

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

256082
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 295/02

(22) Prihlášené 21 07 86
(21) {PV 5510-86.Y}

(40) Zverejnené 13 08 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., PAULECH JOZEF ing., PRIEVIDZA,
FABIAN PETER RNDr., RÁZTOČNO, MAŠEK JAN ing.,
HOLČÍK JÁN ing. CSc., HLINŠTÁK KAREL ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob regenerácie morfolínu

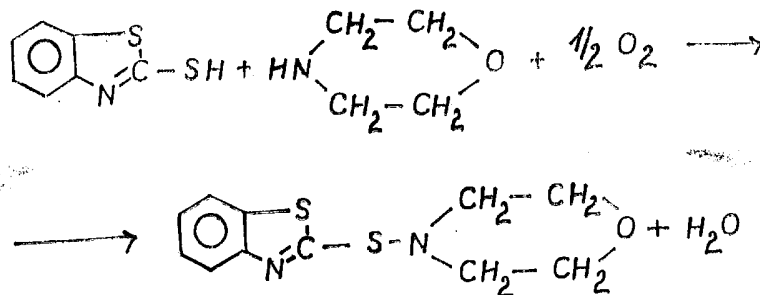
1

2

Riešenie sa týka spôsobu spracovania reakčnej zmesi a regenerácie morfolínu pri výrobe N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzotiazyl-sulfénamidu, pripravenej reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s morfolínom pri mólovom pomere morfolín ku 2-merkaptobenzotiazolu rovnom 1,5 až 8 : 1 a za prítomnosti peroxidu vodíka. Zo zmesi sa najskôr oddelí produkt vo forme tuhej fázy a potom sa od organických smolovitých látok oddelí jedno alebo viacstupňovou destiláciou alebo rektifikáciou zmes vody a morfolínu, ktorá sa sčasti alebo úplne rozdelí a sčasti sa vedie späť k opätovnému použitiu bez rozdelenia, pričom morfolín sa priamo alebo po rafinačnej rektifikácii vedie späť k následnému použitiu.

Vynález rieši spôsob spracovania reakčnej zmesi a regenerácie morfolínu pri výrobe N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzthiazyl-sulfénamidu, ktorým sa dosiahne vysoká účinnosť regenerácie morfolínu pri ekologicke výhodnom zložení odpadnej vody.

N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzthiazylsulfénamid, obchodne označovaný ako Sulfénamid M, Sulfenax MOR a podobne, patrí



avšak popri nej dochádza ešte k radu nežiadúcich vedľajších oxidačne-kondenzačných reakcií, výsledkom ktorých sú najmä smolovité deriváty sulfénových, sulfínových a sulfónových kyselín, kondenzačné produkty morfolínu a iné ťažko prchavé alebo neprchavé látky, technologicky súhrne označované ako smoly. Ich tvorba sa potláča tak, že reakcia sa vedie pri mólovom prebytku morfolínu voči 2-MBT 4 : 1 až 25 : 1 so starostlivou kontrolou reakčnej teploty a s pridávaním oxidačne-kondenzačného činidla podľa vopred stanoveného programu.

Výsledok reakcie je suspenzia (pri použití nízkeho mólového pomeru morfolín : 2-MBT) alebo roztok produktu (pri vysokom mólovom pomere) vo vodno-morfolínovej zmesi, ktorá obsahuje ďalej smoly a malé množstvá ďalších prímiesí, ako napr. nezreagovaný 2-MBT, benzthiazol atď. Z tejto zmesi treba izolovať produkt na vysokej kvalitatívnej úrovni, regenerovať morfolín ako cennú surovinu pre opätovné použitie a konečne oddeliť od smolí vodu, ktorá sa sčasti môže opäť použiť v procese, sčasti sa odvádza ako odpad do čističky odpadných vôd. Zahustené smoly odchádzajú z procesu na spálenie alebo k inému využitiu. Smoly sú však termolabilné a pri teplotnom namáhaní nad 80–90 °C ľahko uvoľňujú páchnuce prchavé sírne a dusíkaté látky, ktoré môžu znečistiť tak produkt, ako aj oddelenú vodu alebo regenerovaný morfolín.

