



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57211

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.I.1966 (P 112 446)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.IV.1969

Kl. 12 o, 17/02

MKP C 07 c 155/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: inż. Eugeniusz Chrabkowski, mgr inż. Zdzisław Michalski, inż. Julian Sroczyński
Właściciel patentu: Dolnośląskie Zakłady Chemiczne Przedsiębiorstwo Państwowe, Żarów (Polska)

Ciągły sposób wytwarzania dwusiarczku czterometylotiamu

1 Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania dwusiarczku czterometylotiamu przez utlenianie soli kwasu dwutiokarbaminowego za pomocą azotynu sodu w środowisku kwaśnym. Dwusiarczki tiuramu są stosowane jako przyspieszacze wulkanizacyjne i normalnie wytwarza się je przez utlenianie soli kwasów dwutiokarbaminowych za pomocą ozonu, nadtlenku wodoru, bromu, chloru, dwutlenku azotu nadsiarczanu amonu, chlorocyanu.

Znany jest również sposób utleniania (Canadian Journal of Research t. 2 str. 151 1930 r.) soli sodowej kwasu dwutiokarbaminowego za pomocą azotynu sodu w środowisku kwasu nieorganicznego. Proces polega na kolejnym wprowadzeniu reagentów do mieszalnika w niskiej temperaturze, najwyżej 27°C. Ze względu na silnie egzotermiczny charakter reakcji wymagane są duże powierzchnie chłodzenia, a ponadto mieszaninę reakcyjną miesza się intensywnie za pomocą szybkoobrotowego mieszadła śmigłowego, w celu zapobieżenia przegrzaniu i pienieniu się masy reakcyjnej.

Wymienione środki nie zapewniają jednak utrzymania temperatury na pożądanym poziomie a wydzielające się w trakcie procesu tlenki azotu szybko opuszczają medium reakcyjne i nie są całkowicie wykorzystane w procesie utleniania. Aparatura odznacza się małą sprawnością produkcyjną. Wydajność procesu jest niska (75%) a produkt otrzymywany jest niejednorodny i złej jakości.

2 Znany jest również sposób utleniania soli kwasu dwutiokarbaminowego z opisu patentowego ZSRR nr 38149 za pomocą azotynu sodu w obecności węglanu sodu oraz (opis patentowy CSRS nr 83923) w obecności kwaśnego węglanu sodu. Mimo, że proces ten przebiega z większą niż poprzednio wymienioną wydajnością, to jednak ze względu na stosowanie dodatkowych surowców nie jest ekonomiczny. Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2325194 znane jest otrzymywanie dwusiarczku tiuramu przez utlenianie soli kwasu dwutiokarbaminowego za pomocą azotynu sodu w obecności alkoholu, przy czym powstające w trakcie procesu estry kwasu azotawego uważane są jako aktywne produkty przejściowe.

15 Podobna metoda przytoczona jest w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2464799, według której kwas nieorganiczny i roztwór soli kwasu dwutiokarbaminowego wkrapla się do mieszaniny wodnego roztworu azotynu sodu i alkoholu metylowego.

20 Z uwagi na znaczne ilości palnego i lotnego alkoholu metody te narażają na trudności eksploatacyjne. Dodatkową wadą jest konieczność regeneracji alkoholu z odcieków.

25 Dotychczas pienienie się mieszaniny reakcyjnej było uważane za zjawisko niekorzystne i w związku z tym stosowano środki przeciwdziałające pienieniu jak np. szybkoobrotowe mieszadła śmigłowe, wolne wkraplanie reagentów, przedmuch-

wanie masy reakcyjnej powietrzem, specjalne robijące piany umieszczone na mieszadłach oraz aparaty o dużej pojemności i o dużej niewykorzystanej objętości roboczej. Wyżej wymienione środki były kłopotliwe w użyciu ponieważ powodowały większe zużycie energii, pogarszały warunki pracy, obniżały wykorzystanie zdolności produkcyjnej instalacji oraz powodowały szybkie zużycie aparatury.

Sposób według wynalazku eliminuje wady dotychczasowych procesów. Opiera się on na stwierdzeniu, że przy prowadzeniu procesu w reaktorach o małej objętości rzędu około 3 m³ nie należy przeciwdziałać samorzutnemu pienieniu się mieszaniny reakcyjnej, a wręcz przeciwnie utrzymywać tę mieszaninę w stanie spienionym, gdyż w warunkach tych z jednej strony można zapewnić należyte chłodzenie mieszaniny reakcyjnej, a z drugiej przeciwdziałać szybkiemu wydzielaniu się tlenków azotu z środowiska reakcji, co w konsekwencji umożliwia praktycznie całkowite utlenienie soli kwasu dwutiokarbaminowego.

