



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

230287
(11) (B1)

(22) Prihlásené 08 11 82
(21) [FV 7937-82]

(40) Zverejnené 30 12 83

(45) Vydané 15 10 86

(51) Int. Cl.³
C 07 D 277/72
C 07 D 277/76
C 07 D 277/80

(73)
Autor vynálezu

KAČÁNI STANISLAV ing. CSc., RIŠKA MILOSLAV ing.,
HOLČIK JÁN ing. CSc., MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA, ZELENÝ OTTO,
JÜR pri Bratislave, KRŠKA ŠTEFAN, SZIMCZIK VOJTECH, BRATISLAVA

(54) Spôsob čistenia 2-merkaptobenzthiazolu

1

Vynález sa týka spôsobu čistenia 2-merkaptobenzthiazolu pripraveného vysokotlakovou reakciou anilínu, sírouhlíka a síry. Tavenina 2-merkaptobenzthiazolu (2-MBT), ktorá sa touto reakciou pripraví, je kontaminovaná zvyškami vstupných surovín, benzthiazolom, 2-fenylaminobenzthiazolom, tio-
karbanilidom a vysokomolekulovými polykondenzačnými látkami na báze 2-substituovaných arylthiazolov. V priemyselnom meradle zmes z vysokotlakých reaktorov expanduje proti atmosférickému tlaku, čím sa oddelí prevážna časť prchavých zložiek hlavne sírovodík, sírouhlík a anilín. Surová tavenina 2-merkaptobenzthiazolu sa potom rafinuje rozpúšťaním v alkáliách väčšinou v hydroxide sodnom, uhličitanе sodnom, vápennom mlieku, alebo čpavku s použitím oxidačných činidiel za prítomnosti adsorbentov. Oxidatívnym odbúraním sa vylúči z roztoku odpovedajúcej soli časť smolovitých látok, ktoré sa na adsorbente odfiltrujú. V niektorých prípadoch sa k zvýšeniu stupňa rafinácie pridáva organické s vodou nemiešateľné rozpúšťadlo, v ktorom sa smolovité látky delia ako samostatná fáza. Rozpúšťadlá sa potom regenerujú a destilačné zvyšky spaľujú. V každom prípade sa však nedokonalým oddelením prímiesí v expanznej kolone dostáva časť toxických zložiek do

2

roztokov solí 2-merkaptobenzthiazolu a pri ich ďalšom spracovaní na finálne výrobky, ako disulfidy, resp. sulfenamidy, negatívne ovplyvňujú životné prostredie. Pri použití adsorbentov, prípadne organických rozpúšťadiel sa výrazne zvyšujú straty 2-merkaptobenzthiazolu a zhoršuje sa ekonomika procesov.

Z toho dôvodu sa podľa nových postupov surová tavenina 2-merkaptobenzthiazolu z expanznej kolony pred rafináciou vo vodne alkalických roztokoch predčisťuje.

US patent č. 2 090 233 využíva k odstráneniu zvyškov prchavých zložiek a benzthiazolu sírouhlík, ktorým sa tavenina 2-merkaptobenzthiazolu prepiera a z roztoku kontaminujúcich zložiek sa extrahovadlo regeneruje destiláciou. Postup je z bezpečnostného hľadiska veľmi náročný a jeho ďalšou nevýhodou je zníženie výťažku 2-merkaptobenzthiazolu vplyvom sirát vo zvyškov po destilácii.

US patenty 2 658 346, 2 730 528 a jap. pat. 4886/1955 chránia spôsoby oddelenia prímiesí, pri ktorých surová tavenina 2-merkaptobenzthiazolu prechádza z expanznej kolony do ďalších rafinačných kolón, v ktorých sa temperuje prehriatou vodnou parou pri 170 až 240 °C. Nevýhodou týchto postupov je dlhá zdržná doba prehriatej taveniny pri

vysokých teplotách, čím dochádza k rozkladu 2-merkaptobenzthiazolu a síry, ktorá podmieňuje sieťovanie čistej zložky a znižuje efektívnosť procesu. Postupy podľa týchto patentov vyžadujú použitie veľkých množstiev pary a vyvolávajú problémy s likvidáciou kondenzátu.

