



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

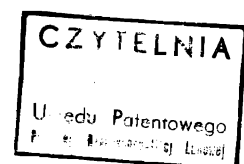
Int. Cl.³ C07C 148/04
C07C 149/06

Zgłoszono: 80 03 10 (P. 222623)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 09 18

Opis patentowy opublikowano: 1986 03 15



Twórcy wynalazku: Stanisław Łuczyn, Stanisław Makarski, Bronisław Atamańczuk,
Anna Solon, Rita Kalinowska

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób ekstrakcyjnego wydzielania merkaptanów z ich mieszaniny z węglowodorami

Przedmiotem wynalazku jest sposób ekstrakcyjnego wydzielania merkaptanów z ich mieszaniny z węglowodorami. Merkaptany te stosowane są do regulacji łańcucha przy produkcji syntetycznego kauczuku i do flotacji rud siarczkowych.

Prowadzenie procesu wydzielania merkaptanów metodami destylacji z mieszanin zawierających poniżej 75% merkaptanów jest kłopotliwe ze względu na zbliżone temperatury wrzenia węglowodoru będącego surowcem i samych merkaptanów oraz ze względu na wysokie temperatury wrzenia i rozkład termiczny, wymagane jest więc prowadzenie procesu wydzielania pod obniżonym ciśnieniem, co powoduje emisję uciążliwych w zapachu merkaptanów przez urządzenia próżniowe do otoczenia.

Znane rozwiązania wydzielania merkaptanów o długości łańcucha C₉-C₁₉ obejmują operacje destylacji. I tak firma Phillips Petroleum Company prowadzi wydzielanie w kolumnie rektyfikacyjnej pod ciśnieniem 665 Pa oddzielając najpierw nieprzereagowane węglowodory, a w następnej kolumnie pracującej również pod ciśnieniem 665 Pa oddestylowane są merkaptany. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 137 735, dotyczy właśnie tego sposobu wydzielania. Według opisu patentowego francuskiego nr 1 292 246 wydzielanie merkaptanu również prowadzi się przez destylację. Firma Monsanto Chemical Corporation wydzielanie merkaptanów również realizuje przez destylację, podobnie w rozwiązaniu według opisu patentowego ZSRR nr 159 837. Według opisu patentowego NRD nr 62 828 synteza i wydzielanie przebiega w obecności nitrometanu.

Znane metody wydzielania merkaptanów na drodze destylacji posiadają tę wadę, że przebiegają w układach równowagi ciecz-para, co wymaga prowadzenia procesu pod obniżonym ciśnieniem ze względu na wysokie temperatury wrzenia składników oraz ewentualny rozkład merkaptanów w trakcie ogrzewania; powodują one dodatkowo emisję merkaptanów do otoczenia i wymagają prowadzenia syntezy do wysokich konwersji węglowodoru olefinowego.

Istota wynalazku polega na tym, że wydzielanie merkaptanów z ich mieszanin z węglowodorami zawartymi w ilości powyżej 25% prowadzi się w ten sposób, że mieszaninę tę poddaje się ekstrakcji alkoholowo-wodnym roztworem ługu o zawartości wody 10-45% wagowych, ługu

sodowego 9–11% wagowych i alkoholu metylowego lub etylowego w ilości 35–81% wagowych lub ewentualnie zawierającym około 2% wagowych merkaptanu i około 2% wagowych węglowodoru olefinowego, a następnie z fazy ekstraktowej wydziela się merkaptany przez oddzielenie alkoholu i rozkład merkaptydów dwutlenkiem węgla lub przez ekstrakcję wodnym roztworem kwasu siarkowego lub przez ekstrakcję wodą w obecności CO_2 , natomiast fazę rafinатовą poddaje się ekstrakcji roztworem alkoholu i wody oraz samą wodą, po czym zawraca się do syntezy. Ekstrakcję korzystnie jest prowadzić stosując jako alkohol metanol lub etanol.

Sposobem według wynalazku wydzielanie tert-dodecylomerkaptanu prowadzi się na następujących zestawach:

- składającym się z kolumny ekstrakcyjnej lub kaskady mieszalnik-odstojnik, w których to aparatach prowadzona jest ekstrakcja merkaptanów alkoholowo-wodnym roztworem ługu,

- składającym się z kolumny ekstrakcyjnej lub kaskady mieszalnik-odstojnik do ekstrakcji z rafinatu alkoholu i ługu wodą w obecności CO_2 ;

- składającym się z mieszalnika do rozkładu ekstraktu wodą i CO_2 na fazę merkaptanów i fazę roztworu wodnego węglanu sodu z jednoczesnym oddestylowaniem alkoholu, lub zamiast CO_2 z użyciem kwasu siarkowego;

- składającym się z mieszalnika do przemycia merkaptanu wodą i z wyparki do oddestylowania z roztworu węglanu sodu związków organicznych z parą wodną.