Podľa NSR Offenlegungsschrift 2 726 901 sa pre prípravu reakčnej zmesi používa najmenej osemnásobný, s výhodou 9–25-násobný prebytok morfolínu voči 2-MBT a ako kondenzačné činidlo sa volí peroxid vodíka. Reakčná zmes po ukončení reakcie sa spracuje tak, že sa najprv oddestiluje rozpúšťadlo (zmes morfolínu a vody) až na hmotový pomer rozpúšťadlo : produkt rovný 1 : 1. Reakčný produkt sa od morfolínu oddelí tak, že sa rozpustí v inertnom, s vo-

k najdôležitejším urýchľovačom vulkanizácie kaučuku. Pripravuje sa rôznymi spôsobmi z derivátov benzthiazolu, najčastejšie z 2-merkaptobenzthiazolu (2-MBT) a morfolínu za prítomnosti oxidačne-kondenzačného činidla, napr. peroxidu vodíka, chlórnanu alkalického kovu a podobne.

Reakcia prebieha podľa základnej rovnice

dou nemiešateľnom rozpúšťadle, morfolín sa extrahuje vodou a produkt sa získa odhnaním inertného rozpúšťadla (napr. toluénu, chlórbenzénu a pod.). Iná možnosť podľa citovaného vynálezu spočíva v tom, že po oddestilovaní podstatného podielu morfolínu sa k zmesi rozpúšťadlo—produkt pridá voda, v dôsledku čoho produkt vypadne ako tuhá fáza a môže sa oddeliť. Oddestilovaný morfolín sa v kolóne zbaví vody a recykluje sa, a takisto matečný lúh sa delí v kolóne na morfolín a vodu. Organický destilačný zvyšok sa odvádza na spälenie.

Takýto spôsob prípravy reakčnej zmesi a jej spracovania je však nevýhodný a navyše ekonomicky veľmi náročný. Oddestilovanie morfolínu v prítomnosti celého množstva produktu je sprevádzané rozkladom smolí, ktorých splodiny môžu nepriaznivo vplývať na vlastnosti produktu. Z energetického hľadiska je treba oddestilovať a regenerovať značné množstvo morfolínu a takisto vody, ktorá sa k zmesi pridáva, či už na extrakciu morfolínu alebo na vyzrážanie produktu. Výrobné náklady sú preto zaťažené značnou spotrebou tepla a proces je ekonomicky náročný, aj keď dosahované výťažky sú relatívne vysoké.

Ekonomicky výhodnejší výsledok pri rovnako vysokých alebo lepších kvalitatívnych parametroch produktu sa dosiahne, keď sa reakčná zmes pripraví s použitím takého mólového pomeru morfolín : 2-MBT, aby po ukončení reakcie už bol produkt vo forme suspenzie tuhej fázy vo vodno-morfolínovom roztoku smolí a ostatných zložiek. Z takejto zmesi sa produkt môže priamo filtračne oddeliť a po prepláchnutí odvádzať k finálnej úprave. Morfolín, voda a smoly sa potom delia z matečných lúhov a preplachovacích roztokov z filtračného stupňa. Produkt sa pritom tepelne nenamáha ako pri

postupe podľa citovanej prihlášky, takže nehrozí nebezpečenie jeho kontaminácie rozkladnými páchnucimi sploďinami smôl.

Priamočiaré rozdelenie spojených filtrátov tak, že sa z nich najprv rektifikačne oddelí voda, potom morfolín a ako odpadový prúd sa odvádzajú smoly, nie je výhodné. Pri delení za atmosférického alebo zvýšeného tlaku sú voda aj morfolín znečistené rozkladnými produktami smôl. U morfolínu to má za následok ťažko predvídateľné vplyvy na priebeh a výsledok reakcie, u vody podstatne zvýšené nároky na spôsob jej čistenia spojené so zvýšenými investičnými a prevádzkovými nákladmi pre čističku odpadných vôd. Delenie za zníženého tlaku vyžaduje veľmi rozmerné zariadenie s vysokými investičnými nárokmi na celý technologický uzol.

