

# سنتر ۲، ۳، ۴، ۵ ترا هیدروتیوفن ۱، ۱- دی اکسید (با نام تجارتي سولفولان) به عنوان حلال مناسب برای استخراج آروماتیک‌ها از برش‌های نفتی

پژوهش‌نفت

سال هفدهم  
شماره ۲-۵۶  
صفحه ۱۲۰-۱۱۵، ۱۳۸۶

محمد سلیمانی جمارانی، علی اصغر خلیلی\*، نرگس باقری، فروزان وکیلی و ساسان صدرايي

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی

khaliliaa@ripi.ir

## مقدمه

ترا متیلن سولفون یا ۲، ۳، ۴، ۵- ترا هیدرو تیوفن ۱، ۱- دی اکسید با نام تجارتي سولفولان به عنوان حلال کاربرد فراوانی دارد. برای جداسازی آروماتیک‌ها اغلب از این حلال استفاده می‌شود. اساس کار جداسازی بر پایه استخراج مایع-مایع با خلوص بالا قرار دارد [۲]. سولفولان در مجتمع پتروشیمی بندر امام و پتروشیمی اصفهان مورد استفاده قرار می‌گیرد.

## روش‌های سنتر سولفولان

برای تهیه سولفولان، روش‌های مختلفی در منابع علمی مطرح شده است. از جمله در اثر واکنش ۱، ۴ دی برمو و یا ۱، ۴ دی کلرو بوتان با آلکالی سولفیدها، ترکیب حدواسط تترامتیلن سولفید به دست می‌آید که از اکسایش آن با  $\text{KMnO}_4$  ترکیب سولفولان حاصل می‌شود [۳].

در روشی دیگر در اثر هیدروژن‌دار کردن تیوفن، ماده حدواسط تیوفان حاصل می‌شود که اکسایش آن موجب تشکیل سولفولان می‌شود [۴].

## چکیده

برای استخراج ترکیبات آروماتیک از سولفولان استفاده می‌شود. در این تحقیق ساخت سولفولان در دو مرحله با استفاده از مواد اولیه بوتادی‌ان و  $\text{SO}_2$  انجام شد. در مرحله اول، سولفولن در یک راکتور تحت فشار از دو ماده اولیه به حالت گاز-گاز تهیه شد. در مرحله دوم نیز در یک راکتور تحت فشار با هیدروژن‌دار کردن سولفولن در مجاورت کاتالیزور، سولفولان به دست آمد. در منابع علمی، زمان هیدروژناسیون سولفولن تا ۲۰ ساعت و تحت فشار بالا عنوان شده است [۱]. در تحقیق انجام شده از سولفولن با فشار کمتر و در زمان کوتاه‌تر، سولفولان با راندمان بالا تهیه شد.

واژه‌های کلیدی: دی هیدرو بوتادین سولفون، سولفولان، ترا متیلن حلقوی سولفون، ترا هیدروتیوفن، متیل سولفونیل متان

### سنتز سولفولن

با استفاده از مواد اولیه  $\text{SO}_2$  و ۱، ۳- بوتادیان، سولفولن تهیه می‌شود. این واکنش در یک راکتور تحت فشار با حجم ۶۰۰ میلی‌لیتر و با مشخصات زیر انجام گرفت:

- حداکثر فشار مجاز: ۱۳۰ bar

- حداکثر دمای مجاز: ۳۰۰ °C

- دارای همزن با پره و گرداننده الکتریکی

- گرمکن الکتریکی

- سایر امکانات نظیر ورودی خوراک به راکتور، شیر نمونه‌برداری

کنترل شرایط واکنش به وسیله دستگاه کنترلر:

کنترل‌کننده دما با روش PID این قسمت با قطع و وصل کردن برق گرمکن الکتریکی و یا مایع خنک‌کننده، دمای راکتور را کنترل می‌کند.