W wyniku otrzymywane są frakcje: tetramer propylenu z pewną zawartością merkaptanów, kierowany do syntezy, wodny roztwór węgla sodu przeznaczony do utylizacji w innej technologii oraz tert-dodecylomerkaptan jako produkt handlowy.

Zaletą stosowania alkoholowo-wodnych roztworów ługów jest to, że powstające merkaptidy są rozpuszczalne i nie zachodzi ich wypadanie, zawartość wody powoduje selektywne ekstrakowanie merkaptanów. Wydzielanie merkaptanów z ekstraktu nie przedstawia trudności, ponieważ jest realizowane również przez ekstrakcję z jednoczesnym rozkładem merkaptydów dwutlenkiem węgla lub kwasem siarkowym. Faza rafinатовa po przeprowadzeniu ekstrakcji wodą może być ponownie zawrócona do procesu. Procesy destylacji prowadzone są pod normalnym ciśnieniem w celu odzysku rozpuszczalników wraz z rozpuszczonymi merkaptanami i węglowodorem.

Sposób według wynalazku nie wymaga realizacji pod obniżonym ciśnieniem i nie powoduje emisji merkaptanów do otoczenia; nie zachodzi rozkład merkaptanów. Nieoczekiwanym w procesie było to, że ekstrakcję można przeprowadzić bez wytrącania się merkaptydów ze znaczną selektywnością.

Przykład I. Frakcję merkaptanów o długości łańcucha $\text{C}_9\text{--C}_{12}$ zmieszano z frakcją tetrameru propylenu. W wyniku otrzymano mieszaninę zawierającą 7,26% wagowych siarki merkaptanowej. Mieszanina ta odpowiada konwersji 45,8% tetrameru propylenu do merkaptanu. Następnie przygotowano roztwór o składzie: metanol 68,8% wagowych ługu sodowego 11,6% wagowych i woda 19,7% wagowych. Mieszaninę merkaptanów z tetramerem propylenu w ilości 200 g poddano ekstrakcji trzykrotnie po 50 g mieszaniny metanolu, ługu sodowego i wody. W efekcie uzyskano 153 g rafinatu o składzie: 11% wagowych metanolu, 30,4% wagowych merkaptanów i 58,6% wagowych tetrameru propylenu oraz uzyskano 219 g ekstraktu o składzie: 27% wagowych merkaptydów sodowych, 4,8% wagowych tetrameru propylenu, 4,3% wagowych ługu sodowego, 15,4% wody i 48% wagowych metanolu. Rafinat w ilości 153 g poddano ekstrakcji metanolem z zawartością 3% wagowych w ilości 50 g. W wyniku otrzymano fazę rafinатовą w ilości 125 g o zawartości 29% merkaptanów i fazę ekstraktową w ilości 60 g o zawartości 5,7% wagowych merkaptanów.

Fazę ekstraktu zawierającą 27% wagowych merkaptydów dano do wyparki z zawartością 46 g wody i oddestylowano metanol stosując barbotaż wywaru dwutlenkiem węgla, w wyniku otrzymano destylat składający się z metanolu z zawartością 3% wagowych wody i wywar, który rozdzielono na gorąco w fazie górnej, po przemyciu wodą, stwierdzono 13,2% siarki, faza dolna, po ostygnięciu, przeszła w ciało stałe. W ten sposób wydzielono mieszaninę zawierającą 83,3% wagowych merkaptanów, 16,6% wagowych tetrameru propylenu i 0,16% wody, z wydajnością 51%. Rafinat z ostatniej ekstrakcji poddano dwukrotnie ekstrakcji wodą w ilości po 16 g, w wyniku otrzymano 44 g ekstraktu o zawartości 31,25% wagowych metanolu i 110 g rafinatu pozbawionego metanolu. Ekstrakt zawierający 5,7% wagowych merkaptanów w ilości 60 g i ekstrakt o zawartości

31,25% wagowych metanolu posłużył po dodaniu metanolu i ługu sodowego do przygotowania mieszaniny o składzie: metanol 68% wagowych, woda 16,8% wagowych, ług sodowy 11% wagowych, merkaptany 1,8%, tetramer propylenu 2% wagowych; roztwór ten posłużył do ekstrakcji w następnej próbie.