Jap. pat. 2 022 569 popisuje oddelovanie prímiesí od 2-merkaptobenzthiazolu rozdestilovaním surovej taveniny pri tlaku 0,065 až 0,65 kPa a teplote 200 až 220 °C. Predné frakcie destilátu sa vracajú k tlakovej reakcii anilínu so sírouhlíkom a sírou, päťové produkty z destilačných kolón sa spaľujú. Nevýhodou postupu sú značné straty 2-merkaptobenzthiazolu v destilačných zvyškov a nutnosť prevádzky pri nízkych tlakoch pri možnosti vzniku výbušných zmesí netesnosťou zariadení.

AO 197 512 popisuje vysokoúčinný postup odstraňovania zvyškov prchavých zložiek a benzthiazolu zo surovej taveniny 2-merkaptobenzthiazolu plynným intaktným nosičom, ktorým je sírovodík, vznikajúci v priebehu vysokotlaka reakcie anilínu, sírouhlíka a síry. Prúdom recyklovaného sírovodíka sa priamo v expanznej kolóne za tlakovým reaktorom odstráni zo surovej taveniny 2-merkaptobenzthiazolu sírouhlík, anilín, benzthiazol a tiokarbamid. Postup, ktorý je vysokoefektívny a má pozitívny dopad na životné prostredie spočíva v tom, že sa plynný sírovodík privádza do spodnej časti expanznej kolóny, kde sa dostáva do styku s protiprúdne natekajúcou surovou taveninou. Pre tento účel môže byť použitá kolóna náplňová, alebo etážová. Sírovodík nasýtený prchavými zložkami odhadza hlavou kolóny a predčistená tavenina prepadá do rozvarovacieho systému, kde sa rozpúšťa v alkáliách, resp. v cyklohexylamíne a vzniklé anorganické, resp. organické soli 2-merkaptobenzthiazolu sa využívajú k výrobe finálnych produktov disulfidického, resp. sulfenamidového typu. Prchavé podiely sa zo sírovodíka oddelia vykondenzovaním a využijú sa opäť k syntéze 2-merkaptobenzthiazolu. K predčisteniu surovej taveniny na požadovaný stupeň sa na 1 hmotnostný diel 2-merkaptobenzthiazolu použije 0,2 až 10 hmotnostných dielov sírovodíka dopraveného do kolóny ventilátorom, ktorého výber je určený tlakovou stratou v okruhu. Obsah 2-merkaptobenzthiazolu v predčistenej tavenine sa pohybuje na hranici 90 až 92, obsah benzthiazolu na hranici 0,3 hmotnostných percent.

Teraz sa zistilo, že 2-merkaptobenzthiazol pripravený vysokotlakovou reakciou anilínu, sírouhlíka a síry je možné čistiť spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že na surovú reakčnú zmes sa pôsobí v jednom stupni prehriatou vodnou parou o teplote 140 až 180 °C, tlaku 101 až 120 kPa po dobu 20 až 60 minút v množstve 0,8 až 1,1 hmotnostného dielu pary na 1 hmotnostný diel surovej zmesi.

2-Merkaptobenzthiazol je možné čistiť na

zariadení podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že pozostáva z kontinuálneho trubkového reaktora, redukčného ventilu, odlučovacej kolóny s expanznou zónou a rafinačnou zónou, kondenzátora a separátora.

Najväčšou prednosťou tohoto spôsobu čistenia je, že predčistená surová tavenina 2-merkaptobenzthiazolu obsahuje 90 až 92 % hmotnostných čistej zložky a po rozpustení v hydroxide sodnom, vo vápennom mlieku alebo v nadbytku cyklohexylamínu, resp. morfolínu sa využije k ekonomickej a ekologickej príprave čistých produktov určených pre vulkanizáciu kaučukov.

Jedna z možných modifikácií podľa vynálezu je znázornená na pripojenom výkrese.