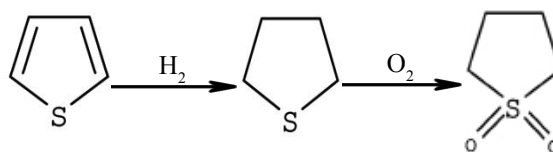
- قطع‌کننده اضطراری در دمای بالا

- نشان‌دهنده دور همزن

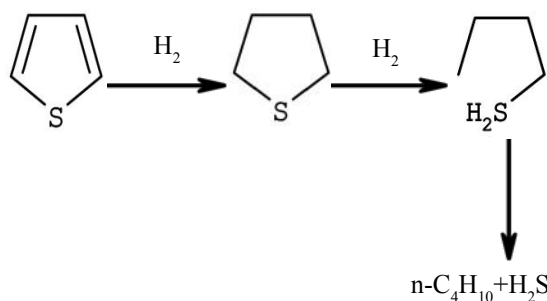
- نشان‌دهنده فشار

تشکیل مونومر و یا پلیمر سولفون به مدت زمان واکنش بستگی ندارد بلکه به نسبت غلظت سولفور دی‌اکسید و دی‌ان مزدوج ارتباط دارد. محصولات مونومر سولفون، مونومر محصولات پلیمر نیستند زیرا بسیار پایدار هستند و نمی‌توان از آن‌ها ترکیب پلیمری به دست آورد. در اثر واکنش بوتادیان، ایزوپرن و دی‌متیل بوتادیان با  $\text{SO}_2$  بر اساس شرایط واکنش به صورت کم و یا زیاد مونومر سولفون تشکیل می‌شود. در اثر واکنش مقدار مولار  $\text{SO}_2$  و هیدروکربن، مونومر کمتری نسبت به پلیمر تشکیل می‌شود. برای جلوگیری از تشکیل ترکیبات پلیمری، از مواد بازدارنده استفاده می‌شود. این بازدارنده‌ها اغلب از ترکیبات فنلی یک یا چند درجه‌ای هستند. فنل و رزورسین دارای تأثیر بازدارندگی کمتری نسبت به پیروکتکول و هیدروکینون و به خصوص پیروگالل می‌باشند.

با توجه به این نکته که بوتادیان پتروشیمی اراک دارای بازدارنده پارا ترشیوبوتیل کتکول است. افزودن مواد بازدارنده دیگر به مخلوط واکنش در مرحله اول ضروری نیست.



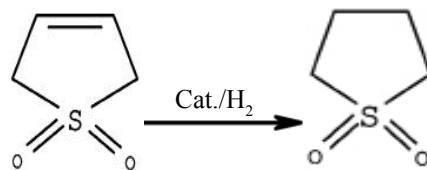
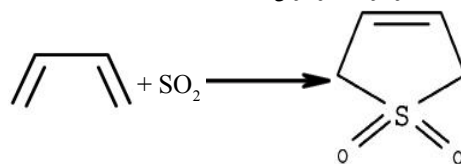
تیوفن و ترکیبات مشابه آن را نمی‌توان با کاتالیزورهایی مانند نیکل و پلاتین هیدروژن‌دار کرد، زیرا این ترکیبات گوگرددار به صورت سموم تماسی برای این نوع کاتالیزورها عمل می‌کنند. در مجاورت کاتالیزورهایی مانند مولیبدن دی‌سولفید، تیوفن با هیدروژن به تتراهیدروتیوفن (تیوفان) تبدیل می‌شود. در این واکنش در حد قابل توجهی تجزیه حلقه و تشکیل بوتیل مرکاپتان، بوتان و  $\text{H}_2\text{S}$  صورت می‌پذیرد:



همچنین تیوفن در مجاورت کاتالیزور پالادیم تحت فشار به تیوفان تبدیل می‌شود.

معروفترین روش ساخت سولفولان، طی فرایند دو مرحله‌ای و با استفاده از مواد اولیه بوتادیان و  $\text{SO}_2$  (گاز+گاز) است. این روش در تحقیق حاضر برای ساخت سولفولان مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله اول ترکیب سولفولن سنتز می‌شود که در اثر هیدروژن‌دار کردن در مجاورت کاتالیزور، سولفولان حاصل می‌گردد [۹-۵].

بوتادیان سولفون (سولفولن)



سولفولان

تهیه سولفولن است. تنها حجم راکتور، ۳۰۰ میلی لیتر است که برای پیش گیری از خطر انفجار از الکترو موتور بادی و هود ضد جرقه استفاده شد. گرما موجب افزایش سرعت واکنش نمی شود و حتی می تواند باعث تشکیل ترکیبات جانبی شود (برای مثال هیدروژن دار شدن ترکیبات آروماتیک). با توجه به ارزان تر بودن رنی نیکل در مقایسه با کاتالیزورهای فلزی دیگر نظیر پالادیم، برای هیدروژناسیون سولفولن از رنی نیکل استفاده شد.