Natomiast przemyty wodą rafinat poddano osuszeniu przez destylację próżniową, a następnie przeprowadzono syntezę merkaptanów w reaktorze zbiornikowym, zaopatrzonym mieszadło i barbotkę zanurzoną w cieczy, przez którą dozowano siarkowodór. Syntezę przeprowadzono w następujących warunkach: temperatura 20–30°C, stosunek molowy tetramer:siarkowodór, jak 1:1,5, przepływ siarkowodoru 8,4 litra/godzinę, katalizator 10 g AlCl_3 . Otrzymano produkt zawierający 84% merkaptanów. Produkt po ekstrakcji wodą dla oddzielenia katalizatora posłużył do przeprowadzenia ekstrakcji w następnej próbie.

Przykład II. Produkt syntezy merkaptanów z przykładu I zmieszano z tetramerem propylenu tak, że końcowa mieszanina zawierała 9,1% wagowych siarki merkaptanowej. Mieszaninę tą w ilości 200 g poddano trzykrotnie ekstrakcji po 50 g roztworem o składzie: metanol 68%, woda 16,8%, ług sodowy 11% merkaptany 1,8%, tetramer propylenu 2%. Otrzymano 210 g ekstraktu i 140 g rafinatu. Ekstrakt poddano działaniu 2% wagowych roztworu wodnego kwasu siarkowego do momentu zneutralizowania; otrzymano w wyniku dwie fazy, fazę górną przemyto jeszcze dwukrotnie wodą, po przemyciu stwierdzono w tej fazie 14,5% wagowych siarki merkaptanowej. Wydajność ekstrakcji wynosiła 65%.

Przykład III. Mieszaninę posynteżową o zawartości siarki merkaptanowej 7,55% z syntezy merkaptanów trzeciorzędowych z tetrameru propylenu i siarkowodoru, w ilości 210 g poddano ekstrakcji czterokrotnie po 50 g mieszaniny składającej się z metanolu 68%, ługu sodowego 11% i wody 21% wagowych. W wyniku uzyskano 240 g ekstraktu i 151 g rafinatu o zawartości siarki merkaptanowej 5,8%. Następnie z ekstraktu oddzielono metanol, a pozostałość zneutralizowano kwasem siarkowym. Tak uzyskano nierozpuszczalną w wodzie fazę organiczną o zawartości 86% wagowych, z wydajnością ekstrakcji 41%.

Przykład IV. Mieszaninę posynteżową z syntezy tetrameru propylenu i siarkowodoru o zawartości 7,2% siarki merkaptanowej (45,5% tert-dodecylomerkaptanu) z zawartością 10% metanolu, w ilości 210 g poddano ekstrakcji mieszaninę metanolu, ługu sodowego i wodą jak w przykładzie III w ilości 4×50 g. W wyniku otrzymano 258 g ekstraktu o zawartości 18,6% wagowych tert-dodecylomerkaptanu. Z ekstraktu oddzielono metanol, a pozostałą część rozłożyło wodnym roztworem kwasu siarkowego. W wyniku tego działania otrzymano dwie fazy ciekłe, przy czym górna zawierała 12,9% siarki (81,4% tert-dodecylomerkaptanu) merkaptanowej. Wydajność ekstrakcji wynosiła 54%.

Przykład V. Mieszaninę posynteżową z zawartością 45,8% wag. tert-dodecylomerkaptanu i 54,2% wagowych tetrameru propylenu w ilości 100 g i poddano ekstrakcji 90 g mieszaniny o składzie: etanol 75,5%, woda 13,3%, ług sodowy 11,1% i następnie otrzymany rafinat poddano ekstrakcji 54 g roztworu o składzie: etanol 52%, woda 39%, ług sodowy 9%. W wyniku otrzymano 218 g ekstraktu, który po oddzieleniu etanolu rozłożyło wodnym roztworem kwasu siarkowego; otrzymano frakcję o zawartości 10,7% wagowych siarki merkaptanowej z wydajnością 66%.

Przykład VI. Mieszaninę posynteżową, zawierającą 48,5% wagowych merkaptanu tert-dodecyłowego i 51,5% wagowych tetrameru propylenu w ilości 75,1 g poddano ekstrakcji 70 g roztworu o składzie: woda 21,4% wagowych, metanol 69,1% wagowych i ług sodowy 9,5% wagowych. Uzyskano fazy rafinatu 75 g o zawartości 37,2% wagowych dodecylomerkaptanu i 69 g ekstraktu, z którego za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego wydzielono frakcję zawierającą 87,7% wagowych dodecylomerkaptanu i 12,7% wagowych tetrameru propylenu z wydajnością 23,4%.

