



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1452478** **A3**

(51)4 с 07 с 149/12

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (21) 4027221/23-04
(22) 24.03.86
(31) 8504393
(32) 25.03.85
(33) FR
(46) 15.01.89. Бюл. № 2
(71) Сосъете Насьональ елф Акитэн
(Продуксьон) (FR)
(72) Ив Лаба и Ги Деграншан (FR)
(53) 547.269.07 (088.8)
(56) Сигэру Оаз. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975, с.180.
(54) СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ ДИАЛКИЛПОЛИСУЛЬФИДОВ С 3-8 АТОМАМИ СЕРЫ ДО ПОЛИСУЛЬФИДОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ БУРОВЫХ СКВАЖИН С ГИПЕРСУЛЬФИРОВАННЫМ ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ ;
(57) Изобретение касается сероорганических соединений, в частности способа разложения диалкилполисульфи-

дов до полисульфидов с пониженным содержанием серы, что может быть использовано при растворении серы, осадившейся на стенках трубопроводов при эксплуатации буровых скважин. Цель - разработка способа растворения серы, осадившейся на стенках трубопроводов. Процесс ведут разложением диалкилполисульфидов с 3-8 атомами серы гидроокисью, сульфидом или сульфитом щелочного металла, или аммония или меркаптитом щелочного металла, или алифатическим амином при 70-110°C желателно в течение 1-3 ч с последующим отделением разложившегося полисульфида. В случае использования аммониевого соединения или амина их лучше рекуперировать нагреванием при 120-150°C. Способ позволяет получать полисульфиды с выходом 79,7-100%. 2 з.п. ф-лы, 1 табл.

(19) **SU** (11) **1452478** **A3**

Изобретение относится к способу разложения диалкилполисульфидов до полисульфидов с пониженным содержанием серы, который может быть использован при растворении серы, осадившейся на стенках трубопроводов, т.е. при эксплуатации буровых скважин с гиперсульфированным природным газом.

Целью изобретения является разработка способа, позволяющего растворить серу, осадившуюся на стенках трубопроводов, и применять его при эксплуатации буровых скважин с гиперсульфированным природным газом, что достигается проведением разложения диалкилполисульфидов с 3-8 атомами углерода путем обработки гидроксидом, сульфидом или сульфитом щелочного металла, или аммония или меркаптидом щелочного металла, или алифатическим амином при 70-110°C с последующим отделением разложившегося полисульфида, предпочтительно в течение 1-3 ч. При этом в случае использования аммониевого соединения или амина рекуперировать нагреванием при 120-150°C.

Пример 1. Применение NaOH.

В реактор, снабженный мешалкой и термостатом, вводят 80 г полисульфида $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$, средняя величина x которого оставляет 6,5. Туда же добавляют 120 г водного 35%-ного раствора гидроксида натрия. Таким образом имеют 1,05 моль NaOH на 0,34 моль полисульфида.

Всю смесь выдерживают при 80°C и при перемешивании в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры декантируют органическую фазу весом 30 г, средний состав которой следующий: $\text{CH}_3\text{S}_{2,1}\text{CH}_3$ (0,3 моль).

Гидроксид натрия удаляет 4,4 атома серы, обратно конденсируя полисульфид в виде соединения, очень близкого к диметилдисульфиду. Получение этого последнего осуществляется с выходом $0,3:0,34 = 0,88$ или 88%.

Пример 2. Использование меркаптида.

Способ работы такой же, как и в примере 1, но гидроксид натрия заменен водным раствором метилтиолята натрия CH_3SNa . Этот раствор получается путем абсорбции метилмерката на в 35%-ном растворе гидроксида натрия.

Для того же количества 80 г $\text{CH}_3\text{S}_{6,5}\text{CH}_3$ или 0,34 моль используют 0,6 моль CH_3SNa .

После нагревания и декантации получают 50 г органической фазы среднего состава $\text{CH}_3\text{S}_{2,12}\text{CH}_3$ или 0,51 моль. Как и в предыдущем примере, полисульфид приводят к составу, очень близкому к диметилдисульфиду, выход при получении этого последнего составляет $0,51:(0,34+0,60/2) = 0,797$ или 79,7%.

Обработка метилтиолятом натрия позволяет преимущественно получить диметилдисульфид в условиях реакции, следовательно, можно создавать возможность дополнительного поступления растворителя за счет использования меркаптида, который приводит к образованию свежего диметилдисульфида, все время разрушая полисульфид.

Пример 3. Использование сульфита натрия.

80 г или 0,34 моль той же самой смеси полисульфидов с $x = 6,5$ как и предыдущих примерах, вводят во взаимодействие с 274 г водного 35%-ного раствора Na_2SO_3 (0,76 моль) при 80°C в течение 2 ч.

После охлаждения до комнатной температуры и декантации находят 46 г полисульфида $\text{CH}_3\text{S}_{3,3}\text{CH}_3$ или 0,34 моль.

Выход восстановленного полисульфида составляет 100% по отношению к исходного полисульфида. Хотя при этой операции уменьшение x составляет только 6,5 до 3,3, можно его уменьшить и более, используя больше сульфита, а именно 1 моль.

Пример 4. Использование сульфита аммония.

В условиях примера 1 смесь 80 г тех же самых полисульфидов с $x = 6,5$ или 0,34 моль вводят во взаимодействие с водным 0,3 M раствором сульфита аммония. Этот раствор получается путем воздействия сероводорода на раствор аммиака.

После реакции, охлаждения и декантации органическая фаза весом 42 г образована $\text{CH}_3\text{S}_{3,5}\text{CH}_3$ (0,295 моль).

Выход полисульфида с $\text{S}_{3,5}$ составляет $0,295:0,34 = 0,867$ или 86,7%.