Sposobem według wynalazku roztwór soli kwasu dwumetylodwutiokarbaminowego wraz z rozpuszczonym w nim azotynem sodowym i kwas mineralny wprowadza się oddzielnymi przewodami i w sposób ciągły do reaktora o małej pojemności, korzystnie około 3 m³ chłodzonego przeponowo wodą, w którym podtrzymuje się podciśnienie 4–20 mm sł. H₂O przy czym mieszaninę miesza się z taką szybkością np. 30–50 obr./min. ażeby tworząca się piana nie ulegała rozbiciu lecz utrzymywała się nad lustrem cieczy, skąd odprowadza się ją samoczynnie przelewem do mieszalnika, w którym dopiero pianę rozbija się.

Utrzymywanie mieszaniny reakcyjnej w stanie spienionym w czasie jej transportu do mieszalnika umożliwia dłuższy kontakt nieprzereagowanej jeszcze soli kwasu dwumetylodwutiokarbaminowego z czynnikiem utleniającym, dzięki czemu wydajność procesu wzrasta do 90%. W mieszalniku pianę rozbija się za pomocą szybkoobrotowego mieszadła, przy czym oddzielają się tlenki azotu, a produkt w postaci zawiesiny odprowadza się do wirówki bębnowej w celu oddzielenia dwusiarczku czterometylotiuramu.

Do realizacji sposobu według wynalazku stosuje się urządzenie przedstawione na rysunku. Urządzenie to stanowi hermetycznie zamknięty reaktor 1, zaopatrzony w wolnoobrotowe mieszadło

ramowe 2 do którego przewodami 7 dozuje się w sposób ciągły w ściśle określonym stosunku molowym: sól sodową kwasu dwumetylodwutiokarbaminowego (1,45 kmola) azotynu sodu (1,13 kmola) kwasu mineralnego (1,39 kmola) z odpowiednią szybkością pod lustro cieczy.

Roztwór soli sodowej kwasu dwumetylodwutiokarbaminowego, w którym znajduje się azotyn sodowy dozuje się przy tym z szybkością co najmniej np. 900 kg/godzinę, a kwas mineralny wprowadza się z szybkością np. 140 kg/godz. Pod wpływem reakcji doprowadzanych komponentów powodującej wydzielanie się tlenków azotu tworzy się nad lustrem cieczy piana, a produkt utlenienia w postaci piany samoczynnie przez rozdzielacz 9 a następnie rurą przelewową 3 przechodzi do mieszalnika 4. W mieszalniku szybkoobrotowe mieszadło śmigłowe 8 powoduje rozbicie piany w celu oddzielenia tlenków azotu, które są odprowadzane rurą 6.

Uwolniony od tlenków azotu produkt w postaci zawiesiny odprowadzany jest przez dolny spust 5 do wirówki bębnowej, gdzie następuje oddzielenie dwusiarczku czterometylotiuramu od roztworu macierzystego. Po przemyciu, produkt poddaje się suszeniu i mieleniu. Otrzymany w ten sposób dwusiareczek czterometylotiuramu odznacza się wysoką czystością, zawiera minimalne ilości wilgoci i jest doskonale rozdrobniony co znacznie zwiększa jego reaktywność w porównaniu z produktem otrzymywanym metodami periodycznymi.

Zastrzeżenie patentowe

Ciągły sposób wytwarzania dwusiarczku czterometylotiuramu przez utlenianie soli kwasu dwumetylodwutiokarbaminowego za pomocą azotynu sodu w środowisku kwasu nieorganicznego **znamienny tym**, że substraty doprowadza się w sposób ciągły do chłodzonego reaktora o małej pojemności korzystnie około 3 m³ przy czym w reaktorze mieszaninę reakcyjną miesza się z taką szybkością ażeby tworząca się piana nie ulegała rozbiciu, lecz utrzymywała się nad lustrem cieczy, skąd odprowadza się ją samoczynnie rurą przelewową do mieszalnika, z którego po rozbiciu piany za pomocą mieszadła szybkoobrotowego uzyskaną zawiesinę odprowadza się do wirówki w celu oddzielenia dwusiarczku czterometylotiuramu.

