



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.10.1972 (P. 158369)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 05.12.1975

Kl. 12o,23/03

MKP C07c 154/02



Twórcy wynalazku: Wiesława Orzechowska, Mirosław Oktawiec, Teresa Izdebska, Józef Wróbel, Wiesław Wiek, Franciszek Piechaczek

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania ksantogenianów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ksantogenianów z alkoholu etylowego, dwusiarczku węgla i stałego wodorotlenku metalu alkalicznego w obecności rozpuszczalników organicznych.

Według dotychczas znanych sposobów ksantogeniany wytwarza się przez zmieszanie wodorotlenku sodu lub potasu z alkoholem i dwusiarczkiem węgla, przy czym proces prowadzi się w reaktorach zaopatrzonych w mieszadła i chłodzonych wodą w temperaturze nie przekraczającej 30—40°C.

Dla ułatwienia mieszania i tym samym odbioru ciepła stosuje się w niektórych metodach wprowadzanie wodorotlenku sodu lub potasu w postaci roztworu wodnego lub wodno-alkoholowego, co wymaga stosowania dużego nadmiaru tego substratu. W metodach tych produkt reakcji uzyskuje się w postaci roztworu i wydziela się go przez odprowadzanie rozpuszczalnika pod próżnią co, przy stosunkowo wysokiej zawartości wody, prowadzi do częściowego rozkładu ksantogenianu.

Dla uniknięcia tego rozkładu, co wymaga zmniejszenia ilości wody, stosuje się metody syntezy ksantogenianu polegające na wprowadzeniu zamiast wodorotlenków sodu czy potasu ich alkoholianów w roztworze alkoholowym. Metody te wymagają jednak uprzedniej preparacji alkoholianu, która jest uciążliwa i kosztowna. Stosowanie stechiometrycznych lub zbliżonych do stechiometrycznych ilości alkoholi zmniejsza do minimum ilość wprowadzo-

2

nej wody, ale sam przebieg reakcji nie jest korzystny, ponieważ powstający w postaci krystalicznej ksantogenian utrudnia mieszanie i tym samym stwarza niebezpieczeństwo miejscowych przegrzań, co pociąga za sobą powstawanie zwiększonych ilości zanieczyszczeń. Metoda taka, znana z opisu patentowego nr 36655, wymaga bardzo dużych mocy mieszadła i nadaje się tylko do zastosowania w reaktorach o stosunkowo małej pojemności. Przy zastosowaniu stechiometrycznych lub prawie stechiometrycznych ilości reagentów, problem mieszania można rozwiązać znanymi sposobami, polegającymi na wprowadzeniu do środowiska reakcji rozpuszczalnika, takiego jak benzen czy inne węglowodory, uzyskując w ten sposób ksantogenian w postaci zawiesiny w tym rozpuszczalniku, który następnie można usunąć przez wirowanie lub odprowadzanie pod próżnią. W takich warunkach prowadzenia procesu zachodzi jednak szereg reakcji ubocznych.

Celem wynalazku było znalezienie sposobu, który pozwoliłby na odprowadzenie wody poreakcyjnej już w trakcie tworzenia się ksantogenianu i tym samym wyeliminowanie niepożądanych reakcji ubocznych.

W sposobie według wynalazku ksantogenian wytwarza się stosując stechiometryczne ilości alkoholu, dwusiarczku węgla i wodorotlenku sodu, przy czym proces prowadzi się od początku lub w końcowej jego fazie pod zmniejszonym ciśnieniem w tem-

peraturze nie przekraczającej 40°C, z jednoczesnym oddestylowaniem wody wraz z nieprzereagowanymi ciekłymi substratami reakcji, przy równoczesnym uzupełnianiu środowiska reakcji dodatkowo wprowadzanymi substratami do momentu zakończenia reakcji.

