôzne alkoholy, pričom najčastejšie sa ako rozpúšťadlo volí butanol. Po oddelení tuhého produktu a premytí filtračného koláča vodou sa získajú filtráty, obsahujúce vodu, alkohol, smolné kondenzačné produkty nežiadúcich vedľajších reakcií a malý podiel ďalších neprchavých látok (zvyšky nezreagovaného 2-MBT, rozpustený produkt atď.). Tento roztok je treba rozdeliť, aby sa voda mohla odvieť do odpadu alebo opätovne použiť a regenerovaný alkohol sa vrátil späť do procesu. Keďže alifatické alkoholy C₄ až C₇ vytvárajú s vodou azeotropické zmesi, prebieha delenie spravidla na dvoch alebo viacerých kolónach, prípadne kombinovaných s odparkami, s výhodou filmovými. Na prvej kolóne sa azeotropickou rektifikáciou oddelí voda, na druhej alkohol a zo zahusťených smol sa zvyšky alkoholu získajú napr. filmovým odparením. S potrebnými zásobníkmi a pomocným zariadením predstavuje takáto regenerácia celý jeden prevádzkový súbor.

Druhý derivát sa vyrába reakciou 2-merkaptobenzotiazolu, s morfolínom, takisto za prítomnosti oxidačného činidla, podľa rovnice



Keďže 2-MBT je treba chrániť pred oxidáciou (jeho merkaptoskupina sa môže oxidovať postupne na sulfénovú, sulfínovú alebo sulfénovú kyselinu) a nežiadúcimi vedľajšími reakciami, pridáva sa morfolín v prebytku a pracuje sa pri mólových pomeroch morfolín/2-MBT 4:1 až 14:1.

Po ukončení reakcie, keď produkt vypadne z roztoku ako tuhá fáza, po oddelení a prepláchnutí produktu morfolínom a vodou sa získajú filtráty a preplachové roztoky, obsahujúce v podstate vodu, nezreagovaný morfolín, smolovité produkty nežiadúcich vedľajších kondenzačných reakcií a malý podiel ďalších neprchavých látok (rozpustený produkt, nezreagovaný 2-MBT a iné). Z tohto roztoku je treba získať cenný morfolín k opätovnému použitiu a oddeliť odpadnú vodu od smol a iných neprchavých podielov. Spravidla sa opäť pracuje so sústavou niekoľkých kolón, kombinovaných s odparkou alebo odparkami, kde sa oddeľuje voda, regenerovaný morfolín a smoly. S ohľadom na značný prebytok morfolínu pri syntéze je technologický uzol regenerácie

morfolínu investične, prevádzkovo a energeticky náročný a predstavuje samotný prevádzkový súbor.

Výrobcovia urýchlovačov vulkanizácie často vyrábajú všetky tri spomínané produkty a tak je výrobné zariadenie aj v časti regenerácie rozpúšťadiel značne zložité, drahé, náročné na obsluhu a prevádzkové náklady.

Podľa tohto vynálezu sa regenerácia butanolu z výroby 2,2'-di-benzotiazylsulfidu reakciou 2-merkaptobenzotiazolu za prítomnosti butanolu a oxidačného činidla a regenerácia morfolínu z výroby N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzotiazylsulfenamidu reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s morfolínom za prítomnosti oxidačného činidla vykonáva tak, že k filtrátom a preplachovacím roztokom z výroby N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzotiazylsulfenamidu a/alebo k ich destilátom sa pridávajú filtráty a preplachovacie roztoky z výroby 2,2'-dibenzotiazylsulfidu a spojené prúdy sa jedno- alebo viacnásobne odparujú, s výhodou za zníženého tlaku 10 až 30 kPa a jedno- alebo viacnásobne rektifikujú, s výhodou azeotropicky.

Možnosť takéhoto spoločného spracovania filtrátov a roztokov, z obidvoch výrob nie je samozrejماً a nevyplýva z obecných zákonitostí alebo známych vlastností spracovávaných látok. Je daná jednak priaznivými vlastnosťami ternárneho azeotropu voda - morfolín - butanol v rovnováhe kvapalina - para, jednak príbuzným chemickým zložením smol z obidvoch výrob. Ternárny azeotrop vykazuje v parnej fáze značne nižší obsah morfolínu než odpovedajúci binár a delenie vody od morfolínu sa tak mimoriadne uľahčuje. Nízka vzájomná rozpustnosť vody a butanolu pritom umožňuje ľahšie rozdelenie heterogénneho azeotropu na vodnú a organickú fázu, ktoré sa už ďalej spracujú známym spôsobom alebo sa používajú v procese výroby gumárenských urýchlovačov ako také.

