



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254238

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 D 295/02

[22] Prihlášené 12 05 86

[21] (PV 3400-86.H)

[40] Zverejnené 14 05 87

[45] Vydané 15 11 88

[75]

Autor vynálezu

KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA, HOLČÍK JÁN ing. CSc.,
BRATISLAVA, MATISOVÁ MARTA RNDr. CSc., KUPEC PAVOL ing.,
PRIEVIDZA, KUBEČKA TOMÁŠ ing., GOTTWALDOV,
VALENTÍN MARIAN ing. CSc., BRATISLAVA

[54] Spôsob regenerácie morfolínu

1

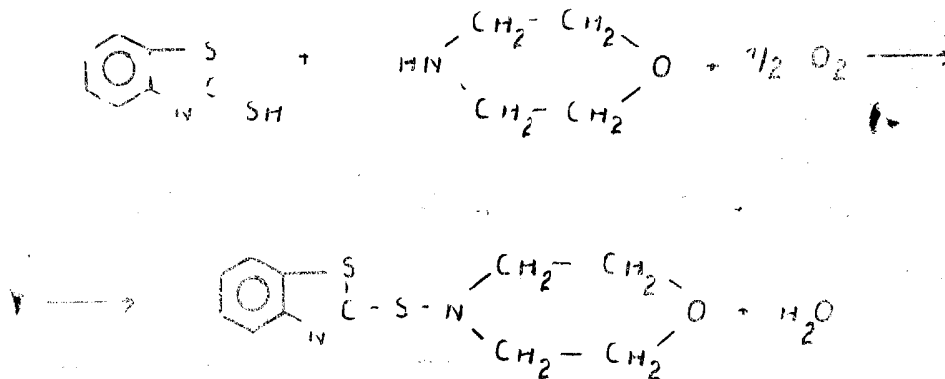
Rieši sa spôsob regenerácie morfolínu z výroby N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzotiazylsulfénamidu, pri ktorej sa dosiahne zvýšená účinnosť regenerácie morfolínu. Pri výrobe uvedeného urýchľovača vulkanizácie reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s morfolínom za prítomnosti oxidačného činidla sa prebytok morfolínu z roztoku po oddelení produktu regeneruje a vracia do procesu. Výťažok regenerácie morfolínu sa zvýši, keď regenerácia prebieha za prítomnosti malého množstva hydroxidu a/alebo uhličitanu sodného a/alebo hydroxidu a/alebo oxidu a/alebo uhličitanu vápenatého. Výhodné je vykonávať aspoň časť regenerácie po pridaní uvedených látok za vakuu a za prítomnosti látok s normálnou teplotou varu nad 150 °C.

2

Vynález rieši spôsob regenerácie morfolínu z výroby N-[3-oxa-pentametylén]-2-benzthiazylsulfenamidu, pri ktorej sa dosiahne zvýšená účinnosť regenerácie morfolínu.

N-[3-oxa-pentametylén]-2-benzthiazylsulfenamid, obchodne označovaný ako Sulfenamid M, Sulfenax MOR a pod., patrí k

jedným z najdôležitejších urýchľovačov vulkanizácie kaučuku. Vyrába sa z 2-merkaptobenzthiazolu (2-MBT) a morfolínu za prítomnosti oxidačného činidla, napr. chlórňanu sodného alebo peroxidu vodíka podľa rovnice



Pre dosiahnutie vysokých výťažkov produktu sa pre reakciu používa prebytok morfolínu, pretože merkaptobenzthiazol v prítomnosti oxidačného činidla reaguje jednak na disulfid, jednak na zmes sulfénových, sulfinových a sulfónových kyselín a tieto nežiadúce vedľajšie reakcie sa dajú prebytkom morfolínu do značnej miery potlačiť. Používaný mólový pomer morfolín/2-MBT sa podľa spôsobu vedenia reakcie pohybuje medzi 4:1 až 14:1 a nezreagovaný morfolín je treba z reakčnej zmesi vhodným postupom regenerovať. Aj pri týchto prebytkoch morfolínu sa však nedarí reagujúci 2-merkaptobenzthiazol celkom uchrániť od oxidačného účinku.

Popri hlavnom produkte, ktorý z reakčnej zmesi vypadáva ako kryštalická fáza, vznikajú ešte smolovité kondenzačné odpadné látky, zmes kyselín a ich zlúčenín s morfolínom ktoré je treba pri regenerácii z procesu odvieť.