Zariadenie pozostáva z kontinuálneho trubkového reaktora **1**, redukčného ventilu **2**, odlučovacej kolóny **3** s expanznou zónou na odstránenie prevažnej časti prchavých zložiek **4** a rafinačnou zónou na odstránenie zvyšnej časti prchavých zložiek **5**, kondenzátora na parný kondenzát **6** a separátora na oddelenie vodnej vrstvy **7**.

K odstráneniu zvyškov prchavých zložiek a benzthiazolu zo surovej taveniny 2-merkaptobenzthiazolu sa dá použiť prehriata vodná para vtedy, ak sa spracovanie surovej zmesi vysokotlaka reakcie anilínu, sírouhlíka a síry uskutoční zónove v jedinej odlučovacej kolóne **3**. V expanznej zóne **4** tejto odlučovacej kolóny **3** sa reakčná zmes zbaví prevažnej časti prchavých zložiek, hlavne sírovodíka, sírouhlíka a anilínu. Potom prepadá do rafinačnej zóny **5** plnenej Pall krúžkami, kde sa protiprúdom pary pri 140 až 180 °C odstránia zvyšky anilínu a benzthiazolu. Pri relatívne krátkej 30-minútovej zdržnej dobe surovej taveniny v rafinačnej zóne **5** odlučovacej kolóny **3** a dávkovaní pary v množstve 0,8 až 1,1 hmotnostných dielov na 1 hmotnostný diel taveniny prepadajúcej v množstve 0,8 až 1,1 hmotnostných dielov teplote 210 až 220 °C nedochádza k pozorovateľnému rozkladu 2-merkaptobenzthiazolu a predčistenie sa uskutoční vo vysokom stupni, až na hranicu jedného hmotnostného percenta zvyškového benzthiazolu, čo reprezentuje v priemere 85%-nú účinnosť procesu.

Destilát, ktorý opúšťa odlučovaciu kolónu **3**, prechádza kondenzátorom **6** a deličkou fáz, v ktorej sa oddelí benzthiazolová vrstva od vody. Benzthiazolová vrstva sa po analýze vracia k tlakovej syntéze 2-merkaptobenzthiazolu, alebo sa využije spolu s časťou vodnej vrstvy k príprave derivátov na báze 2-amínotiofenolu.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Produkt kontinuálnej vysokotlaka reakcie anilínu, sírouhlíka a síry v hodinových množstvách:

2-merkaptobenzťiazol	2,80 kg
sírovodík so sírouhlíkom	0,79 kg
anilín s benzťiazolom	0,27 kg
smolovité zložky	0,24 kg

prechádza z trubkového reaktora cez redukčný ventil do expanznej zóny odľučovacej kolóny, odkiaľ pri atmosférickom tlaku a teplote 210 až 220 °C expanduje do odplynového systému 0,79 kg sírovodíka so sírouhlíkom a 0,08 kg anilínu s benzťiazolom. Zvyšok prepadá do rafinačnej zóny odľučovacej kolóny, plnenej Pall krúžkami, do ktorej sa cez regulačný obvod privádza para o teplote 140 až 170 °C, tlaku 105 kPa, v množstve 3,2 kg. Vo vystupujúcej pare z rafinačnej zóny je 0,010 kg 2-merkaptobenzťiazolu a 0,16 kg anilínu s benzťiazolom. Rafinačnú zónu odľučovacej kolóny opúšťa 2,79 kg 2-merkaptobenzťiazolu, 0,03 kg benzťiazolu a 0,24 kg smolovitých kontaminujúcich zložiek.

Príklad 2:

Predčistená tavenina o zložení (v hmotnostných %)

2-merkaptobenzťiazolu	91,2
benzťiazol	1,0
smolovité zložky	7,8

sa za miešania pri teplote 40 až 50 °C rozpustí v ekvivalentnom množstve hydroxidu sodného zriedeného vodou na koncentráciu 3 až 5 hmotnostných %, alebo v 10 až 100%-nom molovom nadbytku hydroxidu vápenatého suspendovaného vo vode. Obvyklým vyzrážaním 2-merkaptobenzťiazolu z roztoku sodnej, alebo vápenatej soli minerálnou kyselinou, filtráciou suspenzie, premytím vodou a vysušením získa sa finálny produkt s obsahom 98% čistej zložky vo výťažku 98,4 %.