### روش کار

با مخلوط نمودن ۵۰ گرم سولفولن با ایزوپروپیل الکل و کاتالیزور رنی نیکل (حدود ۰.۶٪ وزنی) و با استفاده از سولفولان به عنوان حلال واکنش، آزمایش ها در فشارهای مختلف بهینه سازی گردید.

آزمایش ها در فشارهای مختلف صورت گرفت. بعد از اتمام هر واکنش ابتدا کاتالیزور فیلتر شد. سپس حلال با تقطیر اتمسفریک جداسازی شد و محصول با تقطیر تحت خلاء و دمای °C ۱۴۶ خالص سازی شد. این نکته قابل توجه است که هنگام تقطیر اتمسفریک همراه با ایزوپروپیل الکل مقداری از سولفولن واکنش نکرده نیز تقطیر می شود که با تبخیر الکل و یا در محیط سرد رسوب می کند.

از هیدروژناسیون ۵۰ گرم سولفولن در فشار حدود ۱۰۲ bar در زمان ۱ ساعت (۳ ساعت) حدود ۸۲ (۸۴) درصد سولفولان به دست می آید. از هیدروژن دار کردن ۵۰ گرم سولفولن تحت فشار ۶۸ bar در زمان ۳ ساعت نیز سولفولان با راندمان ۸۴ درصد به دست آمد. در فشار ۳۴ bar در زمان ۴ ساعت راندمان واکنش به ۸۱/۶ درصد رسید. طبق شرایط فوق الذکر آزمایش انجام شده در فشار ۶۸ bar با ۳ درصد کاتالیزور رانی نیکل به مدت ۶ ساعت، سولفولان با راندمان ۳۱/۵ درصد تهیه شد. راندمان آزمایش انجام شده در فشار ۱۷ bar به مدت ۱۰ ساعت با ۶ درصد کاتالیزور رانی نیکل ۶۳ درصد است.

### شناسایی

طیف های IR و H-NMR محصول با طیف های آلدریچ مطابقت دارند.

با توجه به نقطه جوش بوتادیان و سولفور دی اکساید، با سرد کردن دو گاز، بوتادیان با دبی ۳۹ گرم در دقیقه و سولفور دی اکساید با دبی ۲۵/۸ گرم در دقیقه توزین شدند. سپس واکنش در دمای حدود °C ۱۰۰ و زمان ۱ ساعت در فشار حدود ۲۷/۷ bar با راندمان بیش از ۹۰ درصد انجام گرفت.

شناسایی سولفولن سنتز شده از طریق طیف سنجی HNMR و FTIR انجام گرفت. آنالیز سولفولن تهیه شده به شرح زیر می باشد (جدول ۱):

جدول ۱- آنالیز سولفولن تهیه شده

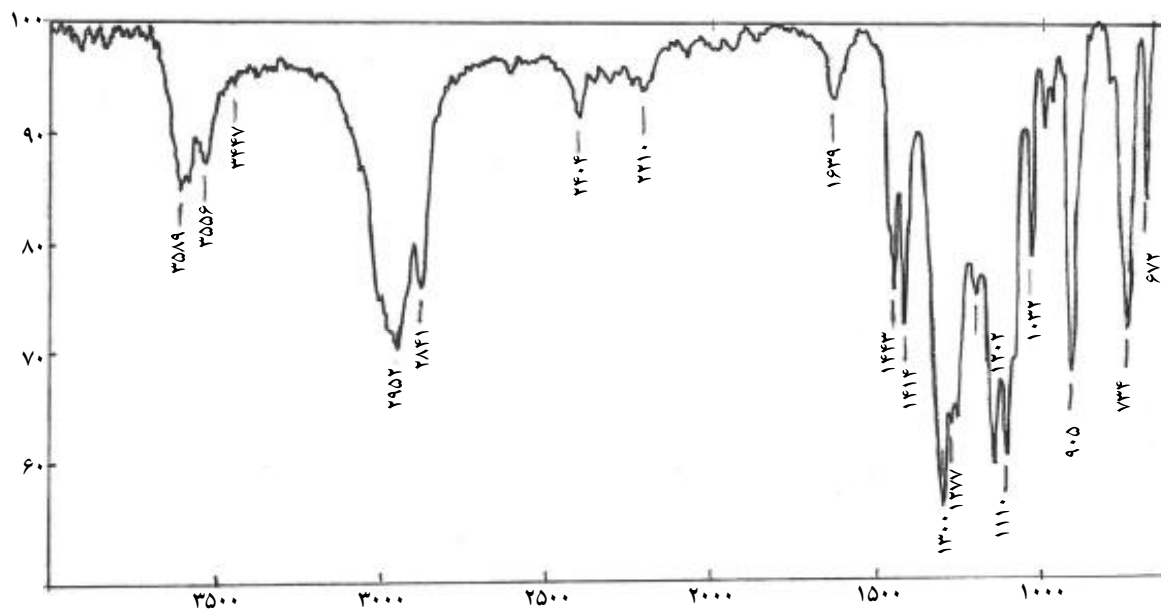
عنصر	تئوری (%)	عملی (%)
C	۴۰/۵	۴۰/۷
H	۵/۰۷	۵/۱