Výhodný spôsob spoločného spracovania filtrátov a premývacích roztokov z obidvoch výrob spočíva v tom, že v prvom stupni sa jedno- alebo viacnásobným odparením a/alebo rektifikáciou oddelí od organických smol podstatný podiel, spravidla viac ako 90 %, prchavých látok, tie sa v druhom stupni sčasti alebo úplne rozdelia, s výhodou azeotropickou rektifikáciou, na morfolín, butanol, nasýtený vodou a vodu, nasýtenú butanolom, ktoré sa vedú späť do procesu výroby urýchlovačov ako regenerované látky a/alebo sa v treťom stupni ďalej sčasti alebo úplne spracujú rafinačnou alebo azeotropickou rektifikáciou na čistý morfolín, vodu a butanol.

Roztoky, prichádzajúce k regenerácii z obidvoch výrob urýchlovačov, možno miešať v rôznych etapách technologického procesu. Výhodné sú tie postupy, pri ktorých sa roztoky z výroby 2,2'-dibenzotiazylsulfidu pridávajú k roztokom z výroby N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzotiazylsulfenamidu pred prvým stupňom a/alebo pred druhým stupňom a/alebo v druhom stupni spracovania.

Výhody spôsobu regenerácie podľa tohto vynálezu oproti doterajšiemu stavu sú očividné. Oddelenie vody, regeneráciu butanolu, regeneráciu morfolínu a získanie zahustených smol k spáleniu, likvidácii alebo využitiu je možné vykonať v podstatne jednoduchšom zariadení s menším počtom aparátov, armatúr, meracej techniky a strojov, s menšími nárokmi na priestor a obsluhujúci personál, v jednom prevádzkovom súbore, s nižšími prevádzkovými, najmä energetickými nákladmi.

Z nasledujúcich troch príkladov, kde prvý je porovnávací a ďalšie dva uvádzajú postup podľa vynálezu, je zrejmá investičná a prevádzková, najmä energetická, výhodnosť nového procesu.

P r í k l a d 1 (porovnávací)

3,75 hmotnostných dielov/h filtrátov a preplachovacích roztokov z výroby 2,2'-dibenzotiazylsulfidu, obsahujúcich 90 hmot. % butanolu, 9 hmot. % vody a 1 hmot. % smolovitých neprchavých látok sa vedie do rektifikačnej kolony s príslušenstvom a fázovou deličkou, kde hlavou odchádza heterogénny azeotrop voda - butanol, ktorý sa rozdelí vo fázovej deličke na vodnú

a organickú fázu. Organická fáza sa vracia späť ako reflux, vodná fáza sa vedie do druhej kolony, kde ako spodkový produkt odchádza vyčistená voda (0,3 hmotových dielov/h) a hlavou azeotrop, ktorý sa po skondenzovaní vedie späť do fázovej deličky.

Spodkový produkt z prvej kolony sa v tretej kolone rozdelí na destilát - butanol s obsahom vody do 2 hmot. % (3,4 hmot. dielov/h) a zahustené smoly, z ktorých sa zvyšok butanolu získa vo vákuovej filmovej odparke, kde zo spodku odchádzajú smoly (0,05 hmot. dielov/h).

Investičná hodnota strojnotechnologického zariadenia, vzťahnutá na 1 t/h spracovávaných vstupných roztokov, je 6,7 mil. Kčs, spotreba pary (hlavná položka prevádzkových nákladov) vzhľadom k tomu istému základu je 2,2 GJ.

V druhom prevádzkovom súbore sa spracovávajú filtráty a preplachovacie roztoky z výroby N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzotiazylsulfenamidu. 10,5 hmotových dielov/h spojených roztokov s obsahom morfolínu 48 hmot. %, vody 46 hmot. % a organických smolovitých látok 6 hmot. % sa vedie do prvej rektifikačnej kolóny, kde sa oddelí prakticky čistá voda (4,75 hmot. dielov/h). Zo spodkového produktu sa v druhej rektifikačnej kolone s príslušenstvom oddelí ako destilát regenerovaný morfolín (4,9 hmot. dielov/h) a zo spodku odchádzajú zahustené smoly, z ktorých sa zvyšok morfolínu získa vo vákuovej filmovej odparke. Zo spodku odparky odchádzajú odpadné smoly (0,8 hmot. dielov/h).

Investičná hodnota zariadenia, vzťahnutá na 1 t/h spracovávaných roztokov, je 6,8 mil. Kčs, spotreba pary (hlavná položka prevádzkových nákladov) vzhľadom k tomu istému základu je 5,7 GJ.