Sposób ten pozwala na wyeliminowanie reakcji ubocznych zachodzących przy współdziale zawartej w mieszaninie wody reakcyjnej, co prowadzi do uzyskania produktu o bardzo wysokim stopniu czystości. Dla zapewnienia przereagowania całej ilości wodorotlenku wprowadzonego do reakcji, jednocześnie z oddestylowaniem wody, prowadzi się zwracanie fazy organicznej destylatu do środowiska reakcji. W ten sposób uzupełnia się oddestylowane ilości lotnych reagentów. Można również, alternatywnie, wprowadzać w czasie trwania syntezy, zamiast odzyskanego destylatu świeżo sporządzoną mieszaninę alkoholu z dwusiarczkiem węgla. Destylacja w tak prowadzonym procesie odbywa się częściowo kosztem ciepła reakcji, a temperaturę wewnątrz reaktora, która nie powinna przekraczać 30–40°C, utrzymuje się przez odpowiednie dobranie ciśnienia i zawartości składników lotnych w środowisku reakcji, tak aby temperatura wrzenia przy zastosowanym ciśnieniu nie przekraczała 40°C. Jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór, korzystnie benzen, lub mieszaninę węglowodorów o temperaturach wrzenia niższych lub zbliżonych do temperatury wrzenia benzenu, w postaci frakcji benzolowych lub naftowych.

Sposobem według wynalazku można prowadzić syntezę ksantogenu od początku lub alternatywnie w jej końcowej fazie. W przypadku drugim syntezę prowadzi się w dwóch stadiach. Pierwsza polega na powolnym dozowaniu dwusiarczku węgla do alkoholu i wodorotlenku sodu lub potasu w reaktorze pod normalnym ciśnieniem, przy tak dobranych parametrach chłodzenia i szybkości dozowania żeby temperatura w reaktorze nie przekraczała 30–40°C. Pierwsze stadium kończy się po zakończeniu dozowania, stechiometrycznej lub stanowiącej niewielki nadmiar, ilości dwusiarczku węgla. W stadium tym przereagowuje kilkadziesiąt procent substratów. Ich dalsze przereagowanie prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem z jednoczesnym oddestylowaniem lotnych substancji, a wśród nich wody i zwracaniem do środowiska reakcji fazy organicznej destylatu lub wprowadzaniem świeżo sporządzonego roztworu dwusiarczku węgla w alkoholu etylowym.

Przykład I. Do 4 kg płatkowanego wodorotlenku sodu dodaje się 9 kg etanolu i miesza w reaktorze aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Po jej ochłodzeniu do temperatury 20°C dozuje się pod ciśnieniem 200 mm Hg roztwór zawierający 40% wagowych dwusiarczku węgla, 10% wagowych etanolu i 50% wagowych benzenu przy ciągłym mieszaniu zawartości reaktora. Pod wpływem ciepła reakcji i dodatkowego ogrzewania reaktora ciepłą wodą mieszanina lotnych składników w reaktorze zaczyna wrzeć i opary przechodzą do chłodnicy, z której po skropleniu odprowadzane są do odbieralnika destylatu. Dozowanie roztworu

dwusiarczku węgla, benzenu i etanolu prowadzi się aż do przereagowania całej ilości wodorotlenku sodu, natomiast oddestylowanie lotnych składników aż do uzyskania suchego produktu. W końcowej fazie suszenia podwyższa się temperaturę do 80°C. Końcowy produkt zawiera 98% wagowych czystego składnika.

Przykład II. Do 4 kg płatkowanego wodorotlenku sodu dodaje się 8 kg etanolu i miesza w reaktorze aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Po jej ochłodzeniu do temperatury 20°C dozuje się do reaktora 40% roztwór dwusiarczku węgla w benzenie z taką szybkością, aby temperatura w reaktorze nie przekraczała 30°C. Po zakończeniu dozowania dwusiarczku węgla w ilości 8 kg podłącza się do reaktora pompę próżniową i prowadzi dalsze przereagowanie pod ciśnieniem 80–200 mm Hg odprowadzając ze środowiska reakcji destylujące składniki lotne. Jednocześnie dozuje się do reaktora roztwór zawierający 50% wagowych dwusiarczku węgla i 50% wagowych etanolu. Po dwóch godzinach przerywa się dozowanie tego roztworu prowadząc w dalszym ciągu oddestylowanie ze środowiska reakcji lotnych składników aż do uzyskania suchego produktu. Końcowy produkt zawiera 97% wagowych czystego składnika.