### سنتر سولفولان

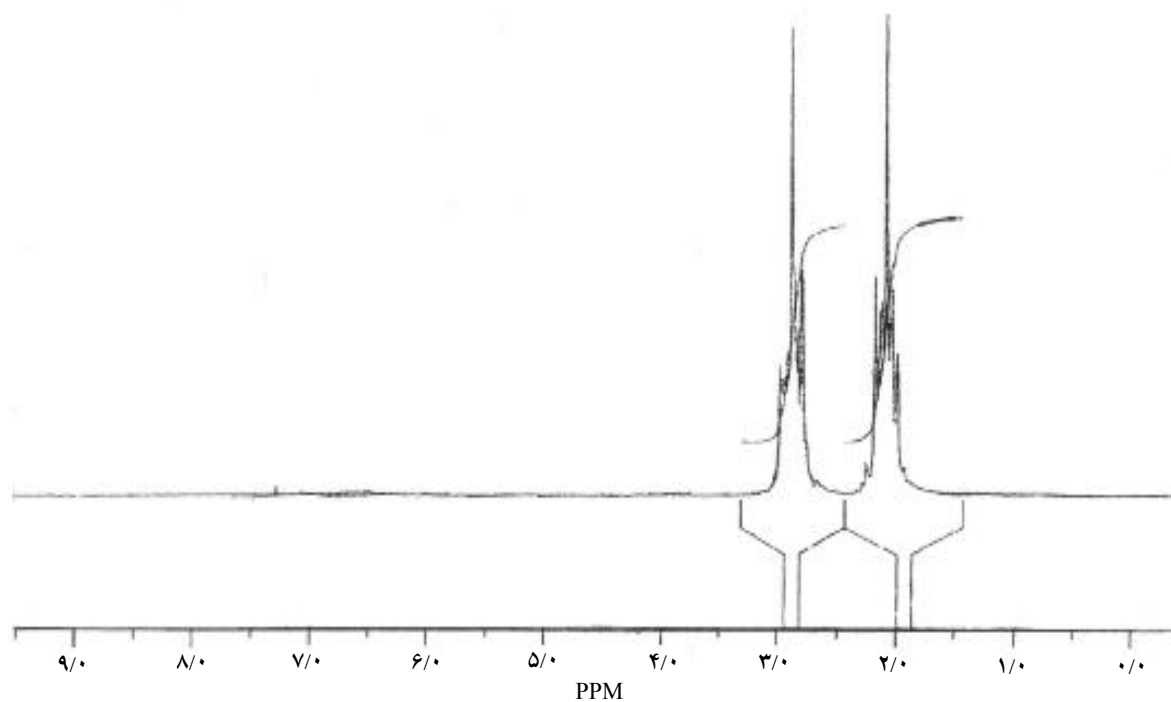
سنتر سولفولان با توجه به عوامل مهم واکنش مانند کاتالیزور، حلال، زمان و نیز کاهش و یا جلوگیری از تجزیه سولفولن در هنگام هیدروژناسیون انجام گرفت.