Rozvarením predčistenej taveniny s vyššie uvedeným zložením pri teplote 40 až 50 °C v 200 až 300%-nom molovom nadbytku cyklohexylamínu a oxidáciou cyklohexylamínovej soli 2-merkaptobenzťiazolu chlórnanom sodným sa po filtrácii suspenzie, premytí vodou a vysušení získa finálny produkt s obsahom 99,3 % N-cyklohexyl-

benzťiazol-2-sulfenamidu vo výťažku 90,2 percenta.

Oxidatívnym spracovaním cyklohexylamínovej soli 2-merkaptobenzťiazolu pripravej rozvarením nepredčistenej taveniny s obsahom 6 hmotnostných % benzťiazolu pri teplote 40 až 50 °C v 200 až 300%-nom molovom nadbytku cyklohexylamínu sa po filtrácii suspenzie, premytí vodou a vysušení získa finálny produkt s obsahom 99,1 % N-cyklohexylbenzťiazol-2-sulfenamid vo výťažku 87,1 %.

Príklad 3

Destilát z rafinačnej zóny 5 odľučovacej kolóny 3 prechádza kondenzátorom 6 do separátora 7, v ktorom sa oddelí benzťiazolová vrstva o zložení (v hmotnostných %)

benzťiazol	88,8 až 92,8
anilín	1,0 až 5,0
2-merkaptobenzťiazol	5,90
voda	0,25
sírouhlík	stopy
sírovodík	stopy

Táto sa riedi čerstvým anilínom v pomere 1 : 10 i viac a k vysokotlakej reakcii so sírouhlíkom a sírou sa dávkuje v molovom pomere: (anilín + benzťiazol) : sírouhlík : síra = 1,0 : 1,1 až 1,2 : 1,0. Vracaním benzťiazolovej frakcie k vysokotlakej reakcii anilínu so sírouhlíkom a sírou v kontinuálnom rektore pri teplote v koncových zónach 280 až 290 °C sa dosiahnu výťažky 2-merkaptobenzťiazolu počítané na čerstvý anilín na hranici 91 %.

Podľa potreby sa benzťiazolová vrstva spolu s vodou oddelenou v kontinuálnom separátore použije k výrobe derivátov 2-amínotiofenolu. Hydrolýza zmesi sa uskutoční vo vyhrievanom rektore pri teplote 100 °C nadbytkom koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného. Produktom hydrolytického rozkladu je soľná soľ 2-amínotiofenolu a kyseliny metánovej. Z reakčnej zmesi sa nezreagovaný anilín oddestiluje vodnou parou a zvyšok sa spracuje následne na finálne produkty 2-amínotiofenolového typu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob čistenia 2-merkaptobenzťiazolu, pripraveného vysokotlakovou reakciou anilínu, sírouhlíka a síry vyznačujúci sa tým, že sa na surovú reakčnú zmes pôsobí v jednom stupni prehriatou vodnou parou o teplote 140 až 180 °C a tlaku 101 až 120 kPa po dobu 20 až 60 minút, v množstve 0,8 až 1,1 hmotnostného dielu pary na 1 hmotnostný diel surovej reakčnej zmesi.

2. Zariadenie na vykonávanie spôsobu po-

dľa bodu 1 vyznačujúce sa tým, že pozostáva z kontinuálneho trubkového reaktora (1), redukčného ventilu (2), odľučovacej kolóny (3) s expanznou zónou (4) na odstránenie prevážnej časti prchavých zložiek a rafinačnou zónou (5) na odstránenie zvyšnej časti prchavých zložiek, kondenzátora (6) na parný kondenzát a separátora (7) na oddelenie vodnej vrstvy.