Przykład III. Do 4 kg płatkowanego wodorotlenku sodu dodaje się 10 kg etanolu i miesza w reaktorze aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Po jej ochłodzeniu do 20°C dozuje do reaktora 40% roztwór dwusiarczku węgla w mieszaninie węglowodorów o temperaturach wrzenia 40–100°C, utrzymując w reaktorze temperaturę nie wyższą niż 30°C. Po zakończeniu dozowania dwusiarczku węgla w ilości 9 kg, zawartość reaktora przeprowadza się do aparatu próżniowego, zaopatrzonego w płaszcz grzewczo-chłodzący i nasadkę destylacyjną umożliwiającą odprowadzenie ze środowiska reakcji destylujących lotnych składników. Przy zachowaniu w reaktorze ciśnienia 80–200 mm Hg prowadzi się drugą fazę syntezy, utrzymując mieszaninę lotnych substancji znajdujących się w środowisku reakcji w stanie łagodnego wrzenia i odprowadzając opary do układu chłodniczego a stąd po skropleniu do odbieralnika destylatu, w którym następuje rozdział faz. Fazę organiczną zawraca się do środowiska reakcji. Po całkowitym przereagowaniu wodorotlenku sodu, prowadzi się oddestylowanie lotnych składników aż do uzyskania suchego produktu. Końcowy produkt zawiera 98% wagowych czystego składnika.

Przykład IV. Do 5,6 kg wodorotlenku potasu dodaje się alkohol etylowy w ilości 7 kg i miesza w reaktorze aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Po jej ochłodzeniu do temperatury 20°C dozuje się do reaktora frakcję dwusiarczkową uzyskaną z przedgonu benzolowego zawierającą 30% wagowych dwusiarczku węgla i 70% wagowych innych składników, głównie węglowodorów. Po za dozowaniu w postaci frakcji 8 kg dwusiarczku węgla w warunkach pozwalających na utrzymywanie w reaktorze temperatury nie wyższej od 30°C, zawartość reaktora przenosi się do aparatu próżniowego, zaopatrzonego w płaszcz grzewczo-

chłodzący i nasadkę destylacyjną umożliwiającą odprowadzanie ze środowiska reakcji destylujących lotnych składników oraz zawracanie do reaktora fazy organicznej destylatu, po oddzieleniu jej od fazy wodnej. Utrzymując w aparacie próżnię 80—200 mm Hg, prowadzi się drugą fazę syntezy z jednoczesnym oddestylowaniem składników lotnych i zawracaniem do środowiska reakcji fazy organicznej destylatu, zawierającej obok węglowodorów również substraty reakcji. Po dwóch godzinach przerywa się doprowadzanie fazy organicznej destylatu do reaktora i prowadzi w dalszym ciągu oddestylowanie lotnych składników aż do uzyskania suchego produktu. Końcowy produkt zawiera 99% wagowych czystego składnika.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ksantogenianów z alkoholu etylowego, dwusiarczku węgla i stałego wodo-

rotlenku metalu alkalicznego w obecności rozpuszczalników organicznych, **znamienny tym**, że syntezę prowadzi się od początku lub w końcowej jej fazie pod zmniejszonym ciśnieniem, z jednoczesnym oddestylowaniem wody wraz z ciekłymi substratami reakcji, przy równoczesnym uzupełnianiu środowiska reakcji dodatkowo wprowadzanymi substratami do momentu zakończenia reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciekłe substraty, alkohol i dwusiarczek węgla wprowadza się do środowiska reakcji w postaci roztworu w rozpuszczalniku lub w rozpuszczalnikach węglowodorowych lub w postaci zawracanego do środowiska reakcji skroplonego destylatu, po oddzieleniu fazy wodnej.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowódor, korzystnie benzen, lub mieszaninę węglowodorów w postaci frakcji benzolowych lub naftowych.