Po oddelení tuhej fázy a prepláchnutí filtračného koláča morfolínu a vodou sa získa vlhký, ale relatívne veľmi čistý produkt, zatiaľ čo filtráty týchto operácií obsahujú morfolín, vodu, nezreagovaný 2-MBT a smolovité kondenzáty, predstavujúce pestrú zmes látok. Pre ekonomiku celého procesu je určujúca účinnosť, s akou sa podarí získať z týchto filtrátov morfolín pre opätovné využitie. Odpadné smoly sú ekologicky závadné (vysoký obsah síry a dusíka) a je ich preto treba oddeliť od vody a spáliť alebo vhodným spôsobom využiť. Regenerácia filtrátov preto spočíva v podstate na ich rozdelení, spravidla rektifikáciou, na vodu, regenerovaný morfolín a odpadné smoly.

Zatiaľ čo voda a hlavný podiel morfolínu sa dajú od smol oddeliť relatívne ľahko, sťažujú rheologické vlastnosti smol dokonalé oddelenie morfolínu zo zahustených

zvyškov, pričom určitá časť morfolínu je viazaná aj chemicky. Pri známych spôsoboch delenia (rektifikácia normálna alebo azeotropická, prípadne za prítomnosti CO₂, atmosférické alebo vákuové odparovanie, filmové odparovanie) sa dosahuje účinnosti regenerácie morfolínu 75 až 90 % v závislosti od pracovnej teploty, tlaku a spôsobu regenerácie. Pri vyšších mólových pomeroch sa tak do odpadu strácajú cenné podiely suroviny a ekonomika výroby sa zafarzuje zvýšenou spotrebou morfolínu.

Podľa tohto vynálezu sa regenerácia morfolínu z výroby N-[3-oxa-pentametylén]-2-benzthiazylsulfenamidu reakciou 2-merkaptobenzthiazolu s morfolínom v prítomnosti oxidačného činidla vykonáva tak, že po ukončení reakcie avšak najneskôr po oddelení vody a hlavného podielu morfolínu sa k spracovávanej zmesi pridá 3,0 až 50,0 hmot. %, s výhodou 10,0 až 20,0 hmot. % hydroxidu a/alebo uhličitanu sodného a/alebo hydroxidu a/alebo oxidu a/alebo uhličitanu vápenatého, s výhodou vo forme vodného roztoku a/alebo suspenzie, vzťahnuté na konečné množstvo zahustených smol, a zo zmesi sa oddelí voda a/alebo morfolín.

S ohľadom na tepelnú labilitu zahustených smol a ich sklon k rozkladu je žiadúce, aby sa oddelenie vody a/alebo morfolínu po pridaní hydroxidu a/alebo uhličitanu sodného a/alebo vápenatého vykonalo šetrne, najlepšie filmovým odparením, s výhodou pri nižšom tlaku. V zariadení menších rozmerov je výhodné pracovať pri tlaku okolo 1,3 kPa, pre prevádzkovú odparku je možné voľiť miernejšie vákuum a pracovný tlak je 20 až 30 kPa.

Rheologické vlastnosti zahustených smol sú relatívne nepriaznivé, smoly sú viskózne a ťažko sa dopravujú. Je preto výhodné pridávať pri oddeľovaní vody a/alebo morfo-

línu tzv. vyháňač, t. j. látku alebo zmes látok s teplotou varu za normálneho tlaku nad 150 °C, s výhodou v rozmedzí 180 až 200 °C. Teplota varu za normálneho tlaku označujeme ako normálnu teplotu varu. Aj pri práci za vákua majú tieto látky nižšiu tenziu nasýtených pár než voda alebo morfolín, usnadňujú ich oddelenie a zlepšujú aj tokové vlastnosti zahusteného zvyšku.

Oproti doteraz používaným postupom má spôsob regenerácie morfolínu uvedeným spôsobom rad technologických a ekonomických výhod. Za prítomnosti hydroxidov a/alebo uhličitanov sodného a/alebo vápenatého nielen že sa darí dosiahnuť výťažok regenerácie nezreagovaného morfolínu blízky 100 % ale zo smolnatých kondenzačných produktov sa navyše uvoľní aj chemicky viazaný morfolín, ktorý zreagoval nežiadúcimi reakciami najmä s prítomnými sulfónovými, sulfínovými a sulfonovými kyselinami. Z týchto solí sa morfolín prísadou anorganickej látky vytesní a môže byť získaný pre opätovné použitie, čo je pri jeho vysokej cene dôležitý príspevok k ekonomike procesu.

Pre tento postup však nie sú vhodné akékoľvek hydroxidy alebo uhličitaný alkalických kovov alebo alkalických zemín. Pri použití hydroxidu alebo uhličitanu sodného alebo vápenatého, prípadne oxidu vápenatého alebo ich zmesí sa dosiahli pozitívne výsledky, zatiaľ čo pri použití obdobných draselných zlúčenín neboli výťažky výrazne lepšie a spravidla ostali na úrovni procesu bez prísady (účinnosť regenerácie 85 až 90 %). Je to spôsobené zrejme všeobecnými rozdielmi, ktoré sa pozorujú u draselných solí organických sirných kyselín, napr. v porovnaní so sodnými alebo vápenatými soľami.