Podľa predloženého spôsobu sa reakčná zmes pri výrobe N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzthiazylsulfénamidu, pripravená reakciou 2-merkaptobenzthiazolu s morfolínom za mólového prebytku morfolínu 1,5 : 1 až 8 : 1 a za prítomnosti vodného roztoku peroxidu vodíka spracováva a morfolín sa regeneruje tak, že zo spracovávanej zmesi sa najprv oddelí produkt vo forme tuhej fázy a potom sa od organických smolovitých látok oddelí jedno- alebo viacstupňovou destiláciou a/alebo rektifikáciou, s výhodou za zníženého tlaku 5–50 kPa, zmes vody a morfolínu, ktorá sa sčasti alebo úplne rozdelí na morfolín a vodu, s výhodou azeotropickou rektifikáciou a sčasti sa vedie späť k opätovnému použitiu bez rozdelenia, pričom morfolín sa priamo alebo po rafinačnej rektifikácii vedie späť k opätovnému použitiu.

Oddelenie vody a morfolínu od smolovitého organického zvyšku je treba vykonať za miernych podmienok, aby sa maximálne potlačil rozklad smôl. Je preto výhodné pracovať za zníženého tlaku tak, aby pracovná teplota nepresiahla 60–80 °C a voliť aparáty s krátkou zdržnou dobou, aby sa tepelná expozícia roztoku čo najviac skrátila.

Týmto požiadavkami vyhovuje napr. odparka s padajúcim filmom, v ktorej je stredná zdržná doba niekoľko sekúnd, cirkulačná odparka so zaplaveným varákom s úsporne riešeným objemom, a filmová roto-rová odparka, ktorá je zvlášť vhodná pre finálne stupne spracovanie zahustených smôl.

Okrem ekologickej výhodnosti sa postup podľa predloženého vynálezu vyznačuje aj vysokou energetickou účinnosťou. Pri rektifikačnom delení zmesi voda–morfolín sa získavajú na hlavie kolóny pary s veľkým tepelným obsahom, ale na relatívne nízkej teplotnej hladine. Toto teplo, ktoré by sa inak ťažko mohlo ekonomicky použiť, sa však dá sčasti alebo úplne využiť pri delení morfolínu a vody od smôl.

Odparenie celého množstva vody a mor-

folínu pri ich oddeľovaní od smolovitého zvyšku je energeticky náročné, avšak musí úplne alebo z väčšej časti prebiehať na relatívne nízkej teplotnej hladine 60–80 °C. Potrebné teplo pre toto delenie je preto možné získať tak, že sa ako vykurovacie médium pre jednotlivé odparky použijú pary, získané pri rektifikačnom delení vody od morfolínu. Podľa spôsobu delenia majú tieto pary teplotu napr. 100 °C (pri priamom delení) alebo 92–94 °C (pri azeotropickom delení, napr. s butanolom) a môžu pokryť celú potrebu tepla odparovacieho uzla. Iný vhodný zdroj tepla sú pary morfolínu z jeho rafinačnej rektifikácie, ktorú je možné do procesu zaradiť pri zvlášť vysokých požiadavkách na jeho čistotu. Podľa pracovného tlaku majú tieto pary teplotu 100–130 °C a môžu sa teda takisto použiť pre vykurovanie odpariek. V dôsledku toho je spotreba pary pri spracovávaní roztokov a regenerácii morfolínu podstatne nižšia v porovnaní s postupmi, pri ktorých by sa tieto technologické zdroje tepla nevyužívali.

V dôsledku uvedeného spracovania za veľmi miernych podmienok sa reakčná zmes rozdelí na čisté látky a tepelný rozklad smôl sa prakticky úplne potlačí. Získaná odpadná voda sa môže spracovávať bežným spôsobom a proces je v dôsledku toho a v dôsledku využívania tepla ekologicky, energeticky a ekonomicky veľmi výhodný.

Pripojené príklady ďalej ilustrujú uvedený postup a jeho výhody.

Príklad 1 (porovnávací)

Reakčná zmes pripravená reakciou 2-merkaptobenzthiazolu s morfolínom za prítomnosti vodného roztoku peroxidu vodíka pri mólovom pomere morfolín : 2-MBT rovnom 3 : 1 obsahovala 20,3 dielu produktu, 16,3 dielu morfolínu, 18 dielov vody a 4,9 dielu smôl a iných ťažko prchavých látok.