P r í k l a d 2

Spojené filtráty a preplachovacie roztoky z obidvoch výrob sa spracovávajú v jednom prevádzkovom súbore. Nástriek (14,3 hmot. dielov/h) s obsahom morfolínu 36 hmot. %, butanolu 24 hmot. %, vody 36 hmot. % a smól a iných neprchavých látok 4 hmot. % sa v prvej kolone s príslušenstvom rozdelí na vodnobutanolový destilát a spodkový produkt - surový morfolín. Z destilátu sa vo fázovej deličke oddelí vodná fáza (5,8 dielov/h), ktorá sa v druhej rektifikačnej kolone s príslušenstvom zbaví butanolu a odchádza ako vyčistená voda (5,2 dielov/h) sčasti do odpadu, sčasti na opätovné využitie.

Organická fáza z deličky fáz sa v tretej kolone s príslušenstvom zbaví vody a odchádza ako regenerovaný butanol (3,4 hmot. dielov/h) späť do hlavného procesu.

Zo surového morfolínu sa vo štvrtej rektifikačnej kolone s príslušenstvom získa ako destilát regenerovaný morfolín (4,95 dielov/h) a zvyšok z kolony sa zahustí vo filmovej odparke na odpadné smoly (0,6 dielov/h).

Investičná hodnota zariadenia, vzťahnutá na 1 t/h spojených spracovávaných roztokov, je 5,2 mil. Kčs, spotreba pary, vzťahnutá k rovnakému základu, je 2,6 GJ.

P r í k l a d 3

Filtráty a preplachovacie roztoky z výroby Sulfenaxu MOR v celkovom množstve 8,4 dielov/h s obsahom morfolínu 26 hmot. %, vody 65 hmot. % a smól a iných neprchavých látok 7 hmot. % sa v prvom stupni, pozostávajúcom z vákuovej odparky s rektifikačným nástavcom a z filmovej odparky rozdelia na neprchavé podiely a destilát, obsahujúci asi 50 až 52 hmot. % morfolínu. Časť tohto destilátu (20 %) sa vracia do procesu výroby Sulfenaxu MOR a k zvyšku sa pridajú filtráty a preplachovacie roztoky z výroby 2,2'-dibenzotiazylsulfidu (3,6 dielov/h) o zložení 78 hmot. % butanolu, 20,5 hmot. % vody a 1,5 hmot. % organických smolovitých látok. Zo spojeného prúdu sa azeotropickou rektifikáciou oddelí v druhom stupni heterogénny azeotróp voda - butanol, ktorý sa rozdelí na vlhký butanol a vodu, nasýtenú butanolom. Tie sa vracajú

späť do hlavného procesu ako regenerované prúdy alebo sa v treťom stupni azeotropickou rektifikáciou v dvoch kolónach rozdelia na čistú vodu (4,3 dielov/h) a čistý butanol (2,5 dielov/h). Morfolín zo spodku deliacej kolóny sa podľa potreby ešte rafinačne rektifikuje a vracia do hlavného procesu ako regenerovaný prúd (2,2 dielov/h).

Ivestičná hodnota zariadenia vzťahnutá na 1 t/h spoločne spracovávaných roztokov, je 5,6 mil. Kčs. Spotreba pary ako hlavná položka prevádzkových nákladov, vzťahnutá na ten istý základ, je 2,7 GJ.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob regenerácie butanolu z výroby 2,2'-dibenzthiazyl-disulfidu reakciou 2-merkaptobenzthiazolu za prítomnosti butanolu a oxidačne kondenzačného činidla a regenerácie morfolínu z výroby N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzthiazylsulfenamidu reakciou 2-merkaptobenzthiazolu s morfolínom v prítomnosti oxidačne-kondenzačného činidla vyznačený tým, že k filtrátom a preplachovacím roztokom z výroby N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzthiazylsulfenamidu a/alebo k ich destilátom sa pridávajú filtráty a preplachovacie roztoky z výroby 2,2'-dibenzthiazyl-disulfidu a spojené prúdy sa jedno- alebo viacnásobne odparujú, s výhodou za zníženého tlaku 10 až 30 kPa a jedno- alebo viacnásobne rektifikujú, s výhodou azeotropicky.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že v prvom stupni sa jedno- alebo viacnásobným odparením a/alebo rektifikáciou oddelí od organických smôl podstatný podiel s výhodou viac ako 90 % prchavých látok, tie sa v druhom stupni sčasti alebo úplne rozdelia rektifikáciou, s výhodou azeotropickou, na morfolín, butanol, nasýtený vodou a vodu, nasýtenú butanolom, ktoré sa vedú späť do procesu ako regenerované látky a/alebo sa v treťom stupni sčasti alebo úplne rafinačne a/alebo azeotropicky rektifikujú na čistý morfolín, vodu a butanol.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2 vyznačený tým, že roztoky z výroby 2,2'-dibenzthiazyl-disulfidu sa k roztokom z výroby N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzthiazylsulfenamidu pridávajú pred prvým stupňom a/alebo pred druhým stupňom a/alebo v druhom stupni spracovania.