Na pripojených príkladoch sú ilustrované niektoré výhody postupu podľa tohto vynálezu.

Príklad 1 (porovnávací)

Do laboratórnej banky sa nasadilo 127,2 g spojených filtrátov s obsahom morfolínu (stanoveným titračne) 24,93 hm. %. K banke sa pripojil chladič, nádobka na destilát, vymrazovačka a vákuové zariadenie. Obsah banky sa zohrial na 60 °C a postupne sa znižoval tlak tak, aby zmes vody a morfolínu postupne a rovnomerne destilovala. Tlak sa znižoval až na 1,33 kPa a udržiaval sa na tejto hodnote ešte 2 hodiny. Získalo sa 95,3 g destilátu (zmes vody a morfolínu)

o koncentrácii morfolínu 24,91 hm. %, vo vymrazovačke sa zachytilo ďalších 17,3 g s koncentraciou morfolínu 10,11 hm. %. Do vodných destilátov prešlo celkovo 28,21 g morfolínu, čo predstavuje účinnosť 88,96 %.

Príklad 2 (porovnávací)

S násadou 110,6 g spojených filtrátov o obsahu morfolínu 24,93 hm. % sa postupovalo rovnako, ale po odoberaní hlavného podielu vody a morfolínu sa do banky pridalo 5,9 g 20 %-ného vodného roztoku KOH a postup sa dokončil rovnako ako v príklade 1. V spojených destilátoch sa získalo spolu 25,08 g morfolínu, čo odpovedá účinnosti 90,96 %.

Príklad 3

S násadou 120,05 g spojených filtrátov o koncentrácii morfolínu 23,11 hm. % sa postupovalo rovnako ako v príklade 2, ale namiesto vodného roztoku KOH sa k primárne zahustenému obsahu banky pridalo 4,10 gramov 20 %-ného vodného roztoku NaOH. V spojených destilátoch sa získalo celkovo 28,92 g morfolínu, čo predstavuje účinnosť regenerácie, vztiahnutú na nasadený voľný morfolín, 104,24 %. Dodatočné množstvo nad 100 % sa uvoľnilo chemicky.

Pri rovnakom postupe, kedy sa namiesto NaOH použila prísada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1,69 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5 g vody] alebo CaO (1,28 g) sa docielila relatívna účinnosť regenerácie 103,52 %. Aj tu došlo k uvoľneniu ďalších podielov viazaného morfolínu chemickou cestou.

Príklad 4

K 120 g filtrátu s koncentraciou morfolínu 41,03 % sa pridali 2,2 g Na_2CO_3 a 3,3 g vody a získaná zmes sa spracovala rovnako ako v príklade 1 s tou výnimkou, že na odparenie sa použila laboratórna rotačná odparka. V spojených destilátoch (117,1 g) sa získalo celkovo 49,89 g morfolínu, čo odpovedá účinnosti regenerácie 101,3 %.

Keď sa namiesto Na_2CO_3 pridá 1,0 g CaCO_3 a zmes sa spracuje rovnakým spôsobom, získka sa 116,05 g spojených destilátov s celkovým obsahom morfolínu 50,24 g, čo predstavuje účinnosť regenerácie 102,0 %. V oboch prípadoch došlo k chemickému uvoľneniu ďalšieho podielu viazaného morfolínu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob regenerácie morfolínu z výroby N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzthiazylsulfenamidu reakciou 2-merkaptobenzthiazolu s morfolínom v prítomnosti oxidačného činidla, vyznačujúci sa tým, že po ukončení reakcie avšak najneskôr po oddelení vody a hlavného podielu morfolínu sa k spracovávanej zmesi pridá 3,0 až 50,0 % hmot., s výhodou 10,0 až 20,0 % hmot. hydroxidu a/alebo uhličitanu sodného a/alebo hydroxidu a/alebo oxidu a/alebo uhličitanu vápenatého, s výhodou vo forme vodného roztoku a/alebo suspenzie vzťahnuté na konečné množstvo zahustených smôl a zo zmesi sa oddelí voda a/alebo morfolín.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že voda a/alebo morfolín sa po pridaní hydroxidu a/alebo uhličitanu sodného a/alebo hydroxidu a/alebo oxidu a/alebo uhličitanu vápenatého oddelí filmovým odparením, s výhodou pri zníženom tlaku, s výhodou 1 až 30 kPa.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že voda a/alebo morfolín sa po pridaní hydroxidu a/alebo uhličitanu sodného a/alebo hydroxidu a/alebo oxidu a/alebo uhličitanu vápenatého oddelí odparením za prítomnosti látok s normálnou teplotou varu nad 150 °C, s výhodou 180 až 200 °C.