به عنوان حلال مناسب برای سنتر سولفولان، علاوه بر ایزوپروپیل الکل می توان از سولفولان نیز استفاده کرد. دو قسمت وزنی سولفولان قادر به حل کردن حدود ۳ قسمت وزنی سولفولن در دمای محیط °C ۳۰ است [۱]. با استفاده از حلال سولفولان از مشکلات تقطیر و در نتیجه روند تخلیص محصول کاسته می شود. دمای ذوب سولفولن حدود °C ۶۴ و دمای ذوب سولفولان حدود °C ۲۷-۲۸ است. مخلوط این دو ماده کمتر از °C ۱۰ ذوب می شود برای تکمیل هیدروژناسیون باید درجه حرارت نهایی واکنش به اندازه نقطه ذوب سولفولان باشد.

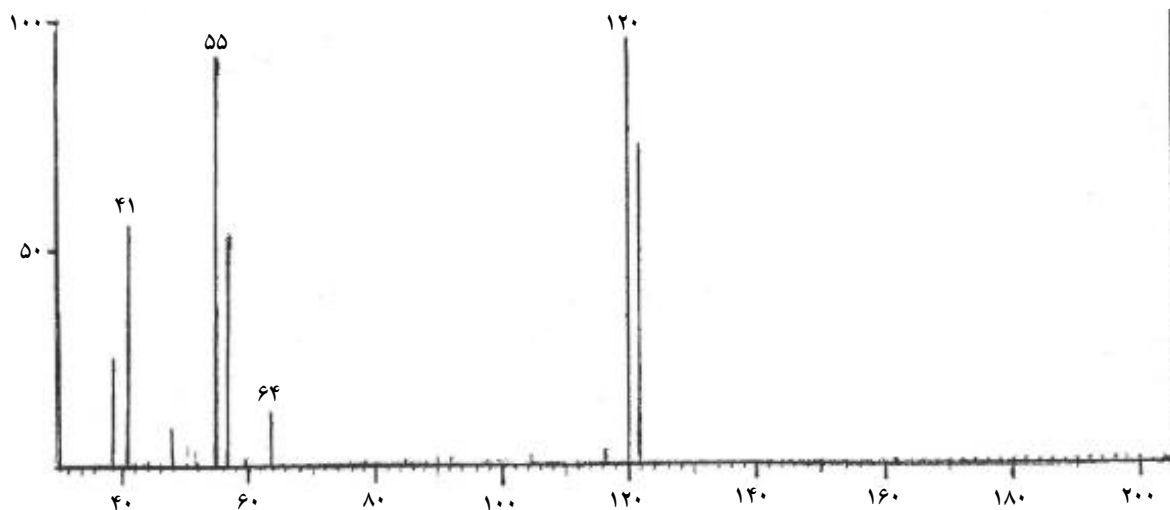
برای جلوگیری از تجزیه حرارتی ماده اولیه در هنگام هیدروژناسیون، به طور معمول در دمای زیر °C ۵۰ و ترجیحاً در محدوده °C ۴۰-۱۰ کار می شود. برای هیدروژناسیون سولفولن، از کاتالیزور استفاده می شود. زیرا در هیدروژناسیون پیوندهای چندگانه کربن-کربن از کاتالیزورهای پلاتین، پالادیم و رنی نیکل استفاده می گردد. راکتور مورد استفاده برای هیدروژناسیون، مشابه راکتور



شکل ۱- طیف FT-IR سولفولان



شکل ۲- طیف H-NMR سولفولان در CDCl₃



شکل ۳- طیف جرمی سولفولان

میزان سولفولن در مخلوط ۱۹/۴ درصد، ایزوپروپیل الکل ۶/۹ درصد و سولفولان به دست آمده در مخلوط ۷۳/۶ درصد می باشد.

### نتیجه گیری

ساخت سولفولان در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول با استفاده از سولفور دی اکسید و بوتادی ان، ماده سولفولن تهیه شد. دو ماده اولیه به صورت گاز است و محصول آن دو یعنی سولفولن جامد است. واکنش تحت فشار ۲۷/۲ bar در فاز مایع انجام می گیرد و از فشار داخل راکتور به مرور با انجام فعل و انفعالی ما بین دو گاز کاسته می شود به طوری که بعد از ۱ ساعت، فشار راکتور به حدود ۱۷/۳۴ bar می رسد.

در واکنش ها نسبت مولی گاز سولفور دی اکسید به گاز بوتادی ان به مقدار بیشتری در نظر گرفته شد تا از تشکیل پلیمریزاسیون در طی مراحل انجام واکنش جلوگیری کند. همچنین برای پیش گیری از تشکیل پلیمر از یک بازدارنده فنلی استفاده شد.