Przykład VII. Mieszaninę posynteżową o składzie, jak w przykładzie VI w ilości 75 g poddano ekstrakcji 70 g roztworu o składzie woda 28,6%, metanol 62% i ług sodowy 9,4%. Uzyskano fazy rafinatu 71 g o zawartości 44,5% wagowych merkaptanów i fazy ekstraktowej 74 g, z którego za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego wydzielono frakcję, zawierającą 88,1% wag merkaptanów z wydajnością 13%.

Przykład VIII. Mieszaninę posynteżową, jak w przykładzie VI w ilości 75 g poddano ekstrakcji 70 g roztworu o składzie: woda 35,7%, metanol — 54,4% i ług sodowy 9,4% wagowych.

Uzyskano fazy rafinowanej 73 g o zawartości 44,3% wagowych merkaptanów i fazy ekstraktowej 72 g, z której za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego wyekstrahowano metanol i jony sodu, uzyskując frakcję organiczną zawierającą 89,2% wagowych merkaptanów z wydajnością 11%.

Przykład IX. Mieszaninę posyntezową, jak w przykładzie VI w ilości 75 g poddano ekstrakcji 70 g roztworu o składzie woda 42,9% wagowych, ług sodowy 9,4% wagowych, metanol 47,7% wagowych. Uzyskano fazy rafinowanej 75 g o zawartości 44,2% wagowych merkaptanów i fazy ekstraktowej 69 g, z której za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego wyekstrahowano metanol i jony sodu, uzyskując frakcję organiczną zawierającą 79% merkaptanów, z wydajnością 8,9%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ekstrakcyjnego wydzielania merkaptanów z ich mieszaniny z węglowodorami, zawartymi w ilości powyżej 25%, **znamienny tym**, że mieszaninę tę poddaje się ekstrakcji alkoholowo-wodnym roztworem ługu o zawartości wody 10–45% wagowych, ługu sodowego 9–11% wagowych i alkoholu metylowego lub etylowego w ilości 35–81% wagowych lub ewentualnie zawierającym około 2% wagowych merkaptanu i około 2% wagowych węglowodoru olefinowego, po czym z fazy ekstraktowej wydziela się merkaptany przez oddzielenie alkoholu i rozkład merkaptydów dwutlenkiem węgla, natomiast fazę rafinowaną poddaje się ekstrakcji roztworem alkoholu i wody oraz samą wodą, a następnie zwraca się do syntezy.

2. Sposób ekstrakcyjnego wydzielania merkaptanów z ich mieszaniny z węglowodorami, zawartymi w ilości powyżej 25%, **znamienny tym**, że mieszaninę tę poddaje się ekstrakcji alkoholowo-wodnym roztworem ługu o zawartości wody 10–45% wagowych, ługu sodowego 9–11% wagowych i alkoholu metylowego lub etylowego w ilości 35–81% wagowych lub ewentualnie zawierającym około 2% wagowych merkaptanu i około 2% wagowych węglowodoru olefinowego, po czym z fazy ekstraktowej wydziela się merkaptany przez oddzielenie alkoholu i rozkład merkaptydów przez ekstrakcję wodnym roztworem kwasu siarkowego, natomiast fazę rafinowaną poddaje się ekstrakcji roztworem alkoholu i wody oraz samą wodą, a następnie zwraca się do syntezy.

3. Sposób ekstrakcyjnego wydzielania merkaptanów z ich mieszaniny z węglowodorami, zawartymi w ilości powyżej 25%, **znamienny tym**, że mieszaninę tę poddaje się ekstrakcji alkoholowo-wodnym roztworem ługu o zawartości wody 10–45% wagowych, ługu sodowego 9–11% wagowych i alkoholu metylowego lub etylowego w ilości 35–81% wagowych lub ewentualnie zawierającym około 2% wagowych merkaptanu i około 2% wagowych węglowodoru olefinowego, po czym z fazy ekstraktowej wydziela się merkaptany przez oddzielenie alkoholu i rozkład merkaptydów przez ekstrakcję wodą w obecności CO₂, natomiast fazę rafinowaną poddaje się ekstrakcji roztworem alkoholu i wody oraz samą wodą i zwraca się do syntezy.