



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1250564** **A 1**

(5D) 4 C 07 C 149/06//C 08, F-2/38

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕСОЮЗНЫЙ

13

13

БИБЛИОТЕКА

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 3834002/23-04
(22) 02.01.85
(46) 15.08.86. Бюл. № 30
(71) Белорусский ордена Трудового
Красного Знамени политехнический
институт
(72) Г.Д.Ляхевич, И.И.Леонович
и Б.А. Вилисов
(53) 547.269.07(088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 518489, кл. С 07 С 149/06, 1974.
Авторское свидетельство СССР
№ 686322, кл. С 07 С 149/06, 07.02.77,

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ
МЕРКАПТАНОВ на основе олефинов с
использованием реакции восстано-
вления, ректификацией дистиллята и вы-
делением целевых продуктов извест-

ным способом, отличающийся тем, что, с целью удешевления и интенсификации процесса и расширения сырьевой базы, смесь резиновых отходов на основе каучуков и восстановителя, в качестве которого используют нефтяные коксохимические или сланцевые фракции или нефтяные остатки, взятые в массовом соотношении, равном 1:0,3-8, нагревают до 320-430°C, вводят 0,2-16 мас.% элементной серы, выдерживают при указанной температуре в течение 5-35 мин с последующим снижением температуры до 15-160°C и подачей в реакционную смесь инертного газа и/или газа, образующегося в процессе, в количестве 0,5-40 л/мин кг при одновременном отводе дистиллята.

60
СС
1986

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения высших меркаптанов, которые находят применение в качестве регуляторов молекулярного веса в процессах получения полимеров.

Цель изобретения - удешевление и интенсификация процесса и расширение сырьевой базы.

Пример. В качестве сырья используют резиновые отходы (РО) на основе каучуков: натурального (образец 1), изопренового (образец 2),

бутадиенового (образец 3), бутадиенстирольного (образец 4), этиленпропиленового и бутилового (образец 5), изопренового; бутадиен-метилстирольного, полиизобутилена (образец 6), натурального, изопренового и бутадиенстирольного (образец 7).

10 В качестве восстановителей (УВВ) используются нефтяные, коксохимические сланцевые фракции и остатки с характеристикой, представленной в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Показатели	Фракции				
	Нефтяная		Коксохимическая	Сланцевая	
	300-460°C	400-500°C			
Плотность при 20°C, г/см ³	0,852	0,886	0,994	0,959	
Показатель преломления n_D^{20}	1,485	1,591	1,601	1,580	
Вязкость при	50°C, сСт	32,4	49,6	-	-
		100°C, ВУ	-	-	2,5
Пределы кипения, °C	300-460	400-496	336-508	304-498	
Температура вспышки, °C	195	276	235	231	
Содержание серы, мас.%	0,42	0,18	1,75	1,56	
Групповой химический состав, мас. %:	метано-нафтеновые	51,6	99,9	60,5	26,4
	циклические ароматические	47,6	0,1		
	смолы	0,8	-	-	-
кислород-, азот-, серу-содержащие соединения	-	-	59,5	73,6	

Т а б л и ц а 2

Показатели	Нефтяные остатки	
	Асфальт деасфальтизации	Прямогонный гудрон
Плотность при 20°C, г/см ³	0,998	0,989
Глубина проникновения иглы при 25°C	129	258
Температура, °C размягчения	46,5	37,5
вспышки	295	226
Растяжимость при 20°C, см	148	-
Содержание, мас.% углеводов	53,4	66,3
смола	34,1	26,5
асфальтенов	12,5	7,2

Пример 1. Смесь резинового отхода на основе изопренового каучука (образец 1), содержащую 5,2 мас.% серы и углеводородного восстановителя - нефтяной фракции (образец 1) в соотношении 1:2 мас.ч., нагревают до фиксированной температуры 375°C, вводят 5,4 мас.% элементной серы от реакционной массы и выдерживают при фиксированной температуре 375°C в течение 20 мин, а затем снижают температуру до 15°C и в течение 10 мин подают образующиеся в процессе газы в количестве 5 л/мин·кг, при одновременном отводе дистиллята, ректифи-

