

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**OPIS SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY**

65 456

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 23/03

Zgłoszono: 22.X.1968 (P 129 661)

Pierwszeństwo: 27.X.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 149/10

Opublikowano: 30.VI.1972

CZYTELNIK

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Hans-Dieter Rupp, Gerhard Meyer, Helmut Mägerlein

Właściciel patentu: Glanzstoff AG, Wuppertal (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania siarczku dwumetylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczku dwumetylu przez reakcję 1, 3, 5-trójtacykloheksanu z nadmiarem metanolu w obecności katalizatora.

Znane są różne sposoby wytwarzania siarczku dwumetylu, na przykład metoda polegająca na reakcji siarczku potasowego z chlorkiem metylu, metoda polegająca na ogrzewaniu metylotiocyanianu allilu z kwasem siarkowym, czy też reakcja eteru dwumetylowego z siarkowodorem.

Znany jest też sposób wytwarzania siarczku dwumetylu przez reakcję 1, 3, 5-trójtacykloheksanu z metanolem w stosunku molowym 1:4 do 1:15, w obecności mocnych kwasów lub katalizatorów Friedel-Craftsa, ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, w temperaturze 200—400°C. Wydajność tego procesu jest wysoka ale ponieważ przy stosowaniu katalizatorów takich jak chlorowódór, mieszanina reakcyjna, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, działa silnie korodująco, przeto należy stosować aparaturę wykonaną z tworzyw, bardzo odpornych na korozję. Poza tym woda powstająca w czasie reakcji wpływa na spadek aktywności katalizatora.

Tak na przykład katalizatory w postaci trójkloru glinu lub związku eteru z trójfluorkiem boru ulegają pod wpływem wody rozkładowi w coraz większym stopniu. Inne katalizatory, na przykład mocne kwasy, ulegają stopniowemu rozcień-

2

czeniu wodą. Zjawiska te powodują duże trudności, zwłaszcza przy ciągłym prowadzeniu procesu.

Stwierdzono, że proces wytwarzania siarczku dwumetylu przez reakcję 1,3,5-trójtacykloheksanu z nadmiarem metanolu w temperaturze 200—400°C, w obecności katalizatorów i ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, przebiega szczególnie korzystnie, jeżeli jako katalizatory stosuje się tlenki, izopolikwasy, heteropolikwasy lub sole amonowe heteropolikwasów sześciowartościowego wolframu albo molibdenu, pojedynczo lub w mieszaninach.

Korzystnie katalizator stosuje się na nośniku, na przykład na tlenku glinu lub na tlenku krzemu. Dobre wyniki uzyskuje się, stosując katalizator w ilości 0,001—0,01% molowych w odniesieniu do ilości użytego 1,3,5-trójtacykloheksanu. Można jednak stosować i większe ilości katalizatora, na przykład 0,02% molowych. Na nośniku osadza się katalizator w ilości 0,1—10% wagowych licząc na metaliczny wolfram lub molibden w odniesieniu do nośnika. Reakcję prowadzi się w temperaturze 200—400°C, korzystnie 250—350°C, ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem. Sposób ten nadaje się bardzo dobrze do stosowania ciągłego.

Materiały wyjściowe i katalizator umieszcza się w odpowiednim naczyniu, na przykład w autoklawie, po czym ogrzewa się w ciągu kilku godzin i po ochłodzeniu doprowadza się do ciśnienia

atmosferycznego, przy czym ulatnia się przede wszystkim dwutlenek węgla. Mieszaninę poreakcyjną traktuje się następnie 1-2-krotną ilością wody i poddaje destylacji frakcjonowanej pod normalnym ciśnieniem. Frakcja o temperaturze wrzenia 30—60°C zawiera praktycznie wszystkich siarczek dwumetylu i nieco metanolu, który można łatwo oddzielić przez wytrząsanie z wodą. Po powtórnej destylacji, również pod normalnym ciśnieniem, otrzymuje się bardzo czysty siarczek dwumetylu o temperaturze wrzenia 36—38°C. Przy pracy systemem ciągłym reakcję można prowadzić na przykład w węzownicy lub w układzie rur, zawierających katalizator.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie bardzo czystego produktu i z wysoką wydajnością, ponieważ reakcja przebiega praktycznie biorąc ilościowo, a katalizatory nie są wrażliwe i można je stosować w ciągu długiego czasu. Przy pracy periodycznej katalizatory można stosować ponownie bez trudności. Jednakże ze względu na trwałość katalizatorów proces ten nadaje się zwłaszcza do pracy systemem ciągłym.

Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia on prowadzenie procesu w aparaturze zwykłej nie odznaczającej się wysoką odpornością na korozję, jak to ma miejsce w przypadku znanych sposobów, w których katalizatorem jest chlorowódor. Otrzymany siarczek dwumetylu może być dalej przerabiany na przykład na dwumetylosulfotlenek, stosowany jako rozpuszczalnik.

Przykład I. 1,4 kg 1,3,5-trójtacykloheksanu, 3,5 litra metanolu i 140 g obojętnego tlenku glinu, na który naniesiono trójtlenek wolframu WO_3 w ilości odpowiadającej 10% wagowych, ogrzewa się w autoklawie o pojemności 10 litrów do temperatury 300°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin, a następnie chłodzi i łączy z atmosferą. Do mieszaniny dodaje się około 5 litrów wody i mieszaninę poddaje frakcjonowanej destylacji pod normalnym ciśnieniem. Frakcję o temperaturze wrzenia 30—60°C, zawierającą praktycznie wszystkich siarczek dwumetylu i około 5%

metanolu, wytrząsa się z wodą w celu usunięcia metanolu i ponownie destyluje. W temperaturze 36—38°C destyluje czysty siarczek dwumetylu. Otrzymuje się 1,8 kg produktu, co stanowi 95% wydajności teoretycznej.

Przykłady II i III. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując katalizatory podane w poniższej tablicy, w której również zaznaczono czas trwania procesu.

Tablica

Przykład nr	Katalizator	Ilość katalizatora (% molowe)	Czas reakcji (godz.)	Wydajność (% teorii)
II	MoO_3	0,01	3,5	99,6
III	$(NH_4)_3PO_4$ $(MoO_3)_{12}$	0,0075	5	98

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarczku dwumetylu przez reakcję 1,3,5-trójtacykloheksanu z metanolem w temperaturze 200—400°C w obecności katalizatorów i ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się tlenki, izopolikwasy, heteropolikwasy lub sole amonowe heteropolikwasów sześciowartościowego wolframu lub molibdenu, pojedynczo lub w mieszaninach.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się katalizator osadzony na nośniku, zwłaszcza na tlenku glinu lub tlenku krzemu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości 0,001—0,01% molowych w odniesieniu do ilości użytego 1,3,5-trójtacykloheksanu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 250—350°C.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się systemem ciągłym.