آزمایش های انجام شده با بوتادی ان مجتمع پتروشیمی اراک نشان داد که بازدارنده موجود در گاز بوتادی ان برای جلوگیری از تشکیل پلیمر کافی است. راندمان این واکنش بیش از ۹۰ درصد است و محصول به دست آمده به اندازه کافی خالص است و نیاز به خالص سازی بیشتر برای

جدول ۲- طیف جرمی سولفولان

m/e	اجزاء
۴۱	$C_3H_5^+$
۴۸	SO
۵۵	$C_4H_7^+$
۶۴	SO <sub>2</sub>
۱۲۰	M
۱۲۱	M+1
۱۲۲	(M+2) <sup>+</sup>

طیف جرمی سولفولان در شکل ۳ و جدول ۲ مشاهده می شود [۱۱ و ۱۰].

برای شناسایی سولفولن و سولفولان و مخلوط آن ها در حلال، از روش گاز کروماتوگرافی نیز استفاده شد [۹]. نمونه های انتخابی برای گاز کروماتوگرافی شامل نمونه های شاخص و نمونه های سنتز شده و مخلوط واکنش است. نمونه های شاخص شامل سولفولان، سولفولن و ایزوپروپیل الکل می باشند. در کروماتوگرام، سولفولان در حدود ۳۷ و در کروماتوگرام مخلوط سولفولن در ایزوپروپیل الکل سولفولن در ۰/۶۱ و الکل آن در ۱/۳۳ مشاهده می شود. برای سنتز سولفولان در واکنش انجام شده در فشار ۱۰۲ bar و طی زمان ۲ ساعت مخلوط به دست آمده فیلتر گردیده و نمونه ای برای گاز کروماتوگرافی برداشته شد.

در ظرف واکنش، به شدت به زمان واکنش می‌افزاید. برای مثال در فشار ۱۷ bar و مدت ۱۰ ساعت واکنش هیدروژن‌دار کردن سولفولن با راندمان ۶۳ درصد همراه بود که نشان دهنده افزایش زمان لازم برای واکنش در فشار پایین است.

#### تشکر و قدردانی

بدینوسیله از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی برای حمایت از این پروژه صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

مرحله بعدی کار یعنی ساخت سولفولان ندارد. بعد از پایان واکنش و تخلیه گاز اضافی، سولفولن به صورت جامد و سفید رنگ به دست می‌آید. برای شناسایی محصول از طیف‌سنجی، آنالیز عنصری و گاز کروماتوگرافی استفاده شد. در مرحله دوم در اثر هیدروژن‌دار کردن سولفولن، محصول نهایی سولفولان تهیه شد این واکنش نیز در راکتور تحت فشار انجام گرفت. برای هیدروژناسیون علاوه بر حلال مناسب، کاتالیزور فلزی نیز لازم است. یکی از بهترین نتایج به دست آمده هیدروژناسیون سولفولن با فشار ۳۴ bar با راندمان ۸۵/۶ درصد است. کاهش فشار هیدروژن

#### منابع

- [1] Mahan John E., Fauske SiG.C, "Hydrogenation sulfolen to sulfolanes", U.S Patent 2578565 (A), 1951.
- [2] UOP., *Sulfolane process*, <http://www.UOP.com>, 2003.
- [3] Lawson J.K. etal, Org. Synth., Beilstein, Vol. 17(1), No. 5, pp. 36-89, 1956.
- [4] Dolyow B.N., Die katalyse in der Organischen chemie VEB Deutscher Verlay der Wissen schaften page 65
- [5] Houben weyl Methoden der Organischen chemie Bd.9 page 236
- [6] Liwei Zhang (CN) CN 1546469, pp. 11-17, 2004.
- [7] Campe Janp, Brackman Willem, Process for the Preparation of Sulfolane Compounds, CA 848453(A), 1970-08-04
- [8] Crum Gleenf, Mchaney Stephenc, Recovery of Sulfolane, CA 1236469(A1)- 1988-05-10
- [9] INTA Shiyous HICHIROU, OGASAWAR, Seperation and Purifgication of Sulfolane, JP62258375(A), 187-11-10
- [10] Mass Spectrometry of Organic Compounds Budzikie wicz/Dyerassi/ Williams, 1967.
- [11] Vernon E.Cates and Clifton E. Meloan J.Chromatog. II, pp. 472-478, 1963.