30 кации и выделении его широкой фракции, выкипающей при 70-130°C. Затем ее промывают водой, обрабатывают водным раствором соды, промывают водой, подсушивают. После перегонки получают высшие меркаптаны общей формулы C₁₃H₂₈S, молекулярной массы 216, 35 выкипающие в пределах 105-110°C, с содержанием меркаптановой серы 16,2 мас.%, плотностью при 20°C 0,8654 г/см³, показателем преломления n_D²⁰ 1,4671. 40

Другие примеры выполнения способа представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Последовательность операций и характеристика продукта	Примеры								
	положительные							негативные	
	2	3	4	5	6	7	8	9	
Образцы резинового отхода	2	3	4	5	6	7	2	2	
УВВ	2	3	4	5	6	2	2	2	
Соотношение, мас.ч. SO:УВВ	1:0,3	1:8	1:4	1:3	1:1,5	1:2	1:0,2	1:10	

Продолжение табл. 3

Последовательность операций и характеристика продукта	Примеры							
	положительные						негативные	
	2	3	4	5	6	7	8	9
Нагревание смеси до фиксированной температуры, °С	320	375	430	350	376	380	440	300
Ввод элементной серы, мас.% на реакционную массу	4,6	0,2	16	13,7	5	8	0,1	20
Выдерживание массы при фиксированной температуре, °С	320	375	430	350	376	380	440	300
Продолжительность, мин	5	18	35	20	20	20	40	3
Снижение температуры до, °С	15	160	80	18	15	16	5	175
Подается газ в количестве, л/мин · кг инертный	-	0,3	-	10	40	-	-	45
образующийся в процессе	40	0,3	10,8	9,5	-	0,3	0,1	-
Продолжительность подачи, мин	8	5	15	7	10	10	20	5
Ректификация и выделение из конденсата широкой фракции, °С	70-130	70-130	70-130	70-130	70-130	70-130	70-130	70-130
Промывка водой, обработка раствором соды, промывка водой, просушка	Осуществляется							
После перегонки широкой фракции получают высшие меркаптаны Выход меркаптанов в пересчете на широкую фракцию, мас.%	88,5	85,4	92,5	89,6	86,4	89,7	54,3	
Плотность ρ^{20}_{C} г/см ³	0,8608	0,8671	0,8625	0,8695	0,8624	0,8621	0,8604	
Показатель преломления n_D^{20}	1,4639	1,4672	1,4152	1,4689	1,4641	1,4669	1,4605	

Продолжение табл.3

Последовательность операций и характеристика продукта	Примеры							
	положительные							негативные
	2	3	4	5	6	7	8	9
Молекулярная масса	202	230	216	244	204	228	188	
Пределы кипения, °С	90-108	107-112	105-110	109-115	92-109	107-112	85-105	
Содержание меркаптановой серы, мас. %	16,8	14,8	16,5	16,8	16,3	17,5	12,4	-
Общая формула	$C_{12}H_{28}S$	$C_{14}H_{30}S$	$C_{13}H_{28}S$	$C_{15}H_{32}S$	$C_{12}H_{30}S$	$C_{14}H_{28}S$	$C_{11}H_{24}S$	-

Сравнительные данные, показывающие преимущества предлагаемого спо-

соба перед способом-прототипом, представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Показатели	Способы	
	предлагаемый	прототип
Исходное сырье	Резиновые отходы, нефтяные, коксохимические фракции и остатки, сера	Олефины, сероводород
Катализатор	Отсутствует	Алкилалюминий хлорид формулы $RAICl_2$; где R - алкил линейного или разветвленного строения
Защита окружающей среды от загрязнений	Достигается благодаря использованию резиновых отходов	-
Время процесса, мин	20-65	175-250

Анализ представленных данных показывает преимущества предлагаемого способа перед известным: время процесса сокращается в 2,7-12,5 раз;

нет необходимости использовать олефины, сероводород, катализаторы; расширяет сырьевую базу, обеспечивая защиту окружающей среды от загрязнений.

ВНИИПИ Заказ 4376/20 Тираж 379 Подписное

Произв.-полигр. пр-тие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4