Можно разрушать вплоть до количества серы около S_2 , используя около 0,45 моль $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на 0,34 моль начального полисульфида.

Пример 5. Использование сульфида аммония при более высокой температуре.

Повторяют пример 4, но температура составляет 110°C и продолжительность реакции 1 ч.

Получают 33 г среднего состава $\text{CH}_3 - \text{S}_{2,7} - \text{CH}_3$ или 0,28 моль. Выход при получении этого продукта составляет 0,28:0,34=82%. Видно, что, регулируя соответствующим образом соотношение реагентов, температуру и продолжительность нагревания, можно обратно конденсировать полисульфид до любой желаемой степени.

Пример 6. Применение этиламина.

В закрытом реакторе при перемешивании при 70°C в течение 3 ч 80 г диметилполисульфида $\text{CH}_3 - \text{S}_{6,5} - \text{CH}_3$ или 0,34 моль вводят во взаимодействие с 100 мл водного раствора 0,5 моль этиламина. После охлаждения и декантации получают 36 г диметилполисульфида $\text{CH}_3\text{S} - \text{CH}_3$ (0,25 моль). Это соответствует выходу 0,25:0,34=75%. Обратная конденсация может быть доведена вплоть до значений S_2 с 0,7 моль этиламина в течение 4 ч. Амин рекуперирован нагреванием остатка, отделенного от полисульфида, при $120-150^{\circ}\text{C}$.

Пример 7. Использование этилендиамина.

Повторяют операции примера 6 с этилендиаминном вместо этилена. Разрушившийся продукт соответствует среднему составу $\text{CH}_3\text{S}_{2,4}\text{CH}_3$.

Пример 8. Регенерация полисульфида, содержащего физически растворившуюся серу.

3,2 г серы (0,1 моль) растворяют в 100 г диметилполисульфида $\text{CH}_3 - \text{S}_{6,5} - \text{CH}_3$ (или 0,43 моль). Полученный раствор вводят во взаимодействие с 250 мл водного раствора сульфида аммония, полученного путем введения сероводорода в 250 мл 2N раствора аммиака. После реакции при 80°C при перемешивании в течение 1 ч, охлаждения и декантации рекуперировывают 42 г органической фазы, образованной $\text{CH}_3 - \text{S}_{2,5} - \text{CH}_3$ (0,38 моль). Эта органическая фаза не содержит более физически растворившейся серы.

Выход восстановленного полисульфида до $\text{S}_{2,5}$ составляет 0,38:0,43 = 0,88 или 88%.

Пример 9. Повторная циклическая утилизация регенерированного полисульфида.

В реактор из нержавеющей стали вводят 3000 г свежего диметилдисульфида вместе с 2000 г элементарной серы, всю совокупность нагревают при перемешивании при 80°C в течение 2 ч. Затем туда же добавляют 2300 г водного раствора сульфида аммония, содержащего 15,7 моль $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, полученного взаимодействием сероводорода с водным раствором аммиака. Смесь затем нагревают при 90°C и перемешивают в течение 3 ч. После отстаивания и отделения водного слоя полисульфида аммония, который образовался, рекуперировывают органический слой диметилполисульфида. Последний повторно использован для нового растворения серы, работая как указано выше. Впоследствии осуществлен 3-й подобный цикл.

Приведенная таблица дает результаты этих трех последовательных растворов с рекуперацией разлагающегося полисульфида.

Несмотря на то, что опыты осуществлены без специальных предосторожностей, они дали хорошие результаты, как это показывают повышенные степени рекуперации растворителя и серы (0,86 - 0,98).

Пример 10. Органическую фазу, полученную после 3-го цикла примера 9, т.е. моль $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$, где $x = 2,9$, смешивают с 1900 г водного раствора, содержащего 13 моль $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Смесь нагревают при 90°C в течение 3 ч при перемешивании без добавления серы. После отстаивания отделившаяся органическая фаза состоит из $\text{CH}_3\text{S}_y\text{CH}_3$, где $y = 2,4$.

Опыт показывает, что разложившийся полисульфид может быть разложен еще более без добавления серы.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет использовать его при эксплуатации буровых скважин с гиперсульфированным природным газом для разложения полисульфидов, т.е. к растворению серы, осадившейся на стенках трубопроводов.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ разложения диалкилполисульфидов с 3-8 атомами серы до полисульфидов с пониженным содержанием серы для эксплуатации буровых скважин с гиперсульфированным природным газом, отличающийся тем, что разложение проводят гидроокисью, сульфидом или сульфитом щелочного металла, или аммония или меркаптидом щелочного металла или алифати-

ческим амином при 70-110°C с последующим отделением разложившегося полисульфида.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в случае использования аммониевого соединения или амина их рекуперировывают нагреванием при 120-150°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят в течение 1-3 ч.

Показатель	Цикл		
	1	2	3
Осуществление			
моль $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$	32	27,9	27,5
величина x	4	4,2	4
грамм-атомов серы	62,6	27,8	26
г-моль $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	15,7	14	13
полное число г-атомов серы	142,6	131	122
Получено			
г-атомов серы	44,1	42,5	38,1
г-моль NH_3	21,7	20,3	18,8
Органический раствор			
моль $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$	27,9	27,5	26
величина x	3,2	3,03	2,9
полное число г-атомов серы	133,4	126	113,5
Степень регенерации растворителя	0,87	0,985	0,945
Степень рекуперации серы	0,935	0,96	0,86
Степень рекуперации NH_3	0,69	0,725	0,73

Составитель Т.Власова

Редактор Е.Копча

Техред Л.Сердюкова

Корректор М.Максимишинец

Заказ 7095/58

Тираж 352

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4