Po odfiltrovaní produktu a jeho premytí zmesou morfolín–voda (40 % morfolínu) a vodou sa získali spojené filtráty tohto zloženia: morfolín 27,2 hmot. %, voda 65,7 hmot. %, smoly 7,1 hmot. %.

V účinnej rektifikačnej kolóne (40 teoretických etáží, refluxný pomer 4 : 1) sa z roztoku oddelila voda, v ďalšej rektifikačnej kolóne (15 teoretických etáží, refluxný pomer 2 : 1) morfolín a zo zahustenej zmesi smôl a morfolínu v pomere asi 1 : 1 sa získal zvyšok morfolínu odparením vo filmovej odparke.

Účinnosť separácie morfolínu bola 92 %, morfolín bol mierne nahnedlý s necharakteristickým zápachom a pred opätovým použitím ho bolo treba ešte raz rektifikačne prečistiť. Voda bola číra so slabým zákalom, mala cudzorodý zápach, jej hodnota CHSK {Cr} bola 5 706–5 726, po oddestilovaní 50 % 4 075–4 095 mg O₂/l; hodnota BSK₅ bola 945–2 100 mg O₂/l.

Príklad 2

Z reakčnej zmesi rovnakého zloženia ako v príklade 1 a pripravenej rovnakým spôsobom sa odfiltroval produkt a po jeho premytí zmesou voda — morfolín a vodou sa získali filtráty o rovnakom súhrnom zložení ako v príklade 1.

V cirkulačnej odparke so strednou zdržnou dobou 30 minút sa pri tlaku 50—53 kPa a teplote 65 °C kontinuálne zmes zahustila na jednu tretinu pôvodného objemu odparením zmesi vody s morfolínom. Zo zahusteného zvyšku sa získali ďalšie podiely vody a morfolínu vo filmovej odparke pri 10—14 kPa a teplote 80 °C. Zahustené smoly sa odvádzali zo spodku odparky, desti-

lát sa pridal k destilátu z primárnej odparky a spolu s ním sa v kontinuálnej rektifikačnej kolóne (20 teoretických etáží) rozdelil azeotropickou rektifikáciou s butanolom na vodu, nasýtenú butanolom a morfolín. Pary, odchádzajúce z hlavy kolóny, mali teplotu 93—94 °C, morfolín v spodku kolóny mal 128—130 °C. Po následnom oddestilovaní butanolu z destilátu sa získala číra voda bez podstatného zápachu s hodnotou CHSK [Cr] 1082—1851 po oddestilovaní 50 % 836—1320, hodnota BSK₅ bola 190—620 mg O₂/l, účinnosť regenerácie morfolínu bola 96 %, morfolín bol číry, jasný bez cudzorodého zápachu, takže nebolo treba ho pred ďalším použitím rektifikačne rafinovať.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob regenerácie morfolínu pri výrobe N-(3-oxa-pentametylén)-2-benzotiazyl-sulfénamidu reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s morfolínom pri mólovom pomere morfolín : 2-merkaptobenzotiazol rovnom 1,5 až 8 a za prítomnosti peroxidu vodíka vyznačený tým, že zo spracovávanej zmesi sa najprv oddelí produkt vo forme tuhej fázy a potom sa od organických smolovitých látok oddelí jedno- alebo viacstupňovou destiláciou a/alebo rektifikáciou, s výhodou za zníženého tlaku 5—50 kPa, zmes vody a morfolínu, ktorá sa sčasti alebo úplne roz-

delí na morfolín a vodu, s výhodou azeotropickou rektifikáciou a sčasti sa vedie späť k opätovnému použitiu bez rozdelenia, pričom morfolín sa priamo alebo po rafinačnej rektifikácii vedie späť k opätovnému použitiu.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že teplo, potrebné k oddeleniu vody a morfolínu od organických smolovitých látok sa spracovávanej zmesi dodáva sčasti alebo úplne kondenzáciou pár z rektifikačného delenia vody a morfolínu a/alebo z rafinačnej rektifikácie morfolínu.